

**Integrierte Vermeidung und Verminderung der  
Umweltverschmutzung (IVU)**

**Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken für  
die Herstellung organischer Grundchemikalien**

**Februar 2002**

**mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung**

**Umweltbundesamt**  
**(German Federal Environmental Agency)**  
National Focal Point - IPPC  
Wörlitzer Platz 1  
D-06844 Dessau  
Tel.: + 49 (0)340 2103-0  
Fax: + 49 (0)340 2103-2236  
E-Mail: [nfp-ippc@uba.de](mailto:nfp-ippc@uba.de) (Subject: NFP-IPPC)

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) im Sevilla-Prozess erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden. Auch Österreich unterstützt dieses Übersetzungsprojekt durch finanzielle Beiträge.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt.

Die Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind Nr. 5, 6, 7.4-7.5, 8.4-8.5, 9.4-9.5, 10.4-10.5, 11.4-11.5, 12.4-12.5, 13.4-13.5, sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

Die nicht übersetzten Kapitel liegen in diesem Dokument in der englischsprachigen Originalfassung vor. Diese englischsprachigen Teile des Dokumentes enthalten weitere Informationen (u.a. Emissionssituation der Branche, Technikbeschreibungen etc.), die nicht übersetzt worden sind. In Ausnahmefällen gibt es in der deutschen Übersetzung Verweise auf nicht übersetzten Textpassagen. Die deutsche Übersetzung sollte daher immer in Verbindung mit dem englischen Text verwendet werden.

Die Kapitel „Zusammenfassung“, „Vorwort“, „Umfang“ und „Schlussfolgerungen und Empfehlungen“ basieren auf den offiziellen Übersetzungen der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

Die Übersetzungen der weiteren Kapitel sind ebenfalls sorgfältig erstellt und fachlich durch das Umweltbundesamt und Fachleute der Bundesländer geprüft worden. Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden.

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

**Dr. Heino Falcke**  
Weyerstr. 4  
45131 Essen  
Tel.: +49 201 773836  
[heino.falcke@t-online.de](mailto:heino.falcke@t-online.de)

**Dr. Dieter Kaltenmeier**  
Heimatstr. 14  
79199 Kirchzarten  
Tel. +49 7661 4380  
[d.kaltenmeier@t-online.de](mailto:d.kaltenmeier@t-online.de)

**Dr. Andrea Brusseke**  
Weyerstr. 4  
45131 Essen  
Tel.: +49 201 773836

## ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende BVT-Merkblatt (Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken) für die Herstellung organischer Grundchemikalien (Large Volume Organic Chemicals-LVOC) beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie). Die vorliegende Zusammenfassung sollte der Leser im Zusammenhang mit der allgemeinen Einleitung zu den BVT-Kapiteln und mit den im Vorwort zum BVT-Merkblatt enthaltenen Erläuterungen der Zielsetzungen, der beabsichtigten Verwendung und des rechtlichen Rahmens betrachten. In ihr werden die wichtigsten Erkenntnisse, die wesentlichen Schlussfolgerungen zu den BVT und die damit verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte vorgestellt. Die Zusammenfassung kann als eigenständiges Dokument betrachtet werden, das jedoch nicht die gesamte Vielschichtigkeit der vollständigen Textfassung des Referenzdokuments widerspiegelt. So stellt die Zusammenfassung keinen Ersatz für die vollständige Textversion des Dokuments dar, bei dem es sich um ein Hilfsmittel zur Bestimmung der BVT handelt.

**Anwendungsbereich des Dokuments und Aufbau:** Für die Zwecke des BVT-Informationsaustauschs wurde die organisch-chemische Industrie in die folgenden Sektoren unterteilt: „Organische Grundchemikalien“, „Polymere“ und „Organische Feinchemikalien“. Da der Begriff „Organische Grundchemikalien“ in der IVU-Richtlinie nicht verwendet wird, bietet sie bei der Begriffsbestimmung keine Hilfe. Die technische Arbeitsgruppe legt diesen Begriff aber so aus, dass er jene Aktivitäten gemäß Nummer 4.1 Buchstaben a) bis g) des Anhangs I der Richtlinie umfasst, bei denen der Produktionsausstoß für Europa 100 kt/a überschreitet. In Europa trifft dies auf etwa 90 organische Chemikalien zu. Wegen der Vielzahl organischer Grundchemikalien war es nicht möglich, zu jedem dieser LVOC-Prozesse einen umfassenden Meinungs austausch durchzuführen. Das BVT-Merkblatt enthält daher eine Mischung aus generischen und detaillierten Informationen zu LVOC-Prozessen:

- **Allgemeine Informationen:** Hier werden die Prozesse zur Herstellung organischer Grundchemikalien beschrieben, indem sowohl auf häufig angewandte Grundprozesse, Grundverfahren und die Infrastruktur eingegangen wird (Kapitel 2) als auch kurze Beschreibungen der wichtigsten LVOC-Prozesse gegeben werden (Kapitel 3). Kapitel 4 befasst sich mit den generellen Quellen und möglichen Zusammensetzungen von LVOC-Emissionen, und Kapitel 5 gibt einen Überblick über die verfügbaren Emissionsvermeidungs- und -verminderungstechniken. Kapitel 6 schließt die Ausführungen ab, indem es die Techniken benennt, die als allgemeine BVT für die LVOC-Branche als Ganzes angesehen werden.
- **Detaillierte Informationen:** Die LVOC-Industrie wurde in acht Teilsektoren unterteilt (auf der Basis der funktionellen Chemie), und aus diesen wiederum wurden „Beispielprozesse“ ausgewählt, mit denen gezeigt werden soll, auf welche Weise die BVT angewendet werden. Die sieben der Veranschaulichung dienenden Prozesse sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine große industrielle Bedeutung haben, mit wesentlichen Auswirkungen auf die Umwelt verbunden sind und an mehreren Standorten in Europa eingesetzt werden. Es gibt zwar keine Beispielprozesse für die LVOC-Teilsektoren, die mit Schwefel-, Phosphor- und metallorganischen Verbindungen zu tun haben, dafür aber für die folgenden anderen Teilsektoren:

Teilsektor	Als Veranschaulichungsbeispiel dienender Prozess
Kurzkettige Olefine	Kurzkettige Olefine (durch Crackverfahren hergestellt) - Kapitel 7
Aromaten	Benzol / Toluol / Xylol (BTX) Aromaten – Kapitel 8
Sauerstoffhaltige Verbindungen	Ethylenoxid und Ethylenglykol – Kapitel 9 Formaldehyd – Kapitel 10
Stickstoffhaltige Verbindungen	Acrylnitril – Kapitel 11 Toluylendiisocyanat – Kapitel 13
Halogenierte Verbindungen	Ethylendichlorid (EDC) und Vinylchloridmonomer (VCM)-Kap.12

Wertvolle Informationen zu LVOC-Prozessen finden sich auch in anderen BVT-Merkblättern. Von besonderer Bedeutung sind die „horizontalen BVT-Merkblätter“ (insbesondere die für Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme und -management in der chemischen Industrie, für die Lagerung und für industrielle Kühlsysteme) und die vertikalen BVT-Merkblätter für ähnliche Prozesse (insbesondere Großfeuerungsanlagen).

### Hintergrundinformationen (Kapitel 1)

Hinter dem Begriff LVOC verbirgt sich eine Vielzahl von Chemikalien und Prozessen. Stark vereinfachend ließe sich sagen, dass Raffinerieprodukte eingesetzt werden und mit Hilfe einer komplexen Kombination

physikalischer und chemischer Verfahren zu unterschiedlichsten „Grundchemikalien“ oder „chemischen Massenprodukten“ umgewandelt werden. Dies erfolgt normalerweise in kontinuierlich betriebenen Anlagen. LVOC-Produkte werden gewöhnlich nach ihrer jeweiligen chemischen Spezifikation und nicht unter einem Handelsnamen vertrieben, da sie selbst im eigentlichen Sinne nur selten Konsumgüter sind. LVOC-Produkte werden meistens in großen Mengen als Rohstoffe bei der weiteren Synthese von hochwertigeren Chemikalien (z. B. Lösemitteln, Kunststoffen, Medikamenten) eingesetzt.

LVOC-Prozesse werden gewöhnlich in großen Produktionsanlagen mit hohem Integrationsgrad durchgeführt, zu deren Vorteilen neben der Prozessflexibilität die Energieoptimierung, die Wiederverwendung von Nebenprodukten und die Wirtschaftlichkeit der Anlagengröße zählen. Die Produktionszahlen in Europa werden durch relativ wenige, von großen Unternehmen hergestellte Chemikalien bestimmt. In Europa ist Deutschland der größte Produzent, daneben gibt es aber auch eine bedeutende LVOC-Industrie in den Niederlanden, Frankreich, dem Vereinigten Königreich, Italien, Spanien und Belgien.

Die LVOC-Produktion besitzt in Europa eine große wirtschaftliche Bedeutung. 1995 war die Europäische Union ein Exporteur von Grundchemikalien. Die Hauptabnehmer waren die USA sowie EFTA-Staaten. Auf dem Markt für Massenchemikalien herrscht ein starker Wettbewerb, wobei die Produktionskosten eine sehr große Rolle spielen und der Marktanteil häufig nur global gemessen wird. Die Rentabilität in der europäischen LVOC-Branche weist schon immer einen sehr zyklischen Verlauf auf. Verstärkend wirken dabei die hohen Investitionskosten und die langen Vorlaufzeiten bei der Einführung neuer Technologien. Dies führt dazu, dass sich die Herstellungskosten im Allgemeinen nur geringfügig senken lassen und viele Anlagen relativ alt sind. Die LVOC-Branche ist auch äußerst energieintensiv, und die Rentabilität ist häufig an die Ölpreise gebunden.

In den neunziger Jahren war eine stärkere Nachfrage nach Produkten und bei den größeren Chemieunternehmen der Trend zu verzeichnen, strategische Bündnisse und Gemeinschaftsunternehmen zu bilden. Dies wiederum führte zu einer Rationalisierung der Forschung, der Produktion und des Zugangs zu den Märkten sowie zu einer größeren Rentabilität. Die Beschäftigtenzahlen in der Chemieindustrie fallen weiter und haben sich in einem Zeitraum von zehn Jahren (1985-1995) um 23 % verringert. 1998 waren in der chemischen Industrie der EU 1,6 Millionen Personen beschäftigt.

### **Allgemeine LVOC-Produktionsprozess (Kapitel 2)**

Obwohl die bei der Produktion von chemischen Grundchemikalien zum Einsatz kommenden Prozesse außerordentlich verschiedenartig und kompliziert sind, bestehen sie normalerweise aus einer Kombination einfacherer Operationen und Anlagen, die auf ähnlichen wissenschaftlichen und technischen Prinzipien basieren. Kapitel 2 beschreibt, wie die Grundprozesse, Grundverfahren, Standortinfrastruktur sowie Energieminderungs- und Managementsysteme mit dem Ziel kombiniert und modifiziert werden, einen Produktionsablauf für das gewünschte LVOC-Produkt zu bilden. Die meisten LVOC-Prozesse lassen sich mit fünf von einander unterschiedlichen Schritten beschreiben, und zwar: Anlieferung von Rohstoffen / Aufbereitung, Synthese, Produkttrennung / Veredlung, Produkthandhabung / Lagerung und Emissionsminderung.

### **Allgemein angewandte Prozesse und Techniken (Kapitel 3)**

Da es zu der bei weitem größten Anzahl der LVOC-Produktionsprozesse keinen ausführlichen Informationsaustausch gab, finden sich in Kapitel 3 überblicksartige Beschreibungen zu 65 wichtigen LVOC-Prozessen. Die Beschreibung beschränkt sich auf eine kurze Darstellung des Prozesses, der wesentlichen Emissionen und spezieller Techniken für die Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung. Da lediglich ein erster Überblick über den Prozess gegeben werden soll, sind nicht unbedingt alle Bereiche der Produktion beschrieben, so dass eventuell noch weitere Informationen erforderlich sind, um eine Entscheidung zu den BVT treffen zu können.

### **Allgemeine Emissionen aus LVOC-Prozessen (Kapitel 4)**

Die Verbrauchs- und Emissionswerte unterscheiden sich von Prozess zu Prozess und lassen sich ohne eine gründliche Untersuchung nur schwer definieren und quantifizieren. Derartige Untersuchungen sind für die Beispielprozesse vorgenommen worden, während für die anderen LVOC-Prozesse Kapitel 4 generelle Hinweise auf mögliche Schadstoffe und deren Quellen liefert. In der nachfolgenden Aufstellung sind die wichtigsten Ursachen für Prozessemissionen aufgeführt [InfoMil, 2000 #83]:

- In den Rohstoffen enthaltene Schadstoffe können den Prozess ohne Veränderung durchlaufen und zum Schluss als Abfall anfallen.
- Während des Prozesses kann Luft als Oxidationsmittel genutzt werden, wodurch ein Abgas entsteht, das abgeführt werden muss.
- Bei Prozessreaktionen können Wasser / andere Nebenprodukte entstehen, die vom Produkt getrennt werden müssen.
- Dem Prozess können Hilfsstoffe zugeführt werden, die nicht vollständig zurückgewonnen werden.
- Es gibt nicht umgesetzte Einsatzstoffe, die sich nicht wirtschaftlich wiedergewinnen oder wiederverwenden lassen.

Welcher Art die Emissionen sind und welchen Umfang sie haben, hängt von Faktoren ab wie dem Alter der Anlage, der Zusammensetzung der Rohstoffe, dem Produktsortiment, der Art der anfallenden Zwischenprodukte, der Verwendung von Hilfsmaterialien, den Prozessbedingungen, dem Umfang der Emissionsvermeidung während des Prozesses, der prozessnachgeschalteten Behandlungstechnik sowie dem Betriebsszenario (d. h. laufender Betrieb, unregelmäßiger Betrieb, Notbetrieb). Darüber hinaus muss unbedingt Klarheit zur tatsächlichen Relevanz bestimmter Faktoren für die Umwelt bestehen. Dazu zählen beispielsweise: die Definition der Anlagengrenze, der Grad der Prozessintegration, die Definition der Emissionsbasis, Messverfahren, die Definition des Abfalls sowie der Anlagenstandort.

### **Bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigende Techniken (Kapitel 5)**

Kapitel 5 bietet einen Überblick über allgemeinen Techniken zur Vermeidung und Verminderung der in LVOC-Prozessen anfallenden Emissionen. Viele dieser Techniken werden auch in den entsprechenden horizontalen BVT-Merkblättern beschrieben. Der Schutz der Umwelt wird bei LVOC-Prozessen gewöhnlich dadurch erreicht, dass Techniken für die Prozessentwicklung, Prozessgestaltung und Konstruktion von Anlagen, prozessintegrierte Techniken und nachgeschaltete Techniken miteinander kombiniert werden. In Kapitel 5 findet sich eine Beschreibung dieser Techniken anhand von Managementsystemen und Verfahren zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (für Luft, Wasser und Abfälle).

Managementsysteme. Es wird darauf hingewiesen, dass Managementsysteme bei der Minimierung der Auswirkungen von LVOC-Prozessen auf die Umwelt eine zentrale Rolle spielen. Anforderungen des Umweltschutzes werden gewöhnlich dann am wirksamsten erfüllt, wenn die besten Techniken installiert und auf die effektivste und effizienteste Art und Weise betrieben werden. Zwar gibt es kein allgemeingültiges Umweltmanagementsystem (EMS), doch sind solche Systeme immer dann am wirksamsten, wenn sie einen untrennbaren Bestandteil des Managements und Betriebs eines LVOC-Prozesses bilden. Angesprochen werden im Rahmen eines EMS normalerweise die Organisationsstruktur, Verantwortlichkeiten, Praktiken, Verfahren, Prozesse und Ressourcen für die Entwicklung, Implementierung, Erzielung, Überprüfung und Überwachung der Umweltpolitik [InfoMil, 2000 #83]:

Vermeidung der Umweltverschmutzung. Bei der integrierten Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung gilt, dass Vermeidungstechniken zum Einsatz kommen sollten, bevor die Nutzung prozessnachgeschalteter Verminderungstechniken in Betracht gezogen wird. Viele Techniken zur Vermeidung der Umweltverschmutzung können auch für LVOC-Prozesse eingesetzt werden. In Abschnitt 5.2 werden solche Techniken anhand von Initiativen zur Quellenreduzierung (Vermeidung der Entstehung von Abfall durch Änderungen an den Produkten, Einsatzstoffen, Anlagen und Verfahren), zum Recycling und zur Abfallminimierung beschrieben.

Verminderung der Luftschadstoffe. Flüchtige organische Verbindungen (VOC) machen den Hauptanteil der bei LVOC-Prozessen anfallenden Luftschadstoffe aus, aber auch Emissionen von Verbrennungsgasen, sauren Gasen und Schwebstoffteilchen können eine große Rolle spielen. Abgasbehandlungsanlagen sind speziell für eine bestimmte Abgaszusammensetzung ausgelegt und damit eventuell nicht in der Lage, alle Schadstoffe zu behandeln. Besondere Aufmerksamkeit gilt der Freisetzung toxischer / gefährlicher Bestandteile. In Abschnitt 5.3 finden sich Ausführungen zu Techniken zur Verminderung von Luftschadstoffgruppen.

Flüchtige organische Verbindungen (VOC). Als Quellen für VOC kommen zumeist Prozessabgase, die Lagerung und der Transport von Flüssigkeiten und Gasen, flüchtige Emissionen und ungleichmäßig emittierte Abgase in Frage. Die Wirksamkeit und Kosten der VOC-Vermeidung und -Verminderung hängen von der Art

der VOC, deren Konzentration, dem Volumenstrom, der Quelle und dem angestrebten Emissionswert ab. Die Umweltschutzmaßnahmen werden zwar überwiegend auf Prozessabgase mit hohen Volumenströmen und hohen Konzentrationen konzentriert, es gilt aber auch, sich der kumulativen Auswirkungen flüchtiger Emissionen mit niedriger Konzentration bewusst zu werden, insbesondere da die Emissionen an den Punktquellen zunehmend gemindert werden.

Sofern möglich, werden aus Prozessabgasen stammende VOC wieder den Prozessen zugeführt. Dies hängt aber von solchen Faktoren ab wie der Zusammensetzung der VOC, den Beschränkungen, die hinsichtlich einer Wiederverwendung gelten, und dem VOC-Wert. Die nächste Alternative besteht darin, den Heizwert der VOC in Form von Brennstoff zurückzugewinnen. Wenn diese Alternative nicht genutzt wird, müssen unter Umständen andere Minderungsmaßnahmen ergriffen werden. Es kann auch erforderlich sein, mehrere Techniken zu kombinieren, um die gewünschten Emissionswerte zu erreichen. Dazu zählen zum Beispiel das Vorbehandeln (zur Beseitigung von Feuchtigkeit und Feststoffteilchen), das Aufkonzentrieren eines verdünnten Gasstroms, die Primäreliminierung zur Verminderung hoher Konzentrationen und schließlich die Endbehandlung. Allgemein lässt sich sagen, dass Kondensation, Absorption und Adsorption Möglichkeiten bieten, VOC aufzukonzentrieren und zurückzugewinnen, während die Oxidationstechniken genutzt werden, um VOC zu beseitigen.

Flüchtige VOC-Emissionen entstehen dadurch, dass Gase aus Anlagenteilen austreten, weil deren geforderte Dichtheit allmählich nachlässt. Als allgemeine Quellen kommen die Dichtung von Ventilspindeln / Regelventilspindeln, Flansche / Stutzen, Entlüftungsstutzen, Sicherheitsventile, Pumpen- / Kompressordichtungen, Mannlöcher bei Anlagenteilen und Probenahmestellen in Frage. Obwohl die Verluste, die sich durch flüchtige Emissionen aus einzelnen Emissionsquellen ergeben, im Allgemeinen gering sind, enthält eine typische LVOC-Anlage so viele Einrichtungen, dass sich insgesamt erhebliche VOC-Verluste ergeben können. In vielen Fällen kann durch den Einsatz von Anlagenteilen, die eine bessere Qualität aufweisen, eine wesentliche Reduzierung flüchtiger Emissionen erreicht werden. Dadurch erhöhen sich zwar die Investitionskosten für neue Anlagen im Allgemeinen nicht, für bereits bestehende Anlagen können sie aber doch ins Gewicht fallen, so dass zur Verminderung der Emissionen in stärkerem Umfang Lecksuch- und Reparaturprogramme (LDAR) zur Anwendung kommen. Zu den allgemeinen Faktoren, die für alle Anlagen gelten, zählen:

- Minimierung der Zahl von Ventilen, Regelarmaturen und Flansche auf eine Weise, die den Anforderungen an einen sicheren Betrieb und die Wartung der Anlagen gerecht wird.
- Schaffung verbesserter Zugangsmöglichkeiten zu Bauteilen, an denen Undichtigkeiten auftreten können, um eine wirksamere Wartung zu ermöglichen.
- Verluste durch Undichtigkeiten lassen sich nur schwer bestimmen, und ein Überwachungsprogramm ist ein guter Ausgangspunkt, um Informationen über Emissionen und deren Ursachen zu erhalten. Dies kann als Grundlage für einen Maßnahmenplan dienen.
- Die erfolgreiche Minderung von Leckagen hängt in starkem Maße sowohl von technischen Verbesserungen als auch von Managementaspekten ab, da die Motivation des Personals einen wichtigen Faktor darstellt.
- Durch Minderungsprogramme können die bis dahin nicht geminderten Verluste (berechnet mit Hilfe der durchschnittlichen Emissionsfaktoren der US-Umweltbehörde EPA) um 80-95 % verringert werden.
- Besondere Aufmerksamkeit sollte Maßnahmen gewidmet werden, die langfristige Verbesserungen mit sich bringen.
- Bei den meisten dokumentierten flüchtigen Emissionen handelt es sich um berechnete und nicht um im Rahmen von Überwachungsmaßnahmen ermittelte Emissionen, und nicht alle Berechnungsformate sind vergleichbar. Mittlere Emissionsfaktoren sind im Allgemeinen höher als gemessene Werte.

*Feuerungsanlagen* (Prozessöfen, Dampfkessel und Gasturbinen) führen zu Kohlendioxid-, Stickstoffoxid-, Schwefeldioxid- und Staubemissionen. Stickstoffoxidemissionen werden in den meisten Fällen reduziert, indem Änderungen am Verbrennungsprozess vorgenommen werden, die zu niedrigeren Temperaturen führen und damit die Bildung von thermischem NO<sub>x</sub> vermindern. Zu den verwendeten Techniken zählen NO<sub>x</sub>-arme Brenner, die Rauchgasrezirkulation und verminderte Vorheizung. Stickoxide können auch noch eliminiert werden, nachdem sie sich gebildet haben, indem sie mit Hilfe der selektiven nicht katalytischen Reduktion (SNCR-Verfahren) oder der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren) zu Stickstoff reduziert werden.

Verminderung von Wasserschadstoffen. Zu den Belastungen im Abwasser, die bei den LVOC-Prozessen anfallen, zählen vor allem Mischungen aus Öl/ organischen Verbindungen, biologisch abbaubare organische Verbindungen, schwer abbaubare organische Verbindungen, flüchtige organische Verbindungen, Schwermetalle, saure / alkalische Abwässer, Schwebstoffe und Abwärme. Bei bestehenden Anlagen kann es sein, dass sich die zur Auswahl stehenden Schadstoffverminderungstechniken auf prozessintegrierte (betriebsinterne) Maßnahmen, die betriebsinterne Behandlung einzelner Teilströme und die Endbehandlung beschränken. Neue Anlagen bieten durch die Verwendung alternativer Techniken zur Abwasservermeidung bessere Möglichkeiten für die Erreichung umweltverträglicher Lösungen.

Die meisten Inhaltsstoffe des in LVOC-Prozessen anfallenden Abwassers sind biologisch abbaubar und werden häufig in zentralen Abwasserbehandlungsanlagen biologisch behandelt. Dies erfordert aber, dass zuvor alle Abwasserströme, die Schwermetalle oder toxische oder nicht biologisch abbaubare organische Verbindungen enthalten, behandelt oder zurückgewonnen werden, zum Beispiel durch (chemische) Oxidation, Adsorption, Filterung, Extraktion, (Wasserdampf-) Destillation, Hydrolyse (um die biologische Abbaubarkeit zu verbessern) oder eine anaerobe Vorbehandlung.

Verminderung von Abfällen. Abfälle hängen zwar in hohem Maße von dem jeweils eingesetzten Prozess ab. Wenn aber der Prozess, die eingesetzten Werkstoffe, auftretende Korrosions- und Erosionsmechanismen sowie die Wartungsmaterialien bekannt sind, lassen sich daraus die wichtigsten Schadstoffe herleiten. Abfall-Audits dienen dazu, Informationen zu Quelle, Zusammensetzung, Menge und Variabilität aller Abfälle zu beschaffen. Bei der Abfallvermeidung geht es normalerweise darum, die Entstehung von Abfällen an der Quelle zu vermeiden, die Menge der anfallenden Abfälle zu verringern und den erzeugten Abfall zu recyceln. Welche Minderungsstechniken eingesetzt werden, hängt in starkem Maße von dem Prozess und der Art der anfallenden Abfälle ab. Mit der Ermittlung der geeigneten Technik werden häufig Fachbetriebe beauftragt. Da in Katalysatoren häufig wertvolle Metalle enthalten sind, ist ihre Regenerierung üblich. Am Ende der Nutzungsdauer werden die Metalle zurückgewonnen und die inerten Trägersubstanzen auf Mülldeponien entsorgt. Reinigungsmittel (z. B. Aktivkohle, Molekularsiebe, Filtermaterialien, Trocknungsmittel und Ionenaustauschharze) werden möglichst regeneriert, eine Entsorgung auf Deponien und durch Verbrennung (unter geeigneten Bedingungen) ist aber ebenfalls möglich. Die schweren organischen Rückstände aus Destillationskolonnen und Behälterschlämme können als Einsatzgut für andere Prozesse oder als Brennstoff (zur Nutzung des Brennwertes) verwendet werden, oder sie können in einer Abfallverbrennungsanlage verbrannt werden (unter geeigneten Bedingungen). Verbrauchte Hilfsstoffe (z. B. organische Lösemittel), die nicht zurückgewonnen werden oder sich nicht als Brennstoff eignen, werden normalerweise in einer Abfallverbrennungsanlage verbrannt (unter geeigneten Bedingungen).

Wärmeemissionen können mit Hilfe von Techniken auf der „Hardwareseite“ vermindert werden (z. B. Kraft-Wärme-Kopplung, Prozessanpassungen, Wärmeaustausch, Wärmeisolierung). Es werden Managementsysteme (z. B. Zuordnung von Energiekosten zu Prozessanlagen, innerbetriebliches Berichtswesen zur Energienutzung/Energieeffizienz, externes Benchmarking, Energie-Audits) eingesetzt, um die Bereiche zu ermitteln, in denen technische Möglichkeiten optimal eingesetzt werden können.

Zu den Verfahren, die der Verringerung von Erschütterungen dienen, zählen die Verwendung von vibrationsarmen Anlagen, die schwingungsisiolierte Aufstellung, die Trennung der Vibrationsquellen von der Umgebung und die Berücksichtigung in der Nähe vorhandener potenzieller Rezeptoren bereits in der Entwurfsphase.

Lärm kann durch Einrichtungen wie zum Beispiel Kompressoren, Pumpen, Gasfackeln und Dampfauslassöffnungen verursacht werden. Zu den eingesetzten Techniken zählen die Lärmvermeidung durch geeignete Konstruktionen, Schallabsorber, Schallschutzkabinen / Einhausung von Lärmquellen, lärm mindernde Anordnung von Gebäuden und die Berücksichtigung in der Nähe vorhandener potenzieller Rezeptoren bereits in der Entwurfsphase.

Zur Auswahl der geeignetsten Emissionsvermeidungs- und -verminderungstechniken für LVOC-Prozesse steht eine Reihe von Bewertungsinstrumenten zur Verfügung. Hierzu gehören Risikoanalyse- und -ausbreitungsmodelle, Kettenanalyseverfahren, Planungsinstrumente, Wirtschaftlichkeitsanalyseverfahren und Umweltbewertungsverfahren.

### Allgemeine BVT (Kapitel 6)

Die Bestandteile der allgemeinen BVT werden anhand von Managementsystemen, der Vermeidung / Verminderung der Umweltverschmutzung, Verminderung von Luftschadstoffen, Verminderung von Wasserschadstoffen und Verminderung von Abfällen / Rückständen beschrieben. Die allgemeinen BVT gelten für die LVOC-Branche als Ganzes, unabhängig vom jeweiligen Prozess oder Produkt. Die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess ergeben sich, indem die drei BVT-Ebenen in der folgenden Reihenfolge berücksichtigt werden:

1. BVT für Beispielprozesse (sofern vorhanden)
2. Allgemeine BVT für organische Grundchemikalien (LVOC)
3. Alle in Frage kommenden horizontalen BVT (besonders die BVT Abwasser- und Abgasbehandlung und -management, Lagerung und Handhabung, industrielle Kühlsysteme und Monitoring).

Managementsysteme: Effektive und effiziente Managementsysteme spielen für die Erzielung umweltgerechter Prozesse eine sehr große Rolle. Die BVT für Umweltmanagementsysteme stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

- Umweltstrategie und Verpflichtung zur Verfolgung dieser Strategie
- Organisatorische Strukturen, die gewährleisten, dass Umweltfragen in die Entscheidungsfindung eingehen
- Schriftliche Verfahren oder Praktiken für sämtliche umweltrelevanten Aspekte der Konstruktion, des Betriebs, der Wartung, Inbetriebnahme und Stilllegung einer Anlage
- Interne Auditsysteme zur Überprüfung der Umsetzung der Umweltpolitiken und zur Prüfung der Einhaltung der Verfahren, Normen und rechtlichen Anforderungen
- Buchführungspraktiken, bei denen die Rohstoff- und Abfallkosten vollständig erfasst werden
- Langfristige finanzielle und technische Planung für Umweltinvestitionen
- Regelsysteme (Hardware / Software) für den Hauptprozess und Anlagen für die Verminderung der Umweltverschmutzung zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs, einer hohen Ausbeute und eines umweltgerechten Betriebs unter allen Betriebsbedingungen
- Systeme zur Gewährleistung des Umweltbewusstseins der Betreiber und zu ihrer Schulung zu Fragen des Umweltschutzes
- Inspektions- und Wartungsstrategien zur Prozessoptimierung
- Genau festgelegte Verfahren für die Reaktion auf ungewöhnliche Vorkommnisse
- Fortlaufende Anstrengungen zur Abfallminimierung.

Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung: Bei der Auswahl der BVT für LVOC-Prozesse sind für alle Medien Techniken in der folgenden Rangfolge in Betracht zu ziehen:

- a) Vermeidung der Entstehung aller Abfallströme (gasförmig, wässrig und fest) durch eine entsprechende Prozessentwicklung und -planung, insbesondere durch Reaktionsschritte hoher Selektivität und Einsatz geeigneter Katalysatoren
- b) Verminderung der Abfallströme an der Quelle durch prozessintegrierte Änderungen bei den Rohstoffen, Anlagen und Betriebsverfahren
- c) Recycling von Abfallströmen durch direkte Wiederverwendung oder Weiterverwertung / Wiederverwendung
- d) Rückgewinnung von in den Abfallströmen vorhandenen wertvollen Ressourcen
- e) Behandlung und Entsorgung der Abfallströme mit Hilfe von prozessnachgelagerten Techniken.

Die BVT für die Planung neuer LVOC-Prozesse und für umfangreichere Abänderungen an bestehenden Prozessen stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

- Durchführung von chemischen Reaktionen und Trennungsprozessen im kontinuierlichen Betrieb in geschlossenen Anlagen
- Nutzung der kontinuierlich aus den Prozessbehältern anfallenden Abfallströme in der folgenden Rangfolge: Wiederverwendung, Rückgewinnung, Verbrennung in Anlagen zur Verminderung der Luftverschmutzung und Verbrennung in allgemeinen Feuerungsanlagen
- Verringerung des Energieverbrauchs und Maximierung der Energierückgewinnung

- Einsatz von Stoffen mit niedrigem oder niedrigerem Dampfdruck
- Berücksichtigung der Grundsätze der „Grünen Chemie“.

Die BVT für die Vermeidung und Verminderung **flüchtiger Emissionen** stellen eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

- Ein Lecksuch- und Reparaturprogramm (LDAR), bei dem das Hauptaugenmerk auf Leckstellen von Rohrleitungen und Anlagen liegt, bei denen sich bei gleichem Aufwand die größten Emissionsverminderungen erzielen lassen
- Stufenweise Reparatur von undichten Rohrleitungen und Anlagen, wobei kleinere Reparaturen an Stellen, an denen die Leckverluste einen bestimmten unteren Grenzwert übersteigen, sofort durchgeführt werden (sofern dies nicht unmöglich ist), und rechtzeitig eine umfangreichere Reparatur vorgenommen wird, sobald ein bestimmter höherer Grenzwert überschritten wird. Der genaue Leckverlustgrenzwert, bei dem Reparaturen vorgenommen werden, hängt von der jeweils in der Anlage vorliegenden Situation und von der Art der durchzuführenden Reparatur ab.
- Ersatz bestehender Anlagen durch Anlagen mit besseren Leistungsparametern im Falle größerer Undichtigkeiten, die sich nicht auf andere Weise vermindern lassen
- Installation neuer Anlagen, die so konstruiert sind, dass in Bezug auf flüchtige Emissionen strengste Anforderungen eingehalten werden
- Die nachstehend aufgeführten oder andere gleichermaßen effiziente hochwertigen Ausrüstungen:
  - Ventile**: Mit Doppeldichtungen ausgestattete Ventile mit niedrigen Leckverlusten. Balgabdichtungen für Bereiche mit hohem Gefahrenpotential
  - Pumpen**: Doppeldichtungen mit Flüssigkeits- oder Gassperre, oder dichtungslose Pumpen
  - Kompressoren und Vakuumpumpen**: Doppeldichtungen mit Flüssigkeits- oder Gassperre, oder dichtungslose Pumpen oder mit Einzeldichtungen ausgestattete Einheiten mit äquivalenten Emissionswerten
  - Flansche**: Minimierung der Anzahl, Einsatz wirksamer Dichtungen
  - Entlüftungsstutzen**: Anbringung von Blindflanschen, Kappen oder Stopfen an nur selten genutzten Armaturen; Einsatz geschlossener Kreisläufe für die Spülung an Flüssigkeitsprobenahmestellen, und Optimierung des Probenahmenvolumens/der Probenahmehäufigkeit bei Probenahmesystemen / Analysegeräten; Verminderung der Länge von Probenahmeleitungen oder Verwendung von Ummantelungen.
  - Sicherheitsventile**: Installation einer Berstscheibe vor dem Ventil (sofern dadurch die Sicherheit nicht beeinträchtigt wird).

Die BVT für die **Lagerung, Umschlag und den Transport** stellen zusätzlich zu den Techniken des BVT-Merkblatts Lagerung eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

- Schwimmdach mit Sekundärdichtungen (nicht für gefährliche Stoffe), Festdachtanks mit innerer Schwimmdecke und Randabdichtungen (für Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck), Festdachtanks mit Inertgasfüllung, Lagerung unter Druck (bei sehr gefährlichen oder geruchsintensiven Stoffen)
- Gaspandlung bei verbundenen Lagerbehältern und mobilen Behältern
- Minimierung der Lagerungstemperatur
- Einsatz von Instrumenten und Verfahren zur Überfüllsicherung
- Einsatz undurchlässiger Auffangbehälter, deren Fassungsvermögen 110 % des Fassungsvermögens des größten Tanks beträgt
- Rückgewinnung von in Abgasen enthaltenen VOC (durch Kondensation, Absorption oder Adsorption) bevorzugt vor Rezyklierung oder vor dem Vernichten durch Verbrennung in einer Energierückgewinnungsanlage, einer Abfallverbrennungsanlage oder durch Abfackeln
- Kontinuierliche Überwachung des Flüssigkeitsniveaus und der Änderungen des Flüssigkeitsniveaus
- Tankbefüllungsrohre, die unter den Flüssigkeitsspiegel reichen
- Unterbodenbefüllung, um das Verspritzen des Einfüllguts zu vermeiden
- Anbringung von Sensoren an Befüllungsarmen, um übermäßige Bewegungen festzustellen
- Selbstdichtende Schlauchverbindungen / Schlauchkupplung mit Abreißsicherung
- Einsatz von Sperren und Verriegelungssystemen, um zu verhindern, dass Fahrzeuge unbeabsichtigt bewegen oder weggefahren werden.

Die BVT für die Vermeidung und Verminderung der Emission von **Wasserschadstoffen** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

- A. Bestimmung aller entstehenden Abwasserströme und Charakterisierung ihrer Zusammensetzung, Menge und Veränderungen
- B. Verringerung des Wassereinsatzes beim Prozess
- C. Minimierung der Prozesswasserverschmutzung durch Rohstoffe, Produkt oder Abfälle
- D. Maximierung der Wiederverwendung des Abwassers
- E. Maximierung der Rückgewinnung / Rückhaltung derjenigen Stoffe aus den Mutterlaugen, die sich nicht für eine Wiederverwendung eignen.

Die BVT für die **Energieeffizienz** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar: Optimierung der sparsamen Energieverwendung; Einrichtung von Bilanzierungssystemen; häufige Durchführung von Energie-Audits; Optimierung der Wärmeintegration; Verringerung der Fälle, in denen Kühlsysteme notwendig sind, und Einsatz von Wärmekopplungssystemen in den Fällen, in denen dies wirtschaftlich und technisch machbar ist.

Die BVT für die Vermeidung und Verringerung von **Lärm und Erschütterungen** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

- Verwendung von Konstruktionen, bei denen die Lärm- / Vibrationsquellen von den Empfängern getrennt sind
- Einsatz von geräusch- / vibrationsarmen Anlagen; Einsatz schwingungsisolierter Aufstellungen; Verwendung von Schallabsorbern oder Einhausung der Schallquellen
- Durchführung von Lärm- und Vibrationsuntersuchungen in regelmäßigen Abständen.

Vermindeung des Ausstoßes von Luftschadstoffen: Bei der Auswahl der BVT müssen Parameter berücksichtigt werden wie die Art der Schadstoffe und Rohgaskonzentrationen, der Gasvolumenstrom, das Vorhandensein von Verunreinigungen, die zulässige Abgaskonzentration, Sicherheit, Investitions- und Betriebskosten, das Anlagenlayout und die Verfügbarkeit von Betriebsmitteln. Bei hohen Rohgaskonzentrationen oder Techniken mit geringerer Minderungsleistung kann eine Kombination von Techniken erforderlich sein. Die allgemeinen BVT für Luftschadstoffe stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den in Tabelle A (für VOC) und Tabelle B (für andere verfahrenstechnische Luftschadstoffe) angegebenen Techniken dar.

Technik	BVT-Werte <sup>(1)</sup>	Bemerkungen
<b>Selektives Membran-trennverfahren</b>	90 - >99,9 % Rückgewinnung VOC < 20 mg/m <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich: 1 - >10g VOC/m <sup>3</sup> Die Wirksamkeit kann zum Beispiel durch korrosive Produkte, staubhaltiges Gas oder dem Taupunkt nahes Gas beeinträchtigt werden.
<b>Kondensation</b>	Kondensation: 50 - 98 % Rückgewinnung + zusätzliche Bekämpfungsmaßnahmen.  Kryokondensation: <sup>(2)</sup> 95 – 99,95 % Rückgewinnung	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 100 - >100000 m <sup>3</sup> /h, 50 - >100g VOC/m <sup>3</sup> .  Bei Kryokondensation: Volumenstrom 10 – 1000 m <sup>3</sup> /h, 200 – 1000 g VOC/m <sup>3</sup> , 20 mbar-6 bar
<b>Adsorption</b> <sup>(2)</sup>	95 – 99,99 % Rückgewinnung	Richtwerte für den Anwendungsbereich für regenerative Adsorption: Volumenstrom 100 - >100000 m <sup>3</sup> /h, 0,01 - 10g VOC/m <sup>3</sup> , 1 – 20 atm. Nichtregenerative Adsorption: Volumenstrom 10 - >1000 m <sup>3</sup> /h, 0,01 – 1,2g VOC/m <sup>3</sup>
<b>Wäscher</b> <sup>(2)</sup>	95 – 99,9 % Minderung	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 10 – 50000 m <sup>3</sup> /h, 0,3 - >5g VOC/m <sup>3</sup>
<b>Thermische Verbrennung</b>	95 – 99,9 % Minderung  VOC <sup>(2)</sup> < 1 - 20 mg/m <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 1000 – 100000m <sup>3</sup> /h, 0,2 - >10g VOC/m <sup>3</sup> . Der Bereich von 1 - 20 mg/m <sup>3</sup> basiert auf Emissionsgrenzwerten und Messwerten. Der mit regenerativen oder rekuperativen thermischen Verbrennungsanlagen erzielbare Minderungsgrad kann zwar unter 95 – 99 % liegen, kann aber < 20 mg/Nm <sup>3</sup> erreichen.
<b>Katalytische Oxidation</b>	95 - 99 % Minderung VOC < 1 - 20 mg/m <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 10 – 100000 m <sup>3</sup> /h, 0,05 – 3 g VOC/m <sup>3</sup>
<b>Fackel</b>	Hochfackel > 99 % Bodenfackel > 99,5 %	
<p>1. Sofern kein Wert angegeben ist, beziehen sich die Konzentrationen auf die Halbstunden- / Tagesmittelwerte für die Referenzbedingungen eines trockenen Abgases bei 0 °C, 101,3 kPa und einem Sauerstoffgehalt von 3 Vol% (Sauerstoffgehalt 11 Vol% im Falle der katalytischen / thermischen Oxidation).</p> <p>2. Bei der Technik spielen medienübergreifende Aspekte eine Rolle, die zu berücksichtigen sind.</p>		

Tabelle A: BVT-Werte für die Rückgewinnung/Verminderung von VOC

Schadstoff	Technik	BVT-Werte <sup>(1)</sup>	Bemerkungen
Staub	Zyklon	Bis zu 95 % Minderung	Stark abhängig von der Teilchengröße. Normalerweise nur eine BVT in Kombination mit einer anderen Technik (z. B. elektrostatischer Abscheider, Gewebefilter).
	Elektrostatischer Abscheider	5 – 15 mg/Nm <sup>3</sup> 99 – 99,9 % Minderung	Basiert auf der Nutzung der Technik in verschiedenen anderen Branchen. Die Wirksamkeit hängt in starkem Maße von den Eigenschaften der Teilchen ab.
	Gewebefilter	< 5 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Zweistufiges Staubfilter	~ 1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Keramikfilter	< 1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Absolutfilter	< 0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	HEAF-Filter	Tröpfchen und Aerosole bis zu 99 % Minderung	
	Nebelfilter	Staub und Aerosole bis zu 99 % Minderung	
Geruch	Adsorptions-biofilter	95 - 99 % Minderung von Gerüchen und einigen VOC	Richtwerte für den Anwendungsbereich: 10000 - 200000 ou/Nm <sup>3</sup>
Schwefeldioxid und Sauer-gase	Nasskalkwäsche	90 – 97 % Minderung SO <sub>2</sub> < 50 mg/Nm <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich für SO <sub>2</sub> < 1000 mg/m <sup>3</sup> im Rohgas.
	Wäscher	HCl <sup>(2)</sup> < 10 mg/Nm <sup>3</sup> HBr <sup>(2)</sup> < 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Konzentrationen basieren auf maximal zulässigen Werten in Österreich.
	Injektion eines quasitrockenen Sorptionsmittels	SO <sub>2</sub> < 100 mg/Nm <sup>3</sup> HCl < 10 - 20 mg/Nm <sup>3</sup> HF < 1 - 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich für SO <sub>2</sub> < 1000 mg/m <sup>3</sup> im Rohgas.
Stickstoff-oxide	SNCR	50 – 80 % NO <sub>x</sub> Minderung	
	SCR	85 to 95 % Minderung NO <sub>x</sub> <50 mg/m <sup>3</sup> . Ammoniak <5 mg/m <sup>3</sup>	Kann höher sein, wenn das Abgas eine höhere Wasserstoffkonzentration aufweist.
Dioxine	Primärmaßnahmen + Adsorption 3-Bettkatalysator	< 0,1 ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	Die Bildung von Dioxinen während des Prozesses sollte möglichst vermieden werden.
Queck-silber	Adsorption	0,05 mg/Nm <sup>3</sup>	0,01 mg/Nm <sup>3</sup> gemessen in einer österreichischen Müllverbrennungsanlage mit Aktivkohlefilter.
Ammoniak und Amine	Wäscher	<1 – 10 mg/Nm <sup>3</sup>	Säurewäscher
Schwefel-wasserstoff	Absorption (alkalischer Wäscher)	1 - 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Die Absorption von H <sub>2</sub> S liegt bei über 99 %. Eine Alternative dazu ist die Absorption in einem Ethanolaminwäscher mit nachfolgender Schwefelrückgewinnung.

1. Sofern kein Wert angegeben ist, beziehen sich die Konzentrationen auf die Halbstunden- / Tagesmittelwerte für die Referenzbedingungen eines trockenen Abgases bei 0 °C, 101,3 kPa und einem Sauerstoffgehalt von 3 Vol%.

2. Tagesmittelwert unter Standardbedingungen. Die Halbstundenwerte betragen: HCl <30 mg/m<sup>3</sup> und HBr <10 mg/m<sup>3</sup>.

Tabelle B: BVT-Werte für die Verminderung anderer LVOC-Luftschadstoffe

Aus LVOC-Prozessen emittierte Luftschadstoffe weisen äußerst unterschiedliche Eigenschaften auf (bezüglich Toxizität, Auswirkungen auf die globale Erwärmung, photochemische Ozonbildung, Ozonabbau in der Stratosphäre usw.). Sie werden anhand verschiedener Systeme klassifiziert. In Ermangelung eines europaweiten Klassifikationssystems sind in Tabelle C mit Hilfe des holländischen NeR-Systems ermittelte BVT-Werte dargestellt. Das NeR-System erfüllt hohe Umweltschutzanforderungen, stellt aber nur ein Beispiel für gute Praktiken dar. Es gibt noch andere, gleichermaßen gültige Klassifikationssysteme, die zur Ermittlung von BVT-Werten herangezogen werden können. Einige dieser Systeme sind in Anhang VIII des BVT-Merkblatts aufgeführt.

Kategorien **	Mögliche BVT-Lösungen (keine vollständige Liste)	BVT-Emissionswerte (mg/Nm <sup>3</sup> ) ***	Grenzwert (kg/h)
<b>Extrem gefährliche Stoffe</b>			
Dioxine und Furane	Prozessintegriert: gute Betriebsbedingungen und geringer Chlorgehalt des Einsatzguts/Brennstoffs.	0,1 (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	kein Grenzwert
PCB	Prozessnachgeschaltet: Aktivkohle, katalytisches Gewebefilter, Abfallverbrennungsanlage.	0,1**** (ng PCB -TEQ/Nm <sup>3</sup> )	kein Grenzwert
<b>Feststoffteilchen</b>			
Staub	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
<b>Karzinogene Stoffe (fest)*</b>			
∑ C1	Abfallverbrennungsanlage, Wäscher, Absolutfilter, Aktivkohle.	0,1	0,0005
∑ C1 + C2		1,0	0,005
∑ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
<b>Organische Stoffe (Gas/Dampf)*</b>			
∑ gO1	Abfallverbrennungsanlage, (regenerative) Aktivkohle, Dämpferückgewinnungsanlage.	20	0,1
∑ gO1 + gO2		100	2,0
∑ gO1 + gO2 + gO3		100 - 150	3,0
<b>Organische Stoffe (fest)*</b>			
∑ sO1	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,1
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,1
∑ sO1 + sO2	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
∑ sO1 + sO2 + sO3	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
<b>Anorganische Stoffe (Gas/Dampf)</b>			
gI1	Viele verschiedene Lösungen (z. B. chemischer Wäscher, alkalischer Wäscher, Aktivkohle)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		30	0,3
gI4	Säurewäscher/alkalischer Wäscher, S(N)CR, Kalkeinspritzung.	200	5
<b>Anorganische Stoffe (fest)*</b>			
∑ sI1	Gewebefilter, Wäscher, elektrostatischer Abscheider	0,2	0,001
∑ sI1 + sI2		1,0	0,005
∑ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
* Es gilt die Summenregel (d. h. der angegebene Emissionswert gilt für die Summe der Stoffe in der entsprechenden Kategorie zuzüglich derer aus der niedrigeren Kategorie).			
** Eine ausführliche Klassifizierung der Substanzen findet sich in Anhang VIII: Luftschadstoffklassifikationssysteme der Mitgliedstaaten.			
*** Der Emissionswert gilt nur, wenn der Massengrenzwert (der unbehandelten Emissionen) überschritten wird. Die Emissionswerte beziehen sich auf die Halbstundenmittelwerte unter normalen Bedingungen (trockenes Abgas, 0°C und 101,3 kPa). Die Sauerstoffkonzentration wird im NeR-System nicht festgelegt, entspricht aber zumeist der tatsächlich vorhandenen Sauerstoffkonzentration (für Abfallverbrennungsanlagen können 11 Vol% akzeptabel sein).			
**** Die PCB-Werte werden hier bezüglich der TEQ angegeben, was die für die Berechnung dieser Werte relevanten Faktoren betrifft, siehe Artikel „Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife“. „Van den Berg et al. Environmental Health Perspectives, Band 106, Nr. 12, Dezember 1998“			

Tabelle C: Luftemissionswerte, die mit BVT für Prozessabgase in der LVOC-Industrie erreicht werden

Die BVT für **Fackeln** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar: Verwendung von Anlagenkonstruktionen / -betriebsweisen, mit denen erreicht wird, dass möglichst wenig Kohlenwasserstoffe über das Fackelsystem entsorgt werden müssen. Die Wahl zwischen bodennahen Fackeln und Hochfackeln erfolgt nach Sicherheits Gesichtspunkten. Wenn Hochfackeln eingesetzt werden, umfasst die BVT den Einsatz von Detektoren an Dauerflammen / Zündflammen sowie das wirksame Vermischen und eine Fernüberwachung durch Überwachungskameras. Die mit der BVT erreichten VOC-Reduzierungswerte liegen bei >99% für Hochfackeln und >99,5% für Bodenfackeln.

Die BVT für **Prozessfeuerungen** besteht im Einsatz von Gasfeuerungs- und NO<sub>x</sub>-armen Brennerkonfigurationen, die gewährleisten, dass bei neuen und bestehenden Anlagen BVT-Emissionswerte von 50 – 100 mg NO<sub>x</sub> /Nm<sup>3</sup> (als Stundenmittelwert) erreicht werden. Die BVT für **andere Feuerungsanlagen** (z. B. Dampfkessel, Gasturbinen) findet sich im BVT-Merkblatt für Großfeuerungsanlagen.

Die BVT für **Kohlendioxidemissionen** besteht in einer verbesserten Energieeffizienz. Der Einsatz kohlenstoffarmer (wasserstoffreicher) Brennstoffe oder nachhaltiger nichtfossiler Brennstoffe kann aber ebenfalls als BVT gelten.

Verminde rung von Wasserschadstoffen: Die BVT für Wasserschadstoffe stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus unter anderem den folgenden Techniken dar:

- Getrennte Behandlung oder Rückführung der Abwasserströme, die Schwermetalle oder toxische oder biologisch nicht abbaubare Verbindungen enthalten, mit Hilfe der (chemischen) Oxidation, Adsorption, Filtrierung, Extraktion, (Wasserdampf-) Destillation, Hydrolyse oder anaeroben Vorbehandlung und anschließenden biologischen Behandlung. Die assoziierten BVT-Emissionswerte für die einzelnen behandelten Abwasserströme betragen (als Tagesmittelwerte): Hg 0,05 mg/l; Cd 0,2 mg/l; Cu / Cr / Ni / Pb 0,5 mg/l; und Zn / Sn 2 mg/l.
- Organische Abwasserströme, die keine Schwermetalle oder toxische oder biologisch nicht abbaubare organische Verbindungen enthalten, sind potenziell für eine kombinierte biologische Behandlung in einer gering belasteten Reinigungsanlage geeignet (nach Bewertung bzgl. der biologischen Abbaubarkeit, der Inhibitorwirkungen, der Auswirkungen auf die Klärschlammqualität, der Flüchtigkeit und des Gehalts an Restschadstoffen). Der mit der BVT assoziierte BSB-Wert im Abwasser beträgt weniger als 20 mg/l (als Tagesmittelwert).

Die bei LVOC-Prozessen anfallenden Abwässer werden unter anderem stark durch die angewandten Verfahren, die Variabilität des Betriebsprozesses, den Wasserverbrauch, quellenbezogene Minderungsmaßnahmen und Umfang der Vorbehandlung beeinflusst. Nach Meinung von Fachleuten der technischen Arbeitsgruppe sind die mit der BVT erreichten Emissionswerte (als Tagesmittelwerte): CSB 30 – 125 mg/l; AOX < 1 mg/l; und Gesamtstickstoff 10 - 25 mg/l.

Verminde rung der Abfall- und Rückstandsmengen: Die BVT für Abfälle und Rückstände stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Katalysatoren - Regenerierung / Wiederverwendung und Rückgewinnung des Gehalts an Edelmetallen nach Katalysatorgebrauch
- Verbrauchte Reinigungsmittel – möglichst Regenerierung, ansonsten Entsorgung auf Deponie oder Verbrennung
- Organische Prozessrückstände - Erhöhung der Verwendung als Einsatzgut oder als Brennstoff, und falls dies nicht möglich ist, Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen
- Verbrauchte Hilfsstoffe- Erhöhung der Rückgewinnung oder Verwendung als Brennstoff, und falls dies nicht möglich ist, Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen.

### **Beispielprozess: kurzkettige Olefine (Kapitel 7)**

Allgemeine Informationen: Die kurzkettigen Olefine stellen die größte Gruppe von Grundchemikalien innerhalb der LVOC-Branche dar und werden für ein äußerst umfangreiches Sortiment von Derivaten verwendet. 1998 betrug die europäische Ethylenproduktion 20,3 Mio. t und die Propylenproduktion 13,6 Mio. t. Über 98 % des Ethylens und 75 % des Propylens werden mit Hilfe des Dampfcrackverfahrens hergestellt. Zur Zeit gibt es in Europa ca. 50 Dampfcrackanlagen. Die durchschnittliche Kapazität einer Anlage in Europa beträgt 400 kt/a, die der größten Anlagen liegt bei fast 1 Mio. t pro Jahr. Geeignete Einsatzstoffe für die Olefinproduktion reichen von leichten Gasen (z. B. Ethan und Flüssiggase) bis hin zu flüssigen Raffinerieprodukten (Naphtha, Gasöl). Schwerere Einsatzstoffe ergeben im Allgemeinen einen höheren Anteil an Nebenprodukten (Propylen, Butadien, Benzol) und erfordern größere / kompliziertere Anlagen. Sämtliche niedere Olefine werden auf der Basis ihrer jeweiligen Spezifikationen vertrieben und nicht auf der Basis der Eigenschaften, was zu internationalen Märkten führt, auf denen der Verkaufspreis die entscheidende Rolle spielt. Dampfcrackanlagen arbeiten mit patentierten Techniken, für die die Betreiber Lizenzen von einer kleinen Zahl internationaler Anlagenbauer erworben haben. Zwar ähneln sich die allgemeinen konstruktiven Lösungen, aber bestimmte Prozesseinzelheiten, besonders im Ofenbereich, hängen vom ausgewählten Einsatzgut und dessen Eigenschaften ab. Der globale Wettbewerb hat dafür gesorgt, dass keine der Techniken den anderen bezüglich der Leistung wesentlich überlegen ist, so dass die Entscheidung darüber, welche Technik eingesetzt werden soll, normalerweise von den in der Vergangenheit gemachten Erfahrungen, den örtlichen Umständen und den Gesamtinvestitionskosten für die installierten Anlagen beeinflusst wird.

Angewandter Prozess: Das Dampfcrackverfahren ist stark endotherm (15 bis 50 GJ/t Ethylen). Die „Crack-Reaktionen“ finden in Pyrolyseöfen bei Temperaturen von über 800 °C statt. Im Gegensatz dazu findet im Rahmen der anschließenden Rückgewinnung und Reinigung der Olefinprodukte eine

Tieftemperaturabscheidung bei Temperaturen von bis zu  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  und Drücken von 35 bar statt. Im Interesse einer wirksamen Energierückgewinnung weisen die Anlagen einen hohen Integrationsgrad auf. Wegen der hohen Flüchtigkeit und Entflammbarkeit der Einsatzstoffe/Produkte muss die Dichtigkeit der Gesamtanlage höchsten Anforderungen gerecht werden, wozu auch gehört, dass viele geschlossene Entlastungssysteme verwendet werden. Dies führt dazu, dass in den besten Anlagen der Gesamtverlust an Kohlenwasserstoffen in der Crackanlage bei lediglich 5 bis 15 kg/t Ethylen liegt.

Verbrauch / Emissionen: Der hohe Durchsatz bei Dampfcrackern bedeutet, dass die potenziellen Emissionen beträchtliche Werte erreichen.

*Luft.* In Pyrolyseöfen werden schwefelarme Gase (die häufig Wasserstoff enthalten) verbrannt. Die dabei hervorgerufenen Emissionen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ ) machen den Großteil der Prozessluftemissionen aus. Schwefeldioxid- und Staubemissionen resultieren daraus, dass weniger wertvolle Produkte in den Crackanlagen als Brennstoff verwendet werden (z. B. in Hilfskesseln oder anderen Prozesswärmeerzeugern), sowie aus der Verbrennung von Koks, der sich an den Ofenrohrschlangen abgelagert hat. Die Quellen von VOC-Emissionen schließen Verbrennungsprozesse, flüchtige Emissionen und Punktquellenverluste aus atmosphärischen Entlüftungsöffnungen ein.

*Wasser.* Neben den allgemeinen Abwässern (z. B. Kesselspeisewasser) gibt es drei weitere spezielle Abwasserströme, und zwar Prozesswasser (aus kondensiertem Verdünnungsdampf), verbrauchte Lauge und Spritzwasser vom Entkokungsbehälter (sofern ein solcher vorhanden ist). Ströme, die mit flüssigen Kohlenwasserstoffen in Kontakt gekommen sind, können Schadstoffe enthalten, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffe, gelöste und feste anorganische Stoffe, Substanzen, die zum chemischen oder biologischen Sauerstoffbedarf beitragen, sowie Spuren von Metallkationen.

*Feste Abfälle.* Wenn Gas oder Naphtha als Einsatzgut verwendet wird, entsteht beim Dampfcracken nur wenig fester Abfall. Allerdings fallen bei der Verwendung von Gasöl als Einsatzgut ölige Schlämme an. Den größten Teil der festen Abfälle machen organischer Schlamm und Koks aus, verbrauchte Katalysatoren, Adsorptionsmittel und verschiedene Lösemittel können hingegen eine Entsorgung in regelmäßigen Abständen erfordern.

#### Beste verfügbare Techniken:

*Prozess-Auswahl:* Der Dampfcrackprozess ist der einzige großtechnische Prozess, der zur Zeit für die Herstellung des gesamten Sortiments kurzkettiger Olefine zur Verfügung steht. Er gilt allgemein als BVT. Es gibt kein Einsatzgut, das als BVT gilt, obgleich die Emissionen aus Anlagen, bei denen Erdgas als Einsatzgut verwendet wird, gewöhnlich niedriger sind als die von Anlagen, in denen Naphtha oder Gasöl Verwendung finden.

*Luftemissionen.* Die richtige Auswahl, Wartung und der Betrieb von leistungsfähigen Pyrolyseöfen sind die bei weitem wichtigste beste verfügbare Technik zur Verringerung atmosphärischer Emissionen. Moderne Öfen besitzen Wärmewirkungsgrade, die zwischen 92 % und 95 % liegen und werden mit Erdgas oder in noch größerem Umfang mit Rückstandsgas (einer Mischung aus Methan und Wasserstoff) betrieben. Die Öfen sind mit modernen Regelsystemen, die ein wirksames Management des Verbrennungsprozesses ermöglichen, ausgestattet und arbeiten entweder mit extrem  $\text{NO}_x$ -armen Brennern (Stundenmittelwert der BVT-Emissionen:  $75 - 100\text{ mg NO}_x/\text{Nm}^3$ ) oder mit selektiven katalytischen De $\text{NO}_x$ -Anlagen (Stundenmittelwert der BVT-Emissionen:  $60 - 80\text{ mg NO}_x/\text{Nm}^3$ ). Die mit der BVT erreichten Ammoniakemissionen moderner SCR-Anlagen liegen bei hohen  $\text{NO}_x$ -Reduktionsraten bei  $<5\text{ mg/m}^3$  (Stundenmittelwert). Mit zunehmender Alterung des Katalysators können aber auch höhere Emissionen auftreten.

Cracköfen müssen in regelmäßigen Abständen mit Hilfe eines Luft-Dampf-Gemischs entkocht werden. Das im Rahmen der Entkokung anfallende Gas kann entweder den Brennkammern des Ofens oder einem getrennten Entkokungsbehälter zugeführt werden, in dem die Feststoffemissionen durch den Einsatz von Spritzwasser oder Zyklonrückgewinnungssystemen auf weniger als  $50\text{ mg/Nm}^3$  (Stundenmittelwert) reduziert werden können.

Leistungsfähige Hochfackeln sind für Ethylenanlagen charakteristisch, da sie im Falle eines größeren Störfalls die Möglichkeit bieten, Kohlenwasserstoffe auf sichere Art und Weise zu entsorgen. Das Abfackeln hat nicht

nur Auswirkungen auf die Umwelt (Sichtbarkeit, Lärm), sondern stellt für den Anlagenbetreiber auch einen erheblichen Wertverlust dar. Die BVT besteht demzufolge darin, dass das Abfackeln durch die Verwendung bewährter, äußerst zuverlässiger Anlagen, die Installation von Recyclingeinrichtungen für bisher abgefackelte Stoffströme und alternative Entsorgungspfade (z. B. Einspeisung von nicht spezifikationsgerechten Stoffen in andere Teile des Prozessstroms) minimiert wird. Die Entwicklung und Nutzung guter Managementpraktiken für den Betrieb und die Wartung der Anlagen tragen ebenfalls wesentlich zur Maximierung der Leistung und damit zur Emissionsverminderung bei. Der kontinuierliche Einsatz von Überwachungskameras, eine automatisierte, durchflussgeregelter Dampfeinspritzung und Zündflammen-Überwachung stellen ebenfalls BVT zur Verringerung der Dauer und des Umfangs des Abfackelvorgangs dar. Unter optimalen Bedingungen haben Fackeln einen Verbrennungswirkungsgrad von 99 %.

Sauergase, wozu auch Kohlendioxid und Schwefeldioxid zählen, werden durch die Reaktion mit Natronlauge aus dem geackerten Gas eliminiert (in manchen Fällen wird die Sauergaslast zunächst durch eine regenerierbare Aminwäsche reduziert). Zur Emission von Sauergas kann es kommen, wenn die Anlage nicht die verbrauchte Alkalilauge zurückgewinnen kann oder wenn Nassoxidiationsverfahren eingesetzt werden, um den Teilstrom vorzubehandeln. Wenn die verbrauchte Alkalilauge durch Ansäuern behandelt wird, entsteht gasförmiger Schwefelwasserstoff, der entweder einer geeigneten Verbrennungsanlage (wo er zu Schwefeldioxid verbrannt wird), oder in selteneren Fällen auch zwecks Rückgewinnung des Schwefels einer vorhandenen Claus-Anlage zugeführt wird.

Als BVT gilt, dass atmosphärische Entlüftungsöffnungen bei der Lagerung und Handhabung flüchtiger Kohlenwasserstoffe vermieden werden. Dem BVT-Stand für die Verringerung flüchtiger Emissionen entsprechen der weitgehende Einsatz geschweißter Rohrleitungen, die Verwendung hochwertiger Abdichtungssysteme für Pumpen / Kompressoren und geeignete Materialien für Stopfbuchsendichtungen bei Absperr- / Regelventilen. Hinzu kommen wirksame Managementsystemen für die Emissionsüberwachung und die Emissionsreduzierung durch planmäßige Wartung.

*Schadstoffeinleitungen in Gewässer.* Als BVT für Abwässer gelten die Anwendung prozessintegrierter Techniken und das Recyceln / Weiterverarbeiten, um vor der Abwasserendbehandlung möglichst viele Stoffe zurückzugewinnen.

- Als BVT für den Prozesswasserstrom (aus der Kondensation des in den Cracköfen verwendeten Verdünnungsdampfes resultierendes Abwasser) gilt eine Aufbereitungsanlage des Verdünnungsdampfes, in der der Abwasserstrom zur Eliminierung schwerer Kohlenwasserstoffe gewaschen, gestrippt und dann rückverdampft wird, um wieder den Öfen zugeführt zu wird.
- Die BVT für die verbrauchte Alkalilauge können in der Rückgewinnung, Nassoxidation, Ansäuerung (mit anschließender Schwefelrückgewinnung oder Verbrennung) oder dem Abfackeln des Sauergases bestehen.
- Die BVT für Endbehandlung des Abwassers umfassen eine physikalische Trennung (z. B. API-Abscheider, Wellblechabscheider) mit anschließender Nachbehandlung (z. B. Wasserstoffperoxid-Oxidation oder biologische Behandlung). Die BVT-Werte für die abwasserseitigen Emissionen (als Tagesmittelwerte) nach der Endbehandlung liegen unter anderem bei 30 – 45 mg/l CSB und 10 – 15 mg/l TOC (2 – 10 g/t Ethylen).

*Nebenprodukte / Abfälle.* Die BVT umfassen: regelmäßige Beseitigung der organischen Abfälle, wie zum Beispiel der Schlämme, aus den API-Abscheidern durch Entsorgungsfachbetriebe, die die Abfälle einer Abfallverbrennungsanlage zuführen; die Entsorgung verbrauchter Katalysatoren und Trocknungsmittel erfolgt auf einer Sonderabfalldeponien nach Rückgewinnung des Edelmetalls; staubförmiger Koks wird in einer immobilisierten Form auf Sonderabfalldeponien und/oder in Verbrennungsanlagen entsorgt.

### Beispielprozess: Aromaten (Kapitel 8)

*Allgemeine Informationen:* Der Begriff „Aromaten“ umfasst Benzol, Toluol, gemischte Xylole, Ortho-Xylol, Para-Xylol, Meta-Xylol (allgemein unter der Bezeichnung BTX bekannt). Benzol wird zur Herstellung von Styrol, Cumol und Cyclohexan verwendet. Toluol dient größtenteils der Herstellung von Benzol, Phenol und Toluylendiisocyanat. Para-Xylol wird zu Polyethylenterephthalat (PET) umgesetzt, gemischte Xylole werden hauptsächlich als Lösemittel eingesetzt, und Ortho-Xylol wird zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid verwendet.

1998 wurden in Westeuropa über 10 Mio. t Aromaten im Wert von 2,3 Mrd. USD produziert. Der Aromatenmarkt ist komplex und unterliegt starken Schwankungen, da es um sechs Hauptprodukte geht, die mit Hilfe äußerst unterschiedlicher Prozesse und Einsatzstoffe hergestellt werden. Die Marktpreise für Aromatenerzeugnisse stehen miteinander im Zusammenhang und hängen auch von den Erdölkosten, dem Naphthapreis und den Wechselkursen ab. Hinzu kommt, dass die Auto-Öl-Richtlinie der Europäischen Union den Benzolgehalt von Benzin seit dem 1.1.2000 auf <1 % beschränkt hat. Dadurch wurde es notwendig, Benzol aus den Rohstoffen zurückzugewinnen, was dazu geführt hat, dass sich die Benzolproduktion in der EU erhöhte.

Angewandter Prozess: BTX-Aromaten werden vorwiegend aus den folgenden drei Einsatzstoffen hergestellt: aus Raffineriereformaten, in Dampfcrackanlagen hergestelltem Pyrolysebenzin (Pygas) und Benzol aus der Kohlenteerverarbeitung. Bei den Einsatzstoffen handelt es sich um eine Mischung aus Aromaten, die für den Chemiemarkt voneinander getrennt und gereinigt werden müssen.

- *Benzol:* In Europa werden 55 % des Benzols aus Pygas, 20 % aus Reformat, ein paar Prozent aus Kohleenteer und der Rest durch chemische Behandlung anderer Aromaten hergestellt. In Europa bestehen 57 Produktionsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 8100 kt/a.
- *Toluol:* In Europa basieren jeweils 50 % der Toluolproduktion auf Pygas- und Reformateinsatzmaterialien. Die 28 Produktionsanlagen besitzen zusammen eine Kapazität von 2760 kt/a.
- *Xylol:* Reformat stellt die Hauptquelle für Xylol dar. Die Xylolproduktion konzentriert sich normalerweise auf die Herstellung von Para-Xylol, die meisten Hersteller extrahieren aber auch Ortho-Xylol und Meta-Xylol. In Europa bestehen 11 Produktionsanlagen mit einer Kapazität von insgesamt 1850 kt/a.

Welcher Produktionsprozess gewählt wird, stellt eine strategische Entscheidung dar, die von der Verfügbarkeit und den Kosten des Einsatzstoffes und vom bestehenden Bedarf an Aromaten abhängt. Die Vielfalt der Einsatzmaterialien und der gewünschten Produkte ist derart groß, dass jede Aromatanlage eine fast einmalige Konfiguration aufweist. Bei der Herstellung von Aromaten auf petrochemischer Basis kommen Prozesse aus einer Anzahl eng miteinander zusammenhängender und integrierter Standardprozesse zum Einsatz, die es gestatten:

- durch Einsatz hochtechnischer physikalischer Trennprozesse (z. B. azeotrope Destillation, extrahierende Destillation, Solventextraktion, Kristallisation durch Gefrieren, Adsorption, Komplexbildung mit  $\text{BF}_3/\text{HF}$ ) Aromaten zu trennen (von Nichtaromaten) und Reinprodukte zu isolieren. Am weitesten verbreitet ist die Flüssigextraktion, gefolgt von der Destillation.
- die eingesetzten Stoffe chemisch zu hochwertigeren Produkten umzuwandeln, wobei solche Techniken genutzt werden, wie beispielsweise:
  - die Umwandlung von Toluol zu Benzol durch Hydrodealkylierung (THD oder HDA)
  - die Umwandlung von Toluol zu Benzol und Xylol durch Toluoldisproportionierung (TDP)
  - die Umwandlung von Xylol und/oder m-Xylol zu p-Xylol durch Isomerisierung.

Die Anlagen zur Produktion von Aromaten können sich in Raffinerie- oder petrochemischen Komplexen befinden, wobei es die Prozessintegration ermöglicht, Betriebsmittel gemeinsam zu nutzen, Nebenprodukte gemeinsam zu verarbeiten und Einrichtungen wie zum Beispiel Fackelsysteme und Abwasserbehandlungsanlagen gemeinsam zu betreiben. Die meisten Aromatenprozesse werden von internationalen Ingenieurdienstleistungsunternehmen projektiert und gebaut. Es gibt über 70 Prozesslizenzen und über 20 Lizenzgeber, wobei entsprechend den örtlichen Bedingungen jeweils andere Einsatzstoffe und Prozessparameter zur Anwendung kommen.

Verbrauch / Emissionen: Der Energieverbrauch hängt vom Aromatengehalt des Einsatzgutes, dem Grad der Wärmeintegration und der Technik ab. Prozesse zur Aromatenproduktion können exotherm (z. B. Hydrotreating) oder energieintensiv (z. B. Destillation) sein, zudem gibt es viele Möglichkeiten für die Optimierung der Wärmerückgewinnung und -nutzung.

Emissionen aus Aromatanlagen resultieren vorwiegend aus der Verwendung von Betriebsmitteln (z. B. Wärme, Energie, Dampf, Kühlwasser), die für die Trennprozesse benötigt werden. Die Prozessabläufe sehen normalerweise keine Ableitung in die Atmosphäre vor, und die wenigen im Kernprozess vorkommenden

Emissionen sind auf die Eliminierung von Verunreinigungen, während der Verarbeitung zwangsweise anfallende Abfallströme sowie auf Emissionen der technischen Aggregate zurückzuführen.

Beste verfügbare Techniken: Es ist nicht möglich, einen BVT-Prozess zu bestimmen, da die Auswahl des Prozesses entscheidend vom zur Verfügung stehenden Einsatzgut und den gewünschten Produkten abhängt.

Luftemissionen: Die BVT stellen eine geeignete Auswahl oder Kombination unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Optimierung des Energieverbundes innerhalb der Aromatenanlage und der angrenzenden Anlagen
- Für neue Öfen die Installation extrem NO<sub>x</sub>-armer Brenner (ULNB) oder für größere Öfen von katalytischen De-NO<sub>x</sub>-Anlagen (SCR) vorsehen. Welche Technik in bestehenden Öfen installiert wird, hängt von der Anlagenkonstruktion, der Größe und dem Layout ab.
- Zuführung regelmäßig auftretender Prozessabgase und der von Sicherheitsventilen abgegebenen Gase zu Gasrückgewinnungssystemen oder einer Fackel
- Verwendung von Probenahmesystemen mit geschlossenem Kreislauf zur Verringerung der Bedienerexposition und zur Minimierung der Emissionen, die während des Spülens vor der Probenahme auftreten
- Verwendung von „Heat-off“-Steuerungen zur Unterbrechung der Wärmezufuhr und zum schnellen und sicheren Abschalten der Anlagen, um die Notwendigkeit des Entlüftens während eines Störfalls der Anlagen zu verringern
- Verwendung geschlossener Rohrleitungssysteme zum Entleeren und Entlüften von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Systemen vor der Wartung, insbesondere wenn diese >1 Gewichtsprozent Benzol oder >25 Gewichtsprozent Aromaten enthalten
- In Systemen, in denen der Prozessstrom >1 Gewichtsprozent Benzol oder >25 Gewichtsprozent Gesamtaromaten enthält, die Verwendung von Spaltröhrenpumpen, von Pumpen mit Einzelgleitringdichtungen und Gassammelanschluss, mit doppelt wirksamen Gleitringdichtungen oder mit Magnetkupplung
- Für Handventile oder Regelschieber mit Außenspindel Einsatz von Balgdichtungen und Stopfbuchsen oder von hochwirksam abdichtenden Dichtungsmaterialien (z. B. Kohlenstofffasern), wenn die Gefahr besteht, dass das Bedienpersonal flüchtigen Emissionen ausgesetzt wird
- Verwendung von Kompressoren mit mechanischen Doppeldichtungen oder einer prozesskompatiblen Sperrflüssigkeit oder einer Gasdichtung, oder Einsatz dichtungloser Modelle
- Verbrennung von Abgasen der Hydrierung in einer Verbrennungsanlage mit Wärmerückgewinnung
- Lagerung großer Mengen von Aromaten in [EG DG XI, 1990 #16] Schwimmdachtanks mit Doppelrandabdichtung (gilt nicht für gefährliche Aromaten wie zum Beispiel Benzol) oder in Festdachtanks mit einem inneren Schwimmdecke mit hochwirksamer Randabdichtung, oder in Festdachtanks mit Anschluss an ein Gassammelsystem und Dämpferückgewinnung oder Zuführung an eine Abgasbehandlungsanlage.
- Für Emissionen, die beim Befüllen mit Aromaten oder beim Entleeren anfallen, Nutzung geschlossener Entlüftungssysteme, Bodenbefüllung und Zuführung entstehender Dämpfe zu einer Dampfdruckgewinnungsanlage, einer Verbrennungsanlage oder einem Fackelsystem.

Abwasseremissionen: Die BVT stellen eine geeignete Auswahl oder Kombination unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Verringerung der anfallenden Abwassermenge und verstärkte Wiederverwendung des Abwassers.
- Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen (z. B. durch Dampfstrippen) und Rückführung der Kohlenwasserstoffe zu Brennstoff- oder anderen Rückgewinnungssystemen und biologische Behandlung der Wasserphase (nach der Ölabscheidung).

Abfälle: Die BVT stellt eine geeignete Auswahl oder Kombination unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Rückgewinnung und Wiederverwendung des in verbrauchten Katalysatoren enthaltenen Edelmetalls, und Entsorgung von Katalysatorträgermaterialien auf Deponien
- Verbrennung von ölhaltigen Schlämmen in Abfallverbrennungsanlagen und Rückgewinnung der Wärme
- Entsorgung verbrauchter Bleicherdeadsorptionsmittel auf Deponien oder Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen.

## Beispielprozess: Ethylenoxid / Ethylenglykol (Kapitel 9)

Allgemeine Informationen: Ethylenoxid (EO) ist ein chemisches Zwischenprodukt, das für die Herstellung vieler wichtiger Erzeugnisse von zentraler Bedeutung ist. Es wird vor allem für die Herstellung von Ethylenglykolen (EG) eingesetzt, daneben aber auch in beträchtlichem Umfang für die Herstellung von Ethoxylaten, Glykolethern und Ethanolaminen.

Die Produktionskapazität für die Herstellung von EO in der Europäischen Union (ab Reaktor) liegt zusammengenommen in der Größenordnung von 2500 kt/a, und die Produktion erfolgt an 14 Standorten. Ungefähr 40 % dieses Ethylenoxids werden in Glykole umgewandelt (im globalen Maßstab liegt diese Zahl bei ca. 70 %). Für die europäischen Anlagen ist überwiegend die integrierte Produktion von EO und EG kennzeichnend. EO und EG werden unter ihrer chemischen Spezifikationen vertrieben und nicht auf der Basis ihrer Gebrauchseigenschaften, so dass der Wettbewerb in starkem Maße auf dem Preis basiert.

Ethylenoxid ist toxisch und hat auf Menschen eine karzinogene Wirkung. EO-Gas ist sogar dann brennbar, wenn es nicht mit Luft vermischt ist und kann von selbst explosionsartig zerfallen. Ethylenglykole sind stabile, nichtkorrosive Flüssigkeiten, die eine leichte Augenreizung oder bei wiederholtem Kontakt auch eine Hautreizung verursachen können.

Angewandter Prozess: Ethylenoxid wird aus Ethylen und Sauerstoff (oder Luft) in einer Gasphasenreaktion über einem Silberkatalysator hergestellt. Der Katalysator ist nicht hundertprozentig selektiv, und ein Teil des Ethyleneinsatzguts wird zu CO<sub>2</sub> und Wasser umgewandelt. Die in den EO-Reaktoren freigesetzte Reaktionswärme wird durch die Erzeugung von Dampf zurückgewonnen, der in der Anlage für Heizzwecke verwendet wird. Das EO wird aus dem gasförmigen Medium, das aus dem Reaktor austritt, durch Absorption in Wasser und anschließendes Konzentrieren in einer Abtreibkolonne zurückgewonnen. Im Sauerstoffprozess wird ein Teil des vom EO-Absorber kommenden Kreislaufgases durch eine Kolonne geleitet, in der das Kohlendioxid durch Absorption (in einer heißen Kaliumcarbonatlösung) eliminiert wird. Die Entfernung des Kohlendioxids aus der Carbonatlösung geschieht anschließend in einem Stripper.

Ethylenglykole werden erzeugt, indem EO bei erhöhter Temperatur (normalerweise 150 – 250 °C) mit Wasser zur Reaktion gebracht wird. Monoethylenglykol (MEG) ist das Hauptprodukt, aber auch die Beiprodukte Diethylenglykol (DEG) und Triethylenglykol (TEG) sind wertvoll. MEG wird hauptsächlich für die Herstellung von Polyesterfasern und Polyethylenterephthalat (PET) benutzt.

Verbrauch / Emissionen: Die Selektivität des EO-Katalysators kann auf den Rohstoff- und Energieverbrauch und auf die Erzeugung von Abgasen und Abwässern, Nebenprodukten und Abfällen wesentlichen Einfluss haben. Beim EO- / EG-Prozess fallen Abgas-, Abwasser- und feste Abfallströme an, von denen die wichtigsten im Folgenden genannt seien:

- Der **CO<sub>2</sub>-Gasstrom** schleust das CO<sub>2</sub> (und Spuren von Ethylen und Methan) aus, das sich im EO-Reaktor gebildet hat. Es wird zwecks Verkauf zurückgewonnen oder der Gasstrom wird durch thermisch / katalytische Nachverbrennung behandelt.
- Das Inert-Abgas schleust die im eingesetzten Ethylen und Sauerstoff vorhandenen Inertgase aus. Das Abgas enthält hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und wird meistens als Brenngas genutzt.
- Der **Schwerglykol**-Nebenproduktstrom kann häufig an Kunden verkauft werden.
- Der kombinierte Abwasserstrom aus der gesamten EO/EG-Anlage wird einer biologischen Behandlungsanlage zugeführt, um die geringen Mengen an wasserlöslichen Kohlenwasserstoffen (meistens Glykole) abzubauen.
- EO-Katalysator ist die Hauptquelle für **feste Abfälle** (der Katalysator wird in regelmäßigen Abständen ersetzt, wenn Aktivität und Selektivität nachlassen). Der verbrauchte EO-Katalysator wird zur Rückgewinnung des Silbers an eine externe, entsprechend spezialisierte Firma geliefert, das inerte Trägermaterial wird entsorgt.

Beste verfügbare Techniken:

Prozess: Als BVT-Prozess für **Ethylenoxid** gilt die direkte Oxidation von Ethylen durch reinen Sauerstoff (wegen des niedrigeren Ethylenverbrauchs und der geringeren Abgaserzeugung). Der BVT-Prozess für

**Ethylenglykol** basiert auf der Hydrolyse von EO (unter Anwendung von Reaktionsbedingungen, mit denen die Produktion des gewünschten Glykols bzw. der gewünschten Glykole maximiert und der Energieverbrauch minimiert wird).

*Luftemissionen:* Die zur Verhinderung der Freisetzung von EO und damit auch einer beruflichen EO-Exposition eingesetzten Techniken stellen im Hinblick auf den Umweltschutz BVT dar.

Die BVT für das CO<sub>2</sub>-Abgas bestehen in der Rückgewinnung des CO<sub>2</sub> mit dem Ziel, dieses als Produkt zu verkaufen. Wenn dies nicht möglich ist, bestehen die BVT darin, die CO<sub>2</sub>-, Methan- und Ethylenemissionen auf ein Mindestmaß abzusenken, indem ein wirksamerer Oxidationskatalysator eingesetzt, der den Methan- und Ethylengehalt vor dem CO<sub>2</sub>-Strippen verringert, und/oder das CO<sub>2</sub>-Abgas einer thermischen / katalytischen Oxidationsanlage zugeführt wird.

Die BVT für das Inert-Abgas bestehen in der Zuführung zu einem Abgassammelsystem zwecks Energierückgewinnung oder im Abfackeln (wobei die EO-Emissionswerte normalerweise auf einen Stundenmittelwert von < 1 mg EO/Nm<sup>3</sup> verringert werden). Wenn die EO-Reaktion mit Hilfe von Luft anstelle reinen Sauerstoffs durchgeführt wird, bestehen die BVT in der Zuführung des überschüssigen Inertgases zu einem zweiten Oxidationsreaktor zwecks Umwandlung des größten Teils des Restethylens zu EO.

Dem BVT-Stand für EO-haltige Abgase entsprechen folgende Maßnahmen:

- Mit Wasserwäsche bis auf <5 mg EO/Nm<sup>3</sup> (Stundenmittelwert) und Abgabe in die Atmosphäre (bei Abgasen mit einem niedrigen Methan- und Ethylengehalt)
- Wasserwäsche und Rückführung der Abgase in den Prozess (bei Abgasströmen mit einem größeren Methan- und Ethylengehalt)
- Minderungsstechniken (z. B. Druckausgleich und Brüdenrückführung bei der Lagerung / Befüllung)

*Schadstoffeinleitungen in Gewässer:* Als BVT für die Verminderung der in Gewässer eingeleiteten Schadstoffe gelten die Aufkonzentrierung von Teilströmen mit Rückgewinnung der schwersiedenden organischen Verbindungen (zwecks Verkauf oder Verbrennung in Abfallverbrennungsöfen), und die Zuführung des verbleibenden Abwasserstroms zu einer biologischen Behandlungsanlage. Durch die BVT ist es möglich, einen spezifischen Emissionswert von 10 – 15 g TOC/t EO zu erreichen.

*Nebenprodukte und Abfälle:*

- Als BVT für Schwerglykole gelten die Verringerung ihrer Entstehung während des Prozesses und die Erhöhung der verkauften Mengen, da dadurch die Notwendigkeit der Entsorgung (z. B. durch Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen) verringert wird.
- Als BVT für verbrauchten EO-Katalysator gelten die Optimierung der Katalysatornutzungsdauer und die anschließende Rückgewinnung des Silbergehalts vor einer ordnungsgemäßen Entsorgung (z. B. auf einer Mülldeponie).

### **Beispielprozess: Formaldehyd (Kapitel 10)**

*Allgemeine Informationen:* Formaldehyd findet entweder in Form 100%iger Formaldehyd-Polymere oder zusammen mit anderen Chemikalien als Reaktionsprodukt breite Anwendung bei der Herstellung zahlreicher Produkte (z. B. Harze, Anstrichstoffe). 68 Anlagen in 13 Mitgliedstaaten ergeben in Europa eine Produktionskapazität von insgesamt 3100 kt/a. Formaldehyd ist giftig und steht im Verdacht, in hohen Konzentrationen krebserregend zu sein. Allerdings bringt es die stark reizende Wirkung dieses Stoffs automatisch mit sich, dass Menschen kaum längere Zeit hohen Konzentrationen ausgesetzt sind. Es wurden außerdem strenge Betriebspraktiken entwickelt, um die berufliche Exposition von Mitarbeitern zu begrenzen.

*Angewandter Prozess:* Formaldehyd wird aus Methanol entweder durch katalytische Oxidation unter Luftunterschuss („Silberprozess“) oder Luftüberschuss („Oxidprozess“) hergestellt. Es gibt noch weitere Möglichkeiten, den Silberprozess so zu gestalten, dass das Methanol entweder völlig oder nur teilweise umgewandelt wird. Die Prozessvarianten sind jeweils mit Vor- und Nachteilen verbunden, und die Produktionskapazität für Formaldehyd in Europa teilt sich ungefähr zu gleichen Teilen in Anlagen, die den Silberprozess nutzen und solche, die mit dem Oxidprozess arbeiten, auf.

*Verbrauch / Emissionen:* Strom und Dampf sind die beiden wichtigsten Betriebsmittel. Der Verbrauch an diesen Betriebsmitteln hängt jeweils direkt mit der Selektivität des Prozesses zusammen. Die Prozessselektivität hängt ihrerseits von dem Kohlenstoffverlust (als CO und CO<sub>2</sub>) in den Reaktoren ab. Je niedriger der Kohlenstoffverlust, desto höher die Selektivität. Die vollständige Oxidation des Kohlenstoffs ist aber in hohem Maße exotherm (im Vergleich zu den Reaktionen, die zur Bildung von Formaldehyd führen), so dass ein hoher Kohlenstoffverlust die Erzeugung von mehr Dampf bewirkt. Ein schlechter Katalysator erzeugt demzufolge große Mengen an Dampf, wirkt sich aber nachteilig auf den Methanolverbrauch aus.

*Luftemissionen:* Sowohl beim Silberprozess als auch beim Oxidprozess ist das aus der Formaldehydabsorptionskolonne abgeführte Abgas der einzige kontinuierliche Abgasstrom. Formaldehyd, Methanol, CO und Dimethylether stellen die Hauptschadstoffe dar. Weitere Emissionen können aus während der Lagerung abgegebenen Gasen und flüchtigen Emissionen resultieren.

*Schadstoffeinleitungen in Gewässer:* Unter normalen Betriebsbedingungen fallen bei den Silber- und Oxidprozessen keine wesentlichen kontinuierlichen Abwasserströme an. Viele gelegentlich anfallende wässrigen Ströme können wieder dem Prozess zugeführt werden, um das Formaldehydprodukt zu verdünnen.

*Abfälle:* Unter normalen Betriebsbedingungen werden nur geringe Mengen an festen Abfällen erzeugt, es fallen aber verbrauchte Katalysatoren, Ablagerungen festen Paraformaldehyds und verbrauchte Filter an.

*Beste verfügbare Techniken:* Als BVT gelten sowohl der Oxid- als auch der Silberprozess. Welcher Prozess gewählt wird, hängt von Faktoren ab wie Methanolverbrauch und -preis, der Produktionskapazität der Anlage, der physischen Größe der Anlage, der Elektrizitätsnutzung, der Dampferzeugung und dem Preis / der Nutzungsdauer der Katalysatoren. Die BVT bestehen darin, die Energiebilanz unter Berücksichtigung des umliegenden Standortes zu optimieren.

*Luftemissionen:*

- Als BVT für Abgase aus Absorptionsapparaten, Lagerungs- und Befüllungs- / Entleerungssystemen gelten die Rückgewinnung (z. B. Kondensation, Wasserwäscher) und / oder Behandlung in einer speziell dafür vorgesehenen oder zentralen Verbrennungsanlage, womit eine Formaldehydemission von < 5 mg/Nm<sup>3</sup> (Tagesmittelwert) erreicht wird.
- Als BVT für Abgase von Absorptionskolonnen gelten beim **Silberprozess** die Energierückgewinnung in einer Feuerungsanlage oder einer thermischen Nachverbrennung, um die folgenden Emissionswerte zu erreichen:
  - 50 mg/Nm<sup>3</sup> Kohlenmonoxid als Tagesmittelwert (0,1 kg/t Formaldehyd 100 %)
  - 150 mg/Nm<sup>3</sup> Stickstoffoxide (als NO<sub>2</sub>) als Tagesmittelwert (0,3 kg/t Formaldehyd 100 %).
- Als BVT für das Reaktionsabgas aus dem **Oxidprozess** gilt die katalytische Oxidation, mit der die folgenden Emissionswerte erreicht werden: Kohlenmonoxid <20 mg/Nm<sup>3</sup> als Tagesmittelwert (0,05 kg/t Formaldehyd 100 %) und Stickoxide (als NO<sub>2</sub>) <10 mg/Nm<sup>3</sup> als Tagesmittelwert.
- Als BVT für Methanol-Lagertanks gilt die Verminderung der Abgasströme mittels Gaspindelung während des Befüllens/Entleerens.
- Zu den BVT für die Abgase aus der Lagerung von Methanol und Formaldehyd zählen die thermische / katalytische Oxidation, Adsorption mit Aktivkohle, Absorption in Wasser, die Rückführung in den Prozess und die Anbindung an das Prozessluftgebläse
- Als BVT für Abwasser gelten die möglichst weit gehende Wiederverwendung als Verdünnungswasser für das Produkt Formaldehydlösung bzw. die biologische Behandlung, sofern die Wiederverwendung nicht möglich ist.
- Als BVT für den Katalysatorabfall gelten, dass die Katalysatornutzungsdauer durch Optimierung der Reaktionsbedingungen erhöht und der Metallgehalt der verbrauchten Katalysatoren zurückgewonnen wird.
- Als BVT für die Ablagerungen festen Paraformaldehyds gelten die Verhinderung der Entstehung in den Prozessanlagen durch optimierte Wärmezufuhr, Isolierung und Strömungszirkulation sowie die Wiederverwendung des nicht vermeidbaren Abfalls.

### Beispielprozess: Acrylnitril (Kapitel 11)

Allgemeine Informationen: Acrylnitril ist ein Monomer, das weltweit als Vorprodukt für mehrere Verwendungszwecke eingesetzt wird. Der größte Teil des europäischen Acrylnitrils wird für die Herstellung von Polyacrylfasern verwendet. Die zweitwichtigste Endnutzung für Acrylnitril ist die Herstellung von ABS. In der EU werden derzeit sieben Produktionsanlagen betrieben, die insgesamt für eine Kapazität von 1165 kt/a ausgelegt sind.

Angewandter Prozess: Der BP/SOHIO-Prozess hat einen Anteil von 95 % an der weltweit vorhandenen Kapazität für die Produktion von Acrylnitril und findet in allen Anlagen der EU Anwendung. Er umfasst die exotherme Dampfphasen-Ammonoxidation von Propylen, wobei überschüssiges Ammoniak unter Einsatz eines Wirbelschichtkatalysators genutzt wird. Es finden mehrere Sekundärreaktionen statt, und es fallen drei wichtige Nebenprodukte an:

- Cyanwasserstoff (HCN), das entweder an Ort und Stelle zu anderen Produkten umgewandelt, (sofern sich eine Verwendung findet) als Produkt verkauft, durch Verbrennung in Abfallverbrennungsöfen entsorgt oder auf eine alle drei Möglichkeiten kombinierende Weise genutzt, beziehungsweise entsorgt wird.
- Acetonitril, das gereinigt und als Produkt verkauft und/oder durch Verbrennung in Abfallverbrennungsanlage entsorgt wird.
- Ammoniumsulfat, das entweder als Produkt (z. B. als Düngemittel) zurückgewonnen oder ansonsten an Ort und Stelle vernichtet wird.

Der Verbrauch an Rohstoffen und Energie im Acrylnitrilprozess wird durch Faktoren wie den ausgewählten Katalysator, die Produktionsrate und die Konfiguration der Rückgewinnungsanlage beeinflusst. Als wichtigste Rohstoffe werden Propylen und Ammoniak eingesetzt, doch ist die Ersatzmenge an Katalysator ebenfalls ein wichtiger Verbrauchsstoff.

Die Propylenammonoxidation ist eine stark exotherme Reaktion. Acrylnitrilanlagen sind im Allgemeinen Netto-Energielieferanten, da die Reaktionswärme dazu genutzt wird, Hochdruckdampf zu erzeugen, der wiederum zum Antreiben von Luftverdichtern und zur Bereitstellung von Energie für die nachgeschalteten Abscheide-/Reinigungsanlagen genutzt wird. Die Energieausbeute liegt in der Größenordnung von 340-5700 MJ/t Acrylnitril, so dass das Energiemanagement am gesamten Standort ein entscheidender Aspekt ist.

Während der Reaktion entsteht Wasser, so dass die Entfernung des Wassers aus dem Prozess ein kritischer Punkt bei der Anlagenkonzeption ist. Dafür stehen viele verschiedene Techniken zur Verfügung. Eines der verbreitetsten Verfahren besteht darin, die Verunreinigungen im Prozesswasser durch Verdampfen aufzukonzentrieren. Der aufkonzentrierte kontaminierte Strom kann verbrannt oder anderen Teilen des Prozesses zugeführt werden, um einen möglichst hohen Prozentsatz der vermarktaren Produkte zurückzugewinnen (vor der Verbrennung des kontaminierten Stroms). Der „saubere“ aus den Konzentrationsprozessen zurückgewonnene Wasserstrom wird normalerweise in biologischen Abwasserbehandlungsanlagen weiterbehandelt.

Die Reaktionsabgase aus der Prozessabsorptionskolonne enthalten nicht kondensierbare Bestandteile (z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Propylen, Propan) sowie verdampftes Wasser und Spuren organischer Schadstoffe. Zur Behandlung dieses Stroms kann die thermische oder die katalytische Nachverbrennung eingesetzt werden.

Einrichtungen zum Verbrennen von Prozessrückständen sowie zum Verbrennen von Cyanwasserstoff können ebenfalls Bestandteil von Acrylnitrilanlagen sein. Wie viele Abgase anfallen und wie sie zusammengesetzt sind, hängt von der Nutzung externer Einrichtungen und vom Vorhandensein von Verbrauchern für Cyanwasserstoff ab. Meistens erfolgt keine spezielle Behandlung des Rauchgases (abgesehen von der Wärmerückgewinnung).

Auf Grund der gefährlichen Eigenschaften von Acrylnitril und Cyanwasserstoff spielen Sicherheitsfragen bei deren Lagerung und Handhabung eine sehr große Rolle.

Beste verfügbare Techniken: Der BVT-Prozess basiert auf der Ammonoxidation von Propylen in einem Fließbettreaktor mit anschließender Rückgewinnung des Acrylnitrils. Je nach den örtlichen Umständen kann eine Rückgewinnung der wichtigsten Beiprodukte (Cyanwasserstoff, Acetonitril und Ammoniumsulfat) zwecks

Verkauf als BVT gelten, in allen Fällen sind aber Reserveeinrichtungen für die Rückgewinnung / Vernichtung erforderlich.

Die BVT für das Abgas aus der Absorberkolonne bestehen in der Verminderung der anfallenden Mengen durch die Entwicklung wirksamerer Katalysatoren und den Einsatz optimierter Reaktions- / Betriebsbedingungen. Dementsprechend gilt als BVT die Verbrennung der organischen Verbindungen (bis zu einer Verringerung der Acrylnitrilkonzentration auf  $< 0,5 \text{ mg/Nm}^3$  - Stundenmittelwert) in einer speziell dafür vorgesehenen thermischen oder katalytischen Oxidationseinrichtung, in einer normalen Verbrennungsanlage oder in einer Heizkesselfeuerung. In allen diesen Fällen gehört die Wärmerückgewinnung (normalerweise mit Dampferzeugung) zur BVT.

Die BVT für die verschiedenen Abgasströme bestehen in der Behandlung in einer Absorberabgaskolonne oder in einem herkömmlichen Fackelsystem zur völligen Vernichtung der organischen Verbindungen. Andere Abgasströme können gewaschen werden (zur Verminderung der Acrylnitrilkonzentration auf  $< 5 \text{ mg/Nm}^3$  - Stundenmittelwert), um eine Wiederverwertung der zurückgewonnenen Bestandteile zu ermöglichen.

Zu den kontaminierten Abwasserströmen gehören Abwasser aus der Quenchung (enthält Ammoniumsulfat), aus dem Boden der Strippkolonnen und diskontinuierliche Abwasserströme. Die BVT beinhaltet die Kristallisation von Ammoniumsulfat, das als Düngemittel verkauft wird.

Als BVT für die Abwasserströme gilt die Vorbehandlung durch Destillation zur Verminderung des Gehalts an leichten Kohlenwasserstoffen und zur Konzentration oder Abscheidung schwerer Kohlenwasserstoffe mit dem Ziel, die Belastung mit organischen Verbindungen vor der Abwasserbehandlung zu vermindern. Als BVT für die zurückgewonnenen leichten und schweren Kohlenwasserstoffströme gilt die weitere Behandlung zwecks Rückgewinnung von Wertstoffen (z. B. Acetonitril) vor der Verbrennung mit Energierückgewinnung.

Als BVT für wässrige Abfallströme gilt die Behandlung des kontaminierten Abwasserstroms in einer speziell dafür vorgesehenen zentralen oder externen Abwasserbehandlungsanlage einschließlich der biologischen Behandlung, um die gute biologische Abbaubarkeit der organischen Schadstoffe zu nutzen. Der mit der BVT erreichbare Emissionswert für den organisch gebundenen Gesamtkohlenstoff (TOC) liegt bei  $0,4 \text{ kg/t}$  Acrylnitril.

### **Beispielprozess: EDC / VCM (Kapitel 12)**

Allgemeine Informationen: EDC (1,2 Ethylendichlorid) wird hauptsächlich für die Produktion von VCM (Vinylchloridmonomer) eingesetzt, und VCM selbst dient fast ausschließlich der Herstellung von PVC (Polyvinylchlorid). Der EDC-/VCM-Prozess findet häufig an Chlorproduktionsstandorten statt, zum einen wegen der mit dem Chlortransport zusammenhängenden Probleme und zum anderen weil die EDC-/VCM-/PVC-Kette der größte Chlorverbraucher ist. In der Europäischen Union gibt es 30 EDC-/VCM-Produktionsstandorte mit einer VCM-Produktionskapazität von insgesamt  $5610 \text{ kt/a}$ .

Angewandter Prozess: Bei dem auf Ethylen basierenden Prozess wird EDC durch die Chlorierung von Ethylen (durch direkte Hoch- oder Niedertemperaturchlorierung) oder durch die Chlorierung von Ethylen mit HCl und Sauerstoff (Oxychlorierung) synthetisiert. Das EDC-Rohprodukt wird gewaschen, getrocknet und gereinigt. Die Abgase werden der katalytischen oder thermischen Oxidation zugeführt. Reines, trocknes EDC wird in Cracköfen thermisch gecrackt, um VCM und HCl herzustellen. Die VCM-Reinigung erfolgt mittels Destillation (Entfernung von HCl und nicht umgewandeltem EDC).

Eine VCM-Anlage wird als „Balanced Unit“ bezeichnet, wenn das gesamte beim EDC-Cracken erzeugte HCl in einer Oxychlorierungsanlage wiederverwendet und kein EDC oder HCl importiert oder exportiert wird. Da für die Produktion von EDC sowohl die direkte Chlorierung als auch die Oxychlorierung eingesetzt werden, erreichen die „Balanced Units“ bezüglich der Beiprodukte einen hohen Nutzungsgrad. Auf Grund der Kombination aus stark exothermen Reaktionen (direkte Chlorierung und Oxychlorierung) und Energieverbrauchern (EDC-Cracken, EDC- und VCM-Abscheideanlagen) bestehen Möglichkeiten für die Rückgewinnung und Wiederverwendung von Energie.

Verbrauch / Emissionen: Die wichtigsten Rohstoffe sind Ethylen, Chlor, Sauerstoff (Luft) und - je nach Prozesskonfiguration - Energie.

Wegen seiner karzinogenen Wirkung ist VCM zwar der problematischste **Luftschadstoff**, aber daneben gibt es noch weitere potenzielle Schadstoffe wie EDC und chlorierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Kohlenstofftetrachlorid).

Als hauptsächliche **Abwasserschadstoffe** sind flüchtige und nicht flüchtige chlorierte organische Verbindungen (z. B. EDC), organische Verbindungen und Kupferkatalysator zu nennen.

In der EDC-Destillationsanlage werden **flüssige Reststoffe** erzeugt, die eine Mischung aus Schwersiedern (z. B. chlorierte zyklische oder aromatische Verbindungen, darunter auch mit dem Dioxin verwandte Verbindungen (vorwiegend das aus der Oxychlorierung stammende Octo-Chlordibenzonfuran-Kongener), mit suspendiertem Katalysator) und Leichtsiedern (chlorierte C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe) enthalten.

Als wichtigste **Feststoffabfälle** fallen verbrauchter Oxychlorierungskatalysator, Rückstände aus der direkten Chlorierung, Koks aus dem thermischen Cracken und verbrauchter Kalk (der in manchen Anlagen zur Neutralisation von VCM verwendet wird) an.

Beste verfügbare Techniken: Von den **zur Auswahl stehenden Prozessen** gelten die folgenden als BVT:

- Für die Gesamtproduktion von EDC/VCM ist die Chlorierung von Ethylen BVT.
- Für die Chlorierung von Ethylen können entweder die direkte Chlorierung oder die Oxychlorierung BVT sein.
- Für die direkte Chlorierung können entweder die Niedertemperatur- oder die Hochtemperaturvariante BVT sein.
- Für die Ethylenoxychlorierung stehen mehr als ein Oxidationsmittel (Sauerstoff ist für neue Anlagen BVT und kann dies auch für bestehende, mit Luft arbeitende Anlagen sein) und mehr als ein Reaktortyp (sowohl Festbett- als auch Wirbelschichtreaktoren sind BVT) zur Auswahl.
- Optimierung der Prozessbilanz (EDC/HCl-Quellen und -Senken) mit dem Ziel, die Rückführung der Prozessströme in den Kreislauf zu maximieren und damit eine völlig ausgeglichene Prozessbilanz zu erreichen.

Luftschadstoffe: Dem BVT-Stand für die hauptsächlichen Prozessabgase entsprechen folgende Maßnahmen:

- Rückgewinnung von Ethylen, EDC, VCM und anderen chlorierten organischen Verbindungen durch direkte Rückführung, Kühlung / Kondensation, Absorption in Lösemitteln oder Adsorption auf Feststoffen.
- Einsatz der thermischen oder katalytischen Oxidation, um die folgenden Abgaskonzentrationen (als Tagesmittelwerte) zu erzielen: EDC + VCM <1 mg/Nm<sup>3</sup>, Dioxin < 0,1 ng iTEQ/Nm<sup>3</sup>, HCl <10 mg/Nm<sup>3</sup>
- Rückgewinnung von Energie und HCl aus der Verbrennung chlorierter organischer Verbindungen
- Ständige Online-Überwachung von Kaminemissionen auf O<sub>2</sub> und CO und regelmäßige Probenahme zwecks Überprüfung auf C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, VCM, EDC, Cl<sub>2</sub>, HCl und Dioxin.

In Bezug auf flüchtige Emissionen bestehen die BVT in der Anwendung von Techniken, mit denen erreicht wird, dass die Emissionswerte für chlorierte Kohlenwasserstoffe bei < 5 kg/h, für EDC in der Atmosphäre am Arbeitsplatz bei <2 ppm und für VCM in der Atmosphäre am Arbeitsplatz bei <1 ppm liegen.

Abwasserschadstoffe: Dem BVT-Stand für die Vorbehandlung von Abwässern entsprechen folgende Maßnahmen:

- Dampf- oder Heißluftstrippen chlorierter organischer Verbindungen auf Konzentrationen <1 mg/l, wobei das Abgas zur Kondensation und Rückgewinnung oder einer Verbrennungsanlage zugeführt wird.
- Flockung, Absetzen und Filtern halbflüchtiger oder nichtflüchtiger, an Feststoffteilchen adsorbierter chlorierter organischer Verbindungen.
- Alkalisches Ausfällen und Absetzen (oder Elektrolyse) zur Verminderung der Kupferkonzentration auf < 1 mg/l.

Als BVT für die abschließende Abwasserbehandlung gilt die biologische Behandlung zur Erzielung der folgenden Werte: Gesamtgehalt an chlorierten Kohlenwasserstoffen 1 mg/l, Gesamtgehalt an Kupfer 1 mg/l,

CSB 125 mg/l (50-100 bei Nitrifikation-Denitrifikation), Dioxine 0,1 ng iTEQ/l, Hexachlorbenzol + Pentachlorbenzol 1 µg/l, Hexachlorbutadien 1 µg/l.

Die BVT für Nebenprodukte (Rückstände) bestehen in der Minimierung der Entstehung solcher Stoffe durch Wahl geeigneter Katalysatoren und Betriebsbedingungen und der weitestgehenden Wiederverwendung der Nebenprodukte als Einsatzgut.

Die BVT für Abfälle bestehen in der Verringerung des Abfallaufkommens und der Rückführung von Abfällen in den Prozesskreislauf. Als BVT für den bei der Abwasserbehandlung anfallenden Schlamm und den beim EDC-Cracken anfallenden Koks gelten die Verbrennung in einer speziell dafür vorgesehenen Verbrennungsanlage oder einer Sonderabfallverbrennungsanlage.

### **Beispielprozess: Toluylendiisocyanat (Kapitel 13)**

Allgemeine Informationen: Isocyanate, insbesondere Toluylendiisocyanat (TDI), sind für die Herstellung von Polyurethanen von wirtschaftlicher Bedeutung (z. B. für flexible Schäume, Kunststoffe und Lacke für Möbel, PKW und Konsumgüter). 1991 lag die weltweit vorhandene TDI-Produktionskapazität bei schätzungsweise 940 kt. Im Jahre 2001 betrug die Produktionskapazität in Europa 540 kt/a. Zu den Herstellerländern gehören Belgien, Deutschland, Frankreich und Italien.

Angewandter Prozess: Die einzelnen Produktionsschritte bei der Herstellung von TDI umfassen die Nitrierung von Toluol, die Hydrierung von Dinitrotoluol (DNT) sowie die Phosgenierung des entstehenden Toluyldiamins (TDA) in einem Lösemittel. Auf Grund der Reaktionsfreudigkeit der Isocyanatgruppen und der Möglichkeit von Nebenreaktionen spielen die während der Phosgenierung angewandten Reaktionsbedingungen eine wichtige Rolle.

Verbrauch / Emissionen: Als Einsatzgut werden vor allem Toluol und Nitriersäure (zur Bildung des Zwischenproduktes DNT), Wasserstoff (für die Hydrierung von DNT zu TDA) und Phosgen (für die Phosgenierung von TDA zu TDI) verwendet. Die Prozesslösemittel und Katalysatoren werden größtenteils wiederverwendet. Zu den hauptsächlichsten Luftschadstoffen zählen organische Verbindungen (z. B. Toluol, TDA, Lösemittel), NO<sub>x</sub> und HCl. Organische Verbindungen (z. B. Nitroaromaten) und Sulfate machen den Hauptanteil der Wasserschadstoffe aus. Im Hydrierprozess fallen Destillationsrückstände und verbrauchte Katalysatoren an. In der Phosgenierungsanlage entstehen Destillationsrückstände, kontaminierte Lösemittel sowie Aktivkohle, die durch Verbrennung entsorgt werden.

Beste verfügbare Techniken: Die als BVT geltende Prozessgestaltung basiert auf der Phosgenierung des Toluols.

BVT für Verbrauch und Wiederverwendung:

- Optimierung der Wiederverwendung von Chlorwasserstoff und Schwefelsäure (Herstellung von DNT)
- Optimierung der Wiederverwendung der aus der exothermen Reaktion (ohne Beeinträchtigung der Optimierung der Ausbeute) und aus der Abgasverbrennung (z. B. rekuperative Verbrennungsanlage) stammenden Energie.

Als BVT für Abgase gelten die Behandlung mit Wäschern (insbesondere zur Eliminierung von Phosgen, Chlorwasserstoff und VOC) oder die thermische Verbrennung der organischen Verbindungen und Stickstoffoxide. Niedrige Konzentrationen an organischen Verbindungen können mit Hilfe anderer Techniken wie beispielsweise durch den Einsatz von Aktivkohle behandelt werden. Stickstoffoxide können auch durch eine Teiloxidation minimiert werden. Als BVT gelten auch jede gleichwertige Kombination der Behandlungsverfahren. Mit diesen Techniken werden die folgenden Emissionskonzentrationen (als Stundenmittelwerte) erzielt: <0,5 mg/m<sup>3</sup> Phosgen, <10 mg/m<sup>3</sup> Chlorwasserstoff und bei der Verbrennung <20 mg Gesamtkohlenstoff/m<sup>3</sup>.

Dem BVT-Stand für das aus der Nitrierung stammende Abwasser entsprechen folgende Maßnahmen:

- Reduzierung des Abwasseranfalls und der Nitrat- / Nitritemissionen durch Optimierung des DNT-Prozesses (Abwasservolumen < 1 m<sup>3</sup>/t)
- Maximale Wiederverwendung des Prozesswassers

- Entfernung der nitroaromatischen Verbindungen (DNT, Di/Tri-Nitrokresole) zur Verminderung der organischen Last ( $< 1 \text{ kg TOC / t DNT}$ ) und zur Gewährleistung der biologischen Abbaubarkeit ( $>80\%$  Eliminierung im Zahn-Wellens-Test). Abschließende biologische Behandlung zwecks Entfernung des CSB/TOC und Nitrats
- Verbrennung (statt Abwasservorbehandlung und biologischer Behandlung).

Dem BVT-Stand für das bei der Hydrierung erzeugte Abwasser entsprechen folgende Maßnahmen:

- Entfernung der nitroaromatischen Verbindungen durch Strippen, Destillation und/oder Extraktion der Abwässer
- Wiederverwendung des vorbehandelten Prozesswassers. Abwasservolumen  $< 1 \text{ m}^3/\text{t TDA}$
- Verbrennung (statt Abwasservorbehandlung und biologischer Behandlung).

Dem BVT-Stand für das bei der Phosgenierung erzeugte Abwasser entsprechen folgende Maßnahmen:

- Optimierung des Prozesses zwecks Verminderung der TOC-Last auf  $<0,5 \text{ kg/t TDI}$  vor der biologischen Behandlung.

Als BVT für die Anlagensicherheit gelten das teilweise Containment der gefährlichsten Anlagenteile des Phosgenierungsprozesses oder Maßnahmen zur Minderung (z. B. Dampf-/Ammoniakvorhang) störfallbedingter Phosgenemissionen.

In den **Abschließenden Bemerkungen (Kapitel 14)** des BVT-Merkblatts wird ausgeführt, dass der Informationsaustausch auf dem Gebiet der organischen Grundchemikalien im Allgemeinen sehr erfolgreich war. Es wurde ein hohes Maß an Übereinstimmung erzielt und das vorliegende Dokument enthält keine Meinungsunterschiede („split views“). Eine Vielzahl von Informationen wurde zur Verfügung gestellt, die Beteiligung seitens der Branche und der Mitgliedstaaten war groß. Auf Grund der großen Vielfalt von LVOC-Prozessen enthält das BVT-Merkblatt keine eingehende Untersuchung der gesamten Branche, sondern stellt einen guten ersten Versuch dar, die BVT allgemein und für die Beispielprozesse zu definieren.

Als Schlüsseltermine für den Informationsaustausch gelten der „Pariser Workshop“ im Jahre 1997, das „Kick-Off“-Treffen der technischen Arbeitsgruppe im April 1999 und ihr zweites Treffen im Mai 2001. Die Erarbeitung des BVT-Merkblatts dauerte länger als ursprünglich vorgesehen, da bei einigen Mitgliedern der technischen Arbeitsgruppe Verzögerungen beim Sammeln von Daten und ihrer Ausarbeitung auftraten. Ein erster Entwurf wurde im Juli 2000 herausgegeben. In der technischen Arbeitsgruppe gab es dazu fast 800 Anmerkungen, die alle auf elektronischem Wege gingen. Dadurch ließen sich die Anmerkungen viel einfacher bearbeiten, und wenn diese dann ihrerseits in Übereinstimmung mit den jeweiligen Entscheidungen des Europäischen Büros für die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung mit Anmerkungen versehen waren, war leicht nachvollziehbar, wie und weshalb Anmerkungen berücksichtigt wurden. Ein zweiter Entwurf des BVT-Merkblatts wurde im Dezember 2000 herausgegeben. Zu diesem Entwurf gingen 700 Stellungnahmen ein.

Die wichtigsten Diskussionspunkte ergaben sich im Zusammenhang mit der Übereinstimmung bei den allgemeinen BVT für Luft- und Wasserschadstoffe, die ausreichend flexibel sind, um alle LVOC-Prozesse abzudecken, aber auch ausreichend spezifisch, um als Grundlage für Genehmigungsverfahren zu dienen. Hinderlich waren die fehlenden Emissions- / Kostendaten und die Tatsache, dass gleichzeitig an horizontalen BVT-Merkblättern gearbeitet wurde (vor allem am Merkblatt für „Abwasser- und Abgasbehandlung und -management in der chemischen Industrie“).

Im Rahmen des Informationsaustauschs wurden über 150 technische Unterlagen eingereicht, und die Informationen verteilten sich relativ gut auf die zur LVOC-Branche gehörenden Teilsektoren. Die Kapitel des BVT-Merkblatts, in denen die Beispielprozesse abgehandelt werden, sind zum Gutteil den vom CEFIC eingereichten Berichten und deren erheblichen Bemühungen zu verdanken, die europäischen Prozessübersichten zu koordinieren (oft zum ersten Mal). Weitere wichtige Beiträge gingen aus Deutschland, Finnland, Italien, Niederlanden, Österreich, Schweden und dem Vereinigten Königreich ein, wobei die Reihenfolge, in der diese Länder hier genannt sind, nichts mit der Bedeutung der eingereichten Beiträge zu tun hat.

In dem „Workspace“ der Mitglieder auf der EIPPCB-Website waren über 140 Arbeitsdokumente gestellt worden, auf die bis zum Zeitpunkt der zweiten Tagung der technischen Arbeitsgruppe (Mai 2001) bereits insgesamt über 1000 Mal zugegriffen wurde. Dies zeigt, dass die technische Arbeitsgruppe äußerst aktiv war und sie von dem elektronischen Forum zum Austausch von Informationen, den der „Workspace“ der Mitglieder bietet, eifrig Gebrauch gemacht hat.

Im LVOC-Sektor kommen bewährte Prozesse zum Einsatz. Im Kapitel **Neue Verfahren (Kapitel 15)** finden sich keine Informationen zu irgendwelchen unmittelbar bevorstehenden technologischen Veränderungen. Eine Überarbeitung des BVT-Merkblatts scheint nicht auf der Tagesordnung zu stehen, doch sollte diese Frage auf der Grundlage der mit dem BVT-Merkblatt gesammelten Erfahrungen geprüft werden (insbesondere was das Kapitel zu den allgemeinen BVT anbelangt). Es wird empfohlen, im Rahmen des zukünftigen Informationsaustauschs noch eine Reihe weiterer Themen zu berücksichtigen:

- Zur Veranschaulichung dienende Prozesse – besonderes Augenmerk sollte den Prozessen für die Herstellung von 2-Ethylhexanol, Phenol, Adipinsäure und wichtiger LVOC-Produkte, wie zum Beispiel Ethylbenzol, Styrol und Propylenoxid gelten. Ferner wird empfohlen, den TDI-Prozess vertiefend zu behandeln und die Auswahl weiterer Beispielprozesse zu prüfen.
- Schnittstelle zu anderen BVT-Merkblättern – Überprüfung des LVOC-BVT-Merkblatts auf Lücken / Überschneidungen nach Vorliegen einer vollständigen Reihe von horizontalen BVT-Merkblättern und BVT-Merkblättern für die chemische Industrie.
- Ganzheitliche Abwasserbewertung inklusive Biotests – könnte für LVOC-Abwässer von größerem Wert sein.
- Emissions- / Verbrauchsdaten - Sammlung weiterer quantitativer Daten und Festlegung von Methoden zum Umweltbenchmarking.
- Kostendaten – Sammlung weiterer Kostendaten und Unterstützung bei der Entwicklung einer Umrechnungsmethode für Standardkosten.
- Andere Schadstoffe / Probleme – Beschaffung weiterer Informationen zu Erschütterungen, Lärm, Stilllegung und Unfallverhütung.
- Chemische Strategie – Untersuchung, welche Schnittstellen sich zwischen dem BVT-Merkblatt und der Strategie der EU für die Verminderung von mit Chemikalien zusammenhängenden Risiken ergeben.
- Trennung von Dokumenten für die Beispielprozesse – Überprüfung der Frage, ob es besser ist, das BVT-Merkblatt in ein „allgemeines“ Kerndokument und eine Reihe ausführlicher Dokumente für „Beispielprozesse“ zu trennen.
- Klassifikationssystem für Luftschadstoffe – es wird empfohlen, dass die GD Umwelt die Notwendigkeit der Entwicklung eines europäischen Standardklassifikationssystems für Luftschadstoffe prüft.
- Größere Aussagekraft der Beispielprozesse – Überprüfung der Frage, ob die nur sehr allgemein gehaltenen Prozessbeschreibungen und die allgemeinen BVT erweitert werden sollten, damit mehr Informationen zu nicht beschriebenen Beispielprozessen bereitgestellt werden.
- Die Biotechnik wird als ein Gebiet empfohlen, auf dem weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten durchgeführt werden müssen.
- Höchstzulässige Leckageraten für die Verminderung der flüchtigen Emissionen – Prüfung der unterschiedlichen Ansichten des CEFIC und der Niederlande mit dem Ziel, zu einem gemeinsamen Standpunkt zu gelangen.

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Techniken, neue Abwasseraufbereitungstechniken und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können potentiell einen wichtigen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen des BVT-Merkblatts leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung EIPPCB über etwaige Forschungsergebnisse zu unterrichten, die im Hinblick auf dieses Dokument relevant sind (s.a. Vorwort).



# VORWORT

## 1. Status dieses Dokuments

Sofern nicht anders angegeben, ist mit der „Richtlinie“ in diesem Dokument stets die Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU-Richtlinie) gemeint. Die Richtlinie gilt unbeschadet gemeinschaftsrechtlicher Vorschriften zu Gesundheitsschutz und Sicherheit am Arbeitsplatz; dies trifft daher auch auf dieses Dokument zu.

Das vorliegende Dokument ist Teil einer Reihe, in der die Ergebnisse des Informationsaustauschs zwischen den EU-Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken (BVT), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet vorgestellt werden. Es wird von der Europäischen Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie veröffentlicht und muss daher gemäß Anhang IV der Richtlinie bei der Festlegung der „besten verfügbaren Techniken“ berücksichtigt werden.

## 2. In der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung verankerte rechtliche Pflichten und Definition der BVT

Um dem Leser das Verständnis des Rechtsrahmens zu erleichtern, in dem dieses Dokument abgefasst wurde, werden in diesem Vorwort die wichtigsten Bestimmungen der IVU-Richtlinie näher erläutert und eine Definition des Begriffs „beste verfügbare Techniken“ gegeben. Diese Beschreibung muss zwangsläufig unvollständig sein und dient ausschließlich Informationszwecken. Sie hat keine rechtlichen Konsequenzen und ändert oder präjudiziert in keiner Weise die Bestimmungen der Richtlinie.

Mit der Richtlinie werden die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung infolge der in Anhang I genannten Tätigkeiten und damit ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt angestrebt. Die Rechtsgrundlage der Richtlinie bezieht sich auf den Schutz der Umwelt. Bei ihrer Umsetzung sind als Beitrag zur nachhaltigen Entwicklung auch andere Gemeinschaftsziele wie die Wettbewerbsfähigkeit der europäischen Wirtschaft zu berücksichtigen.

Speziell wird durch die Richtlinie ein Genehmigungssystem für bestimmte Kategorien von Industrieanlagen geschaffen, gemäß dem Betreiber wie auch die regelnden Behörden das Umweltverschmutzungs- und Verbrauchspotenzial der Anlage einer integrierten Gesamtbetrachtung unterziehen müssen. Das übergreifende Ziel eines derartigen integrierten Konzepts besteht darin, Management und Kontrolle von Industrieprozessen so zu verbessern, dass ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt erreicht wird. Von zentraler Bedeutung für dieses Konzept ist das in Artikel 3 definierte allgemeine Prinzip, demzufolge die Betreiber alle geeigneten Vorsorgemaßnahmen gegen Umweltverschmutzungen treffen müssen, wozu insbesondere die Anwendung der besten verfügbaren Techniken zählt, die es ihnen ermöglichen, hinsichtlich des Umweltschutzes weitere Verbesserungen zu erzielen.

Nach Artikel 2 Absatz 11 der Richtlinie bezeichnet der Begriff „beste verfügbare Techniken“ „den effizientesten und fortschrittlichsten Entwicklungsstand der Tätigkeiten und entsprechenden Betriebsmethoden, der spezielle Techniken als praktisch geeignet erscheinen lässt, grundsätzlich als Grundlage für die Emissionsgrenzwerte zu dienen, um Emissionen in und Auswirkungen auf die gesamte Umwelt allgemein zu vermeiden oder, wenn dies nicht möglich ist, zu vermindern.“ Im weiteren Wortlaut von Artikel 2 Absatz 11 wird diese Definition wie folgt näher erläutert:

„Techniken“ bezeichnet sowohl die angewandte Technik als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird;

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten-/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht, gleich, ob diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind;

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Außerdem enthält Anhang IV der Richtlinie ein Verzeichnis dessen, was „bei der Festlegung der besten verfügbaren Techniken ... unter Berücksichtigung der sich aus einer bestimmten Maßnahme ergebenden Kosten und ihres Nutzens sowie des Grundsatzes der Vorsorge und der Vorbeugung im Allgemeinen wie auch im Einzelfall zu berücksichtigen [ist]“. Dazu gehören die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 veröffentlichten Informationen.

Die für die Erteilung von Genehmigungen zuständigen Behörden müssen bei der Festlegung der Auflagen für die Genehmigung die in Artikel 3 enthaltenen allgemeinen Grundsätze berücksichtigen. Zu diesen Auflagen gehören Emissionsgrenzwerte, die gegebenenfalls durch äquivalente Parameter bzw. äquivalente technische Maßnahmen erweitert oder ersetzt werden können. Gemäß Artikel 9 Absatz 4 der Richtlinie sind diese Emissionsgrenzwerte, äquivalenten Parameter und äquivalenten technischen Maßnahmen vorbehaltlich der Erfüllung der Umweltqualitätsnormen auf die besten verfügbaren Techniken zu stützen, ohne dass die Anwendung einer bestimmten Technik oder Technologie vorgeschrieben wird; hierbei sind die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die jeweiligen örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. In jedem Fall sind in den Genehmigungsaufgaben Vorkehrungen zur weitestgehenden Verminderung weiträumiger oder grenzüberschreitender Umweltverschmutzung vorzusehen, und es ist ein hohes Schutzniveau für die Umwelt insgesamt zu gewährleisten.

Gemäß Artikel 11 der Richtlinie haben die Mitgliedstaaten dafür zu sorgen, dass die zuständigen Behörden die Entwicklungen bei den besten verfügbaren Techniken verfolgen oder darüber unterrichtet werden.

### 3. Zielsetzung dieses Dokuments

Entsprechend Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie hat die Kommission „einen Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken, die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet“ durchzuführen und die Ergebnisse des Informationsaustauschs zu veröffentlichen.

Der Zweck des Informationsaustauschs wird in Erwägungsgrund 25 der Richtlinie genannt, in dem es heißt, dass „die Entwicklung und der Austausch von Informationen auf Gemeinschaftsebene über die besten verfügbaren Techniken ... dazu beitragen [werden], das Ungleichgewicht auf technologischer Ebene in der Gemeinschaft auszugleichen, die weltweite Verbreitung der in der Gemeinschaft festgesetzten Grenzwerte und der angewandten Techniken zu fördern und die Mitgliedstaaten bei der wirksamen Durchführung dieser Richtlinien zu unterstützen.“

Die Kommission (GD Umwelt) hat zur Unterstützung der Arbeiten nach Maßgabe von Artikel 16 Absatz 2 ein Forum für den Informationsaustausch (IEF) geschaffen, in dessen Rahmen mehrere technische Arbeitsgruppen eingerichtet wurden. Dem IEF wie auch den technischen Arbeitsgruppen gehören Vertreter der Mitgliedstaaten und der Industrie an, wie es in Artikel 16 Absatz 2 gefordert wird.

Mit dieser Dokumentenreihe ist beabsichtigt, dem Leser ein genaues Bild des gemäß Artikel 16 Absatz 2 geführten Informationsaustauschs zu vermitteln und den Genehmigungsbehörden die Referenzinformationen an die Hand zu geben, die bei der Festlegung von Genehmigungsaufgaben zu berücksichtigen sind. Aufgrund der einschlägigen Informationen über die besten verfügbaren Techniken dürften sich diese Dokumente als wertvolle Instrumente zur Fortentwicklung der Umweltstandards erweisen.

### 4. Informationsquellen

Das vorliegende Dokument enthält Informationen aus unterschiedlichen Quellen, wozu insbesondere die zur Unterstützung der Arbeit der Kommission eingerichteten Gruppen zählen. Die Informationen sind von den Dienststellen der Kommission überprüft worden. Den Autoren der Beiträge sei hiermit gedankt.

## 5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

Mit den in diesem Dokument vorgelegten Informationen ist beabsichtigt, Unterstützung bei der Festlegung der besten verfügbaren Techniken (BVT) in konkreten Fällen zu leisten. Bei der Bestimmung der BVT sowie der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsaufgaben ist stets vom Gesamtziel, d. h. einem insgesamt hohen Umweltschutzniveau, auszugehen.

Im verbleibenden Teil des Dokuments werden die folgenden Informationen zur Verfügung gestellt:

Kapitel 1 enthält allgemeine Hintergrundinformationen über wirtschaftliche und logistische Aspekte des Sektors der organischen Grundchemikalien (LVOC) und steckt auf diese Weise den Rahmen für die anschließenden Kapitel ab.

Kapitel 2 befasst sich mit Tätigkeiten (z. B. grundlegende Prozesse und Vorgänge), die in vielen Produktionsprozessen des Sektors zu finden sind.

Kapitel 3 enthält kurze Beschreibungen von Produktionsprozessen für einige der wichtigsten organischen Grundchemikalien und geht auf spezielle Techniken ein, die Umweltbelangen im Zusammenhang mit ihnen gewidmet sind.

Kapitel 4 betrifft den generischen Ursprung von Luft-, Wasser- und Abfallemissionen und deren möglicher Zusammensetzung.

Kapitel 5 beschreibt allgemein Emissionsverminderungs- und andere Techniken, die für die Bestimmung der BVT sowohl allgemein als auch bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsaufgaben als am wichtigsten erachtet werden. Zu den Informationen gehören unter anderem erreichbare Emissionswerte, Hinweise auf die Kosten, medienübergreifende Aspekte und der Umfang, in dem die Technik auf die Palette der Anlagen anwendbar ist, für die IVVU-Genehmigungen benötigt werden.

Kapitel 6 präsentiert die Techniken und Emissions-/Verbrauchswerte, die als BVT für den Sektor insgesamt angesehen werden.

Kapitel 7 bis 13 gehen ausführlich auf die der Veranschaulichung dienenden Prozesse ein, die ausgewählt wurden, um die Anwendung von BVT im Sektor zu verdeutlichen.

In Kapitel 6 und den BVT-Abschnitten der Kapitel 7 bis 13 werden die Techniken, Emissions- und Verbrauchswerte vorgestellt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten bereitzustellen, die bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsaufgaben oder allgemein bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als geeignete Referenz gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei der Festlegung der jeweiligen Genehmigungsaufgaben sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit möglicher Modernisierungen zu beachten. Allein die Zielsetzung der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus insgesamt fordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Auswirkungen auf die Umwelt, wobei die Entscheidung oftmals von lokalen Erwägungen beeinflusst wird.

Ogleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wurde, einige dieser Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 6 und den BVT-Abschnitten von Kapitel 7 bis 13 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht zur Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus einschließlich der weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsaufgaben nicht aus rein lokalen Erwägungen festgesetzt werden. Somit ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument ggf. überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institute for Prospective Technological Studies mit folgender Anschrift zu senden:

Edificio Expo - WTC, C/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Seville, Spain

Tel.: +34 95 4488 284 Fax: +34 95 4488 426

E-Mail: [epiccb@jrc.es](mailto:epiccb@jrc.es) Internet: <http://eippcb.jrc.es>

# Best Available Techniques Reference Document in the Large Volume Organic Chemical Industry

EXECUTIVE SUMMARY..... I	ZUSAMMENFASSUNG..... I
PREFACE..... XXIII	VORWORT..... XXIII
SCOPE AND DOCUMENT ORGANISATION ..... XLI	AUFBAU UND STRUKTUR DES MERKBLATTES ..... XLI
<b>1 BACKGROUND INFORMATION..... 1</b>	<b>1 HINTERGRUNDINFORMATION ..... 1</b>
<b>2 GENERIC LVOC PRODUCTION PROCESS..... 7</b>	<b>2 ALLGEMEINER LVOC- PRODUKTIONSPROZESS ..... 7</b>
<b>2.1 Unit processes ..... 8</b>	<b>2.1 Grundprozesse..... 8</b>
2.1.1 Oxidation..... 9	2.1.1 Oxidation 9
2.1.2 Halogenation..... 10	2.1.2 Halogenierung 10
2.1.3 Hydrogenation..... 10	2.1.3 Hydrierung 10
2.1.4 Esterification..... 11	2.1.4 Veresterung 11
2.1.5 Alkylation..... 11	2.1.5 Alkylierung 11
2.1.6 Sulphonation..... 12	2.1.6 Sulfonierung 12
2.1.7 Dehydrogenation ..... 12	2.1.7 Dehydrierung 12
2.1.8 Hydrolysis ..... 13	2.1.8 Hydrolyse 13
2.1.9 Reforming ..... 13	2.1.9 Reformierung 13
2.1.10 Carbonylation..... 14	2.1.10 Carbonylierung 14
2.1.11 Oxyacetylation ..... 14	2.1.11 Oxidative Acetylierung 14
2.1.12 Nitration ..... 14	2.1.12 Nitrierung 14
2.1.13 Dehydration ..... 14	2.1.13 Dehydratisierung 14
2.1.14 Ammonolysis..... 14	2.1.14 Ammonolyse 14
2.1.15 Condensation ..... 15	2.1.15 Kondensation 15
2.1.16 Dealkylation ..... 15	2.1.16 Dealkylierung 15
2.1.17 Ammoxidation ..... 15	2.1.17 Ammonoxidation 15
<b>2.2 Unit operations ..... 16</b>	<b>2.2 Grundoperationen ..... 16</b>
2.2.1 Absorption ..... 17	2.2.1 Absorption 17
2.2.2 Distillation..... 17	2.2.2 Destillation 17
2.2.3 Extraction..... 18	2.2.3 Extraktion 18
2.2.4 Solids separation..... 19	2.2.4 Feststoffabtrennung 19
2.2.5 Adsorption ..... 19	2.2.5 Adsorption 19
2.2.6 Condensation ..... 19	2.2.6 Kondensation 19
<b>2.3 Process equipment and infrastructure..... 20</b>	<b>2.3 Prozesstechnik und –infrastruktur..... 20</b>
2.3.1 Reactors..... 20	2.3.1 Reaktoren 20
2.3.2 Emission abatement ..... 21	2.3.2 Emissionsminderung durch Behandlung 21
2.3.3 Energy supply ..... 22	2.3.3 Energieversorgung 22
2.3.4 Cooling ..... 22	2.3.4 Kühlung 22
2.3.5 Refrigeration..... 23	2.3.5 Tiefkühlung 23
2.3.6 Storage and handling ..... 23	2.3.6 Lagerung und Handhabung 23
2.3.7 Pressure relief..... 24	2.3.7 Druckentlastung 24
2.3.8 Vacuum ..... 24	2.3.8 Vakuum 24
2.3.9 Pumps, compressors and fans ..... 24	2.3.9 Pumpen, Kompressoren und Ventilatoren 24
2.3.10 Pipes..... 25	2.3.10 Rohrleitungen 25
2.3.11 Valves ..... 25	2.3.11 Ventile 25
2.3.12 Utility fluids ..... 26	2.3.12 Brauchgase und –wasser 26
<b>2.4 Management systems ..... 26</b>	<b>2.4 Managementsysteme ..... 26</b>

<b>3</b>	<b>GENERIC APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES.....</b>	<b>27</b>
3.1	Chemical products with a process description .....	28
3.2	Lower olefins .....	29
3.3	Aromatics.....	31
3.4	Oxygenated compounds.....	34
3.4.1	Alcohols.....	35
3.4.2	Aldehydes.....	41
3.4.3	Ketones.....	41
3.4.4	Carboxylic acids.....	42
3.4.5	Esters.....	46
3.4.6	Acetates.....	46
3.4.7	Ethers.....	47
3.4.8	Epoxides.....	47
3.4.9	Anhydrides .....	48
3.5	Nitrogenated compounds.....	51
3.5.1	Amines .....	51
3.5.1.1	Aliphatic amines.....	51
3.5.1.2	Aromatic amines .....	52
3.5.2	Amides .....	53
3.5.3	Nitrous / nitro / nitrate compounds ....	54
3.5.4	Nitriles.....	55
3.5.5	Cyanates / isocyanates .....	55
3.5.6	Other .....	56
3.6	Halogenated compounds .....	59
3.7	Sulphur compounds.....	62
3.7.1	Generic issues in the production of sulphur compounds.....	64
3.8	Phosphorus compounds.....	66
3.9	Organo-metal compounds.....	66
<b>4</b>	<b>GENERIC EMISSIONS .....</b>	<b>69</b>
4.1	Air pollutants .....	69
4.1.1	Emission sources .....	70
4.1.2	Pollutant types.....	71
4.1.2.1	Volatile Organic Compounds (VOCs) .....	71
4.1.2.2	Particulate matter .....	72
4.1.2.3	Combustion gases.....	72
4.1.2.4	Acid gases .....	73
4.1.2.5	Dioxins .....	73
4.2	Water pollutants .....	73
4.2.1	Emission sources .....	73
4.2.2	Pollutant types.....	74
4.3	Wastes .....	75
4.3.1	Emission sources .....	75
4.3.2	Pollutant types.....	76
4.4	Factors influencing consumption and emissions.....	76
4.4.1	Plant boundary definition and the degree of integration.....	76
4.4.2	Definition of emission basis .....	76
4.4.3	Measurement technique .....	76
4.4.4	Definition of waste .....	77
4.4.5	Plant location.....	77
<b>5</b>	<b>GENERIC TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF BAT .....</b>	<b>79</b>

<b>3</b>	<b>ALLGEMEINE ANGEWANDTE VERFAHREN UND TECHNIKEN .....</b>	<b>27</b>
3.1	Chemische Produkte mit Verfahrensbeschreibung.....	28
3.2	Kurzkettige Olefine.....	29
3.3	Aromaten .....	31
3.4	Sauerstoffhaltige Verbindungen .....	34
3.4.1	Alkohole.....	35
3.4.2	Aldehyde.....	41
3.4.3	Ketone.....	41
3.4.4	Carbonsäuren .....	42
3.4.5	Ester .....	46
3.4.6	Acetate .....	46
3.4.7	Ether.....	47
3.4.8	Epoxide .....	47
3.4.9	Anhydridei .....	48
3.5	Stickstoffhaltige Verbindungen .....	51
3.5.1	Amine .....	51
3.5.1.1	Aliphatische Amine .....	51
3.5.1.2	Aromatische Amine .....	52
3.5.2	Amide .....	53
3.5.3	Nitroso-/Nitro-/Nitratverbindungen .....	54
3.5.4	Nitrile .....	55
3.5.5	Cyanate / Isocyanate .....	55
3.5.6	Andere.....	56
3.6	Halogenhaltige Verbindungen .....	59
3.7	Schwefelhaltige Verbindungen .....	62
3.7.1	Allgemeine Aspekte bei der Herstellung von schwefelhaltigen Verbindungen.....	64
3.8	Phosphorhaltige Verbindungen.....	66
3.9	Metallorganische Verbindungen .....	66
<b>4</b>	<b>EMISSIONEN ALLGEMEIN .....</b>	<b>69</b>
4.1	Luftschadstoffe .....	69
4.1.1	Emissionsquellen .....	70
4.1.2	Schadstoffarten .....	71
4.1.2.1	Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs).....	71
4.1.2.2	Stäube .....	72
4.1.2.3	Verbrennungsabgase.....	72
4.1.2.4	Saure Abgase .....	73
4.1.2.5	Dioxine .....	73
4.2	Wasserschadstoffe.....	73
4.2.1	Emissionsquellen .....	73
4.2.2	Schadstoffarten .....	74
4.3	Abfälle .....	75
4.3.1	Emissionsquellen .....	75
4.3.2	Schadstoffarten .....	76
4.4	Faktoren, die den Verbrauch und die Emissionen beeinflussen.....	76
4.4.1	Definition der Anlagengrenze und Grad der Integration.....	76
4.4.2	Definition der Emissionsdatenbasis .....	76
4.4.3	Messtechnik .....	76
4.4.4	Definition von Abfall.....	77
4.4.5	Örtliche Lage der Anlage.....	77
<b>5</b>	<b>ALLGEMEINE TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG DER BVT ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND .....</b>	<b>79</b>

5.1	Management systems .....	79	<b>5.1</b>	<b>Managementsysteme .....</b>	<b>79</b>
5.1.1	Management commitment .....	80	<b>5.1.1</b>	<b>Managementverpflichtung .....</b>	<b>80</b>
5.1.2	Organisation and responsibility .....	80	<b>5.1.2</b>	<b>Organisation und Verantwortung .....</b>	<b>80</b>
5.1.3	Training .....	81	<b>5.1.3</b>	<b>Ausbildung .....</b>	<b>81</b>
5.1.4	Process design and development .....	81	<b>5.1.4</b>	<b>Prozessplanung und –entwicklung .....</b>	<b>82</b>
5.1.5	Industrial planning and logistics .....	83	<b>5.1.5</b>	<b>Industrielle Planung und Logistik .....</b>	<b>83</b>
5.1.6	Process control .....	83	<b>5.1.6</b>	<b>Prozesskontrolle .....</b>	<b>83</b>
5.1.7	Maintenance .....	84	<b>5.1.7</b>	<b>Instandhaltung .....</b>	<b>84</b>
5.1.8	Monitoring .....	84	<b>5.1.8</b>	<b>Überwachung .....</b>	<b>85</b>
5.1.9	Auditing .....	85	<b>5.1.9</b>	<b>Betriebsprüfung (Auditierung) .....</b>	<b>86</b>
5.1.10	Cost awareness & financing .....	85	<b>5.1.10</b>	<b>Kostenbewusstsein und Finanzierung .....</b>	<b>86</b>
5.2	Pollution prevention .....	86	<b>5.2</b>	<b>Vermeidung von</b>	
	.....	86		<b>Umweltverschmutzung .....</b>	<b>87</b>
5.2.1	Source reduction .....	87	<b>5.2.1</b>	<b>Verringerung an der Anfallstelle .....</b>	<b>89</b>
5.2.1.1	Product changes .....	89	<b>5.2.1.1</b>	<b>Produktänderungen .....</b>	<b>90</b>
5.2.1.2	Input material changes .....	89	<b>5.2.1.2</b>	<b>Änderungen des Stoff-Inputs .....</b>	<b>91</b>
5.2.1.3	Technology changes .....	89	<b>5.2.1.3</b>	<b>Änderungen der Technik .....</b>	<b>91</b>
5.2.1.4	Good operating practices .....	90	<b>5.2.1.4</b>	<b>Gute Betriebspraktiken .....</b>	<b>92</b>
5.2.2	Recycling .....	91	<b>5.2.2</b>	<b>Recycling .....</b>	<b>93</b>
5.2.3	Waste minimisation initiatives .....	92	<b>5.2.3</b>	<b>Initiativen zur Abfallminimierung .....</b>	<b>94</b>
5.2.4	Examples of process-integrated		<b>5.2.4</b>	<b>Beispiele prozessintegrierter</b>	
	measures .....	93		<b>Maßnahmen .....</b>	<b>95</b>
5.3	Air pollutant control .....	99	<b>5.3</b>	<b>Verminderung von Luftschadstoffen .....</b>	<b>100</b>
5.3.1	Volatile Organic Compounds (VOCs)		<b>5.3.1</b>	<b>Flüchtige Organische</b>	
	.....	100		<b>Halogenverbindungen (VOCs) .....</b>	<b>101</b>
5.3.1.1	Process vents .....	100	<b>5.3.1.1</b>	<b>Prozessabgase .....</b>	<b>101</b>
5.3.1.2	Storage, handling and transfer .....	104	<b>5.3.1.2</b>	<b>Lagerung, Umgang und Transport .....</b>	<b>105</b>
5.3.1.3	Fugitives .....	106	<b>5.3.1.3</b>	<b>Flüchtige Stoffe .....</b>	<b>107</b>
5.3.1.4	Intermittent Vents .....	113	<b>5.3.1.4</b>	<b>Diskontinuierliche Entlüftungen .....</b>	<b>113</b>
5.3.2	Combustion gases .....	113	<b>5.3.2</b>	<b>Verbrennungsgase .....</b>	<b>113</b>
5.3.3	Particulate matter .....	114	<b>5.3.3</b>	<b>Stäube .....</b>	<b>115</b>
5.3.4	Performance of air pollutant control		<b>5.3.4</b>	<b>Leistung der Techniken zur Ver-</b>	
	techniques .....	115		<b>mindering von Schadstoffen in der</b>	
	.....	115		<b>Luft .....</b>	<b>115</b>
5.3.5	Monitoring of air emissions .....	115	<b>5.3.5</b>	<b>Überwachung von Luftemissionen .....</b>	<b>116</b>
5.4	Water pollutant control .....	116	<b>5.4</b>	<b>Verminderung von Schadstoffen im</b>	
	.....	116		<b>Wasser .....</b>	<b>116</b>
5.4.1	General prevention techniques .....	116	<b>5.4.1</b>	<b>Allgemeine Vermeidungstechniken .....</b>	<b>117</b>
5.4.2	Abatement techniques .....	118	<b>5.4.2</b>	<b>Verminderungstechniken .....</b>	<b>119</b>
5.4.3	Monitoring of water emissions		<b>5.4.3</b>	<b>Überwachung von wasserseitigen</b>	
	.....	121		<b>Emissionen .....</b>	<b>122</b>
5.5	Wastes .....	122	<b>5.5</b>	<b>Abfälle .....</b>	<b>123</b>
5.5.1	Waste prevention .....	122	<b>5.5.1</b>	<b>Abfallvermeidung .....</b>	<b>124</b>
5.5.2	Waste control .....	122	<b>5.5.2</b>	<b>Abfallverminderung .....</b>	<b>124</b>
5.6	Heat .....	123	<b>5.6</b>	<b>Wärme .....</b>	<b>125</b>
5.7	Vibration .....	124	<b>5.7</b>	<b>Erschütterungen .....</b>	<b>125</b>
5.8	Noise .....	124	<b>5.8</b>	<b>Lärm .....</b>	<b>126</b>
5.9	Tools for the evaluation of techniques		<b>5.9</b>	<b>Instrumente für die Bewertung von</b>	
	.....	125		<b>Techniken .....</b>	<b>127</b>
5.10	Application of techniques to existing		<b>5.10</b>	<b>Anwendung von Techniken bei</b>	
	installations .....	127		<b>bestehenden Anlagen .....</b>	<b>129</b>
<b>6</b>	<b>GENERIC BAT (BEST AVAILABLE</b>		<b>6</b>	<b>ALLGEMEINE BVT (BESTE</b>	
	<b>TECHNIQUES) .....</b>	<b>131</b>		<b>VERFÜGBARE TECHNIKEN) .....</b>	<b>131</b>
6.1	Introduction .....	131	<b>6.1</b>	<b>Einführung .....</b>	<b>131</b>
6.2	Management systems .....	132	<b>6.2</b>	<b>Managementsysteme .....</b>	<b>133</b>
6.3	Pollution prevention and minimisation		<b>6.3</b>	<b>Verminderung und Vermeidung der</b>	
	.....	133		<b>Umweltverschmutzung .....</b>	<b>134</b>
6.4	Air pollutant control .....	136	<b>6.4</b>	<b>Verminderung des Ausstoßes von</b>	
	.....	136		<b>Luftschadstoffen .....</b>	<b>136</b>
6.5	Water pollutant control .....	140	<b>6.5</b>	<b>Verminderung der</b>	
	.....	140		<b>Wasserverschmutzung .....</b>	<b>141</b>

6.6	Wastes and residues control .....	141
<b>7</b>	<b>ILLUSTRATIVE PROCESS: LOWER OLEFINS .....</b>	<b>143</b>
7.1	General information .....	143
7.1.1	Production capacity .....	144
7.1.2	Feedstocks.....	144
7.1.3	Economic factors.....	146
7.2	Applied processes and techniques .....	150
7.2.1	Catalytic cracking .....	150
7.2.2	Steam cracking .....	150
7.2.2.1	Pyrolysis section .....	151
7.2.2.2	Primary fractionation and compression .....	152
7.2.2.3	Product fractionation .....	153
7.2.3	Feedstock considerations.....	153
7.2.3.1	Gas.....	155
7.2.3.2	Naphtha .....	155
7.2.3.3	Gas Oil .....	156
7.2.4	Other factors affecting yields .....	157
7.2.5	Butadiene separation .....	158
7.2.6	Catalytic dehydrogenation of propane to propylene.....	159
7.2.7	Auxiliary chemicals and utilities.....	160
7.3	Consumption and emission levels .....	160
7.3.1	Factors influencing consumption and emissions.....	160
7.3.1.1	Plant boundary definition and the degree of integration.....	160
7.3.1.2	Feedstock issues.....	161
7.3.1.3	Scale of operation.....	162
7.3.1.4	Plant age .....	162
7.3.2	Air emissions .....	163
7.3.2.1	Furnace area (steady state operation).....	163
7.3.2.2	Furnace area (decoke operations) .....	164
7.3.2.3	Flaring.....	165
7.3.2.4	VOCs from point sources .....	165
7.3.2.5	Fugitive emissions .....	166
7.3.3	Water emissions .....	167
7.3.3.1	Process Water.....	167
7.3.3.2	Spent caustic.....	168
7.3.3.3	Total aqueous effluent stream.....	168
7.3.4	Solid wastes.....	169
7.3.5	Energy consumption .....	170
7.3.5.1	Overall energy consumption .....	171
7.3.5.2	Carbon dioxide emissions.....	171
7.3.5.3	Plant age .....	172
7.3.5.4	Plant size .....	172
7.3.6	Example plants.....	173
7.3.6.1	The Netherlands.....	173
7.3.6.2	Germany .....	174
7.3.6.3	Sweden .....	174
7.3.6.4	World Bank .....	175
7.4	Techniques to consider in the determination of BAT .....	175
7.4.1	Alternative processes .....	175
7.4.2	Air emissions .....	176

<b>6.6</b>	<b>Verminderung der Abfälle und Rückstände .....</b>	<b>142</b>
<b>7</b>	<b>BEISPIELPROZESS: KURZKETTIGE OLEFINE .....</b>	<b>143</b>
7.1	Allgemeine Informationen .....	143
7.1.1	Produktionskapazität.....	144
7.1.2	Einsatzstoffe.....	144
7.1.3	Wirtschaftliche Faktoren.....	146
7.2	Angewandte Prozesse und Techniken.....	150
7.2.1	Katalytisches Cracken.....	150
7.2.2	Dampfcracken .....	150
7.2.2.1	Pyrolysestufe.....	151
7.2.2.2	Erstfraktionierung und Kompression .....	152
7.2.2.3	Produktfraktionierung.....	153
7.2.3	Abwägungen zu den Einsatzstoffen .....	153
7.2.3.1	Gas .....	155
7.2.3.2	Naphtha .....	155
7.2.3.3	Gasöl.....	156
7.2.4	Andere Faktoren, die die Ausbeute beeinflussen .....	157
7.2.5	Butadienabtrennung .....	158
7.2.6	Katalytische Dehydrierung von Propan zu Propen .....	159
7.2.7	Hilfsstoffe und Betriebsmittel.....	160
7.3	Verbrauchs- und Emissionswerte.....	160
7.3.1	Faktoren, die den Verbrauch und die Emissionen beeinflussen .....	160
7.3.1.1	Definition der Anlagengrenze und Grad der Integration.....	160
7.3.1.2	Einsatzstoffbezogene Fragestellungen .....	161
7.3.1.3	Größenordnung der Produktion .....	162
7.3.1.4	Alter der Anlage.....	162
7.3.2	Emissionen in die Luft.....	163
7.3.2.1	Crackofenbereich (stationärer Betrieb) .....	163
7.3.2.2	Crackofenbereich (Entkokungsvorgänge).....	164
7.3.2.3	Fackeln.....	165
7.3.2.4	VOCs aus Punktquellen .....	165
7.3.2.5	Diffuse Emissionen.....	166
7.3.3	Wasserseitige Emissionen.....	167
7.3.3.1	Prozesswasser .....	167
7.3.3.2	Verbrauchte Lauge.....	168
7.3.3.3	Gesamtabwasser.....	168
7.3.4	Feste Abfälle .....	169
7.3.5	Energieverbrauch .....	170
7.3.5.1	Gesamtenergieverbrauch.....	171
7.3.5.2	Kohlendioxidemissionen.....	171
7.3.5.3	Alter der Anlage.....	172
7.3.5.4	Größe der Anlage.....	172
7.3.6	Beispielhafte Anlagen .....	173
7.3.6.1	Niederlande.....	173
7.3.6.2	Deutschland .....	174
7.3.6.3	Schweden .....	174
7.3.6.4	Weltbank .....	175
<b>7.4</b>	<b>Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind .....</b>	<b>175</b>
<b>7.4.1</b>	<b>Alternative Prozesse.....</b>	<b>175</b>
<b>7.4.2</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>176</b>

7.4.2.1	Gas-fired furnaces and steam-superheaters.....	177
7.4.2.2	Decoking vent gas.....	180
7.4.2.3	Flaring.....	181
7.4.2.4	Point source emissions.....	182
7.4.2.5	Fugitive emissions.....	183
7.4.2.6	Sour gas disposal.....	183
7.4.2.7	Costs.....	183
7.4.3	Water emissions.....	184
7.4.3.1	Process water.....	184
7.4.3.2	Spent caustic stream.....	184
7.4.3.3	Amine wash.....	185
7.4.3.4	Green oil.....	185
7.4.3.5	Other effluents.....	186
7.4.4	Solid wastes.....	186
7.4.5	Energy.....	186
7.4.6	Noise minimisation, atmospheric monitoring and reporting.....	187
7.5	Best Available Techniques.....	187
7.5.1	Process selection.....	187
7.5.2	Plant design.....	188
7.5.3	Process control and operation.....	189
7.5.4	Air emissions.....	189
7.5.4.1	Cracking furnaces.....	189
7.5.4.2	Decoking drum vent gas.....	190
7.5.4.3	Flaring.....	190
7.5.4.4	Point sources.....	190
7.5.4.5	Sour gas.....	191
7.5.4.6	Fugitive emissions.....	191
7.5.5	Water emissions.....	191
7.5.5.1	Process water.....	191
7.5.5.2	Spent caustic.....	191
7.5.5.3	Final treatment.....	192
7.5.6	By-products and wastes.....	192
7.6	<b>Emerging techniques.....</b>	<b>192</b>
7.6.1	<b>Developments with conventional feedstocks.....</b>	<b>192</b>
7.6.2	<b>Developments with new feedstocks....</b>	<b>194</b>
<b>8</b>	<b>ILLUSTRATIVE PROCESS: AROMATICS.....</b>	<b>195</b>
<b>8.1</b>	<b>General information.....</b>	<b>195</b>
<b>8.1.1</b>	<b>Benzene.....</b>	<b>195</b>
<b>8.1.2</b>	<b>Toluene.....</b>	<b>196</b>
<b>8.1.3</b>	<b>Xylenes.....</b>	<b>196</b>
<b>8.1.4</b>	<b>Cyclohexane.....</b>	<b>196</b>
<b>8.1.5</b>	<b>Production capacity.....</b>	<b>197</b>
<b>8.1.6</b>	<b>Economics.....</b>	<b>198</b>
<b>8.2</b>	<b>Applied processes and techniques.....</b>	<b>200</b>
<b>8.2.1</b>	<b>Benzene from pygas.....</b>	<b>204</b>
<b>8.2.2</b>	<b>Benzene and toluene from reformat or pygas.....</b>	<b>204</b>
<b>8.2.3</b>	<b>Benzene and para-xylene from reformat.....</b>	<b>205</b>
<b>8.2.4</b>	<b>Cyclohexane.....</b>	<b>206</b>
<b>8.2.5</b>	<b>Auxiliary chemicals.....</b>	<b>206</b>
<b>8.2.6</b>	<b>Integrated environment protection units.....</b>	<b>207</b>
<b>8.3</b>	<b>Consumption and emission levels.....</b>	<b>207</b>
<b>8.3.1</b>	<b>Factors influencing consumption and emissions.....</b>	<b>207</b>

<b>7.4.2.1</b>	<b>Gasbefeuerte Öfen und Dampfüberhitzer.....</b>	<b>177</b>
<b>7.4.2.2</b>	<b>Abgas aus der Entkokung.....</b>	<b>180</b>
<b>7.4.2.3</b>	<b>Fackeln.....</b>	<b>181</b>
<b>7.4.2.4</b>	<b>Emissionen aus Punktquellen.....</b>	<b>182b</b>
<b>7.4.2.5</b>	<b>Flüchtige Emissionen.....</b>	<b>182c</b>
<b>7.4.2.6</b>	<b>Entsorgung des Sauer-gases.....</b>	<b>182c</b>
<b>7.4.2.7</b>	<b>Kosten.....</b>	<b>182c</b>
<b>7.4.3</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>183</b>
<b>7.4.3.1</b>	<b>Prozessabwasser.....</b>	<b>183</b>
<b>7.4.3.2</b>	<b>Verbrauchte Alkalilauge.....</b>	<b>184</b>
<b>7.4.3.3</b>	<b>Aminwäsche.....</b>	<b>185</b>
<b>7.4.3.4</b>	<b>Grünöl.....</b>	<b>185</b>
<b>7.4.3.5</b>	<b>Andere Abwässer.....</b>	<b>185</b>
<b>7.4.4</b>	<b>Feste Abfälle.....</b>	<b>185</b>
<b>7.4.5</b>	<b>Energie.....</b>	<b>186</b>
<b>7.4.6</b>	<b>Schallreduzierung.....</b>	<b>187</b>
<b>7.5</b>	<b>Beste Verfügbare Techniken.....</b>	<b>187</b>
<b>7.5.1</b>	<b>Wahl des Herstellungsverfahrens.....</b>	<b>187</b>
<b>7.5.2</b>	<b>Auslegung der Anlage.....</b>	<b>188</b>
<b>7.5.3</b>	<b>Prozessregelung und -betrieb.....</b>	<b>189</b>
<b>7.5.4</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>189</b>
<b>7.5.4.1</b>	<b>Spaltöfen.....</b>	<b>189</b>
<b>7.5.4.2</b>	<b>Abluft des Entkokungsbehälters.....</b>	<b>190</b>
<b>7.5.4.3</b>	<b>Fackeln.....</b>	<b>191</b>
<b>7.5.4.4</b>	<b>Punktquellen.....</b>	<b>191</b>
<b>7.5.4.5</b>	<b>Saugas.....</b>	<b>191</b>
<b>7.5.4.6</b>	<b>Flüchtige Emissionen.....</b>	<b>191</b>
<b>7.5.5</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>191</b>
<b>7.5.5.1</b>	<b>Prozesswasser.....</b>	<b>192</b>
<b>7.5.5.2</b>	<b>Verbrauchte Alkalilauge.....</b>	<b>192</b>
<b>7.5.5.3</b>	<b>Endbehandlung.....</b>	<b>192</b>
<b>7.5.6</b>	<b>Nebenprodukte und Abfälle.....</b>	<b>192</b>
7.6	Techniken in Entwicklung.....	193
7.6.1	Entwicklungen mit konventionellen Einsatzstoffen.....	193
7.6.2	Entwicklungen mit neuen Einsatzstoffen.....	194
<b>8</b>	<b>BEISPIELPROZESS: AROMATEN.....</b>	<b>195</b>
<b>8.1</b>	<b>Allgemeine Informationen.....</b>	<b>195</b>
<b>8.1.1</b>	<b>Benzol.....</b>	<b>195</b>
<b>8.1.2</b>	<b>Toluol.....</b>	<b>196</b>
<b>8.1.3</b>	<b>Xylol.....</b>	<b>196</b>
<b>8.1.4</b>	<b>Cyclohexan.....</b>	<b>196</b>
<b>8.1.5</b>	<b>Produktionskapazität.....</b>	<b>197</b>
<b>8.1.6</b>	<b>Wirtschaftlichkeit.....</b>	<b>198</b>
<b>8.2</b>	<b>Angewandte Prozesse und Techniken.....</b>	<b>200</b>
<b>8.2.1</b>	<b>Benzol aus Pyrolysebenzin.....</b>	<b>204</b>
<b>8.2.2</b>	<b>Benzol und Toluol aus Reformat oder Pyrolysebenzin.....</b>	<b>204</b>
<b>8.2.3</b>	<b>Benzol und para-Xylol aus Reformat.....</b>	<b>205</b>
<b>8.2.4</b>	<b>Cyclohexan.....</b>	<b>206</b>
<b>8.2.5</b>	<b>Hilfsstoffe.....</b>	<b>206</b>
<b>8.2.6</b>	<b>Integrierte Umweltschutzmaßnahmen.....</b>	<b>207</b>
<b>8.3</b>	<b>Verbrauchs- und Emissionswerte.....</b>	<b>207</b>
<b>8.3.1</b>	<b>Faktoren, die den Verbrauch und die Emissionen beeinflussen.....</b>	<b>207</b>

<b>8.3.2</b>	<b>Energy and raw material consumption .....</b>	<b>208</b>	8.3.2	Verbrauch an Energie und Rohstoffen .....	208
<b>8.3.3</b>	<b>Air emissions .....</b>	<b>209</b>	8.3.3	Luftseitige Emissionen.....	209
<b>8.3.4</b>	<b>Water emissions .....</b>	<b>210</b>	8.3.4	Wasserseitige Emissionen.....	210
<b>8.3.5</b>	<b>Wastes .....</b>	<b>211</b>	8.3.5	Abfälle .....	211
8.4	Techniques to consider in the determination of BAT .....	212	<b>8.4</b>	<b>Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind .....</b>	<b>212</b>
8.4.1	Air emissions .....	212	<b>8.4.1</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>212</b>
8.4.1.1	Combustion emissions .....	212	<b>8.4.1.1</b>	<b>Emissionen aus der Verbrennung.....</b>	<b>212</b>
8.4.1.2	VOC emissions from point sources .....	212	<b>8.4.1.2</b>	<b>VOC-Emissionen aus Punktquellen .....</b>	<b>212</b>
8.4.1.3	Fugitive VOC emissions.....	213	<b>8.4.1.3</b>	<b>Flüchtige VOC-Emissionen.....</b>	<b>213</b>
8.4.2	Water emissions.....	213	<b>8.4.2</b>	<b>Wasserseitige Emissionen .....</b>	<b>214</b>
8.4.3	Solid wastes .....	215	<b>8.4.3</b>	<b>Feste Abfälle .....</b>	<b>215</b>
8.4.4	Process specific techniques.....	215	<b>8.4.4</b>	<b>Prozessspezifische Techniken.....</b>	<b>215</b>
8.4.4.1	Pygas plants .....	215	<b>8.4.4.1</b>	<b>Pyrolysebenzinanlagen .....</b>	<b>215</b>
8.4.4.2	Toluene hydrodealkylation (HDA) .....	216	<b>8.4.4.2</b>	<b>Toluolhydrodealkylierung (HDA) .....</b>	<b>217</b>
8.4.4.3	Reformate plants .....	217	<b>8.4.4.3</b>	<b>Reformanlagen .....</b>	<b>218</b>
8.4.4.4	Cyclohexane plants .....	217	<b>8.4.4.4</b>	<b>Cyclohexananlagen .....</b>	<b>218</b>
8.5	Best Available Techniques .....	218	<b>8.5</b>	<b>Beste Verfügbare Techniken .....</b>	<b>219</b>
8.5.1	Process selection.....	218	<b>8.5.1</b>	<b>Wahl des Herstellungsverfahrens.....</b>	<b>219</b>
8.5.2	Air emissions .....	218	<b>8.5.2</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>219</b>
8.5.3	Water emissions.....	219	<b>8.5.3</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>220</b>
8.5.4	Wastes.....	219	<b>8.5.4</b>	<b>Abfälle.....</b>	<b>220</b>
<b>8.6</b>	<b>Emerging techniques .....</b>	<b>219</b>	8.6	Techniken in Entwicklung.....	220a
<b>9</b>	<b>ILLUSTRATIVE PROCESS: ETHYLENE OXIDE &amp; ETHYLENE GLYCOLS .....</b>	<b>221</b>	<b>9</b>	<b>BEISPIELPROZESS: ETHYLENOXID &amp; ETHYLENGLYKOLE .....</b>	<b>221</b>
<b>9.1</b>	<b>General information .....</b>	<b>221</b>	9.1	Allgemeine Informationen .....	221
<b>9.1.1</b>	<b>Production capacity .....</b>	<b>222</b>	9.1.1	Produktionskapazität.....	222
<b>9.1.2</b>	<b>Economic factors.....</b>	<b>222</b>	9.1.2	Wirtschaftliche Faktoren.....	222
<b>9.2</b>	<b>Applied processes and techniques .....</b>	<b>224</b>	9.2	Angewandte Prozesse und Techniken.....	224
<b>9.2.1</b>	<b>Process chemistry.....</b>	<b>224</b>	9.2.1	Chemie des Prozesses .....	224
<b>9.2.2</b>	<b>Production sequence .....</b>	<b>225</b>	9.2.2	Produktionsablauf .....	225
<b>9.2.2.1</b>	<b>EO reaction, EO recovery and carbon removal .....</b>	<b>226</b>	9.2.2.1	EO-Bildungsreaktion, EO-Gewinnung und Kohlendioxidentfernung .....	226
<b>9.2.2.2</b>	<b>Non condensables removal and EO purification .....</b>	<b>228</b>	9.2.2.2	Entfernung von nicht kondensierbaren Gasen und Reinigung von EO.....	228
<b>9.2.2.3</b>	<b>Glycols reaction and de-watering .....</b>	<b>228</b>	9.2.2.3	Bildungsreaktion der Glykole und Aufkonzentrierung .....	228
<b>9.2.2.4</b>	<b>Glycols purification.....</b>	<b>228</b>	9.2.2.4	Reinigung der Glykole.....	228
<b>9.2.3</b>	<b>Associated equipment and chemicals.....</b>	<b>228</b>	9.2.3	Zugehörige technische Ausrüstung und Chemikalien .....	228
<b>9.2.4</b>	<b>Other production routes.....</b>	<b>229</b>	9.2.4	Andere Produktionswege .....	229
<b>9.2.4.1</b>	<b>Ethylene oxide .....</b>	<b>229</b>	9.2.4.1	Ethylenoxid.....	229
<b>9.2.4.2</b>	<b>Ethylene glycols.....</b>	<b>229</b>	9.2.4.2	Ethylenglykole .....	229
<b>9.3</b>	<b>Consumption and emission levels .....</b>	<b>230</b>	9.3	Verbrauchs- und Emissionswerte.....	230
<b>9.3.1</b>	<b>Raw material and energy consumption .....</b>	<b>230</b>	9.3.1	Verbrauch an Einsatzstoffen und Energie .....	230
<b>9.3.1.1</b>	<b>Influence of catalyst selectivity .....</b>	<b>230</b>	9.3.1.1	Einfluss der Katalysatorselektivität.....	230
<b>9.3.1.2</b>	<b>Raw materials consumption.....</b>	<b>232</b>	9.3.1.2	Verbrauch an Einsatzstoffen .....	232
<b>9.3.1.3</b>	<b>Energy consumption .....</b>	<b>232</b>	9.3.1.3	Energieverbrauch .....	232
<b>9.3.2</b>	<b>Air emissions .....</b>	<b>233</b>	9.3.2	Luftseitige Emissionen.....	233
<b>9.3.2.1</b>	<b>Vent from carbon dioxide removal unit .....</b>	<b>233</b>	9.3.2.1	Abgas aus der Kohlendioxidabtrennung .....	233
<b>9.3.2.2</b>	<b>Inerts vent.....</b>	<b>234</b>	9.3.2.2	Inertabgas.....	234
<b>9.3.2.3</b>	<b>VOCs from cooling towers .....</b>	<b>234</b>	9.3.2.3	VOCs aus Kühltürmen .....	234
<b>9.3.2.4</b>	<b>Scrubber off-gas.....</b>	<b>234</b>	9.3.2.4	VOC in der Abluft von Wäschern.....	234
<b>9.3.2.5</b>	<b>Storage tanks.....</b>	<b>234</b>	9.3.2.5	Lagerbehälter .....	234
<b>9.3.2.6</b>	<b>Fugitive / non-channelled emissions ...</b>	<b>234</b>	9.3.2.6	Flüchtige / nicht gefasste Emissionen .....	234
<b>9.3.3</b>	<b>Water emissions .....</b>	<b>235</b>	9.3.3	Wasserseitige Emissionen.....	235
<b>9.3.4</b>	<b>By-products and wastes.....</b>	<b>235</b>	9.3.4	Nebenprodukte und Abfälle .....	235

<b>9.3.5</b>	<b>Example plants .....</b>	<b>235</b>
9.4	Techniques to consider in the determination of BAT .....	237
9.4.1	Process design principles .....	237
9.4.1.1	Ethylene oxide production process.....	237
9.4.1.2	Ethylene glycol production process .....	238
9.4.1.3	Storage facilities.....	238
9.4.1.4	EO loading facilities.....	238
9.4.2	Raw material consumption.....	238
9.4.3	Utilities consumption .....	239
9.4.4	Air emissions.....	239
9.4.4.1	Carbon dioxide vent.....	239
9.4.4.2	Inerts vent.....	240
9.4.4.3	VOC from open cooling towers .....	240
9.4.4.4	VOC from scrubbing EO off gases .....	241
9.4.4.5	Fugitive emissions.....	241
9.4.4.6	Storage .....	242
9.4.5	Water emissions .....	242
9.4.5.1	Liquid effluent from EO recovery section .....	242
9.4.5.2	Water bleed .....	242
9.4.6	Wastes .....	243
9.4.6.1	Spent catalyst .....	243
9.4.6.2	Heavy glycol liquid residues .....	243
9.4.6.3	Liquid residue from EO recovery section .....	243
9.5	Best Available Techniques.....	243
9.5.1	Process selection .....	244
9.5.2	Raw material and energy consumption .....	244
9.5.3	Plant design .....	244
9.5.4	Air emissions.....	245
9.5.5	Water emissions .....	246
9.5.6	By-products and wastes.....	246
<b>9.6</b>	<b>Emerging Technologies.....</b>	<b>246</b>
<b>10</b>	<b>ILLUSTRATIVE PROCESS: FORMALDEHYDE .....</b>	<b>247</b>
<b>10.1</b>	<b>General information.....</b>	<b>247</b>
<b>10.2</b>	<b>Applied processes and techniques.....</b>	<b>248</b>
<b>10.2.1</b>	<b>Silver process (with total methanol conversion).....</b>	<b>249</b>
<b>10.2.1.1</b>	<b>Methanol vaporisation .....</b>	<b>249</b>
<b>10.2.1.2</b>	<b>Catalytic methanol conversion .....</b>	<b>249</b>
<b>10.2.1.3</b>	<b>Formaldehyde absorption.....</b>	<b>250</b>
<b>10.2.1.4</b>	<b>Emission control .....</b>	<b>250</b>
<b>10.2.2</b>	<b>Silver process (with partial methanol conversion).....</b>	<b>250</b>
<b>10.2.3</b>	<b>Oxide process.....</b>	<b>251</b>
<b>10.2.3.1</b>	<b>Methanol vaporisation .....</b>	<b>251</b>
<b>10.2.3.2</b>	<b>Catalytic conversion of methanol to formaldehyde.....</b>	<b>252</b>
<b>10.2.3.3</b>	<b>Formaldehyde absorption.....</b>	<b>252</b>
<b>10.2.3.4</b>	<b>Catalytic incineration of emissions .....</b>	<b>252</b>
<b>10.3</b>	<b>Consumption and emission levels .....</b>	<b>253</b>
<b>10.3.1</b>	<b>Raw materials and energy .....</b>	<b>253</b>
<b>10.3.2</b>	<b>Air emissions.....</b>	<b>253</b>
<b>10.3.3</b>	<b>Water emissions.....</b>	<b>257</b>
<b>10.3.4</b>	<b>Wastes .....</b>	<b>257</b>

9.3.5	Beispielanlagen .....	235
<b>9.4</b>	<b>Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind.....</b>	<b>237</b>
<b>9.4.1</b>	<b>Grundsätze der Prozessgestaltung.....</b>	<b>237</b>
<b>9.4.1.1</b>	<b>Ethylenoxid-Herstellungsprozess.....</b>	<b>237</b>
<b>9.4.1.2</b>	<b>Ethylenglykol-Herstellungsprozess.....</b>	<b>238</b>
<b>9.4.1.3</b>	<b>Lagerungseinrichtungen .....</b>	<b>238</b>
<b>9.4.1.4</b>	<b>EO-Beladungseinrichtungen .....</b>	<b>238</b>
<b>9.4.2</b>	<b>Verbrauch an Einsatzstoffen.....</b>	<b>238</b>
<b>9.4.3</b>	<b>Verbrauch an Betriebsmitteln.....</b>	<b>239</b>
<b>9.4.4</b>	<b>Luftseitige Emissionen .....</b>	<b>239</b>
<b>9.4.4.1</b>	<b>Kohlendioxid-Abgas.....</b>	<b>240</b>
<b>9.4.4.2</b>	<b>Inertabgas .....</b>	<b>240</b>
<b>9.4.4.3</b>	<b>VOC aus offenen Kühltürmen .....</b>	<b>241</b>
<b>9.4.4.4</b>	<b>VOC in der Abluft von Wäschern .....</b>	<b>241</b>
<b>9.4.4.5</b>	<b>Flüchtige Emissionen .....</b>	<b>242</b>
<b>9.4.4.6</b>	<b>Lagerung .....</b>	<b>242</b>
<b>9.4.5</b>	<b>Wasserseitige Emissionen .....</b>	<b>243</b>
<b>9.4.5.1</b>	<b>Mutterlauge aus der EO-Rückgewinnungsstufe .....</b>	<b>243</b>
<b>9.4.5.2</b>	<b>Gesamtabwasser .....</b>	<b>243</b>
<b>9.4.6</b>	<b>Abfälle .....</b>	<b>243</b>
<b>9.4.6.1</b>	<b>Verbrauchter Katalysator .....</b>	<b>243</b>
<b>9.4.6.2</b>	<b>Schwere Glykole – Flüssige Rückstände.....</b>	<b>244</b>
<b>9.4.6.3</b>	<b>Flüssiger Rückstand aus der EO-Rückgewinnungseinheit .....</b>	<b>244</b>
<b>9.5</b>	<b>Beste Verfügbare Techniken .....</b>	<b>244</b>
<b>9.5.1</b>	<b>Wahl des Herstellungsverfahrens .....</b>	<b>244</b>
<b>9.5.2</b>	<b>Verbrauch an Einsatzstoffen und Energie .....</b>	<b>245</b>
<b>9.5.3</b>	<b>Gestaltung der Anlage .....</b>	<b>245</b>
<b>9.5.4</b>	<b>Luftseitige Emissionen .....</b>	<b>246</b>
<b>9.5.5</b>	<b>Wasserseitige Emissionen .....</b>	<b>246</b>
<b>9.5.6</b>	<b>Nebenprodukte und Abfälle .....</b>	<b>246</b>
9.6	Techniken in Entwicklung.....	246
<b>10</b>	<b>BEISPIELPROZESS: FORMALDEHYD .....</b>	<b>247</b>
10.1	Allgemeine Informationen .....	247
10.2	Angewandte Prozesse und Techniken .....	248
10.2.1	Silberprozess (mit vollständiger Methanolumsetzung).....	249
10.2.1.1	Methanolverdampfung .....	249
10.2.1.2	Katalytische Umwandlung von Methanol .....	249
10.2.1.3	Absorption von Formaldehyd.....	250
10.2.1.4	Emissionsminderung .....	250
10.2.2	Silberprozess (mit unvollständiger Methanolumsetzung).....	250
10.2.3	Oxidprozess.....	251
10.2.3.1	Methanolverdampfung .....	251
10.2.3.2	Katalytische Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd.....	252
10.2.3.3	Absorption von Formaldehyd.....	252
10.2.3.4	Katalytische Abgasverbrennung .....	252
10.3	Verbrauchs- und Emissionswerte .....	253
10.3.1	Einsatzstoffe und Energie.....	253
10.3.2	Luftseitige Emissionen .....	253
10.3.3	Wasserseitige Emissionen .....	257
10.3.4	Abfälle.....	257

10.4	Techniques to consider in the determination of BAT .....	257
10.4.1	Process route .....	257
10.4.2	Equipment design .....	258
10.4.3	Raw materials consumption .....	259
10.4.4	Utilities consumption .....	259
10.4.5	Air emissions .....	259
10.4.5.1	Reaction off-gas .....	259
10.4.5.2	Storage tanks .....	260
10.4.5.3	Fugitive emissions .....	261
10.4.5.4	Other channelled vents .....	261
10.4.5.5	Costs .....	262
10.4.6	Water emissions .....	262
10.4.7	By-products and wastes .....	262
10.4.7.1	Waste catalyst .....	262
10.4.7.2	Solid para-formaldehyde by-product .....	263
10.5	Best Available Techniques .....	263
10.5.1	Process selection .....	263
10.5.2	Consumption of energy and raw materials .....	263
10.5.3	Air emissions .....	264
10.5.4	Water emissions .....	265
10.5.5	By-products and wastes .....	265
<b>10.6</b>	<b>Emerging techniques .....</b>	<b>265</b>

## **11 ILLUSTRATIVE PROCESS: ACRYLONITRILE..... 267**

<b>11.1</b>	<b>General information .....</b>	<b>267</b>
<b>11.2</b>	<b>Applied processes and techniques .....</b>	<b>269</b>
<b>11.2.1</b>	<b>Raw materials.....</b>	<b>270</b>
<b>11.2.2</b>	<b>Reaction .....</b>	<b>270</b>
<b>11.2.3</b>	<b>Quench system .....</b>	<b>271</b>
<b>11.2.4</b>	<b>Ammonium sulphate unit.....</b>	<b>272</b>
<b>11.2.5</b>	<b>Recovery section.....</b>	<b>272</b>
<b>11.2.6</b>	<b>Purification .....</b>	<b>272</b>
<b>11.2.7</b>	<b>Auxiliary chemicals.....</b>	<b>273</b>
<b>11.2.8</b>	<b>Energy aspects.....</b>	<b>273</b>
<b>11.3</b>	<b>Consumption and emission levels .....</b>	<b>273</b>
<b>11.3.1</b>	<b>Raw materials and energy consumption .....</b>	<b>273</b>
<b>11.3.1.1</b>	<b>Influencing factors .....</b>	<b>273</b>
<b>11.3.1.2</b>	<b>Consumption of raw materials .....</b>	<b>274</b>
<b>11.3.1.3</b>	<b>Consumption of energy .....</b>	<b>275</b>
<b>11.3.2</b>	<b>Gaseous streams.....</b>	<b>275</b>
<b>11.3.2.1</b>	<b>Absorber vent.....</b>	<b>275</b>
<b>11.3.2.2</b>	<b>Miscellaneous process vents .....</b>	<b>276</b>
<b>11.3.3</b>	<b>Aqueous streams .....</b>	<b>277</b>
<b>11.3.3.1</b>	<b>Quench section .....</b>	<b>277</b>
<b>11.3.3.2</b>	<b>Stripper bottoms .....</b>	<b>278</b>
<b>11.3.3.3</b>	<b>Discontinuous waste water .....</b>	<b>278</b>
<b>11.3.4</b>	<b>Co-products and wastes.....</b>	<b>278</b>
<b>11.3.5</b>	<b>Example plants.....</b>	<b>279</b>
11.4	Techniques to consider in the determination of BAT .....	280
11.4.1	Process design.....	280
11.4.1.1	Process route .....	280
11.4.1.2	Co-products recovery .....	280
11.4.1.3	Storage and loading facilities .....	280
11.4.1.4	Raw materials consumption .....	281
11.4.1.5	Utilities consumption .....	281
11.4.2	Air emissions .....	282

<b>10.4</b>	<b>Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind .....</b>	<b>257</b>
<b>10.4.1</b>	<b>Verfahrensweg .....</b>	<b>257</b>
<b>10.4.2</b>	<b>Technische Gestaltung.....</b>	<b>258</b>
<b>10.4.3</b>	<b>Verbrauch an Einsatzstoffen.....</b>	<b>259</b>
<b>10.4.4</b>	<b>Verbrauch an Betriebsmitteln .....</b>	<b>259</b>
<b>10.4.5</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>260</b>
<b>10.4.5.1</b>	<b>Reaktionsgas.....</b>	<b>260</b>
<b>10.4.5.2</b>	<b>Lagertanks.....</b>	<b>261</b>
<b>10.4.5.3</b>	<b>Flüchtige Emissionen .....</b>	<b>261</b>
<b>10.4.5.4</b>	<b>Andere gefasste Abgasströme .....</b>	<b>261</b>
<b>10.4.5.5</b>	<b>Kosten .....</b>	<b>262</b>
<b>10.4.6</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>263</b>
<b>10.4.7</b>	<b>Nebenprodukte und Abfälle.....</b>	<b>263</b>
<b>10.4.7.1</b>	<b>Verbrauchter Katalysator .....</b>	<b>263</b>
<b>10.4.7.2</b>	<b>Festes Paraformaldehyd als Nebenprodukt.....</b>	<b>264</b>
<b>10.5</b>	<b>Beste Verfügbare Techniken.....</b>	<b>264</b>
<b>10.5.1</b>	<b>Wahl des Herstellungsverfahrens.....</b>	<b>264</b>
<b>10.5.2</b>	<b>Verbrauch an Energie und Rohmaterialien.....</b>	<b>264</b>
<b>10.5.3</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>265</b>
<b>10.5.4</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>266</b>
<b>10.5.5</b>	<b>Nebenprodukte und Abfälle.....</b>	<b>266</b>
10.6	Techniken in Entwicklung .....	266

## **11 BEISPIELPROZESS: ACRYLNITRIL .....**

11.1	Allgemeine Informationen .....	267
11.2	Angewandte Prozesse und Techniken.....	269
11.2.1	Einsatzstoffe.....	270
11.2.2	Reaktion.....	270
11.2.3	Quenchsystem .....	271
11.2.4	Ammoniumsulfatanlage .....	272
11.2.5	Rückgewinnungsstufe .....	272
11.2.6	Produktreinigung .....	272
11.2.7	Hilfsstoffe .....	273
11.2.8	Energieaspekte .....	273
11.3	Verbrauchs- und Emissionswerte.....	273
11.3.1	Verbrauch an Einsatzstoffen und Energie .....	273
11.3.1.1	Einflussfaktoren .....	273
11.3.1.2	Verbrauch an Einsatzstoffen .....	274
11.3.1.3	Energieverbrauch .....	275
11.3.2	Gasförmige Stoffströme.....	275
11.3.2.1	Absorberabgas .....	275
11.3.2.2	Sonstige Prozessabgase.....	276
11.3.3	Wässrige Stoffströme.....	277
11.3.3.1	Quenchstufe .....	277
11.3.3.2	Bodenabläufe der Stripper .....	278
11.3.3.3	Diskontinuierlich anfallendes Abwasser... ..	278
11.3.4	Nebenprodukte und Abfälle .....	278
11.3.5	Beispielanlagen .....	279
<b>11.4</b>	<b>Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind .....</b>	<b>280</b>
<b>11.4.1</b>	<b>Prozessgestaltung .....</b>	<b>280</b>
<b>11.4.1.1</b>	<b>Verfahrensweg .....</b>	<b>280</b>
<b>11.4.1.2</b>	<b>Gewinnung von Nebenprodukten.....</b>	<b>280</b>
<b>11.4.1.3</b>	<b>Lagerung und Be-/Entladen.....</b>	<b>280</b>
<b>11.4.1.4</b>	<b>Verbrauch an Einsatzstoffen.....</b>	<b>281</b>
<b>11.4.1.5</b>	<b>Verbrauch an Betriebsmitteln .....</b>	<b>281</b>
<b>11.4.2</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>282</b>

11.4.2.1	Absorber vent off-gas.....	282
11.4.2.2	Residues incineration.....	283
11.4.2.3	Storage tanks.....	283
11.4.2.4	Miscellaneous vent streams.....	284
11.4.2.5	Fugitive emissions.....	284
11.4.3	Water emissions.....	284
11.4.4	Solid wastes.....	285
11.4.5	Liquid residues.....	285
11.5	Best Available Techniques.....	286
11.5.1	Process selection.....	286
11.5.2	Plant design.....	286
11.5.3	Air emissions.....	287
11.5.4	Water emissions.....	287
11.5.5	By-products and wastes.....	288
11.6	Emerging techniques.....	289

**12 ILLUSTRATIVE PROCESS:  
ETHYLENE DICHLORIDE / VINYL  
CHLORIDE MONOMER ..... 291**

<b>12.1</b>	<b>General information.....</b>	<b>291</b>
<b>12.2</b>	<b>Applied processes and techniques.....</b>	<b>293</b>
<b>12.2.1</b>	<b>Raw materials.....</b>	<b>294</b>
<b>12.2.2</b>	<b>Direct chlorination.....</b>	<b>295</b>
<b>12.2.3</b>	<b>Oxychlorination.....</b>	<b>295</b>
<b>12.2.4</b>	<b>EDC purification.....</b>	<b>296</b>
<b>12.2.5</b>	<b>EDC cracking.....</b>	<b>297</b>
<b>12.2.6</b>	<b>VCM purification.....</b>	<b>297</b>
<b>12.2.7</b>	<b>Storage and loading / un-loading.....</b>	<b>297</b>
<b>12.2.8</b>	<b>Integrated environment protection units.....</b>	<b>298</b>
<b>12.2.9</b>	<b>Auxiliary chemicals and utilities.....</b>	<b>298</b>
<b>12.2.10</b>	<b>Energy.....</b>	<b>299</b>
<b>12.3</b>	<b>Consumption and emission levels.....</b>	<b>299</b>
<b>12.3.1</b>	<b>Raw materials and energy.....</b>	<b>299</b>
<b>12.3.2</b>	<b>Air emissions.....</b>	<b>300</b>
<b>12.3.3</b>	<b>Water emissions.....</b>	<b>303</b>
<b>12.3.4</b>	<b>Liquid residues.....</b>	<b>305</b>
<b>12.3.5</b>	<b>Solid wastes.....</b>	<b>305</b>
12.4	Techniques to consider in the determination of BAT.....	306
12.4.1	Process design.....	306
12.4.1.1	Direct chlorination.....	306
12.4.1.2	Oxychlorination.....	306
12.4.1.3	Pyrolysis.....	307
12.4.2	Air emissions.....	308
12.4.2.1	Prevention.....	308
12.4.2.2	Recovery of chlorinated organics .....	309
12.4.2.3	Treatment.....	310
12.4.2.4	Monitoring.....	311
12.4.3	Water emissions.....	311
12.4.3.1	Monitoring.....	313
12.4.4	By-products and wastes.....	313
12.4.5	Costs of abatement.....	314
12.4.6	ECVM charter.....	315
12.4.7	OSPAR.....	316
12.5	Best Available Techniques.....	317
12.5.1	Process selection.....	317
12.5.2	Plant design.....	317
12.5.3	Treatment of air pollutants.....	318
12.5.4	Treatment of water pollutants.....	319
12.5.4.1	Pre-treatment.....	320

<b>11.4.2.1</b>	<b>Absorberabgas.....</b>	<b>282</b>
<b>11.4.2.2</b>	<b>Verbrennung von Rückständen.....</b>	<b>283</b>
<b>11.4.2.3</b>	<b>Lagerbehälter.....</b>	<b>283</b>
<b>11.4.2.4</b>	<b>Sonstige Abgasströme.....</b>	<b>284</b>
<b>11.4.2.5</b>	<b>Flüchtige Emissionen.....</b>	<b>284</b>
<b>11.4.3</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>284</b>
<b>11.4.4</b>	<b>Feste Abfälle.....</b>	<b>285</b>
<b>11.4.5</b>	<b>Flüssige Rückstände.....</b>	<b>285</b>
<b>11.5</b>	<b>Beste Verfügbare Techniken.....</b>	<b>286</b>
<b>11.5.1</b>	<b>Wahl des Herstellungsverfahrens.....</b>	<b>286</b>
<b>11.5.2</b>	<b>Auslegung der Anlage.....</b>	<b>286</b>
<b>11.5.3</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>287</b>
<b>11.5.4</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>287</b>
<b>11.5.5</b>	<b>Nebenprodukte und Abfälle.....</b>	<b>289</b>
11.6	Techniken in Entwicklung.....	290

**12 BEISPIELPROZESS;  
ETHYLENDICHLORID /VINYLCHLORID  
..... 291**

12.1	Allgemeine Informationen.....	291
12.2	Angewandte Prozesse und Techniken.....	293
12.2.1	Einsatzstoffe.....	294
12.2.2	Direktchlorierung.....	295
12.2.3	Oxychlorierung.....	295
12.2.4	EDC-Reinigung.....	296
12.2.5	EDC-Spaltung.....	297
12.2.6	VC-Reinigung.....	297
12.2.7	Lagerung und Umschlagen.....	297
12.2.8	Integrierte Umweltschutzeinrichtungen .....	298
12.2.9	Hilfsstoffe und Betriebsmittel.....	298
12.2.10	Energie.....	299
12.3	Verbrauchs- und Emissionswerte.....	299
12.3.1	Einsatzstoffe und Energie.....	299
12.3.2	Luftseitige Emissionen.....	300
12.3.3	Wasserseitige Emissionen.....	303
12.3.4	Flüssige Rückstände.....	305
12.3.5	Feste Abfälle.....	305
<b>12.4</b>	<b>Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind.....</b>	<b>306</b>
<b>12.4.1</b>	<b>Verfahrensgestaltung.....</b>	<b>306</b>
<b>12.4.1.1</b>	<b>Direktchlorierung.....</b>	<b>306</b>
<b>12.4.1.2</b>	<b>Oxychlorierung.....</b>	<b>307</b>
<b>12.4.1.3</b>	<b>Pyrolyse.....</b>	<b>308</b>
<b>12.4.2</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>308</b>
<b>12.4.2.1</b>	<b>Vermeidung.....</b>	<b>309</b>
<b>12.4.2.2</b>	<b>Rückgewinnung von chlororganischen Verbindungen.....</b>	<b>310</b>
<b>12.4.2.3</b>	<b>Behandlung.....</b>	<b>311</b>
<b>12.4.2.4</b>	<b>Überwachung.....</b>	<b>312</b>
<b>12.4.3</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>312</b>
<b>12.4.3.1</b>	<b>Überwachung.....</b>	<b>315</b>
<b>12.4.4</b>	<b>Nebenprodukte und Abfälle.....</b>	<b>315</b>
<b>12.4.5</b>	<b>Kosten der Emissionsminderung.....</b>	<b>316</b>
<b>12.4.6</b>	<b>ECVM-Charta.....</b>	<b>316</b>
<b>12.4.7</b>	<b>OSPAR.....</b>	<b>316</b>
<b>12.5</b>	<b>Beste Verfügbare Techniken.....</b>	<b>317</b>
<b>12.5.1</b>	<b>Wahl des Herstellungsverfahrens.....</b>	<b>317</b>
<b>12.5.2</b>	<b>Auslegung der Produktionsanlage.....</b>	<b>318</b>
<b>12.5.3</b>	<b>Behandlung der Luftschadstoffe.....</b>	<b>319</b>
<b>12.5.4</b>	<b>Abwasservorbehandlung.....</b>	<b>320</b>
<b>12.5.4.1</b>	<b>Vorbehandlung.....</b>	<b>320</b>

12.5.4.2	Final treatment.....	320	<b>12.5.4.2</b>	<b>Endbehandlung.....</b>	<b>320</b>
12.5.5	By-products (residues).....	320	<b>12.5.5</b>	<b>Nebenprodukt (Rückstände).....</b>	<b>32</b>
12.5.6	Wastes.....	321	<b>12.5.6</b>	<b>Abfälle.....</b>	<b>321</b>
<b>12.6</b>	<b>Emerging techniques.....</b>	<b>321</b>	12.6	Techniken in Entwicklung.....	321
<b>12.6.1</b>	<b>Ethylene based production processes.....</b>	<b>321</b>	12.6.1	Herstellungsprozesse auf Ethenbasis.....	321
<b>12.6.1.1</b>	<b>EDC via gas phase direct chlorination of ethylene.....</b>	<b>321</b>	12.6.1.1	EDC über Gasphasendirektchlorierung von Ethen.....	321
<b>12.6.1.2</b>	<b>Production of VCM via catalytic cracking of EDC.....</b>	<b>321</b>	12.6.1.2	Herstellung von VC über die katalytische Spaltung von EDC.....	321
<b>12.6.1.3</b>	<b>Simplified process for the VCM production.....</b>	<b>322</b>	12.6.1.3	Vereinfachter VC-Herstellungsprozess.....	322
<b>12.6.2</b>	<b>Ethane based production processes....</b>	<b>322</b>	12.6.2	Herstellungsprozesse auf Ethanbasis.....	323
<b>12.6.3</b>	<b>Other developments.....</b>	<b>322</b>	12.6.3	Andere Entwicklungen.....	323
<b>13</b>	<b>ILLUSTRATIVE PROCESS: TOLUENE DIISOCYANATE.....</b>	<b>325</b>	<b>13</b>	<b>BEISPIELPROZESS: TOLUYLENDIISOCYANAT.....</b>	<b>325</b>
<b>13.1</b>	<b>General information.....</b>	<b>325</b>	13.1	Allgemeine Informationen.....	325
<b>13.2</b>	<b>Applied processes and techniques.....</b>	<b>325</b>	13.2	Angewandte Prozesse und Techniken.....	325
<b>13.2.1</b>	<b>Nitration.....</b>	<b>325</b>	13.2.1	Nitrierung.....	325
<b>13.2.2</b>	<b>Hydrogenation.....</b>	<b>327</b>	13.2.2	Hydrierung.....	327
<b>13.2.3</b>	<b>Phosgenation.....</b>	<b>328</b>	13.2.3	Phosgenierung.....	328
<b>13.2.4</b>	<b>Process variants and alternatives.....</b>	<b>329</b>	13.2.4	Prozessvarianten und –alternativen.....	329
<b>13.3</b>	<b>Consumption and emission levels.....</b>	<b>329</b>	13.3	Verbrauchs- und Emissionswerte.....	329
<b>13.3.1</b>	<b>Consumption levels.....</b>	<b>330</b>	13.3.1	Verbrauchswerte.....	330
<b>13.3.2</b>	<b>Air emissions.....</b>	<b>330</b>	13.3.2	Luftseitige Emissionen.....	330
<b>13.3.2.1</b>	<b>Emission from central incineration.....</b>	<b>330</b>	13.3.2.1	Emissionen aus der zentralen Abgasverbrennung.....	330
<b>13.3.2.2</b>	<b>Emissions from non-central purification.....</b>	<b>330</b>	13.3.2.2	Emissionen nach dezentraler Abgasreinigung.....	330
<b>13.3.3</b>	<b>Water emissions.....</b>	<b>331</b>	13.3.3	Wasserseitige Emissionen.....	331
<b>13.3.4</b>	<b>Wastes.....</b>	<b>332</b>	13.3.4	Abfälle.....	332
13.4	Techniques to consider in the determination of BAT.....	332	<b>13.4</b>	<b>Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind.....</b>	<b>332</b>
13.4.1	Process design.....	332	<b>13.4.1</b>	<b>Gestaltung des Produktionsprozesses ...</b>	<b>332</b>
13.4.1.1	Process route.....	332	<b>13.4.1.1</b>	<b>Verfahrensablauf.....</b>	<b>332</b>
13.4.1.2	Storage and loading facilities.....	332	<b>13.4.1.2</b>	<b>Lager- und Verladungseinrichtungen ...</b>	<b>332</b>
13.4.1.3	Raw materials consumption.....	333	<b>13.4.1.3</b>	<b>Verbrauch an Einsatzstoffen.....</b>	<b>333</b>
13.4.1.4	Utilities consumption.....	333	<b>13.4.1.4</b>	<b>Verbrauch an Betriebsmitteln.....</b>	<b>333</b>
13.4.2	Air emissions.....	334	<b>13.4.2</b>	<b>Luftseitige Emissionen.....</b>	<b>334</b>
13.4.2.1	Absorber vent off-gas.....	336	<b>13.4.2.1</b>	<b>Absorberabgas.....</b>	<b>336</b>
13.4.2.2	Residues incineration.....	336	<b>13.4.2.2</b>	<b>Rückstandsverbrennung.....</b>	<b>337</b>
13.4.2.3	Miscellaneous vent streams.....	336	<b>13.4.2.3</b>	<b>Sonstige Abluftströme.....</b>	<b>337</b>
13.4.2.4	Fugitive emissions.....	336	<b>13.4.2.4</b>	<b>Flüchtige Emissionen.....</b>	<b>337</b>
13.4.3	Water emissions.....	337	<b>13.4.3</b>	<b>Wasserseitige Emissionen.....</b>	<b>337</b>
13.4.4	Wastes.....	338	<b>13.4.4</b>	<b>Abfälle.....</b>	<b>339</b>
13.4.5	Plant safety.....	338	<b>13.4.5</b>	<b>Anlagensicherheit.....</b>	<b>339</b>
13.4.5.1	Dinitrotoluene (DNT).....	338	<b>13.4.5.1</b>	<b>Dinitrotoluol (DNT).....</b>	<b>339</b>
13.4.5.2	Toluene diisocyanate (TDI).....	338	<b>13.4.5.2</b>	<b>Toluylendiisocyanat (TDI).....</b>	<b>339</b>
13.4.5.3	Phosgene.....	339	<b>13.4.5.3</b>	<b>Phosgen.....</b>	<b>340</b>
13.5	Best Available Techniques.....	339	<b>13.5</b>	<b>Beste Verfügbare Techniken.....</b>	<b>340</b>
<b>13.6</b>	<b>Emerging techniques.....</b>	<b>340</b>	13.6	Techniken in Entwicklung.....	340
<b>14</b>	<b>CONCLUDING REMARKS.....</b>	<b>341</b>	<b>14</b>	<b>ABSCHLIEBENDE BEMERKUNGEN.....</b>	<b>341</b>
14.1	Review of the information exchange.....	341	<b>14.1</b>	<b>Bewertung des Informationsaustausches.....</b>	<b>341</b>
14.1.1	Programme of work.....	341	<b>14.1.1</b>	<b>Arbeitsprogramm.....</b>	<b>341</b>
14.1.2	Information sources.....	342	<b>14.1.2</b>	<b>Informationsquellen.....</b>	<b>342</b>
14.2	Recommendations for future work.....	343	<b>14.2</b>	<b>Empfehlungen für die zukünftige Arbeit.....</b>	<b>343</b>

14.2.1	Future illustrative processes	343
14.2.2	Interface with other BREFs	344
14.2.3	Whole effluent assessment	344
14.2.4	Emission and consumption data	344
14.2.5	Cost data	345
14.2.6	Other pollutants / issues	345
14.2.7	Interface with chemical risk reduction strategy	346
14.2.8	Separate illustrative process documents?	346
14.2.9	Classification system for air pollutants	346
14.2.10	The ‘wider value’ of illustrative processes?	346
14.2.11	Biotechnology	346
14.2.12	Thresholds for the repair of fugitive losses	347
14.2.13	Timing of BREF revision	347
<b>15</b>	<b>EMERGING TECHNIQUES</b>	<b>349</b>
<b>15.1</b>	<b>Unit processes</b>	<b>349</b>
<b>15.2</b>	<b>Biotechnology</b>	<b>351</b>
<b>15.3</b>	<b>Catalyst development</b>	<b>351</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>353</b>
	<b>GLOSSARY OF TERMS AND ABBREVIATIONS</b>	<b>359</b>
	<b>ANNEX I: MEMBER STATE LVOC EMISSION LIMITS</b>	<b>360</b>
	<b>A. United Kingdom</b>	<b>360</b>
	<b>B. Germany</b>	<b>362</b>
	<b>C. Austria</b>	<b>368</b>
	<b>D. The Netherlands</b>	<b>374</b>
	<b>E. Sweden</b>	<b>377</b>
	<b>ANNEX II: LEAKING LOSSES</b>	<b>378</b>
	<b>ANNEX III: FLARE SYSTEMS</b>	<b>381</b>
	<b>ANNEX IV: INCINERATORS</b>	<b>384</b>
	<b>ANNEX V: STRATEGIES FOR INDUSTRIAL WASTE WATER TREATMENT</b>	<b>386</b>
	<b>ANNEX VI: USE OF CATALYSTS IN INDUSTRY</b>	<b>389</b>
	<b>ANNEX VII: ENVIRONMENTAL, HEALTH AND SAFETY ACTIVITIES DURING A PROCESSING PLANT PROJECT</b>	<b>391</b>

<b>14.2.1</b>	<b>Prozesse, die künftig als Veranschaulichungsbeispiel ausgewählt werden</b>	<b>343</b>
<b>14.2.2</b>	<b>Schnittstelle mit anderen BVT-Merkblättern</b>	<b>345</b>
<b>14.2.3</b>	<b>Ganzheitliche Gesamtabwasserbewertung</b>	<b>345</b>
<b>14.2.4</b>	<b>Emissions- und Verbrauchsdaten</b>	<b>345</b>
<b>14.2.5</b>	<b>Kostendaten</b>	<b>346</b>
<b>14.2.6</b>	<b>Sonstige Schadstoffe/Probleme</b>	<b>346</b>
<b>14.2.7</b>	<b>Schnittstelle mit der Strategie zur Verminderung chemischer Risiken</b>	<b>347</b>
<b>14.2.8</b>	<b>Getrennte Dokumente für die der Veranschaulichung dienenden Prozesse</b>	<b>347</b>
<b>14.2.9</b>	<b>Klassifikationssystem für Luftschadstoffe</b>	<b>348</b>
<b>14.2.10</b>	<b>“Übertragbarkeit” der Prozesse zur Veranschaulichung?</b>	<b>348</b>
<b>14.2.11</b>	<b>Biotechnologie</b>	<b>348</b>
<b>14.2.12</b>	<b>Schwellenwerte für die Bekämpfung diffuser Emissionen</b>	<b>348</b>
<b>14.2.13</b>	<b>Zeitplan für die Überarbeitung des BVT-Merkblattes</b>	<b>348</b>
<b>15</b>	<b>TECHNIKEN IN DER ENTWICKLUNG</b>	<b>349</b>
<b>15.1</b>	<b>Grundprozesse</b>	<b>349</b>
<b>15.2</b>	<b>Biotechnologie</b>	<b>351</b>
<b>15.3</b>	<b>Weiterentwicklung von Katalysatoren</b>	<b>351</b>
	<b>REFERENZEN</b>	<b>353</b>
	<b>GLOSSAR</b>	<b>359</b>
	<b>ANHANG I: LVOC-EMISSIONSGRENZWERTE DER MITGLIEDSTAATEN</b>	<b>360</b>
	<b>A. Großbritannien</b>	<b>360</b>
	<b>B. Deutschland</b>	<b>362</b>
	<b>C. Österreich</b>	<b>368</b>
	<b>D. Niederlande</b>	<b>374</b>
	<b>E. Schweden</b>	<b>377</b>
	<b>ANHANG II: VERLUSTE AUS UNDICHTIGKEITEN</b>	<b>378</b>
	<b>ANHANG III: FACKELSYSTEME</b>	<b>381</b>
	<b>ANHANG IV: VERBRENNUNGSANLAGEN</b>	<b>384</b>
	<b>ANHANG V: STRATEGIEN FÜR DIE INDUSTRIELLE ABWASSER-BEHANDLUNG</b>	<b>386</b>
	<b>ANHANG VI: EINSATZ VON KATALYSATOREN IN DER INDUSTRIE</b>	<b>389</b>
	<b>ANHANG VII: UMWELTSCHUTZ-, ARBEITSSCHUTZ- UND SICHERHEITS</b>	<b>391</b>

---

<b>ANNEX VIII: MEMBER STATE AIR POLLUTANT CLASSIFICATION SYSTEMS.....</b>	<b>397</b>
<b>A. Dutch classification for air emissions .....</b>	<b>397</b>
<b>B. UK categorisation of Volatile Organic Compounds.....</b>	<b>416</b>

<b>ANHANG VIII: KLASSIFIKATIONS-SYSTEME DER MITGLIEDSTAATEN FÜR LUFTSCHADSTOFFE .....</b>	<b>397</b>
<b>A. Niederländische Einstufung für luftseitige Emissionen .....</b>	<b>397</b>
<b>.B. Britische Einteilung für Flüchtige Organische Verbindungen .....</b>	<b>416</b>

## List of figures

Figure 1.1: Structure of Industrial Organic Chemistry .....	1
Figure 1.2: Interface between petrochemical and hydrocarbon industries.....	2
Figure 1.3: Pathways in the organic chemical industry .....	3
Figure 1.4: Cycle of cash cost margin in the basic petrochemicals industry .....	5
Figure 2.1: Schematic production of Large Volume Organic Chemicals .....	7
Figure 5.1: Abfallminimierungstechniken.....	87
Figure 5.2: Anwendbarkeit von Minderungsstechniken in Abhängigkeit von Massenstrom und Konzentration der VOCs [Environment Agency (E&W), 1999 #6].....	103
Figure 7.1: Uses of ethylene .....	143
Figure 7.2: Price fluctuations of Lower Olefin feedstock and products .....	147
Figure 7.3: Production costs curve for ethylene .....	148
Figure 7.4: Ethylene and butadiene production costs trend .....	149
Figure 7.5: Typical block flow diagram for a front-end de-methaniser sequence .....	151
Figure 7.6: Typical cracking furnace configuration.....	152
Figure 7.7: Major profiles for a typical naphtha pyrolysis coil.....	157
Figure 7.8: Extractive distillation of butadiene with NMP .....	159
Figure 7.9: Age distribution of European crackers .....	163
Figure 7.10: Cracker energy consumption (per tonne of ethylene and high value (HV) products) .....	171
Figure 7.11: Carbon dioxide emissions (per tonne of ethylene and high value (HV) products).....	172
Figure 7.12: Energy consumption and plant age.....	172
Figure 7.13: Energy consumption and plant size.....	172
Figure 8.1: Uses of benzene.....	195
Figure 8.2: Uses of toluene.....	196
Figure 8.3: Uses of xylenes .....	196
Figure 8.4: Price trend for European spot prices of benzene (1993 - 1998) .....	198
Figure 8.5: Price trend for European spot prices of paraxylene (1993 - 1998).....	199
Figure 8.6: Benzene production from pygas using extractive distillation.....	204
Figure 8.7: Production of benzene and para-xylene from reformat .....	205
Figure 8.8: Cyclohexane production.....	206
Figure 9.1: Ethylene oxide derivatives .....	221
Figure 9.2: Ethylene oxide and ethylene glycol cash cost margin curve .....	224
Figure 9.3: Schematic ethylene oxide / ethylene glycol process with pure oxygen feed .....	226
Figure 9.4: Schematic ethylene oxide / ethylene glycol process with air feed .....	227
Figure 9.5: Impact of catalyst selectivity on raw material consumption .....	231
Figure 9.6: Impact of catalyst selectivity on carbon dioxide production .....	231
Figure 9.7: Impact of catalyst selectivity on 'heat of reaction' produced.....	232
Figure 10.1: Schematic of silver process .....	249
Figure 10.2: Schematic of partial methanol conversion in the silver process.....	251
Figure 10.3: Schematic of oxide process .....	251
Figure 11.1: Uses of acrylonitrile in Europe.....	267
Figure 11.2: Acrylonitrile demand and production capacity in the world and Europe .....	268
Figure 11.3: Typical production costs of acrylonitrile in 1998.....	269
Figure 11.4: Acrylonitrile cash cost margin history .....	269
Figure 11.5: The BP/SOHIO acrylonitrile process .....	270
Figure 12.1: Cash cost margins for EDC and VCM in Western Europe .....	292
Figure 12.2: Balanced production of EDC and VCM.....	294
Figure 13.1: The chemistry of TDI production.....	326
Figure 13.2: A schematic TDI production sequence.....	326
Figure 13.3: Waste gas and waste water from the manufacture of DNT .....	327
Figure 13.4: Waste gas and waste water from the manufacture of TDA .....	328
Figure 13.5: Waste gas and waster water from the manufacture of TDI .....	329
Abbildung 14.1: Gantt-Diagramm für das Arbeitsprogramm zur Erstellung des BVT-Merkblatts zu den organischen Grundchemikalien .....	341

## List of tables

Table 2.1: Unit processes used in the manufacture of 140 organic compounds .....	8
Table 2.2: Unit processes used in organic chemical production.....	9
Table 2.3: Unit operations used in the manufacture of 140 organic compounds.....	16
Table 2.4: Applications of some selected separation techniques.....	17
Table 3.1: Lower Olefin products with European production capacities in excess of 100 kt/yr .....	29
Table 3.2: Quantification of waste water arisings from olefin processes .....	30
Table 3.3: Treatment techniques for olefin process waste waters (excluding biological treatment) .....	30
Table 3.4: Aromatic products with European production capacities in excess of 100 kt/yr.....	31
Table 3.5: Quantification of waste water arisings from aromatic processes .....	33
Table 3.6: Non-biological treatment techniques for aromatic process waste waters .....	33
Table 3.7: Oxygenated organics with European production capacities in excess of 100 kt/yr.....	34
Table 3.8: Implementation of N <sub>2</sub> O abatement options at European adipic acid plants .....	44
Table 3.9: Summary of the cost of N <sub>2</sub> O abatement from adipic acid plants.....	44
Table 3.10: Quantification of waste water arisings from oxygenated processes .....	50
Table 3.11: Non-biological treatment techniques for oxygenated process waste waters .....	50
Table 3.12: Nitrogenated organics with European production capacities in excess of 100 kt/yr .....	51
Table 3.13: Quantification of waste water arisings from nitrogenated processes .....	58
Table 3.14: Non-biological treatment techniques for nitrogenated process waste waters.....	58
Table 3.15: Halogenated organics with European production capacities in excess of 100 kt/yr .....	59
Table 3.16: Comparison of halogenating agents .....	60
Table 3.17: Quantification of waste water arisings from halogenated processes .....	61
Table 3.18: Non-biological treatment techniques for halogenated process waste waters.....	61
Table 3.19: Key process units and releases in lead compound production .....	67
Table 3.20: Main process steps in the production of n-butyllithium .....	68
Table 3.21: Production of organo-magnesium compounds .....	68
Tabelle 5.1: Nutzen durch die Vermeidung von Umweltverschmutzung.....	86
Tabelle 5.2: Grundsätze der Grünen Chemie .....	88
Tabelle 5.3: Praktische Beispiele für prozessintegrierte Maßnahmen für neue und bestehende LVOC-Anlagen <sup>99</sup>	
Tabelle 5.4: Beispiele von Techniken zur Verminderung von Emissionen in die Luft in der LVOC-Industrie [InfoMil, 2000 #83] .....	100
Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Stärken und Schwächen von Techniken zur Minderung von VOC [Environment Agency (E&W), 1999 #6] .....	102
Tabelle 5.6: Kosten der Verbrennung oder Adsorption von VOC .....	103
Tabelle 5.7: Kosten der Verbrennung oder Adsorption in Abhängigkeit von der Prozessaufgabe .....	104
Tabelle 5.8: Mit den besten verfügbaren Techniken verbundene Benchmark-Werte von GB.....	104
Tabelle 5.9: Kosten der Sicherheitsmaßnahmen für Lagerung und Transport von VOCs .....	106
Tabelle 5.10: Hierarchie von Primärmaßnahmen zur Minimierung von Verlusten aus der Lagerung.....	106
Tabelle 5.11: Durchschnittliche US-EPA-Emissionsfaktoren .....	110
Tabelle 5.12: Kosten der Stickoxidvermeidung .....	114
Tabelle 5.13: Mit BAT verbundene Emissionswerte .....	115
Tabelle 5.14: Medienübergreifende Emissionen aus Abwasserbehandlungsanlagen [InfoMil, 2000 #83]19	
Tabelle 5.15: Kosten der Behandlung eines organisch hoch belasteten Abwassers .....	120
Tabelle 5.16: Kosten der Behandlung eines halogenhaltigen Abwassers.....	120
Tabelle 5.17: Zielwerte für externen industriellen Lärm aus neuen und bestehenden Anlagen .....	124
Tabelle 5.18: Vergleich von Aufstellungs- und Anschlusskosten .....	128
Tabelle 5.19: Zusätzlich zu den Grundkosten einer Umweltschutz-Investition erforderliche Kapitalkosten [InfoMil, 2000 #83] .....	128
Tabelle 6.1: BVT-assozierte Werte für die Rückgewinnung / Verminderung von VOC .....	137
Tabelle 6.2: BVT-assozierte Werte für die Verminderung anderer LVOC-Luftschadstoffe.....	138
Tabelle 6.3: Luftemissionswerte, die mit den BVT für Prozessabgase in der LVOC-Industrie verbunden werden	139
Tabelle 6.4: BVT-Werte für Abwasser .....	141
Table 7.1: Location of ethylene plants in the European Union and wider Europe .....	145
Table 7.2: Ethylene plant investment costs for different feedstocks .....	146
Table 7.3: Cash costs of production for Lower Olefins - West European leader plants.....	147
Table 7.4: Product yields (as %) for different feedstocks.....	154
Table 7.5: Principle emissions from Lower Olefin processes .....	163
Table 7.6: CEFIC survey response on CO and NO <sub>x</sub> emissions .....	164
Table 7.7: Effluent pollutants and their sources .....	167
Table 7.8: CEFIC survey results for total aqueous effluent before and after treatment .....	169
Table 7.9: Survey response on arisings of catalyst / desiccants, organic sludges and coke .....	170
Table 7.10: Energy consumption with different feedstocks .....	171

Table 7.11: Air emissions from three Dutch steam crackers in 1998 .....	173
Table 7.12: Waste water emissions from three Dutch steam crackers in 1998 .....	173
Table 7.13: Efficiency of central WWTP treating effluent from two Dutch crackers .....	173
Table 7.14: Emission / consumption data for German steam crackers .....	174
Table 7.15: 1998 emissions from a Swedish ethylene cracker .....	175
Tabelle 7.16: Hauptquellen und Zusammensetzung der luftseitigen Emissionen [CEFIC, 2000 #111]..	176
Tabelle 7.17: Kosten von NOx-Minderungsstechniken für neue und für nachgerüstete bestehende Öfen [CEFIC, 2000 #111]	179
.....	179
Tabelle 7.18: Emissionsfaktoren, Investitionen, Betriebskosten und Emissionsminderung bei Steamcrackern [Rentz, 1999 #114].....	184
Tabelle 7.19: BVT-assoziierte Werte für gasbefeuerte Öfen.....	190
Tabelle 7.20: BVT-assoziierte Werte für den Ablauf einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage.....	192
Table 8.1: European aromatic production sites.....	197
Table 8.2: Location of EU aromatics plants .....	197
Table 8.3: Aromatics cost indices 1993 - 99.....	199
Table 8.4: Typical unit operations for aromatic recovery.....	200
Table 8.5: Summary of typical processes for the production of aromatics .....	203
Table 8.6: Typical consumption and production performances from aromatics processes .....	208
Table 8.7: Emission sources and substances from various aromatics plants .....	209
Table 8.8: Combustion emissions to air from aromatics processes (in kg/t feedstock) .....	209
Table 8.9: Emissions to air .....	210
Table 8.10: Emissions to water from two Dutch aromatics processes.....	211
Table 8.11: Waste arisings from two Dutch aromatics processes.....	212
Table 9.1: European ethylene oxide production sites .....	222
Table 9.2: Cash costs of production for ethylene oxide and ethylene glycols .....	223
Table 9.3: Difference between leader and laggard cash costs.....	223
Table 9.4: Raw materials consumption of ethylene oxide / ethylene glycols processes.....	232
Table 9.5: VOC arisings from ethylene oxide plants.....	233
Table 9.6: Carbon dioxide removal vent before and after treatment .....	233
Table 9.7: Inerts vent before and after treatment .....	234
Table 9.8: Emissions from ethylene oxide plants in Germany .....	236
Table 9.9: Emissions to air in 1998 from two ethylene oxide plants in The Netherlands.....	236
Table 9.10: Emissions to water in 1998 from two ethylene oxide plants in The Netherlands.....	237
Table 9.11: Efficiency of central waste water treatment plant in Dutch plant.....	237
Table 9.12: By-product / waste generation by Producer B in The Netherlands.....	237
Table 10.1: European formaldehyde production capacity .....	247
Table 10.2: Methanol contract prices in north-west Europe (DM/t).....	248
Table 10.3: Trade-off between yield, steam export and electricity consumption .....	253
Table 10.4: Waste air streams before and after treatment.....	254
Table 10.5: VOC emissions from formaldehyde storage and handling .....	255
Table 10.6: Air emissions from Dutch formaldehyde plants.....	255
Table 10.7: Emissions from a Swedish formaldehyde plant in 1998.....	255
Table 10.8: Air emissions from gas engines and steam boilers on an Austrian formaldehyde plant.....	256
Table 10.9: Review of air emission factors for formaldehyde plants .....	256
Table 10.10: Waste arisings from Dutch and German formaldehyde plants .....	257
Tabelle 10.11: Vergleich des Silber- und Oxidprozesses .....	258
Tabelle 10.12: Maximale Arbeitsplatzkonzentration für Formaldehyd in Europa (März 1999).....	261
Tabelle 10.13: Kosten der Emissionsminderung bei der Formaldehydproduktion [Environment Agency (E&W), 1998 #1].....	262
Table 11.1: European acrylonitrile production .....	267
Table 11.2: Reaction yields from acrylonitrile catalysts.....	274
Table 11.3: Typical raw material consumptions.....	275
Table 11.4: European absorber vent concentration ranges before and after treatment .....	276
Table 11.5: Emissions from acrylonitrile storage and handling.....	276
Table 11.6: 1999 air emissions from an acrylonitrile plant in the Netherlands .....	277
Table 11.7: European ranges for quench effluent before and after treatment.....	277
Table 11.8: European ranges for stripper bottoms effluent before and after treatment .....	278
Table 11.9: 1999 water arisings and emissions from an acrylonitrile plant in The Netherlands .....	278
Table 11.10: 1999 waste arisings from an acrylonitrile plant in The Netherlands.....	279
Table 11.11: Emission / consumption data for a German acrylonitrile plant) .....	279
Table 12.1: Location of EDC/VCM plants in Western Europe .....	291
Table 12.2: Leader and laggard Cash Costs for EDC/VCM (Western Europe in 1997).....	293
Table 12.3: Typical Cost Breakdown for a 400 kt/yr VCM plant.....	293

---

Table 12.4: Raw material and energy consumption in European example plants .....	300
Table 12.5: Emissions to air from German EDC/VCM plants .....	301
Table 12.6: 1998 emissions to air from Italian EDC/VCM plants .....	301
Table 12.7: Emissions to air from Swedish EDC/VCM plants .....	301
Table 12.8: Emissions to air from a Dutch EDC/VCM plant (1998) .....	302
Table 12.9: Review of air emission factors for EDC/VCM plants .....	303
Table 12.10: Waste water from a Dutch EDC/VCM plant before and after treatment (1998) .....	304
Table 12.11: Effluent from German EDC/VCM plants.....	304
Table 12.12: Waste water from three Italian EDC/VCM plants (prior to treatment) .....	304
Table 12.13: Waste generation by a Dutch EDC/VCM plant.....	306
Tabelle 12.14: Maximale Emissionswerte in behandelter Abluft [CEFIC, 2000 #105].....	310
Tabelle 12.15: Leistung von Abwasserbehandlungsanlagen.....	313
Tabelle 12.16: Kostenvergleich für Emissionsminderungsmaßnahmen bei der EDC/VC-Herstellung ...	315
Tabelle 12.17: ECVM-Emissionsgrenzwerte für Luft und Wasser [ECVM, #10].....	316
Tabelle 12.18: OSPAR-Emissionsgrenzwerte für Luft und Wasser.....	316
Tabelle 12.19: Angegebene erreichbare Konzentrationen im Abwasser einiger Anlagen .....	316
Table 13.1: European producers of TDI in 1998.....	325
Table 13.2: Specific emission from the TDI process prior to biological treatment.....	331
Tabelle 13.3: Erreichbare Emissionswerte bei neuen TDI-Verfahren.....	336

## AUFBAU UND STRUKTUR DES MERKBLATTES

Der Informationsaustausch zu den Produktionsprozessen für organische Grundchemikalien (LVOC) stellte die technische Arbeitsgruppe (TWG) vor besondere Herausforderungen. Das vorliegende Kapitel liefert daher einige Erläuterungen zu dem Grundlagen des BVT-Merkblatts und erklärt, wie das Merkblatt genutzt werden kann.

Es besteht generell Übereinstimmung darüber, dass die chemische Industrie eine Branche mit einer schier endlosen Zahl von Erzeugnissen und einer ungeheuren Produktvielfalt ist. Weltweit werden etwa 70000 chemische Verbindungen hergestellt, von denen sich jede einzelne in chemischer Hinsicht, im Hinblick auf den Produktionsablauf und die Endnutzung von den anderen unterscheidet. Laut Schätzungen existieren in der organischen Chemie trotz der begrenzten Zahl der eingesetzten Elemente über 16 Millionen organische Verbindungen [CITEPA, 1997 #47].

Angesichts der Vielfalt und Komplexität der chemischen Industrie ist es unmöglich, für jeden einzelnen chemischen Prozess (bzw. jedes Produkt) einen Informationsaustausch zu den BVT durchzuführen. Aus diesem Grunde wurden ähnliche oder miteinander verbundene Prozesse/Produkte zu allgemeinen Familien zusammengefasst, um überschaubare Bereiche zu erhalten, für die BVT-Merkblätter verfasst werden können. Die chemische Industrie wurde in organische und anorganische Sektoren unterteilt. Eine weitere Unterteilung in drei Untergruppen erfuhr die organisch-chemische Industrie: „Organische Grundchemikalien“, „Polymere“, und „Organische Feinchemikalien“ –, die jeweils Gegenstand eines BVT-Merkblatts wurden. Das BVT-Merkblatt für die organischen Grundchemikalien ist zusammen mit den anderen BVT-Merkblättern der Reihe für die folgenden, in Anhang 1 zur Richtlinie 96/61/EG des Rates beschriebenen Hauptaktivitäten gedacht:

*„Herstellung im Sinne der Kategorien von Tätigkeiten dieses Abschnitts bedeutet die Herstellung der in den Nummern genannten Stoffe oder Stoffgruppen durch chemische Umwandlung im industriellen Umfang*

*4.1 Chemieanlagen zur Herstellung von organischen Grundchemikalien wie:*

- a) einfachen Kohlenwasserstoffen (lineare oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische)*
- b) sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Acetate, Ether, Peroxide,*
- c) schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen*
- d) stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Amine, Amide, Nitroso-, Nitro- oder Nitratverbindungen, Nitrile, Cyanate, Isocyanate*
- e) phosphorhaltigen Kohlenwasserstoffen*
- f) halogenhaltigen Kohlenwasserstoffen*
- g) metallorganischen Verbindungen.“*

Der Begriff „Organische Grundchemikalien“ erscheint nicht in der IVU-Richtlinie. Auch diesbezügliche Produktionsgrenzwerte sind darin nicht genannt, so dass aufgrund der englischen Bezeichnung („Large Volume Organic Chemicals“) „large volume“ auf die Produktion von 20 kt/a [SEPA, 2000 #76] bzw. 100 kt/yr [UBA (Germany), 2000 #92] [InfoMil, 2000 #83] bezogen wurde. In Europa würden bei einem Grenzwert von 100 kt/a ungefähr 90 organische Chemikalien zur Gruppe der „Large Volume“, d. h. zu den organischen Grundchemikalien, zählen.

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass LVOC-Prozesse die folgenden Merkmale aufweisen [InfoMil, 2000 #83]:

- Die Produkte sind für sich selbst genommen nur selten Konsumgüter, sondern es handelt sich um Grundchemikalien, die in großen Mengen als Rohstoffe bei der Synthese anderer Chemikalien eingesetzt werden.
- Sie werden in kontinuierlich betriebenen Anlagen hergestellt.
- Die Produkte werden nicht nach unterschiedlichen Rezepturen oder in unterschiedlichen Zusammensetzungen (Sorten) hergestellt.

- Der Wertschöpfungsanteil der Produkte ist relativ niedrig.
- Die Produktspezifikationen sind so definiert, dass die Produkte für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden können (zum Beispiel im Gegensatz zu Feinchemikalien).

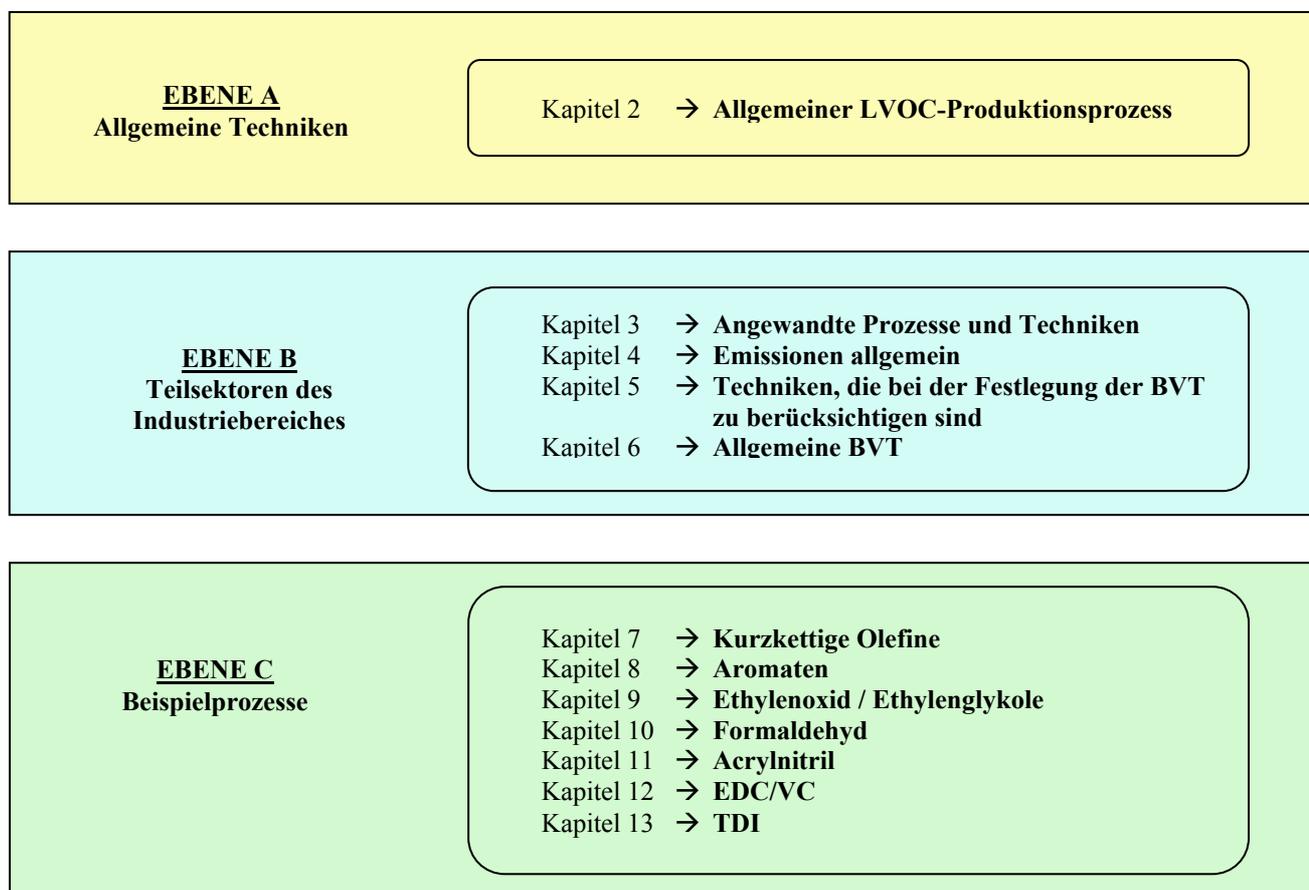
**Struktur des BVT-Merkblatts:** Infolge des großen Bereichs der organischen Grundchemikalien enthält dieses BVT-Merkblatt eine Mischung aus allgemeinen Informationen und detaillierten Informationen, die in drei Ebenen präsentiert werden:

- **Ebene A:** Allgemeingültige Grundsätze für Managementsysteme, Standardprozesse, Standardverfahren und eine Infrastruktur, die für alle LVOC-Produktionsprozesse gelten.
- **Ebene B:** Die Kategorie der organischen Grundchemikalien ist auf der Basis allgemeiner Produktgruppen, die durch eine gemeinsame Chemie oder Produktionsverfahren miteinander verbunden sind, in Teilsektoren unterteilt worden. Für jeden der Teilsektoren werden die wichtigsten Prozesse, die damit verbundenen Umweltprobleme und geeignete Techniken zur Vermeidung / Verminderung der Umweltverschmutzung beschrieben.
- **Ebene C:** Spezifische Informationen zu einer geringen Anzahl ausgewählter „der Veranschaulichung dienender Prozesse“ als Beispiel für die Anwendung der BVT. Diese Prozesse sind nach zwei Hauptkriterien ausgewählt worden. Zum ersten muss der Prozess von großer industrieller Bedeutung sein. Vorwiegend wurden die in den größten Mengen hergestellten Chemikalien als der Veranschaulichung dienende Prozesse ausgewählt, weil die Anzahl der Anlagen für diese Chemikalien gewöhnlich am größten ist und die Anlagen sich damit gut über die Mitgliedsstaaten verteilen. Zum zweiten müssen diese Prozesse mit Umweltproblemen verbunden sein, bei denen ein Informationsaustausch für die Betreiber und Genehmigungsbehörden besonders nutzbringend ist. Gestützt auf diese Kriterien hat die technische Arbeitsgruppe die folgenden Prozesse als Veranschaulichungsbeispiele ausgewählt:

TEILSEKTOR	ALS VERANSCHAULICHUNGSBEISPIEL DIENENDER PROZESS
Niedere Olefine	Durch Kracking hergestellte niedere Olefine
Aromaten	Aromaten: Benzen / Toluol / Xylen (BTX)
Sauerstoffangereicherte Verbindung	Ethylenoxid und Ethylenglykole Formaldehyd
Stickstoffangereicherte Verbindungen	Acrylnitril Toluoldiisocyanat
Halogenierte Verbindungen	Ethylendichlorid (EDC) und Vinylchloridmonomer (VCM)
Schwefelverbindungen	-
Phosphorverbindungen	-
Metallorganische Verbindungen	-

Bei der Festlegung der Anzahl und Auswahl dieser Prozesse ging es darum, ein ausgewogenes Verhältnis zwischen der Darstellung von Schlüsselfragen der Teilsektoren und den logistischen Anforderungen bei der Erarbeitung der BVT-Merkblätter zu wahren. Es lässt sich stets ein technischer Grund dafür anführen, weshalb noch weitere und unterschiedliche Prozesse als Veranschaulichungsbeispiel aufgenommen werden sollten, und jede Wahl, die getroffen wird, gibt Anlass zur Diskussion. Es wird aber davon ausgegangen, dass die ausgewählten Prozesse das Kriterium erfüllen, dass sie sowohl für die Branche als auch für die Umwelt von Bedeutung sind.

Nachstehend wird gezeigt, wie die geplante Struktur in das vorliegende BVT-Merkblatt übertragen worden ist.

**GEPLANTE STRUKTUR****VORLIEGENDE BREF-KAPITEL**

Die Nutzer des BVT-Merkblatts werden feststellen, dass das BVT-Merkblatt beim Übergang von Ebene A zu Ebene C immer ausführlicher wird, wobei ein Trend von qualitativen hin zu quantitativen Informationen festzustellen ist. Eine ausführliche Beschreibung der BVT und der damit verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte wird nur für die in Ebene C beschriebenen Prozesse geliefert, obgleich die Ebene B (in Kapitel 6) allgemeine BVT für die Branche enthält.

Was die Genehmigungsvoraussetzungen für einen Prozess betrifft, der als Beispielprozess ausgewählt wurde, so liefert die Ebene C sehr spezifische Informationen zu Produktionstechniken, Emissionswerten, Techniken zur Verminderung der Umweltverschmutzung und BVT. Im Hinblick auf die Genehmigung anderer Prozesse liefern die Ebenen A und B ein Instrumentarium an Grundsätzen, die angewendet werden können, um Genehmigungsbedingungen zu formulieren, die den Anforderungen bezüglich der Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung gerecht werden. In sämtlichen Fällen müssen die Genehmigungsbedingungen sich auf das BVT-Merkblatt stützen und die technischen Eigenschaften der betreffenden Anlage, ihre geografische Lage, die örtlichen Umweltbedingungen und die grenzüberschreitende Umweltverschmutzung berücksichtigen.

**Schnittstelle mit anderen BVT-Merkblättern:** In der geplanten Reihe gibt es andere BVT-Merkblätter, die im Zusammenhang mit diesem BVT-Merkblatt genutzt werden müssen, um die BVT für LVOC-Prozesse zu ermitteln. Zu den entsprechenden BVT-Merkblättern gehören die „horizontalen BVT-Merkblätter“ (die sich mit Fragen beschäftigen, die vielen Branchen gemeinsam sind) und die vertikalen BVT-Merkblätter für artverwandte Prozesse. Zum Zeitpunkt der Arbeit an diesem BVT-Merkblatt existierten Pläne zur Erarbeitung von BVT-Merkblättern zu den folgenden Themen, die für die LVOC-Branche von Bedeutung sein können:

- Allgemeine Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme in der chemischen Industrie
- Emissionen aus Lagerungen
- Kühlsysteme
- Emissionsmessung (Monitoring)
- Medienübergreifende und wirtschaftliche Faktoren
- Großfeuerungsanlagen
- Abfallverbrennung
- Abfallverwertung und -entsorgung.

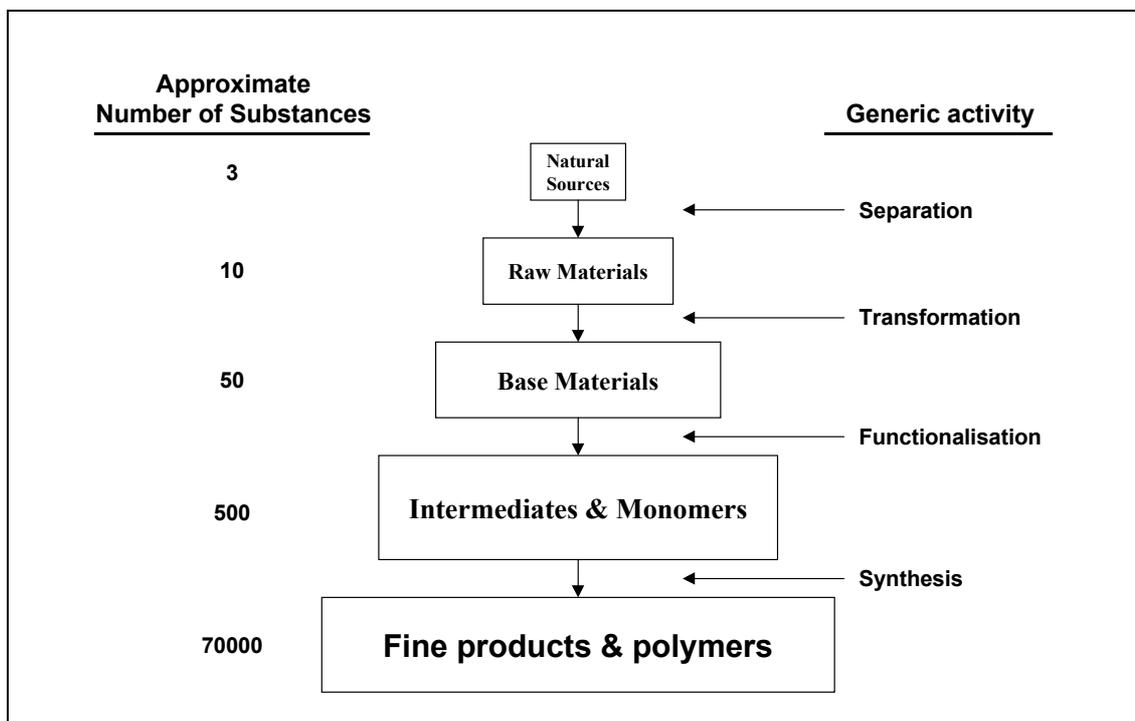
Das BVT-Merkblatt zu den organischen Grundchemikalien zielt darauf ab, die Anzahl der Überlappungen mit horizontalen BVT-Merkblättern zu verringern, beschäftigt sich aber durchaus auch ausführlicher mit horizontalen Themen. Horizontale BVT-Merkblätter werden im BVT-Merkblatt zu den organischen Grundchemikalien der Vollständigkeit halber und im Interesse eines besseren Verständnisses zitiert. Außerdem soll der Leser auf die Existenz zusätzlicher Informationen hingewiesen werden. Wenn im BVT-Merkblatt zu den organischen Grundchemikalien keine spezifischen Informationen enthalten sind, ist davon auszugehen, dass in den horizontalen BVT-Merkblättern vor allem allgemeine Informationen gemacht werden.

**Kostenangaben.** Die Vergleichbarkeit von Kostendaten für Produktionsanlagen und Techniken zur Verminderung der Umweltverschmutzung wird durch Faktoren, wie das Baujahr, die örtlichen Bedingungen und das Produktionsvolumen, erschwert. Sämtliche Kostendaten in diesem BVT-Merkblatt sind in den Währungen und mit den jeweiligen Zeitpunkten angegeben, die im Ursprungstext enthalten waren. Es wurde nicht versucht, die Kostendaten auf eine Währung zu vereinheitlichen oder für ein gemeinsames Datum zu bestimmen. Dadurch wird ein Vergleich der Kostendaten erschwert, doch wird auf diese Weise verfahren, weil kein vereinbartes Verfahren für die Kostenvereinheitlichung zur Verfügung stand. Auf diesen Mangel wurde in Kapitel 14 im Hinblick darauf hingewiesen, dass dies ein Gebiet ist, das in Zukunft angegangen werden sollte.

# 1 BACKGROUND INFORMATION

This brief introductory chapter provides general information about the LVOC industry in terms of its integration with the upstream and downstream chemical processes, macro-economics and some the main factors that affect the sector.

Industrial organic chemistry is characterised by the production of a huge variety of compounds in a step-wise manner from a few natural sources of carbon. This production pyramid is shown schematically in Figure 1.1 using typical chemical industry nomenclature.



**Figure 1.1: Structure of Industrial Organic Chemistry**  
Based on figure by Griesbaum in [CITEPA, 1997 #47]

The initial separation steps are carried out in refineries where a few **natural sources** of carbon (crude oil, natural gas and coal) are used to produce a limited number of high volume **raw materials** for the chemical industry (e.g. naphtha). Some 95 % of organic products are today obtained from oil and gas. Relatively few organic products come from the (declining) coal route and the (expanding) area of renewable biomass.

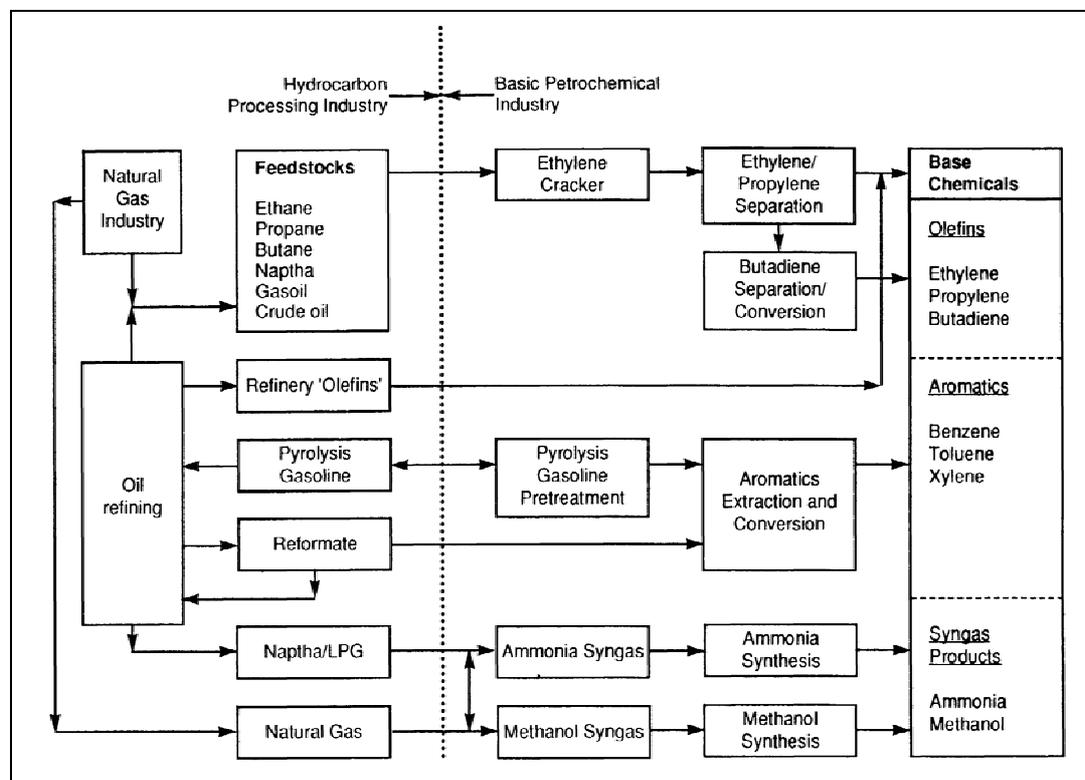
Refineries export these raw materials to petrochemical plants where they are transformed by a complex combination of physical and chemical operations into a variety of **base materials** (e.g. ethylene, C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> olefins, BTX aromatics, synthesis gas and acetylene).

The base materials are subjected to further sequences of processing which introduce functional groups to produce an even greater number of **intermediates and monomers** (e.g. alcohols, aldehydes, ketones, acids, nitriles, amines, chlorides).

The intermediates are converted into in a large variety of **fine products and polymers** with high levels of functionalisation and high commercial value (e.g. solvents, detergents, plastics, dyes, and drugs).

This production pyramid covers the whole spectrum of the organic chemical industry and the distinction between the tiers is often very subtle. However, the BREF on LVOC can be generally considered as covering the middle three tiers of the pyramid in Figure 1.1 (i.e. taking raw materials to produce base materials, intermediates and monomers). They may also be known as ‘commodity’ or ‘bulk’ chemicals.

The complexities of actual production mean that this simple delineation of 'LVOC' scope can be more complicated. The upstream interface with refining is blurred since the sectors often occupy the same site and have common products (e.g. olefins and aromatics). However, refineries produce fractions (made up of groups of hydrocarbons) that are primarily used as fuels (or fuel modifiers), whilst the petrochemical industry produces specific hydrocarbons for use as basic building blocks in the wider chemical industry. The refinery separation processes are covered by a dedicated BREF. This interface is represented schematically in Figure 1.2.



**Figure 1.2: Interface between petrochemical and hydrocarbon industries**  
[EC DGXI, 1993 #8]

Downstream from the production of LVOC there is again integral association with the rest of the chemical industry and it is difficult to establish definitive boundaries. For the purpose of IPPC information exchange there will be separate BREFs for the production of 'Organic Fine Chemicals' and 'Polymers'.

Figure 1.3 further illustrates the complexity of the industry by showing the range of products that result from the basic hydrocarbon raw materials. Many of the products are intermediates for the rest of the chemical industry and have limited use in their own right.

As a consequence of this complex step-by-step synthesis of products, there are rarely stand-alone manufacturing units producing just one product. Instead chemical installations are usually large, highly integrated production units that combine many diverse plants. The integration of production units can confer significant economic and environmental benefits; e.g.:

- there is a high degree of process flexibility that allows operating regimes to be fine-tuned to produce chemicals in the most efficient manner
- energy use can be optimised by balancing energy sources and sinks
- by-products may be used as feedstock in other plants (e.g. crackers, furnaces, reactors) thus negating the need for disposal or allowing their use as fuel
- there are economies of scale in the treatment of waste streams and
- the loss of intermediates during transportation is reduced.

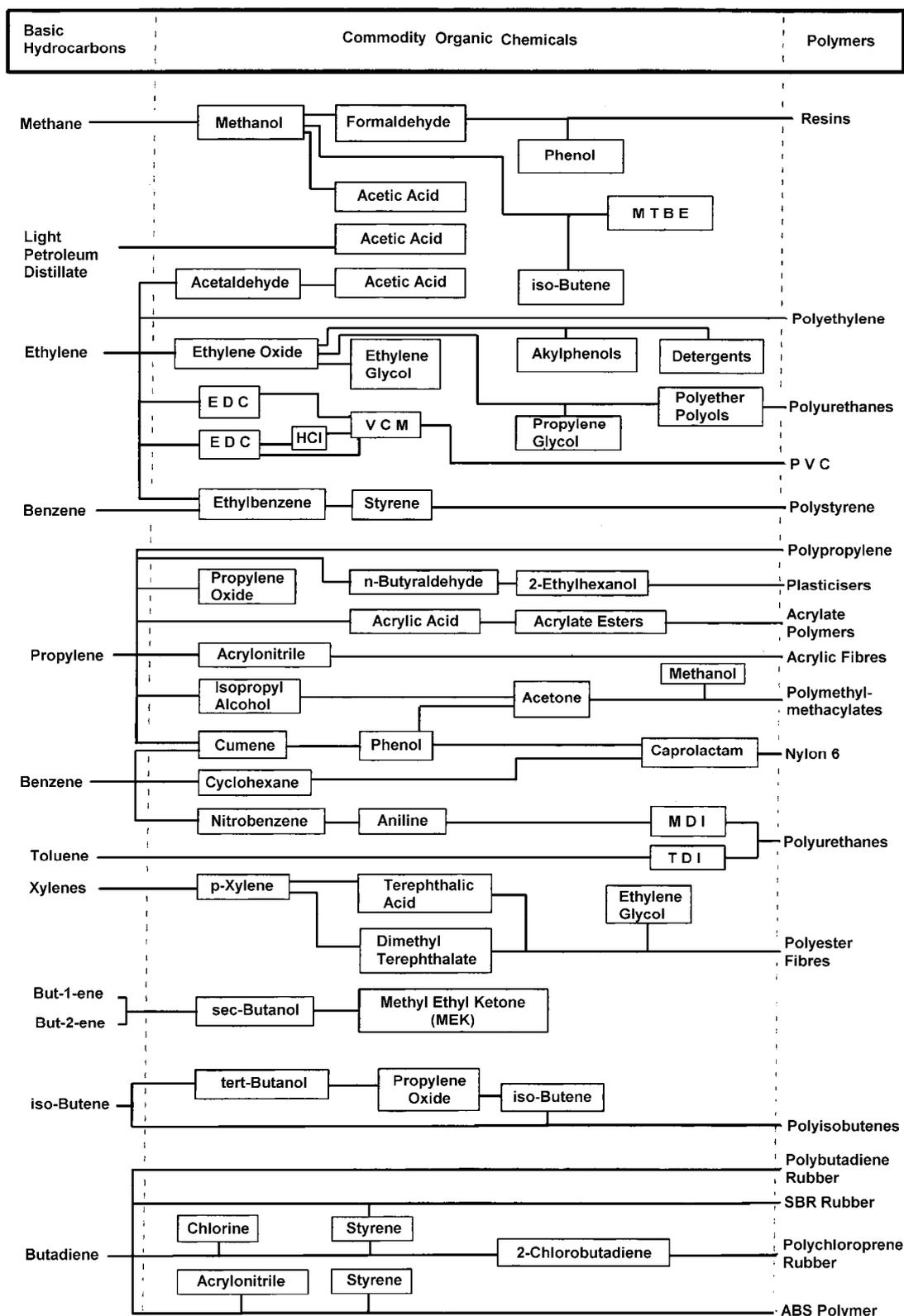


Figure 1.3: Pathways in the organic chemical industry  
[EC DGXI, 1992 #23]

But integrated production sites can also create problems when it comes to the determination of BAT. Integrated production sites almost always have unique process configurations and unique operating regimes. Therefore it can be difficult to compare like-with-like because the consideration of local conditions is always such an important factor. This may be particularly pronounced in considering the environmental performance of common abatement systems, although some inter-site consistency is introduced by the common use of international technology contractors to design and build their licensed processes for LVOC producers.

**Sector economics.** The production of LVOC has significant economic importance in Europe. Although there are a large number of chemicals produced in Europe, the production figures are dominated by a relatively small number of chemicals manufactured by large companies. Germany is Europe's largest producer, but there are also well-established LVOC industries in The Netherlands, France, the UK, Italy, Spain and Belgium. Production in the other Member States is significantly lower. Production data for the most important chemicals within each LVOC sub-sector are given in Chapter 3.

It is difficult to provide specific economic data on the LVOC industry because there is no absolute definition of the sector and there is considerable variation in the business background to different production processes. Eurostat's Panorama database [Eurostat, 1997 #31] provides data on the general chemicals sector, with sub-set data on 'basic industrial chemicals' and further sub-set data on 'Petrochemicals'.

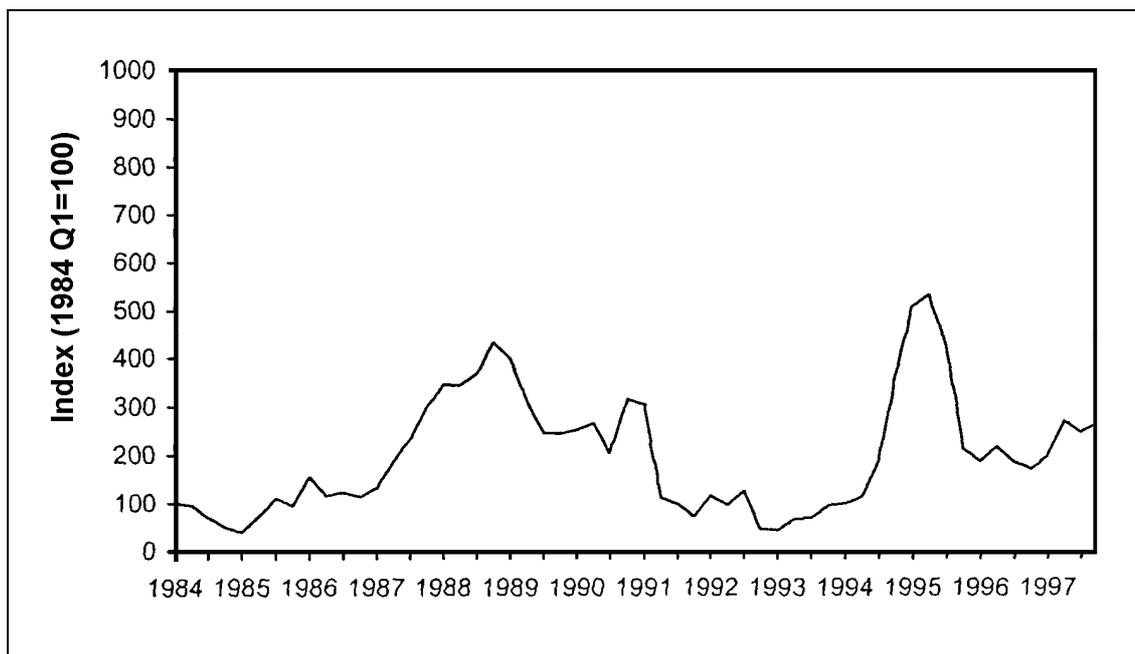
**Global position.** In overall terms, the European Union is the world's largest producer of chemical products and accounts for nearly one third of estimated world production. In financial terms, the European chemical industry in 1998 had a turnover of 441 billion Euro, of which 367 billion Euro came from EU countries. This exceeds the turnover of equivalent industries in the USA (343 billion Euro) and Japan (159 billion Euro), and compares with a world figure of 1224 billion Euro (CEFIC publication 'Facts and Figures November 99'). The European chemical market is dominated by the production of organic chemicals and their turnover is some four times the turnover generated by the production of inorganic chemicals [CEFIC, 1999 #17]. In 1995 the European Union was an exporter of basic chemicals, with the USA and EFTA countries being the main recipients. This trade balance is expected to sway towards imports as the industry faces competition from revitalised Eastern European producers, expanding Far East and Middle East capacities, and a highly organised US industry.

**Competition.** Basic petrochemical products are usually sold on chemical specifications, rather than brand name or performance in use. Within any region different producers have different costs of production due to variations in scale, in feedstock source and type, and in process plant. There are few possibilities for product differentiation and so economies of scale are particularly important. Like other commodities, the basic petrochemical business is therefore characterised by competition on price, with cost of production playing a very large part. The market for bulk chemicals is very competitive and market share is often considered in global terms.

**Integration.** Process integration is a significant factor in the economics of the primary chemical industry. The integration is both upstream (many processes are linked to refining) or downstream (many LVOC products are intermediates for associated production processes). This integration can improve the competitive position of companies, but it complicates any cost comparisons between installations. The price of LVOC is strongly determined by the economic status of downstream users and their demand, and it is generally difficult to pass price increases onto purchasers.

**Profitability.** The profitability of the European LVOC industry is traditionally very cyclical (see Figure 1.4). To some extent this cyclical nature reflects the normal cycles of commercial demand. However, the cycle is accentuated by the high capital investment costs of installing new technology and operators only tend to invest in additional capacity when their cash flow is good. Projects to increase capacity have long lead times and when they come on-line they

produce over-capacity that temporarily depresses margins [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. As a result, reductions in manufacturing costs tend to be incremental and many installations are relatively old.



**Figure 1.4: Cycle of cash cost margin in the basic petrochemicals industry**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

The LVOC industry is also highly energy intensive and profitability is therefore strongly linked to oil prices. The further downstream a process is from basic hydrocarbons, then the more attenuated the effects of the petrochemical cycle.

**Trends.** There was low demand for products in the periods 1986 - 87 and 1990 - 91, due to the general state of the European economy, and the growth of chemical production was very low. The ensuing period has seen a stronger demand for products and a tendency for major chemical companies to create strategic alliances and joint ventures. This has produced rationalisation in research, production and access to markets, and an accompanying increase in profitability.

Employment in the chemicals sector continues to decline and dropped by some 23 % in the ten-year period from 1985 to 1995. In 1995 there was a further drop of 3.8 % [Eurostat, 1997 #31]. In 1998, a total 1677000 staff were employed in the EU chemicals sector (CEFIC publication 'Facts and Figures November 99').



## 2 GENERIC LVOC PRODUCTION PROCESS

Although processes for the production of LVOC are extremely diverse and complex, they are typically composed of a combination of simpler activities and equipment that are based on similar scientific principles. The common activities, equipment and principles are combined and modified to create the chemical process for production of the desired product. Some of the common activities have already been recognised through the preparation of horizontal BREFs (e.g. for cooling systems, bulk storage), but there are yet more common themes that warrant one description in this BREF.

The core activity of a chemical production process is the conversion of raw materials into the desired product(s) using the necessary chemical reactions (**Unit Processes**) and physical changes (**Unit Operations**). This typically involves the five steps described below and shown schematically in Figure 2.1.

- **1. Raw material supply and preparation.** The receipt and storage of raw materials and ancillary reagents, and their charging into reactors.
- **2. Synthesis.** The core of every process where raw materials are transformed into crude product by means of a chemical reaction ('Unit Processes'), often with the aid of a catalyst.
- **3. Product separation and refinement.** Using 'Unit Operations', the product is separated from other reaction components (e.g. unreacted feed, by-products, solvents and catalysts) and purified of contaminants to the necessary specification.
- **4. Product handling and storage.** The storage, packaging and export of the product.
- **5. Emission abatement.** The collection, re-use, treatment and disposal of unwanted liquids, gases and solids for those pollutants that have not been addressed by process-integrated measures.

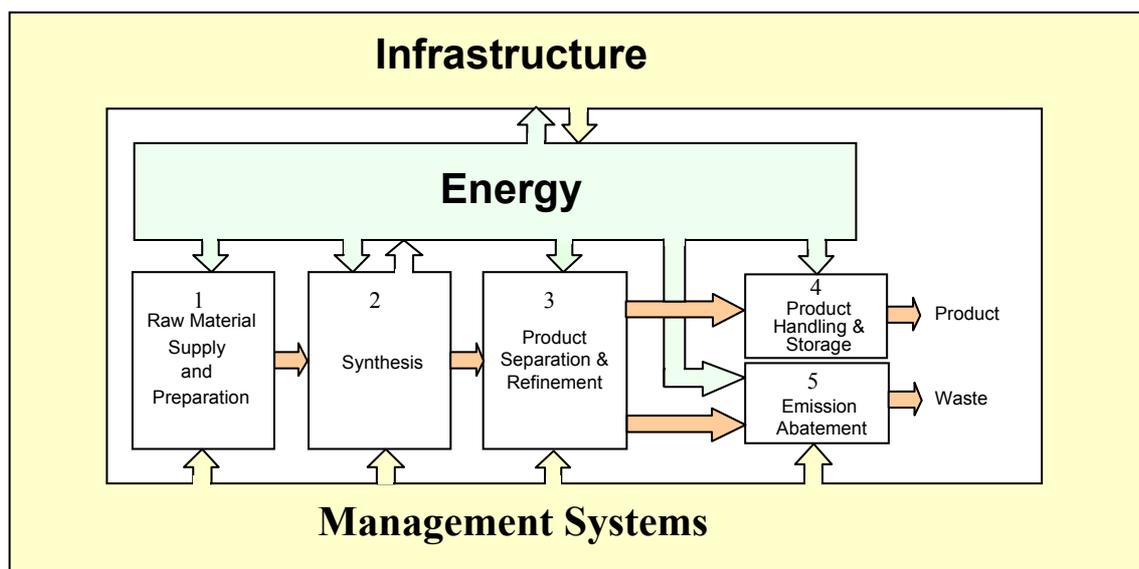


Figure 2.1: Schematic production of Large Volume Organic Chemicals  
Adapted from [CEFIC, 1999 #17]

Operators aim to achieve the process steps effectively and efficiently so that profits are maximised and yet without detriment to the environment or to employee health and safety. These aims are achieved by the use of many complementary facilities and activities, namely:

- a comprehensive **infrastructure** that interconnects the units (e.g. refrigeration, vacuum, safety facilities)
- an **energy** system that produces steam or electrical energy for use in the process, and cooling facilities (where needed)
- a **management system** that ensures the operation of the process under all scenarios. This can be viewed as the software to make all the hardware work.

Since this BREF does not provide a comprehensive description of all LVOC processes, it is important to understand the generic principles of unit processes, unit operations, site infrastructure, energy control and management systems. This ‘tool-kit’ of fundamentals then enables a basic understanding of any LVOC production process; its potential environmental impacts; and suitable techniques for preventing and controlling emissions. The following sections therefore describe, in a generic manner, the main features of these fundamentals as applied to the production of LVOC. Fuller descriptions can be found in a standard text such as Ullmann’s Encyclopaedia of Industrial Chemistry [Ullmann, 1998 #80].

## 2.1 Unit processes

There are some 35 different types of chemical reaction that are used to produce LVOC [USEPA, 1993 #33]. Some reactions (e.g. oxyhalogenation) are specific to one or two products, whilst others (e.g. oxidation, halogenation, hydrogenation) are used widely in many processes. For this reason the majority of emissions from the production of LVOC originate from a relatively few, but commonly used, unit processes (see Table 2.1).

Unit process	Number of products produced using the unit process	Number of production activities using the unit process	Estimated contribution to total unit process air emissions prior to treatment (%)
Oxidation	63	43	48.3
Halogenation	67	43	14.5
Hydrogenation	26	13	10.8
Esterification	24	8	6.9
Alkylation	15	5	4.0
Sulphonation	11	6	3.4
Dehydrogenation	15	4	2.7
Hydrolysis	27	8	2.4
Reforming	1	1	2.2
Carbonylation	10	8	1.2
Oxyacetylation	1	2	1.0
Nitration	12	1	0.8
Dehydration	18	4	0.7
Ammonolysis	11	6	0.6
Condensation	51	4	0.5
Dealkylation	4	1	0

Note 1: The table was prepared in 1980 and no newer data was available from USEPA.

Note 2: The table takes no account of other environmental issues (e.g. cross media effects, energy).

**Table 2.1: Unit processes used in the manufacture of 140 organic compounds  
USEPA as reported in [CEFIC, 1999 #17]**

Table 2.2 provides an overview of some important features of the most environmentally important unit processes. This is followed by brief descriptions of the main Unit Processes with generic consideration of their potential environmental impacts.

Process	Feed material		Conditions		Products
	Reagents	Substrates	Catalysis	Phase	
Oxidation	Oxygen (Air)	Paraffins, Olefins, BTX-Aromatics	Heterogeneous	Gas	Acids, Anhydrides, Epoxides
			Homogeneous	Gas-Liquid	Alcohols, Aldehydes, Ketones, Acids
			None	Gas-Liquid	Hydroperoxides
Amoxidation	Oxygen, NH <sub>3</sub>	Olefins, Alkyl-aromatics	Heterogeneous	Gas	Nitriles
Chlorination	Chlorine	Olefins, Aromatics,	Homogeneous	Gas-Liquid	Chloro-organics
		Olefins, Paraffins	None		
Hydrogenation	Hydrogen	CO, Aldehydes, Nitriles, Nitro-compound	Heterogeneous	Gas	Alcohols, Amines
Hydroformylation (Oxo-Synthesis)	H <sub>2</sub> , CO	Olefins	Homogeneous	Gas-Liquid	Aldehydes, Alcohols
Dehydrogenation	-	Paraffins, Olefins, Alkyl-aromatics, Alcohols	Heterogeneous	Gas	Olefins, Diolefins, Aromatics, Aldehydes, Ketones
Alkylation	Olefins, alcohols, chloro-organics	Aromatics	Heterogeneous	Gas	Alkyl-aromatics
			Homogeneous	Gas-Liquid	Alkyl-aromatics

**Table 2.2: Unit processes used in organic chemical production**  
Griesbaum in [CITEPA, 1997 #47]

### 2.1.1 Oxidation

The term oxidation includes many different processes, but in general it describes the addition of one or more oxygen atoms to a compound. Atmospheric oxygen is by far the most important, and the cheapest, oxidising agent although the inert nitrogen component will dilute products and generate waste gas streams. Other oxidising agents include nitric acid, sulphuric acid, oleum, hydrogen peroxide, organic peroxides and pure oxygen. In general terms, organic materials can be oxidised either by heterolytic or homolytic reactions, or by catalytic reactions (where the oxidising agent is reduced and then re-oxidised). Heterogeneous catalysts based on noble metals play a dominant role in industrial scale oxidations and an important example is the silver catalysed gas phase reaction between ethylene and oxygen to form ethylene oxide (this is covered as an illustrative process in Chapter 1). Ethylene is still the only olefin that can be directly oxidised to its epoxide with high selectivity. Other important industrial oxidation processes are the production of acetic acid, formaldehyde (see illustrative process in Chapter 10), phenol, acrylic acid, acetone and adipic acid. Oxidation reactions are exothermic and heat can be re-used in the process to generate steam or to preheat other component streams. Fire and explosion risks exist with heterogeneously catalysed direct oxidation processes (e.g. ethylene oxide process) and reactions involving concentrated hydrogen peroxide or organic peroxides.

#### Environmental issues of oxidation processes

The oxidation of organic compounds produces a number of by-products (including water) and wastes from partial and complete oxidation. In the organic chemical industry, such compounds as aldehydes, ketones, acids and alcohols are often the final products of partial oxidation of hydrocarbons. Careful control of partial oxidation reactions is usually required to prevent the material from oxidising to a greater degree than desired as this produces carbon dioxide and many undesirable gaseous, liquid, or semi-solid toxic by-products [Sikdar & Howell, 1998 #101].

**Air:** Emissions of volatile organics can arise from losses of unreacted feed, by-products and products such as aldehydes and acids. Carbon dioxide is an omnipresent by-product in the oxidation of organic compounds since it is impossible to prevent the full oxidation of some carbon. Aldehydes, especially formaldehyde, require strict handling to minimise occupational exposure and this limits atmospheric emissions. Acid gases usually require removal from waste streams. In general terms, oxidation reactions are exothermic and they provide good opportunities for the recovery and re-use of heat.

**Water:** To enable biological degradation in a WWTP it will be necessary to neutralise any acidic components and to remove / destroy any chlorinated species that may inhibit biological activity.

**Wastes:** Oxidation reactions may produce tars and ashes. Spent catalysts.

## 2.1.2 Halogenation

Halogenation describes the introduction of halogen atoms into an organic molecule by addition or substitution reactions. In organic synthesis this may involve the addition of molecular halogens (e.g. Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> or F<sub>2</sub>) or hydrohalogenation (with HCl, HBr or HF) to carbon-carbon double bonds. Substitution reactions involve replacing hydrogen atoms in olefins, paraffins or aromatics with halogen atoms. Chlorination is the most important industrial halogenation reaction. Chlorinated organic products include chlorinated aromatics, phosgene, chlorinated methanes, chlorinated ethanes and toxicity issues may demand additional control measures. The production of 1,2-dichloroethane (EDC) and vinyl chloride (VCM) are included as illustrative processes in Chapter 12. Fluorination is used almost exclusively in the manufacture of fluorocarbons.

### Environmental issues of halogenation processes

**Air:** The treatment of waste gases first requires a distinction between acidic streams, reaction gases and neutral waste streams. Air streams from tanks, distillation columns and process vents can be collected and treated using such techniques as low temperature condensation or incineration. The treatment of acid streams is more problematic since any equipment in contact with acid gases and water must be constructed in acid-resistant materials or internally coated. The halogen content of the waste gas represents a valuable raw material and pollution control techniques offer an opportunity for its recovery and re-use (either as hydrogen-halogen or aqueous solutions). The techniques may include:

- product recovery (by vapour stripping of liquid streams followed by recycling to the process)
- scrubbing the acid gas with an easily halogenated compound (preferably a raw material used in the process)
- absorbing the acid gas in water to give aqueous acid (often followed by caustic scrubbing for environmental protection)
- washing out organic constituents with organic solvents
- condensing out organic by-products for use as feedstock in another process (e.g. conversion of 1,1,2 trichloroethane to 1,1 dichloroethylene).

**Water:** There are also significant issues with waste water streams as the biological degradability of halogenated hydrocarbons (especially aromatics) decreases as their halogen content increases. Only chlorinated hydrocarbons with a low degree of chlorination are degradable in biological waste water treatment plants and then only if their concentration does not exceed certain levels. Waste water containing chlorinated compounds usually requires expensive preliminary purification prior to biological treatment, by stripping, extraction and adsorption (on activated carbon or polymeric resins). Waste water contamination can be substantially reduced by avoiding the water quenching of reaction gases to separate hydrogen chloride (for example in the production of chlorinated ethanes and ethylenes). Dry distillation and the use of refrigerator units will further reduce water contamination.

**Wastes:** Solid wastes may arise from such sources as reactor residues or spent catalyst. Incineration is a common method for destruction of the organic components, although attention must be paid to incineration conditions in order to avoid the formation of dioxins.

## 2.1.3 Hydrogenation

Catalytic hydrogenation refers to the addition of hydrogen to an organic molecule in the presence of a catalyst. It can involve direct addition of hydrogen to the double bond of an unsaturated molecule; amine formation by the replacement of oxygen in nitrogen containing compounds; and alcohol production by addition to aldehydes and ketones. These reactions are used to readily reduce many functional groups; often under mild conditions and with high selectivity. Hydrogenation is an exothermic reaction and the equilibrium usually lies far towards the hydrogenated product under most operating temperatures. It is used to produce a wide variety of chemicals such as cyclohexane, aniline, n-butyl alcohol, hexamethylene diamine [USEPA, 1993 #33], as well as ethyl hexanol and isocyanates such as TDI and MDI. Hydrogenation catalysts may be heterogeneous or homogeneous. Heterogeneous catalysts are solids and form a distinct phase in the gases or liquids. Many metals and metal oxides have general hydrogenation activity. Nickel, copper, cobalt, chromium, zinc, iron and the platinum group are among the elements most frequently used as commercial hydrogenation catalysts.

The general safety precautions that apply to highly flammable gases and vapours apply particularly to hydrogen. Hydrogen is combustible in air and oxygen over wider concentration limits than most other gases. Flammable mixtures in a confined space will explode if ignited by a flame or spark and special precautions are therefore necessary to prevent hydrogen gas leaks from tanks and equipment.

<b>Environmental issues of hydrogenation processes</b>
<b>Air:</b> VOC emissions from hydrogenation reactions are relatively small although hydrogen rich vent streams are typically abated in combustion units. The main issues with hydrogen are likely to arise from sulphur impurities in the feed raw materials or from the dust and ash by-products of the hydrogen production itself. Small quantities of sulphur compounds (e.g. SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S) can for example be absorbed in dilute caustic solutions or adsorbed on activated charcoal. Larger quantities would probably have to be converted to liquid or solid sulphur.
<b>Water:</b> Hydrogenation of oxygenated compounds (e.g. in aniline or TDI process) may generate water, which ends up as waste water. Specific waste water volumes from hydrogenation reactions are generally low. Hydrogenated oxo-products often show good biodegradability and low toxicity whereas aniline compounds may need measures additional to biotreatment.
<b>Wastes:</b> The spent catalysts are sometimes treated as wastes, sometimes reclaimed for precious metals. Hydrogenation reactions generate little or no unwanted by-products.

### 2.1.4 Esterification

Esterification typically involves the formation of esters from an organic acid and an alcohol. The most common method of esterification is the reaction of a concentrated alcohol and a concentrated carboxylic acid with the elimination of water. Only strong carboxylic acids react sufficiently quickly without a catalyst, so a strong mineral acid (such as sulphuric acid or hydrogen chloride) must usually be added to aid the reaction. Acid anhydrides are also used, e.g. in dialkyl phthalate production. The sulphonic acid group can be bound chemically to a polymeric material and so cation exchangers, such as sulphonated polystyrene, enable esterification under mild conditions. Lewis acids such as boron trifluoride can also be used. The equilibrium of the reaction can be shifted to the ester by increasing the concentration of one of the reactants, usually the alcohol. In production scale esterification the reaction mixture is refluxed until all the condensation water is formed, and the water or the ester product is continuously removed from the equilibrium by distillation. The main products from esterification reactions are dimethyl terephthalate, ethyl acrylate, methyl acrylate and ethyl acetate. They have considerable economic importance in many applications (e.g. fibres, films, adhesives and plastics). Some volatile esters are used as aromatic materials in perfumes, cosmetics and foods.

<b>Environmental issues of esterification processes</b>
<b>Air:</b> Solvent vapours can be collected and treated (e.g. by incineration, adsorption).
<b>Water:</b> Effluent generation is generally low, as water is the only by-product of esterification reactions. The choice of solid polymer based ion exchange resins avoids the need for catalyst neutralisation and the associated waste water treatment. Most esters possess low toxicity because they are easily hydrolysed on contact with water or moist air, and so the properties of the acid and alcohol components are more important.
<b>Wastes:</b> Waste streams can be reduced by recovering (and reusing) any organic solvents, water and alcohol components. Any wastes from waste water treatment can be incinerated (if they have with high boiling points) or recovered by distillation for re-use (for low boiling point components).

### 2.1.5 Alkylation

Alkylation is the introduction of an alkyl group into an organic compound by substitution or addition. There are six types of alkylation reaction [USEPA, 1993 #33]:

- substitution for hydrogen bound to carbon (e.g. ethylbenzene from ethylene and benzene)
- substitution for hydrogen attached to nitrogen
- substitution for hydrogen in a hydroxyl group of an alcohol or phenol
- addition to a metal to form a carbon-metal bond
- addition to a tertiary amine to form a quaternary ammonium compound
- miscellaneous additions to sulphur or silicon.

The largest use of alkylation is in refineries for the production of alkylates that are used in gasoline but this is within the scope of the Refineries BREF. Other major alkylation products include ethylbenzene, cumene, linear alkylbenzene, tetramethyl lead and tetraethyl lead. Alkylation is commonly carried out in liquid phase at temperatures higher than 200 °C at above-atmospheric pressures. Sometimes vapour phase alkylation is more effective. Alkylation agents are usually olefins, alcohols, alkyl sulphates or alkyl halides. Catalysts are HF, sulphuric acid or phosphoric acid. Higher temperatures cause the expected lowering of product specificity and increased by-product formation. Some more recent alkylation processes (e.g. for ethylbenzene and cumene) use zeolite catalysts as they can be more efficient and may have lower emissions. Lewis acids, like aluminium trichloride or boron trifluoride, may also be used as catalysts.

<b>Environmental issues of alkylation processes</b>
<b>Air:</b> Based on data for the production of ethylbenzene, cumene and linear alkylbenzene, VOC emissions from alkylation reactions tend to be low compared with other unit processes [USEPA, 1993 #33].
<b>Waste:</b> Alkyl halides and sulphates cause problems of waste product disposal [Sikdar & Howell, 1998 #101].

### 2.1.6 Sulphonation

Sulphonation is the process by which a sulphonic acid group (or corresponding salt or sulphonyl halide) is attached to a carbon atom [USEPA, 1993 #33]. It also describes the treatment of any organic compound with sulphuric acid, regardless of the products formed. It is used to produce many detergents (by sulphonating mixed linear alkyl benzenes with sulphur trioxide or oleum) and isopropyl alcohol (by the sulphonation of propylene). The most widely used sulphonating agent for linear alkylbenzenes is oleum (fuming sulphuric acid - a solution of sulphur trioxide in sulphuric acid). Sulphuric acid alone is effective in sulphonating the benzene ring, provided the acid content is above about 75 %. The excess sulphur trioxide in oleum removes the water of reaction and helps to obtain higher product yields. Separating the product sulphonates from the reaction mixture is often difficult. The mother liquor after product separation is an environmental problem, regardless of whether the product is precipitated by dilution or by salt formation upon reaction with a base [Sikdar & Howell, 1998 #101].

<b>Environmental issues of sulphonation processes</b>
<b>Air:</b> Acid vapours (largely sulphuric acid) from the reaction and quenching. Unreacted sulphonating agent arising from the use of an excess to drive the reaction. VOC emissions.
<b>Water:</b> Acidic waste waters from the reactor and dilute acidic wash waters (from washing the product on the filter) that will require neutralisation. Filtrate from the separation stage contaminated with unreacted raw material and acid.
<b>Waste:</b> Oleum is an extremely strong oxidising agent and produces tar by-products that require disposal.

### 2.1.7 Dehydrogenation

Dehydrogenation is the process by which hydrogen is removed from an organic compound to form a new chemical (e.g. to convert saturated into unsaturated compounds). It is used to produce aldehydes and ketones by the dehydrogenation of alcohols. Important products include acetone, cyclohexanone, methyl ethyl ketone (MEK) and styrene [USEPA, 1993 #33].

Dehydrogenation is most important in the ‘Cracking’ process, where saturated hydrocarbons are converted into olefins (see illustrative process in Chapter 7). The process is applied to appropriate hydrocarbon feedstocks (e.g. naphtha) in order to produce the very large volumes of ethylene, propylene, butenes and butadienes that are required as feeds for the chemical industry. Cracking may be achieved by catalytic or thermal process routes:

- Catalytic cracking provides a way to convert higher boiling fractions into saturated, non-linear paraffinic compounds, naphthenes and aromatics. The concentration of olefins in the product stream is very low, so this method is more useful for the preparation of fuels.
- Olefins are more widely produced by the steam cracking of petroleum fractions. A hydrocarbon stream is heated, mixed with steam and, depending on the feedstock, further heated to incipient cracking-temperatures of 600 - 650 °C. The conversion of saturated hydrocarbons to unsaturated compounds is highly endothermic, and so high energy inputs are necessary. High-temperature cracking is also used to produce pyrolysis gasoline from paraffin gases, naphthas, gas oils, or other hydrocarbons.

<b>Environmental issues of dehydrogenation processes</b>
<b>Air:</b> Large hydrogen-rich vent streams are produced and can be used as a hydrogen feed for other processes or as a fuel. Volatile hydrocarbons will be contained in purge and vent gases and will require collection and treatment (maybe combined with beneficial energy production). Sulphur dioxide emissions can originate from acid-gas incinerators. Nitrogen oxides originate from furnace operations in crackers.
<b>Water:</b> Quench water, dilution steam, decoking water and flare water discharges are the principal process streams that require treatment. Waste water streams with a high pollution load may require pre-treatment prior to acceptance in a biological degradation plant. Other liquid wastes such as ‘green oil’ (from acetylene conversion in the production of ethylene) can be burned to recover steam or energy.
<b>Wastes:</b> Examples of process wastes are caustic or amines used in sulphide scrubbing, cleaning acids, catalysts, tars, polymers, waste oils, coke and extracting agents (e.g. N-methylpyrrolidone) that cannot be recycled.

### 2.1.8 Hydrolysis

Hydrolysis involves the reaction of an organic with water to form two or more new substances. Hydration is the process variant where water reacts with a compound without causing its decomposition. These routes are used in the manufacture of alcohols (e.g. ethanol), glycols (e.g. ethylene glycol, propylene glycol) and propylene oxide. Ethylene glycol is covered as an illustrative process in Chapter 1).

<b>Environmental issues of hydrolysis processes</b>
<b>Air:</b> There are generally low VOC arisings from reactors [USEPA, 1993 #33].
<b>Water:</b> In most cases, hydrolysis and hydration products are biodegradable.

### 2.1.9 Reforming

Reforming is the decomposition (cracking) of hydrocarbon gases or low octane petroleum fractions by heat and pressure. This is most efficient with a catalyst, but can be achieved without. Reforming is mainly used in refineries to increase the octane number of fuels. The main reactions are the dehydrogenation of cyclohexanes to aromatic hydrocarbons, the dehydrocyclisation of certain paraffins to aromatics, and the conversion of straight chains to branched chains (isomerisation). It is also used to make synthesis gas from methane.

### 2.1.10 Carbonylation

Carbonylation (carboxylation) is the combination of an organic compound with carbon monoxide. It is used to make aldehydes and alcohols containing one additional carbon atom. The major products include acetic acid. Hydroformylation ('oxo' process) is a variant where olefins are reacted with carbon monoxide and hydrogen ('synthesis gas') in the presence of a cobalt or rhodium catalyst (e.g. in the production of n-butyraldehyde, iso-octyl alcohol, isodecanol) [USEPA, 1993 #33]. A description of the production of ethyl hexanol can be found in Section 3.4.1.

<b>Environmental issues of carbonylation processes</b>
<b>Air:</b> The process typically generates large volume, hot vent streams containing some VOCs in addition to CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> and other non-VOCs. Residual gas is recovered and used as fuel or flared [USEPA, 1993 #33].
<b>Water:</b> Heavy metals (from catalyst) to be removed from waste water prior to biological treatment.
<b>Waste:</b> Spent catalysts.

### 2.1.11 Oxyacetylation

Oxyacetylation involves the addition of oxygen and an acetyl group to an olefin to produce an unsaturated acetate ester. It is used to produce vinyl acetate from ethylene, acetic acid and oxygen.

### 2.1.12 Nitration

Nitration involves the replacement of a hydrogen atom (in an organic compound) with one or more nitro groups (NO<sub>2</sub>). By-products may be unavoidable due to the high reaction temperatures and the highly oxidising environment, although many nitration reactions are carried out at low temperature for safety reasons. The nitrations can be of aliphatics (e.g. nitro-parraffins) but the nitration of aromatics is more commercially important (e.g. explosives and propellants such as nitrobenzene and nitrotoluenes). This is effected with nitric acid or, in the case of aromatic nitrations, a mixture of nitric and sulphuric acids. Nitration is used in the first step of toluene diisocyanate (TDI) production (see illustrative processes in Chapter13).

<b>Environmental issues of nitration processes</b> [Sikdar & Howell, 1998 #101]
<b>Air:</b> Acid vapours (largely nitric or sulphuric acid) from the reaction and quenching. Unreacted nitrating agent arising from the use of an excess to drive the reaction. VOC emissions. Gas streams rich in oxides of nitrogen.
<b>Water:</b> Aromatic nitration may produce large quantities of waste mixed acid that requires neutralisation and disposal, or recovery (e.g. by distillation) and re-use. Products and by-products often are poorly biodegradable and toxic, so measures such as extraction or incineration of aqueous wastes are required.

### 2.1.13 Dehydration

Chemical dehydration is a decomposition reaction in which a new compound is formed by the expulsion of water. The major product of this process, urea, is produced by the dehydration of ammonium carbamate.

### 2.1.14 Ammonolysis

Ammonolysis is the process of forming amines using, as aminating agents, ammonia or primary and secondary amines. Ammonolytic reactions also include hydroammonolysis - in which amines are formed directly from carbonyl compounds using an ammonia-hydrogen mixture and a hydrogenation catalyst. The four main ammonolytic reaction types are [USEPA, 1993 #33]:

- double decomposition (the  $\text{NH}_3$  is split into  $\text{NH}_2$ , which becomes part of the amine, and H, which reacts with a radical that is being substituted)
- dehydration (ammonia serves as a hydrant to produce water and amines)
- simple addition (both fragments of the  $\text{NH}_3$  molecule - NH and H - become part of the new amine)
- multiple activity (ammonia reacts with the amine products to form secondary and tertiary amines).

The major products of ammonolysis are carbamic acid, ethanolamines and alkylamines.

<b>Environmental issues of ammonolysis processes</b>
------------------------------------------------------

<b>Air:</b> Based on ethanolamine production, the VOC arisings from reactors are small, although there are waste gases associated with distillation. Off-gas containing ammonia or amines is washed or incinerated in order to avoid odour problems. Hydrogen cyanide and acetonitrile are produced in the production of acrylonitrile and the hydrogen cyanide may be recovered.
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Water:</b> Unreacted ammonia can be recovered from alkaline effluents by stripping and recycled back to the process. Ammonia remaining in the effluent can be neutralised with sulphuric acid (producing ammonium sulphate precipitate for use as fertiliser) or biologically treated. Waste waters containing impurities such as methanol and amines can be disposed of by incineration or biological treatment.
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Wastes:</b> Solid wastes from stripper bottoms are incinerated. Spent catalysts.
-------------------------------------------------------------------------------------

### 2.1.15 Condensation

Condensation is the chemical reaction in which two or more molecules combine and expel water, an alcohol or another low-molecular weight compound. Each of the reactants contributes a part of the separated compound. There is some overlap with addition reactions since the initial step in condensation is addition. Condensation is used in the production of acetic anhydride, bisphenol A, phenol, acetone [USEPA, 1993 #33] and ethyl hexanone.

<b>Environmental issues of condensation processes</b>
-------------------------------------------------------

<b>Air.</b> Reactor emissions are generally small and are typically abated in a combustion unit. Distillation operations may be a source of emissions.
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Water:</b> Specific waste water volumes are generally low, effluents mainly consist of reaction water if recycling after phase separation is not possible. The effluent is composed of high-boiling components (condensation products/by-products) that often show moderate or poor biodegradability, and low-boiling components (educts) with better biodegradability.
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

### 2.1.16 Dealkylation

Toluene hydrodealkylation (HDA or TDH) is described in the illustrative process on Aromatics.

### 2.1.17 Ammoxidation

The production of acrylonitrile (see illustrative processes in Chapter 11) is an important process based on ammoxidation. The acrylonitrile process involves the gas phase oxidation of olefins with ammonia in the presence of oxygen and vanadium or molybdenum based catalysts.

## 2.2 Unit operations

Unit operations deal mainly with the physical transfer of energy and materials between the six possible combinations of state (i.e. gas-gas; gas-liquid; gas-solid; liquid-liquid; liquid-solid; solid-solid). Not all unit processes have widespread application and the USEPA has identified that most LVOC process emissions originate from only a few unit operations (Table 2.3).

Unit operation	Frequency of use	Estimated contribution to total unit process emissions (%)	Cumulative contribution to air emissions (%)
Absorption	475	58.1	58.1
Scrubbing/washing	543	27.9	86.0
Distillation	3651	10.4	96.4
Drying	251	3.3	99.7
Filtration	120	0.1	99.8
Extraction	110	0	99.8
Settling	24	0	99.8
Crystallisation	144	0	99.8
Other separation	384		
Quenching	146		
Evaporation	127		
Ion Exchange	120		
Dilution	71		
Mixing/blending	56		

Note 1: The table was prepared in 1980 and no newer data was available from USEPA.  
 Note 2: The table takes no account of other environmental issues (e.g. cross media effects, energy).

**Table 2.3: Unit operations used in the manufacture of 140 organic compounds USEPA 450380023 (1980) as reported in [CEFIC, 1999 #17]**

The reactions used in the production of LVOC never achieve perfect selectivity of the target product and so there is considerable importance on unit operations to separate wastes from products. Many production processes need to separate individual substances from a homogeneous liquid mixture or to completely fractionate such mixtures into the component parts. Separation can be generically split into the following categories:

- liquid-vapour separation (by distillation, evaporation, steam/gas stripping)
- liquid-liquid separation (by extraction, decanting, centrifuging, multi-stage contacting)
- solid-liquid separation (by centrifuging, filtration, sedimentation, drying, crystallisation)
- solid-gas (by filtration)
- solid-solid separation (screening, electrostatic, gravity, flotation).

The application of unit operations in the chemical industry is determined by the physical and chemical properties of the substances that are being handled. The environmental impact of the different operations varies according to the conditions under which these operations are carried out (e.g. vacuum distillation has fewer diffuse emissions than distillation at elevated pressure, but may involve additional point source emissions to air or to water). The unit operations of separation can have an environmental impact because they are rarely 100 % effective (i.e. some product is lost with the reject stream) and they often introduce new materials that require recovery/treatment (e.g. solvent or wash water).

A summary of the application of separation techniques is provided in Table 2.4. This is followed by brief outlines of the most environmentally important unit operations together with an indication of their main environmental issues.

Technique	Separation Principle	Application
Fractional distillation	Different boiling points	Base materials, intermediates, final products
Extractive distillation	Different polarities	Unsaturates from saturates
Liquid-Liquid-extraction	Different polarities	Aromatics from non-aromatics
Molecular sieve techniques	Different diameters of molecules	n-Alkenes from branched and cyclic hydrocarbons
	Different polarisability of molecules	n-Alkenes from n-alkanes; p-xylene from m-xylene
Crystallisation	Different solubilities	Re-crystallisation for purification
	Different melting points	p-Xylene from m-xylene

**Table 2.4: Applications of some selected separation techniques**  
Griesbaum in [CITEPA, 1997 #47]

### 2.2.1 Absorption

Absorption is the uptake of one substance into the inner structure of another; most typically a gas into a liquid solvent. Absorption is a unit operation not only for chemical production but also for environmental protection in the abatement of gaseous emissions (where it may be known as washing or scrubbing). The interaction of absorbed materials with the solvent can be physical or chemical in nature. In physical absorption, the gas molecules are polarised but remain otherwise unchanged. The concentration of dissolved gases in the solvent increase in proportion to the partial pressure of the gases. In chemical absorption, they are also chemically converted. Reactions and conversions between gaseous and liquid phases are much slower than those between one-phase mixtures, and so relatively large reaction volumes are required in gas absorption installations. Absorption equipment generally consists of a column with internals for heat and material exchange in which the feed gas is brought into counter-current contact with the regenerated absorbent. The internals direct the liquid and gas streams and increase the contact area between the two phases. Various designs are used, especially absorption plates, randomly poured packing and structured packing.

#### Environmental issues of absorption operations

**Air:** Purified gas is taken from the top of the column and is preferably re-used in the process. If re-use is not viable, then the gas stream may require further abatement (e.g. incineration).

**Water:** The absorbent loaded with the removed component (the so-called absorbate) leaves the bottom of the column and is regenerated by desorption. The solvent can be recovered (to minimise waste and reduce raw material costs). Water is often used as the solvent and the pollutants may be removed (e.g. by steam distillation, adsorption on activated carbon, extraction) to enable re-use in the process. Water that cannot be re-used is usually biologically treated. In some cases, the absorbate itself is a commercial or intermediate product (e.g. hydrochloric acid solutions from acid gas scrubbing).

### 2.2.2 Distillation

Distillation is the most important industrial method of phase separation. Distillation involves the partial evaporation of a liquid phase followed by condensation of the vapour. This separates the starting mixture (the feed) into two fractions with different compositions; namely a condensed vapour (the condensate or distillate) that is enriched in the more volatile components and a remaining liquid phase (the distilland) that is depleted of volatiles. Distillation can be divided into sub-categories according to [USEPA, 1993 #33]:

- operating mode (continuous or batch)
- operating pressure (vacuum, atmospheric or pressurised)
- number of distillation stages (single or multi-stage)
- introduction of inert gases (for example steam, to aid separation)
- use of additional compounds to aid separation (azeotropic and extractive distillation).

Only a limited number of separation problems may be solved by simple distillation and it is unsuitable for feeds containing components with similar boiling temperatures. Higher efficiency can be achieved by increasing the contact surface area or by contacting the liquid and vapour phases. Rectification columns provide intensive mass transfer by the repeated counter-current contacting of the vapour and liquid streams in multiple stages. Rectification columns are of the plate or packed design, and may involve more than 100 distillation steps. The internal structure provides a large mass transfer contact surface which is constantly regenerated. The mass transfer contact area is maximised by ensuring that the column packing is fully wetted. Heat is required at the bottom of a distillation column for evaporating the feed and condensation energy is needed at the top of the column. The condensation energy is often transferred into cooling water or air, and this may provide an opportunity for energy recovery.

### **Environmental issues of distillation operations**

Distillation columns may contribute to emissions in three ways: by allowing impurities to remain in the product; through polymer formation in the still due to excessive temperature; and by inadequate condensing [Nelson, 1992 #45]:

**Air:** Off-gases from distillation may contain volatile organic material in the form of vapour or entrained droplets/mist, although this can be reduced by the use of additional condensing areas. Non-condensable substances (e.g. oxygen, nitrogen, carbon dioxide, low-boiling organics) are not usually cooled to their condensation temperature and will exit the condenser. Emission points from distillation are typically: the condenser, accumulator, hot wells, steam jet ejectors, vacuum pump and pressure relief valve. The total volume of gases emitted from a distillation operation depends upon [USEPA, 1993 #33]: air leaks into the column (increases with reduced pressure and increased size); volume of inert carrier gas; gases dissolved in the feed; efficiency / operation of the condenser or other recovery equipment; and physical properties of the organic constituents.

**Water:** Depending of the boiling point of the components, effluents may result from aqueous bottom residues or from the top after condensation. Discharges depend on the efficiency of the distillation process and of additional steps for phase separation (preferably fractionated-condensation of top effluent, stripping of bottom residues)

**Wastes:** Highly concentrated still bottoms are often incinerated if recovery of organic components is not possible.

### 2.2.3 Extraction

Extraction is the most important liquid-liquid separation process used in industrial chemistry. It is used mainly where other separation methods or direct distillation are ineffective or too expensive. Its typical uses include:

- separation of components with similar boiling points (e.g. separating aromatics from hydrocarbons)
- separation of high boilers from aqueous solution
- separation of mixtures with high boiling points
- separation of temperature sensitive compounds
- separation of azeotropic mixtures (e.g. extraction of acetic acid from aqueous media)
- separation of pollutants for the minimisation of waste water streams.

In order to extract a substance, an extraction solvent must be added to form a second liquid phase solution. Generally the desired substance is then separated from the solvent by distillation and the solvent is recycled. Sometimes the selective action of the solvent is used in combination with distillation (extractive distillation or azeotropic distillation), for example in the manufacture of very pure, light aromatics. Extraction solvents like dimethyl sulfoxide, morpholines, sulfolane and diethylene glycol are widely used in the production of aromatics. N-methyl-pyrrolidone, dimethylformamide and acetonitrile are also important solvents, especially for the extraction and separation of butenes and butadienes. Various types of mixer-settlers, centrifugal extractors and columns are used as extraction apparatus. All of them add the light phase at the bottom of the column, and the heavy phase is removed from the top. The density

difference causes the light phase to rise through the heavy phase and effect the mass transfer between the two phases.

<b>Environmental issues of extraction operations</b>
------------------------------------------------------

<b>Water:</b> The extracting agent (raffinate) is generally recycled and only a small amount of liquid waste is generated. If water is used as the solvent, then it can be biologically treated once any highly concentrated waste components have been separated. Other extracting agents may require incineration.
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## 2.2.4 Solids separation

Solid-liquid and solid-gas separations have industrial importance for product finishing and for minimising emissions of particulate matter to the atmosphere. Product finishing applications include separating heterogeneous catalysts from a product stream or separating solid products, by-products or intermediates (e. g. ammonium sulphate in the acrylonitrile-process, BTX-aromatics at low temperatures). The principal solid-gas separation techniques are cyclones, fabric filters, ceramic filters, wet collection devices, electrostatic precipitators, dust separation equipment and high efficiency venturi scrubbers. The main solid-liquid techniques are centrifuging, filtration, sedimentation & clarification, drying and crystallisation. The choice of technique depends on:

- the characteristics of the particles and the carrier gas stream
- process factors such as temperature and pressure and
- operational factors such as floor space and headroom.

<b>Environmental issues of solids separation operations</b>
-------------------------------------------------------------

<b>Wastes:</b> It is often possible to re-use solids that are collected by separating devices, although often for lower grade applications.
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

## 2.2.5 Adsorption

Adsorption is the physical accumulation of material (usually a gas or liquid) on the surface of a solid adsorbent. Industrial adsorption processes are used to remove certain components from a mobile phase (e.g. air or water) or to separate mixtures. The applications can be production or abatement related and may include the removal of water from gases or the removal of organics from air streams or flue gas. The best adsorbents are characterised by a large number of different sized pores and so activated carbon, zeolites, silica gel and aluminium oxide are the most commercially important. Zeolites (molecular sieves) have a very narrow distribution of micro-pores and preferentially adsorb polar or polarisable materials (e.g. water or carbon dioxide). By contrast, activated carbon has a hydrophobic character and is especially suitable for the removal of organic substances.

<b>Environmental issues of adsorption operations</b>
------------------------------------------------------

<b>Air:</b> Off gases created by desorption during adsorbent regeneration.
----------------------------------------------------------------------------

<b>Wastes:</b> Spent adsorbents that can no longer be regenerated.
--------------------------------------------------------------------

## 2.2.6 Condensation

Components from gaseous mixtures can be separated into liquids (or solids) by fractional condensation. Either the residual gas or the condensate may be the desired product. The temperature, the partial pressure of the condensing substances and their vapour pressure are linked. The recovery of 100 % of the condensing substances is not possible, whatever the temperature, when inerts are present with the condensing substances. Condensation may be used to separate products from waste streams and this often enables valuable feedstock or

solvent to be returned to the production process. Condensation of volatile species is also used to minimise the emission of air pollutants, but this may require the use of cryogenic condensation to achieve the desired lower emissions.

<b>Environmental issues of condensation operations</b>
<b>Air:</b> Residual components that are not condensed.
<b>Water:</b> Condensation generates no waste water, but the condensed products might be a waste water.
<b>Wastes:</b> Condensation generates no wastes, but the condensed products might be a waste.

## 2.3 Process equipment and infrastructure

Every LVOC production site will have a comprehensive infrastructure that interconnects the production units (see Figure 2.1). Although not directly involved with the production process, the infrastructure provides the essential hardware and services (utilities) to ensure that the process operates effectively, safely and without detriment to the environment. The following sections provide brief descriptions of the core process reactors and the supporting infrastructure.

### 2.3.1 Reactors

Reactors are usually the core operation of a process because they are responsible for converting the raw materials into products. There is a large range of reactor types, and designs may be very specific to a process, but they can be broadly classified by [Theodore & McGuinn, 1992 #37]:

- Mode of operation (continuous or batch) – almost without exception LVOC processes will use continuous reactors.
- Reaction phase – Unit processes may be carried out in reactors as heterogeneously catalysed reactions where gaseous reagents contact with a solid catalyst to form gaseous products. This has the advantage of avoiding a mixture of product with catalyst or solvent, but has the disadvantages that feed is often applied at high dilution and low conversions are achieved. Gas-liquid reactions are also important for the relevant unit processes, especially oxidations and chlorinations, and may be undertaken in a variety of reactors such as continuously stirred tanks, plug flow (e.g. oxidation of ethylene to ethanol) or bubble column reactors.
- Reactor geometry – the flow pattern and manner of contacting the phases. Some typical reactor configurations are:
  - fixed bed tubular (e.g. oxidation of ethylene to ethanol over an acidic catalyst)
  - fixed bed multi-tube (e.g. oxidation of ethylene to ethylene oxide over a silver catalyst)
  - fluidised bed (e.g. ammoxidation of propylene to acrylonitrile).

Reactors are typically made of steel or glass-lined carbon steel, but the actual design will take account the following factors [Theodore & McGuinn, 1992 #37]:

- chemistry (the reaction kinetics determine the residence time to achieve the necessary degree of conversion)
- mass transfer (the diffusion rate of reacting species)
- heat transfer (the removal or addition of reaction heat)
- protection of health, safety and environment (the prevention of releases by reaction control).

Under normal operating conditions there are five major sources of waste production in reactors [Smith & Petela, 1991 #46]:

- a primary reaction between feedstocks
- a secondary reaction subsequent to the primary reaction
- impurities in feedstocks
- catalyst degradation or loss during cleaning
- inability to recycle unreacted feedstock back into the reactor.

Effluents seldom originate directly from reactors and, in most cases, the main pollution load results from the unit operations of separation.

Atmospheric emissions from reactors may originate from [USEPA, 1993 #33]:

- direct reactor process vents from liquid phase reactors
- vents from recovery devices serving streams on liquid phase reactors (enables the recovery of raw materials, products and by-products)
- process vents from gas phase reactors (after either the primary or secondary product recovery device)
- exhaust gases from combustion devices applied to any of the above streams
- fugitive losses from agitator seals, circulating pump seals, safety valves, flanges, valve stem packing etc.

Reactors are served by inlets (to allow the addition of chemical reagents and inert reaction atmospheres) and outlets (for the removal of products, wastes and emergency venting). There will also be access points for measuring reaction conditions, for maintenance activities and for an agitator to provide full mixing of the reagents. These connections represent potential points of loss and hence the number should be minimised [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

It is also usual for reactors to be served by some form of internal or external heat exchanger to effect temperature control by either heating and / or cooling. In order to dampen temperature fluctuations and minimise energy losses the reactor may be insulated.

The emptying and cleaning of reactors is a potential source of losses and these can be minimised by: reducing internal obstructions; installing the drain at the lowest point; and designing inlets that slope back into the reactor. This is complemented by operational practises such as keeping the system warm to assist draining, the use of steam cleaning and the planning of production campaigns (when used) to minimise product changes.

### 2.3.2 Emission abatement

Emission abatement equipment represents one of the most important parts of site infrastructure. A wide variety of end-of-pipe pollution control techniques is available for gaseous, liquid and solid wastes and many are used in common ways across the chemical industry. Rather than being described repeatedly in all the chemical industry BREFs, they are covered in dedicated documents. Detailed information on emission abatement techniques will be found mainly in the BREF titled 'Waste water and waste gas treatment / management for the chemical industry'. Pertinent information may also be found in the BREFs on 'Hazardous waste disposal/recovery' and 'Waste incineration'.

The application of emission abatement technologies is highly dependent on site specific situations and needs to be evaluated case-by-case. Where gaseous and liquid streams necessarily arise from a process (i.e. prevention techniques have been fully implemented), then the aim is to maximise the number of vents that are collected and diverted into appropriate treatment units. Many large sites make use of centralised environmental treatment facilities for waste water and waste gases (although waste gases are often harder to collect and so less suited to centralised treatment). Central treatment plants take advantage of economies of scale when installing and operating treatment equipment, and they damp hydraulic and chemical fluctuations in the effluent feeds thus improving the stability of performance. There may also be direct benefit from the combination of effluent streams (e.g. the combination of nitrogen-containing waste water streams with nitrogen-poor streams to aid their biological treatment). However, centralised treatment facilities should provide genuine benefits and not merely dilute pollutants prior to release.

The treated streams from waste water and waste gas abatement plants should be emitted in such a manner that they are satisfactorily dispersed in the receiving environment and do not cause harm. It is particularly important to ensure that vents are of adequate height in view of local meteorology, topography, adjacent buildings and releases from other vents. This BREF does not provide information on the environmental dispersion of releases and reference should be made to a standard text if further information is required.

Most abatement technologies involve some degree of pollutant transfer between the different environmental media and attention should be paid to the overall impact to ensure that problems are not transferred to other environmental compartments. There may benefit from using an integrated evaluation procedure and further discussion may be found in the horizontal BREF on 'Cross-media and economic aspects'.

### 2.3.3 Energy supply

Many of the reactions and separations in LVOC processes have a significant requirement for energy. The energy source depends on the process requirements and the local availability. Many operators sub-contract energy supply to third parties or use the central facilities that exist on many sites. The main sources are direct-fired process furnaces, steam boilers, power generation in turbines and heat exchange (against a hotter product or raw material). More information on combustion units such as boilers and gas turbines may be found in the BREF on Large Combustion Plant [EIPPCB, Draft #127].

Process furnaces are the primary source of heat in many endothermic chemical processes and are typically fired on gas or liquid fuels. Process furnaces are often chemical reactors and are energy consumers. Like heat exchangers they are considered as process equipment.

Steam is normally generated in steam boilers or in Combined Heat and Power (CHP) units. Energy from boilers is distributed around an installation using a heat transfer medium (usually steam, but possibly water or oil). A large chemical complex usually has steam available at several energy levels (high, medium and/or low pressure). Heat is input to the process either directly (e.g. by steam injection) or indirectly by some form of heat exchanger equipment (typically shell and tube type). The condensate from steam use will have its own collection system for return to the boiler.

Electrical power is needed for equipment such as pumps, mixers, compressors, and lighting. Power can be generated on-site or purchased but there is a trend in the chemical industry to combine power and steam generation in CHP units. CHP units fulfil the need for both steam and electricity and have a very high overall energy efficiency. They also reduce the dependence on external power supplies, and can generate excess power for the grid. CHP is most successful where the heat to power ratio is at least 1:1 and power is needed for at least 6000 hours per year [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. However, the dependence on external power supplies increases when CHP units are built and operated by a third party.

### 2.3.4 Cooling

As a general rule cooling systems are only adopted when arisings of waste heat have been minimised and all opportunities for heat re-use have been exhausted. By applying such heat integration, significant energy can be saved and the associated emissions reduced. The removal of heat from exothermic processes is very important for process control and safety reasons, and cooling may also be required to create the right conditions for certain process steps (e.g. liquefaction of lower boiling compounds) [InfoMil, 2000 #83]. Nearly all LVOC installations have an extensive cooling system; most commonly using water as the cooling medium, but with

increasing use of air-cooling. For cooling below approximately 20 °C, other cooling media are normally required (e.g. ammonia, hydrocarbons, carbon dioxide).

Cooling systems typically involve some form of heat exchanger to remove heat from the process, a heat transfer medium and a mechanism for dissipating heat into the environment. A wide variety of cooling technologies is available and since these technologies are used in common ways across industry they are covered in detail in a dedicated horizontal BREF titled 'Cooling Systems'. The application of cooling systems is highly dependent on site-specific conditions and each case needs to be evaluated individually using the principles in the horizontal BREF in order to establish the cooling requirements. The main considerations are:

- potential losses of process materials which depend heavily on the effectiveness of the cooling systems used for condensation
- resource consumption (water, air, energy, chemical substances)
- emissions to water (chemicals and heat) and air, noise, plumes and waste generation
- risk aspects
- pollution arising from specific events (starts/stops) or incidents
- effects of process and equipment design, and of material and maintenance
- de-commissioning of installations.

In general, evaporative cooling towers for water are designed to ensure that condensed plumes do not reach ground level as this can cause nuisance (loss of light, reduced visibility, road icing) and contamination (with biocides or micro-organisms). Cooling circuits are also monitored for process fluid contamination using an appropriate indicator parameter (e.g. conductivity) and temperature alarms are fitted to warn of overheating.

### 2.3.5 Refrigeration

Refrigeration is provided where processes require temperatures below those that can be obtained with cooling water - usually by a central site facility. Chlorofluorocarbons (CFCs) or intermediate substances such as hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) are not generally used in new refrigeration systems. The source of cooling is distributed around a site using either chilled water (for temperatures down to about 10 °C) or salt brines (down to -30 °C) [Theodore & McGuinn, 1992 #37]. Measures are taken to minimise the loss of refrigerants from pumps, pipe joints etc. Local detection systems such as LDAR may be used for detecting fugitive losses.

### 2.3.6 Storage and handling

Emissions may arise from the storage of raw materials, intermediates, products and wastes during routine operation or during accidents. The substances may be stored as gases, liquids or solids and the storage vessel may take various forms, for example drums, intermediate bulk containers (IBC) or tanks. Emissions may also occur while materials are being conveyed to and from storage vessels.

Just like the main process units, storage is subject to risks of over-pressurisation, leakage and equipment failure. Hazard and operability studies (HAZOP) are carried out on storage and handling facilities to provide a structured assessment of failure events and their mitigation. The detailed design of storage depends on the nature of the substance, the quantity stored and the proximity of environmental receptors. Large, integrated chemical production sites may involve lower risks of spillage because they obviate the need for the loading of transfer vessels (rail or road tankers, or boats), and their transportation and unloading at a destination. However, these sites often necessitate chemicals being pumped through long pipe networks and this introduces risks of failure on remote pipe-runs.

With regard to storage, many of the techniques for preventing emissions are used in common ways across industry. Rather than being described repeatedly in many different BREFs, they are covered in a dedicated horizontal BREF titled 'Emissions from storage' [EIPPCB, Draft #49]. The horizontal BREF should be read in conjunction with this document.

### 2.3.7 Pressure relief

All vessels and contained equipment are assessed to identify possible over-pressure scenarios. Initial protection may be provided by controls, alarms and trips, but it may also be necessary to provide back-up emergency pressure relief in the form of relief valves and bursting discs. The design of valves and discs considers the gas relief rates, the relief method, vent design and gas dispersion [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. The downstream provision of collection and treatment facilities depends on the magnitude and likely impact of unhindered release. It is generally possible to route reliefs to an abatement system (e.g. a flare), or to collect reactor contents in a dump tank.

Pressure relief equipment is used relatively infrequently, but procedures and maintenance regimes exist to ensure that it operates correctly on demand. Procedures may also exist to ensure that plant modifications do not invalidate protection systems. Consideration may be given to avoiding the need for pressure reliefs by providing inherent protection against over-pressurisation [Environment Agency (E&W), 1988 #5]. It may be possible to design the system to withstand all potential sources of high pressure or to use high integrity instrumentation. Any such alternatives must be fully validated by hazard analysis to demonstrate that there is an acceptably low probability of failure.

### 2.3.8 Vacuum

There are many demands for reduced pressure on a typical LVOC installation. The vacuum duty depends on the quantity of gas being handled and degree of cooling / condensation in the system. Vacuum can be provided in several ways that have been summarised as follows [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- **Steam jet ejectors.** These are simple, reliable and widely used, although they can be noisy. They create a low concentration effluent, but this can be minimised by using surface (rather than direct) condensers on the steam jet.
- **Liquid ring pumps.** The maximum attainable vacuum is limited by the vapour pressure of the sealing fluid. Some contaminants in the gas stream are taken up by the sealing liquid, and sealing liquid purge forms a concentrated effluent that may be recovered or treated. The process fluid can be used for sealing and this reduces effluent formation. This type of pump can be noisy.
- **Dry vacuum pumps.** These pumps do not produce an effluent as the seal is achieved by high rotation speeds of the rotary pump and close tolerances. The presence of condensable liquids or solids can cause excessive maintenance or breakdown. Dry vacuum pumps cannot be used where the process fluid is potentially explosive in normal or upset conditions.

The ingress of air through seals is a major factor in the efficiency of vacuum systems. Air ingress can be reduced by careful design, correct equipment choice and frequent maintenance. Instrumentation may be used to detect excessive flows.

### 2.3.9 Pumps, compressors and fans

Pumps, compressors and fans (blowers) are widely used in all installations to increase pressure and hence induce the movement of liquids or gases between equipment. There is a wide choice

of equipment, much of it developed for particular applications, but there is a general distinction between centrifugal, rotating and reciprocal types.

Pumps require seals (often a packed gland) to prevent liquid loss from the interface between the moving shaft and stationary casing, but there is a need for a low level of leakage over the sealing surfaces to provide lubrication. Mechanical seals provide lower leakage than packed glands on rotating shafts, so long as the seal is correctly aligned and not exposed to vibration [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. Double mechanical seals provide a further level of leak prevention and rely on the pressurisation of fluid in the void between two seals. Still higher levels of protection are provided by pumps that dispense with seals (e.g. magnetic drive centrifugal, canned centrifugal, diaphragm and peristaltic), although such pumps may be less energy efficient.

Compressors have many similar features to pumps, although there are more complicated arrangements for the lubrication and cooling of the interface between the stationary and moving parts of the seal. The common types of compressor seal can be categorised as: labyrinth; restrictive ring; mechanical; liquid film and magnetic ring. The shaft sealing system will usually have a gas bleed and this may require abatement.

### 2.3.10 Pipes

Conduits for the transfer of gases, liquids and solids are an integral part of all production processes. Pipe design is dependent on such factors as operating pressure, temperature and corrosivity of substances, so it is very specific to each installation. Well-designed pipes rarely suffer from catastrophic failure and most losses are associated with pipe connections. Pipe connections either have the purpose of joining pipes (i.e. two pieces of straight pipe, changing pipe direction, changing pipe diameter, joining two streams) or linking ancillary process equipment (e.g. pumps, compressors, tanks, valves). These connections may be made by a variety of methods such as flanges, welding and threads. Special considerations are introduced where the pipes are lined. There is a general presumption to minimise the length of pipe runs and to minimise the number of connections. Inspection and maintenance regimes are important for minimising fugitive losses from pipes, especially where pipes occupy infrequently visited parts of an installation.

### 2.3.11 Valves

Valves are widely used on installations for controlling or preventing the flow of gases and liquids. The choice and design of valves is very specific to the application, although in general terms the most common valve types are gate, globe, plug and control. Valve internal parts are usually actuated externally and this necessitates an operating stem. The loss of process fluid from valves is usually prevented by the use of a packed gland seal, in a similar manner to pumps, but under the influence of heat, pressure, vibration and corrosion the packing can lose its integrity and allow leaks.

These losses can be reduced by the use of bellows or diaphragms to isolate valve actuation from the process fluids. However, bellow valves are significantly more expensive than gate valves and their size may pose piping layout problems. Likewise, the use of diaphragm valves may be restricted by the pressures, temperatures and corrosive environments typically encountered in LVOC plants.

The use of packed valves incorporating live loading spring assemblies mounted on the gland bolts compensates normal packing relaxation or the effects of thermal cycling and vibration. Valve Live Loading offers considerable improvements in long-term 'sealability' on rising stem gate valves, globe valves and regulating control valves. In the USA Valve Live Loading is

deemed as MACT (Maximum Achievable Control Technology) “equivalent to” a bellows valve. On frequently operated rising stem valves (most problematic) Live Loading offers a considerable improvement in long term emissions performance (< 500PPM for 3 - 5 years) [European Sealing Association, 2001 #152].

Valves that fail to perform as designed can have severe environmental implications – either for fugitive emissions or catastrophic failure. The risk of mechanical failure can be minimised by an appropriate regime of inspection and maintenance. However, valve failure is more frequently due to incorrect operation and this underlines the need for effective operating procedures.

### 2.3.12 Utility fluids

A variety of gases is used in installations to facilitate the operation of equipment or to carry out specific activities. Installations may have distribution systems for such gases as nitrogen, carbon dioxide and compressed air. These gases are usually inert and relatively benign in their own right, but may become contaminated with products or wastes in performing their duties and then require treatment.

Air, carbon dioxide and nitrogen have important uses for purging vessels and equipment of toxic or flammable atmospheres. Plant is typically purged with air prior to opening, and with nitrogen or carbon dioxide prior to start-up. Air purging of process vessels is not applicable to all processes where flammable vapours can be present and steam purging or nitrogen blowing is used instead. The desire, on environmental grounds, to minimise the quantity of purge gas has to be balanced against the overriding health and safety requirements. However, there may be scope to reduce purge volumes by questioning the need for vessel opening and by continuously analysing an indicator parameter (such as oxygen) to identify when purging is complete. The contamination of purges can also be reduced by ensuring that the plant is fully drained prior to the introduction of purge flows.

Compressed dry air is used for cleaning purposes, actuating control valves, actuating on/off valves and for operating instruments, but is less and less used for actuating the pneumatic controllers used in plant control. Installations also typically have a variety of reticulation systems for different qualities of water (e.g. drinking water, de-mineralised for boiler feed).

## 2.4 Management systems

Although management systems are a fundamental component of the ‘generic production process’ (and are shown as such in Figure 2.1), they are described in Section Managementsysteme because of their importance as a pollution prevention technique.

### 3 GENERIC APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

Industrial organic chemistry uses the necessary unit processes, unit operations and infrastructure described in Chapter 2 to establish production processes for the desired products. Such is the variety of processes in the field of LVOC that detailed information exchange exercise has been restricted to a very small number of illustrative processes that are described in Chapters 7 to 13.

The vast majority of production processes have not benefited from such detailed information exchange and this limits the detail that can be provided in this BREF. In order to give an overview, there follow very brief ('thumbnail') descriptions of the most significant processes within each LVOC sub-sector.

Descriptions have been prepared where the process is commercially or environmentally significant, and where information was readily available. Most of the processes described have European production capacities in excess of the 100 kt/yr threshold that was proposed by several Member States, but the inclusion of a particular process description should not be seen as legal interpretation of the term LVOC.

The descriptions have been restricted to a brief outline of the process, any significant emissions, and particular techniques for pollution prevention and control. Since the descriptions aim to give an initial overview of the process, they do not necessarily describe all production routes. The descriptions are, therefore, a starting point in the determination of BAT and additional information may be needed.

If detailed process descriptions are required, then reference should be made to a standard text (e.g. [Ullmann, 1998 #80]) or to documents submitted to the information exchange (e.g. [InfoMil, 2000 #83] contains practical information on 55 LVOC processes in The Netherlands).

### 3.1 Chemical products with a process description

The process descriptions in this chapter are grouped according to the functional chemistry previously outlined in the BREF Scope. In addition, the following alphabetical index of product names indicates the page number of this chapter where a process description (for the named product) can be found.

ACETALDEHYDE, 41	GLYCOL ETHERS, 47
ACETIC ACID, 42	HEXA-METHYLENEDIAMINE, 55
ACETIC ANHYDRIDE, 48	HIGHER OLEFINS, 29
ACETONE, 41	ISOBUTENE, 30
ACETYLENE, 29	ISOPROPYL ALCOHOL, 38
ACRYLAMIDE, 53	MALEIC ANHYDRIDE, 48
ACRYLATE, 46	MELAMINE, 53
ACRYLIC ACID, 42	METHACRYLIC ACID, 45
ADIPIC ACID, 43	METHANOL, 38
ADIPONITRILE, 55	METHYL AMINES, 52
ALLYL CHLORIDE, 60	METHYL ETHYL KETONE, 42
ANILINE, 52	METHYL ISOBUTYL KETONE, 42
BISPHENOL ACETONE, 36	METHYL-TERTIARY BUTYL ETHER, 47
BUTENE, 29	NAPHTHALENE, 32
CAPROLACTAM, 56	OXO-ALCOHOLS, 38
CARBON DISULPHIDE, 63	PHENOL, 39
CARBOXYLIC ACID, 44	PHTHALIC ANHYDRIDE, 49
CHLORO FLUORO HYDROCARBONS, 60	PROPIONIC ACID, 45
CHLORO-ACETIC ACID, 45	PROPYLENE GLYCOL, 40
CUMENE, 31	PROPYLENE OXIDE, 47
CYCLOHEXANONE/OL, 41	PYRIDINE, 57
CYCLOHEXYLAMINE, 52	QUATERNARY AMMONIUM SALTS, 52
DIMETHYL TEREPHTHALATE, 46	STYRENE, 32
DIPHENYL METHANE DIISOCYANATE, 55	TEREPHTHALIC ACID, 45
DITHIOCARBAMATES, 63	TERTIARY BUTYL ALCOHOL, 41
EPICHLOROHYDRIN, 61	THIOLS, 63
ETHANOL, 37	THIOPHENE, 64
ETHANOLAMINES, 51	UREA, 53
ETHYL ACETATE, 46	VINYL ACETATE, 46
ETHYL PENTACHLOROTHIOPHENE, 63	
ETHYLAMINES & ISOPROPYLAMINES, 51	
ETHYLBENZENE, 31	
ETHYLENEDIAMINE, 52	
ETHYLHEXANOL, 35	
FORMIC ACID, 45	

## 3.2 Lower olefins

Europe's main olefin products are ranked on the basis of tonnage in Table 3.1. The Table also indicates what type of process description is provided in the BREF (if any). The most important olefin process is the production of ethylene (and associated butadiene and propylene) from the steam cracking of naphtha or ethane. This process is considered in detail in Chapter 7 as an illustrative process of the sub-sector.

Product	Production capacity (kt per year)	Process description?
Ethylene	18700	Illustrative Process
Propylene	12100	Illustrative Process <sup>(1)</sup>
1,3-Butadiene	2282	Illustrative Process <sup>(1)</sup>
n-Paraffin	833	
Acetylene	409	
Isobutene	374	✓
1-Butene	170	✓
Nonylene	150	

Note 1: Considered as a co-product of the cracking process.

**Table 3.1: Lower Olefin products with European production capacities in excess of 100 kt/yr [UBA (Germany), 2000 #89] based on Standard Research Institute (SRI) data, Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996**

Some of the other major olefin processes are:

**ACETYLENE:** The use of acetylene as a chemical intermediate has declined in favour of ethylene, propylene and butadiene. Its use now is mainly restricted to the production of butanediol and as a welding gas. Production is via two distinct routes, either based on calcium carbide (by dry hydrolysis, wet hydrolysis), or from hydrocarbons (by pyrolysis, natural gas oxidation, electric arc) [Austria UBA, 2000 #94] [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Environmental issues of the calcium carbide, and subsequent acetylene, production are:

Environmental issues
<b>Air:</b> Acetylene, ammonia, hydrogen sulphide and phosphine from purging of the generator feed hopper. Acetylene from the purification bed vent during regeneration. Ammonia and hydrogen sulphide from lime pits.
<b>Water:</b> Glycol from raw gas holding tank condensates (contributing to BOD and COD). Water condensate from the cooling of acetylene and combination with the gas holder glycol water seal. Calcium chloride from dryer blow-down. Ammonia and hydrogen sulphide from the ammonia scrubber used to purify raw acetylene.
<b>Wastes:</b> Carbon and ferro-silicates from the generator (the result of unreacted impurities in the carbide). Chromium and mercury from spent purifier bed solids. Lime hydrate can be re-used (e.g. in cement production, neutralisation).

**BUTENE:** is produced by the fractional distillation ('tailing topping') of mixed butylenes and butanes arising from crackers. It does not involve a chemical reaction. Residual distillation streams are used in other processes and there are no significant point emissions from the process [InfoMil, 2000 #83].

**HIGHER OLEFINS:** are linear olefins (alpha and internal) in the carbon range C<sub>6</sub> to C<sub>20</sub>. The product from the higher olefin process depends on both the process technology and the feedstock (e.g. ethylene, propylene/butene). The process consists of two complementary techniques [Environment Agency (E&W), 1999 #7]:

- oligomerisation synthesis of alpha olefins from ethylene catalysed by a metal ligand catalyst dissolved in a solvent and
- isomerisation / disproportionation in which light C<sub>4</sub> olefins and C<sub>20+</sub> olefins (plus unwanted C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> olefins) are converted to mid-range C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> internal olefins by molecular rearrangement.

**ISOBUTENE (2-METHYLPROPENE):** is a raw material for the production of butyl rubber. Tertiary butyl alcohol (TBA) is catalytically converted to isobutene and water. Crude product is purified by distillation [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Carbon oxides, nitrogen oxides, PM10, VOCs.
<b>Water:</b> Bottom stream from distillation column is stripped and biologically treated.
<b>Wastes:</b> None specific to process.
<b>Energy:</b> Endothermic process.

**LOWER OLEFIN WASTE WATER ISSUES.** A recent survey of German olefin processes quantifies the volume of waste water arisings and the COD/AOX loads after any pre-treatment but prior to biological treatment (Table 3.2). The survey also records the pre-treatment techniques used to make waste waters amenable to biological treatment (Table 3.3).

Product	Waste water volume (m <sup>3</sup> /t product)				COD (kg/t product)				AOX (g/t product)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Ethylene/ Propylene/ Acetylene		X <sup>(3)</sup>				X							
1,3-Butadiene		X			X								
Acetylene <sup>(1)</sup>			X					X					

(1) By thermal route  
(2) Figures include all emissions except rainwater and cooling water blowdown.  
(3) The CEFIC survey gave a broader range, probably as it included the cracking of heavy feedstock e.g. gas-oil.

**Table 3.2: Quantification of waste water arisings from olefin processes**  
[UBA (Germany), 2000 #88]

Product	Treatment technique						
	Incineration	Stripping	Distillation	Extraction	Sedimentation & Flocculation	Hydrolysis	Adsorption
Ethylene/ Propylene/ Acetylene		X					
1,3-Butadiene		X		X			
Acetylene <sup>(1)</sup>		X					

(1) By thermal route

**Table 3.3: Treatment techniques for olefin process waste waters (excluding biological treatment)**  
[UBA (Germany), 2000 #88]

### 3.3 Aromatics

Table 3.4 gives Europe's most important aromatic products (in tonnage terms) and also indicates what type of process description is provided in the BREF (if any). The production of benzene, toluene and xylene (BTX) is considered in detail in Chapter 8 as an illustrative process of this sub-sector. It also includes some detail of cyclohexane production because of its close links to the BTX process. The table is followed by brief descriptions of other aromatic processes that have major commercial importance as hydrocarbon intermediates.

Product	Production capacity (kt per year)	Process description?
Benzene	8056	Illustrative Process
Ethylbenzene	4881	√
Styrene	4155	√
Xylenes (mixed)	2872	Illustrative Process
Toluene	2635	Illustrative Process
Iso-propyl benzene (cumene)	2315	√
Xylene (para)	1342	Illustrative Process
Cyclohexane	1099	
Xylene (ortho)	727	Illustrative Process
Alkylbenzene	490	
Naphthalene	289	√

**Table 3.4: Aromatic products with European production capacities in excess of 100 kt/yr [UBA (Germany), 2000 #89] based on Standard Research Institute (SRI) data, Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996**

**CUMENE:** is produced from a reaction between propylene and benzene. The reaction is carried out under pressure at 250 °C and catalysed by phosphoric acid on kieselguhr. Zeolites can also be used as catalysts. Excess benzene is used to ensure complete conversion of the propylene. Products are separated by distillation, where propane (present in the propylene feedstock) is removed. Higher alkylated benzene by-products may be converted to cumene by trans-alkylation with additional benzene. Unreacted benzene is recycled to the reactor [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Environmental issues
<b>Air:</b> Storage tank blanket gases, purge and let-down gases are generally routed to flare, thereby releasing oxides of carbon.
<b>Water:</b> Phosphoric acid, hydrocarbons and amines from acid pot drainings and decommissioning washes.
<b>Wastes:</b> Spent catalyst and process residues.

**ETHYLBENZENE:** is a raw material for the production of styrene and propylene oxide. It is produced by the liquid or vapour-phase alkylation of benzene with ethylene over an aluminium chloride or zeolite catalyst. The current technology of choice for ethylbenzene is a liquid phase variant. The product is isolated by successive distillation stages to remove benzene (that is recycled to the feed) and di/tri-ethylbenzene (that is returned to the reactor). Impurities such as methane, hydrogen and ethane are separated from the reactor products and combusted (e.g. in a flare) fuel gas system. In the vapour-phase variant benzene and ethylene are pre-dried with molecular sieves, and these are regenerated using process gas at 220 °C. The zeolite catalyst is regenerated by burn-off using re-circulated nitrogen containing oxygen. A bleed of gas is vented to atmosphere to remove the resultant carbon dioxide. Special control techniques include double mechanical seals on pumps; the containment of benzene vapours from tanks/loading; stripping of organics from waste water and their combustion in a furnace [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Environmental issues
<b>Air:</b> Oxides of carbon and oxides of nitrogen from catalyst regeneration and ethylbenzene furnace; losses of benzene and other compounds from tank vents and loading operations; fugitive losses of ethylene, benzene and ethylbenzene from equipment and fittings; stack emissions of benzene.
<b>Water:</b> Benzene in the dehydration water and hydrocarbons in steam condensate. Treatment by wet air oxidation or VOC stripping (prior to biological treatment). Neutralisation effluents. Cooling water.
<b>Wastes:</b> Spent molecular sieve material. Tars and heavy fractions re-used as raw material or incinerated. Spent zeolite catalysts are regenerated (typically every 4 years) by off-site specialists.
<b>Energy:</b> The reaction is exothermic. Waste organic gases or liquids are recycled or used as fuel. Discontinuous gases at start-up and shutdown are combusted in a flare without energy recovery.

**NAPHTHALENE:** is a raw material for the production of phthalic anhydride and is widely used in pharmaceutical processes. The distillation of coal tar produces mostly naphthalene, but also a variety of other by-products (e.g. pyridine bases) [InfoMil, 2000 #83].

Environmental issues
<b>Air:</b> All waste gases are incinerated. Main pollutants are carbon and nitrogen oxides from the incineration.
<b>Water:</b> There are no process related waste water streams. Cleaning water is treated by biological methods.
<b>Wastes:</b> Solid waste is recycled or transported to a processor.
<b>Energy:</b> Endothermic process.

**STYRENE:** is mainly manufactured in a two-stage process comprising the catalytic alkylation of benzene with ethylene to produce ethylbenzene (EB), followed by the catalytic dehydrogenation of EB to produce styrene. The second commercial process consists of oxidation of EB to ethylbenzene hydro-peroxide, followed by reaction with propylene to give alpha phenyl ethanol and propylene oxide; the alcohol being then dehydrated to styrene. In the catalytic dehydrogenation route, purified EB is vaporised, mixed with superheated steam, and fed to the dehydrogenation reactor. The catalysts are generally formulated on an iron oxide base, sometimes including chromium and potassium. Reaction products are condensed and separated into water and crude styrene phases. Hydrogen-rich process gas is recovered and used as fuel in the steam super-heater and process water is normally purified in a stripper and recycled to the boiler. Crude liquid styrene, consisting primarily of styrene and EB with traces of toluene, benzene and tars, is transferred to storage. Crude styrene is purified using low-temperature vacuum distillation in conjunction with sulphur or nitrogen-based inhibitors to minimise polymerisation of vinyl-aromatic compounds. This process recovers benzene, EB and toluene. Toluene is normally sold, benzene returned to the EB alkylation reactor and EB recycled to the reactor feed. Tars are removed as distillation column residues. Purified styrene is mixed with inhibitor and transferred to storage tanks. In some facilities, an EB/benzene/toluene stream is separated from the crude styrene initially and processed separately [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

Environmental issues
<b>Air:</b> Hydrogen from catalyst preparation; Benzene and EB from distillation processes; EB, benzene, toluene and styrene releases from the purification process and from storage tanks.
<b>Water:</b> Steam condensate containing EB, benzene, toluene and styrene is stripped prior to central biological treatment.
<b>Wastes:</b> Residue from distillation columns; Sulphur or nitrogen based residues from styrene purification; Spent catalyst.

**AROMATICS WASTE WATER ISSUES.** A recent survey of German aromatic processes quantifies the volume of waste water arisings and the COD/AOX loads after any pre-treatment but prior to biological treatment (Table 3.5). The survey also records the pre-treatment techniques used to make waste waters amenable to biological treatment (Table 3.6).

Product	Waste water volume (m <sup>3</sup> /t product)				COD (kg/t product)				AOX (g/t product)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Benzene/ Toluene	X				X								
Ethyl- benzene/ Cumene		X			X				X				
Styrene			X		X								

Note: Figures include all emissions except rainwater and cooling water blowdown.

**Table 3.5: Quantification of waste water arisings from aromatic processes**  
[UBA (Germany), 2000 #88]

Product	Treatment technique						
	Incineration	Stripping	Distillation	Extraction	Sedimentation & Flocculation	Hydrolysis	Adsorption
Benzene/ Toluene		X		X			X
Ethyl- benzene/ Cumene		X					X
Styrene		X			X		X

**Table 3.6: Non-biological treatment techniques for aromatic process waste waters**  
[UBA (Germany), 2000 #88]

### 3.4 Oxygenated compounds

The IPPC Directive (Section 4.1b of Annex 1) defines the sub-group of “*oxygen containing hydrocarbons such as alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, acetates, ethers and peroxides*”. From this extensive list, illustrative processes have been chosen for the production of an ether (ethylene oxide – see Chapter 7), an alcohol (ethylene glycols– see Chapter 7) and an aldehyde (formaldehyde – see Chapter 10). Table 3.7 gives Europe’s most important oxygenated organic products (in tonnage terms) and also indicates what type of process description is provided in the BREF (if any).

Product	Production capacity (kt per year)	Process Description?
Formaldehyde	6866	Illustrative process
Methyl tertiary butyl ether (MTBE)	3159	✓
Methanol	2834	✓
Ethylene oxide	1887	Illustrative process
Phenol	1459	✓
Propylene oxide	1418	✓
Terephthalic acid	1310	✓
Acetic acid	1302	✓
Ethylene glycol	1210	Illustrative process
Acetone	1117	✓
Tertiary Butanol	1098	
Phthalic anhydride	1008	✓
Adipic acid	920	✓
Acrylic acid	860	✓
Dimethyl terephthalate (DMT)	855	✓
Acetaldehyde	844	✓
2-Ethylhexanol	838	✓
Isopropanol	811	✓
Ethanol	705	✓
Vinyl acetate	655	✓
Acrylate esters	645	
Bisphenol A	598	✓
n-Butanol	555	✓
Glycol ether	535	✓
Methyl methacrylate	522	
Acetic anhydride	504	✓
Sorbitol (hexahydric alcohol)	458	
Propylene glycol	447	✓
Citric acid	347	
n-Butyl acetate	338	
Formic acid	328	✓
Ethyl acetate	322	✓
Methyl ethyl ketone	300	✓
2-Butanol	285	
Iso-butyraldehyde	255	
Chloroacetic acid	235	✓
1,4-Butandiol	210	
Phthalic acid	180	
Maleic anhydride	176	✓
Pentaerythritol	159	
Benzoic acid	153	
Isobutanol	138	
Nonyl phenol	132	
Para-formaldehyde	117	
Propionic acid	112	✓
Methyl isobutylketone	109	✓

Note 1: The selection as an illustrative process was not a unanimous TWG decision.

Table 3.7: Oxygenated organics with European production capacities in excess of 100 kt/yr [UBA (Germany), 2000 #89] based on Standard Research Institute (SRI) data, Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996.

### 3.4.1 Alcohols

**ETHYLHEXANOL:** 2-Ethylhexanol is mainly used as the alcohol component in the manufacture of ester plasticisers (especially di-2-ethylhexyl phthalate – DOP) for soft polyvinylchloride. The second largest application is the production of 2-ethylhexyl acrylate which is used to manufacture coating materials (especially emulsion paints), adhesives, printing inks, impregnating agents and reactive diluent/cross-linking agents. In addition, 2-ethylhexyl nitrate is a cetane number improver and 2-ethylhexyl phosphates are used as lubricating oil additives. It is also used to make surfactants (antifoaming agents, dispersants, flotation agents) and as a solvent (for polymerisation catalysts and in extracting agents). The world-wide production capacity is some 3000 kt/yr. Some 1020 kt/yr is produced in the European Union at three plants in Germany (740 kt/yr) and one plant in each of France (125 kt/yr), Sweden (125 kt/yr) and Spain (30 kt/yr) [UBA (Germany), 2000 #92].

Butyraldehyde (butanal) is the main feedstock for 2-ethylhexanol process and is normally produced on the same installation. The manufacture of butyraldehyde is by the oxo synthesis route (hydroformylation of propylene and CO/H<sub>2</sub> synthesis gas). This is an exothermic gas/organic liquid phase reaction using a homogeneous cobalt catalyst at 130 - 150 °C and 100 - 300 bar. The high demands on the purity of 2-ethylhexanol product place similar purity demands on the butyraldehyde raw material. Isobutyraldehyde is formed to a greater extent (with cobalt catalysts) or a lesser extent (with rhodium catalysts) during hydroformylation and must be separated to prevent mixed aldolisation. The subsequent production of 2-ethylhexanol from butyraldehyde involves four main stages:

**1. Aldolisation and dehydration:** The aldol condensation of butyraldehyde raw material to 2-ethylhexenal proceeds rapidly in the presence of aqueous sodium hydroxide catalyst. The ensuing dehydration of the hydroxyaldehyde is conducted promptly because the aldol is unstable and can impair the product quality and yield. Local overheating in the reaction mixture must be avoided, since this may cause secondary reactions that decrease yields, and thorough mixing is required. The ratio of aldehyde to aqueous sodium hydroxide solution is in the range 1:10 to 1:20. The aqueous/organic liquid phase reaction may take place in a mixing pump, a packed column or a stirring vessel. The various processes operate at a temperature of 80 - 150 °C and pressures below 0.5 Mpa to give conversion rates of >98 %. The heat of the aldolisation reaction may be used for steam generation (e.g. 120 kg steam/t butyraldehyde) although this is only possible when the process is run close to 150°C (and this is not common).

**2. Phase separation and purification:** The reaction mixture is separated into an upper organic phase (the intermediate product 2-ethylhexenal) and a lower aqueous phase (containing the aldolisation solution). The 2-ethylhexenal is washed with process water to remove sodium hydroxide (giving a waste water stream) and then purified by distillation. The water content of the product is decreased by fractional condensation to decrease energy demand at the following vaporisation. Most of the aqueous aldolisation solution can be recycled but the rest must be removed from the system via a side stream because the aldolisation solution becomes diluted by water that is produced in the reaction. This bleed also removes the aldolisation by-products. The bleed has such a high COD value that pre-treatment is required when the efficiency of the biological treatment is low (COD removal <90 %). Suitable pre-treatment methods are oxidation, acid treatment/filtration, and extraction (which allow partial recycling of valuable products).

**3. Hydrogenation:** The unsaturated organic product (2-ethylhexenal) from the phase separator can either be hydrogenated in a single stage (e.g. fixed nickel or copper catalyst) or in several stages (a combination of gas-liquid phases, or liquid-liquid phases in sump-phase or trickle-bed reactor). The hydrogenation stage achieves a conversion of 100 % and a selectivity of >99 %. The heat of reaction for the hydrogenation of the C = C double bond and the aldehyde group is relatively high (178 kJ/Mol) and enables energy recovery through steam generation. The temperature must be controlled to prevent any local overheating that would decrease yields.

With single-step hydrogenation, re-mixing with the hydrogenation product has been proposed to dissipate heat (150–200 °C) and, in contrast to other processes, medium pressure is initially necessary to ensure adequate conversion. Modern plants normally utilise two stages to remove residual amounts of carbonyl compounds and to ensure that high-grade 2-ethylhexanol is obtained. An initial gas phase reaction is followed by a liquid phase reaction. Nickel, copper or mixed systems are preferred as heterogeneous hydrogenation catalysts. Optimisation of the catalyst increases efficiency by high selectivity, easier separation of side products (giving energy savings) and extending catalyst life (>2500 t product/ t catalyst) which reduces waste. Reaction takes place with a hydrogen excess and this is recycled. A higher purity of hydrogen (99.9 vol% instead of 97.5 %) may reduce waste gas volumes from about 1.3 m<sup>3</sup>/t to about 0.05 m<sup>3</sup>/t ethyl hexenal.

**4. Distillation:** Fractional distillation of the hydrogenation product normally takes place in three stages. In the first stage, the light ends are separated at the head and can be employed for the manufacture of 1-butanol. In the second stage, pure 2-ethylhexanol is collected at the head. In the third stage, the recyclable intermediate fractions are separated from the heavy oil (which may be used for heating purposes).

**Process variants.** The Aldox process is a process variant where the aldolisation and oxo reactions have been combined into a single step [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. This is used by Shell in the USA and Exxon in the USA / Japan. By adding co-catalysts, such as compounds of Zn, Sn, Ti, Al, or Cu or KOH, to the original Oxo catalyst allows the three reaction steps (i.e. propene hydroformylation, aldol condensation and hydrogenation) to take place simultaneously. In addition to the KOH co-catalyst, Shell also uses a ligand modified hydroformylation catalyst in their Aldox process.

Environmental issues
<b>Consumptions:</b> The raw materials required to make one tonne of 2-ethylhexanol are: 1145 kg of 100 % butyraldehyde, 360 m <sup>3</sup> hydrogen and 1 kg nickel or copper catalyst. The yield is >=98 %.
<b>Air:</b> Waste air from hydrogenation and the storage of intermediate products can be incinerated or combusted in the site power plant. The waste gas stream from the storage of the final product (filling process) may be emitted to atmosphere without treatment. The estimated maximum loss is 4g total C per tonne of product.
<b>Water:</b> Waste water is mainly reaction water from the aqueous aldolisation step and process water from washing the intermediate product 2-ethylhexenal. The typical rate of effluent production is 0.15 - 0.2 m <sup>3</sup> /t of product. C <sub>4</sub> compounds (mainly n-butyraldehyde and sodium butyrate) constitute roughly 50 % of the effluent organics and the remainder is C <sub>8</sub> compounds (or C>8). These give an effluent with acute toxicity to fish (LID=32 - 45) and COD of <50 g/l (10 kg COD /t product). Waste water shows moderate biodegradability in municipal waste water treatment plants which can reduce the COD of process water by 60 % and the reaction water COD by >90 %. This is sufficient to eliminate toxicity to fish. To improve the elimination of COD the waste water may be pre-treated using neutralisation with sulphuric acid and phase separation (to give a 40 % COD reduction), and extraction with 2-ethylhexanol combined with distillation to recover the 2-ethylhexanol (giving 75 % COD reduction for the total pre-treatment). The organic load is reduced to 0.4 kg COD /t product after pre-treatment and biological treatment (total elimination 95 %). A similar performance can be obtained by minimising the waste water stream by optimising the washing step and treatment in an adapted waste water plant. Energy may be gained by incineration of the extract. In a Swedish plant, the waste water treatment involves decantation, stripping, biological treatment in biorotors, sedimentation and sand filtration; reducing the organic load by more than 99 % [SEPA, 2000 #76].
<b>Wastes:</b> Generally few or no wastes for disposal. Wastes from the last fractionation step, amount to <50 kg/t product and are combusted to recover their energy value. Copper and nickel from used hydrogenation catalyst amount to <0.4 kg/t product and are recovered

**BISPENOL ACETONE (BPA):** also known as Bisphenol A or 4,4-isopropylidenediphenol, is a raw material for the production of polycarbonate and epoxy resins. BPA is produced by the condensation reaction of phenol and acetone by two process variants: [InfoMil, 2000 #83]

**BPA Route 1:** The catalysed reaction of acetone and phenol takes place in a phenol-excess to maximise acetone consumption. The reaction product consists of BPA, BPA-isomers, BPA-oligomers, phenol, hydrogen chloride and water. The hydrogen chloride catalyst is recovered by distillation, and this also creates a waste water stream. Further distillation recovers phenol. BPA, BPA isomers and BPA oligomers are then removed with hot toluene solvent to leave a by-product of heavy tar. Cooling of the remaining liquid causes BPA to crystallise out and enables separation from the liquid in a centrifuge. Wet powder from the centrifuge is melted and vacuum-stripped of toluene. Toluene from the centrifuge and stripper is recovered as a light tar by-product (BPA-C). The melt is prilled to give a final product of BPA pellets.

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> HCl from the acid gas scrubbing system. Phenol from the phenol vent gas scrubber. Toluene from the toluene vent gas scrubber and prill tower. Toluene-containing gas from transport and storage of BPA-pellets. Flue gas emissions from the hot oil furnace.
<b>Water:</b> Water reaction product is separated by distillation, neutralised with caustic and treated centrally.
<b>Wastes:</b> No specific wastes as tar streams are re-used by customers.
<b>Energy:</b> The reaction is exothermic.

**BPA Route 2:** In this route, BPA is also produced by the catalytic reaction of acetone with excess phenol, but is crystallised and further processed without the hot toluene purification step. Acetone conversion is nearly 100 % and avoids the formation of by-products in the subsequent column. The reaction product consists of BPA, BPA-isomers, phenol and water. BPA is crystallised out of the mix by cooling, and is then separated by filtration. BPA from the filter is flash-stripped of residual phenol. The molten BPA is prilled to give final product. Liquid from the filter (consisting of phenol, BPA, BPA isomers and heavy ends) is sent to a recovery unit where BPA isomers are isomerised into BPA and recycled to the main crystallisation unit. A purge stream in this section removes the heavy ends (tars) for incineration.

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Light ends arise from the phenol vent gas scrubber and are incinerated. When methyl mercaptan is used as a catalyst the off-gas is flared. Waste gas from the prill tower contains small amounts of solid BPA that require filtration. Phenol-containing gas from transport and storage of BPA-flakes.
<b>Water:</b> Water reaction product is washed in a special unit (distillation towers and strippers) to recover dissolved phenol and acetone, and is then treated biologically.
<b>Wastes:</b> Heavy ends burnt in an incinerator.
<b>Energy:</b> The reaction is exothermic.

**ETHANOL:** Most industrial ethanol is manufactured by the vapour-phase hydration of ethylene over a solid phosphoric acid catalyst supported on porous clay beads at around 240 °C and 68 barg. The reactor product is scrubbed with water to separate the ethanol. Unreacted ethylene is recycled. Ethanol is obtained from its aqueous solution by a series of distillations, followed by azeotropic distillation with benzene [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Alternative ethanol production routes are the indirect hydration of ethylene with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and alcoholic fermentation [Austria UBA, 2000 #96].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Hydrocarbons from process vents.
<b>Water:</b> Caustic effluent from washing of the aqueous product prior to distillation and phosphates from the distillation process. The reactors are copper-lined and at each reactor catalyst regeneration there is a surge of copper in the aqueous effluent.
<b>Wastes:</b> Organic solvents, phosphoric acid and phosphates from spent catalyst

**ISOPROPYL ALCOHOL (ISOPROPANOL):** is produced by indirect or direct hydration. The indirect hydration of propylene / propane using sulphuric acid as a homogeneous catalyst produces isopropyl alcohol and four other solvents (di-isopropyl ether, dimethyl ketone, secondary butyl alcohol, and methyl ethyl ketone). Propylene and butylenes in mixed C<sub>3</sub> streams and mixed C<sub>4</sub> streams are reacted with 70 - 75 % sulphuric acid to form the corresponding alkyl sulphates, which are subsequently hydrolysed to the corresponding alcohols. The related ethers are formed as by-products. The crude alcohols are purified by distillation to give an isopropyl alcohol azeotrope with water and relatively pure secondary butyl alcohol. These may be sold or converted to the related ketones by dehydrogenation over a brass catalyst [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Oxides of carbon, oxides of nitrogen and oxides of sulphur from the incineration of waste process gases; Hydrocarbons from tank vents, strippers, condensers and reaction time tanks; Isopropyl alcohol from the cooling tower; Chromium from the incineration of solvent slops; Nickel from the incineration of caustic sludge.
<b>Water:</b> Alcohols, ketones, furfural, copper and zinc from aqueous interceptor discharges, spent sulphuric acid and caustic soda.
<b>Wastes:</b> Spent brass catalyst if not regenerated; Ash from incinerator.

The direct hydration of propylene uses a heterogeneous catalyst either in the vapour phase, the liquid phase or a vapour liquid mixture. The propylene feed is purified first by distillation to remove propane. Propylene is then hydrated in the vapour phase. The major by-product is di-isopropyl ether, but other by-products include n-propanol, acetone, hexanol and low-molecular weight polymer. The reaction takes place at approximately 180 °C and 34 barg over a catalyst of 42 - 46 % phosphoric acid on porous clay beads. The product is water-scrubbed to separate the isopropyl alcohol. Unreacted propylene is recycled, a purge being taken to prevent propane build-up. Isopropyl alcohol is purified by distillation, finally azeotropically using cyclohexane as an entrainer [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Hydrocarbons from tank and process vents; Fugitive releases of hydrocarbons.
<b>Water:</b> Propanols, organic phosphates and inorganic phosphates from water wash.
<b>Wastes:</b> Phosphoric acid and phosphates as spent catalyst.

**METHANOL:** is used as a solvent and as a feedstock for the production of formaldehyde, acetic acid, and MTBE. Methanol is formed by the catalytic conversion of synthesis gas (carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen). Synthesis gas is formed, with help of a catalyst, through catalytic cracking of natural gas (steam reforming) [InfoMil, 2000 #83]. High and low pressure versions of the process exist [Austria UBA, 2000 #96].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Waste gases are flared. Main emissions are carbon dioxide and nitrogen oxides. NO <sub>x</sub> emissions can be reduced by cutting steam production.
<b>Water:</b> Biological treatment. Effluent contains inorganic chlorine compounds.
<b>Wastes:</b> Wastes are recycled or incinerated.
<b>Energy:</b> Self-supporting process (energy neutral).

**OXO ALCOHOLS:** The oxo alcohols range from C<sub>4</sub> butanols to C<sub>20</sub> alcohols, and they are produced by hydroformylation or carbonylation / hydrogenation [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. For example, olefins and synthesis gas are catalytically reacted to form aldehydes that are then hydrogenated to oxo-alcohols. The by-products are a light oxo-alcohol fraction (used as fuel) and a high oxo-alcohol fraction (that is cracked to recover oxo alcohols) [InfoMil, 2000 #83].

In the manufacture of normal butyl alcohol by hydroformylation, synthesis gas and propylene are reacted over a catalyst at 170 °C and 70 barg. Unreacted propylene and synthesis gas are removed and the resultant mixture of catalyst in alcohol is distilled to separate the normal butyl alcohol from isobutyl alcohol.

The C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> alcohols are produced by reacting the respective olefins and synthesis gas over a catalyst at 180 - 200 °C and 50 barg. After de-pressuring and recycling of evolved gas, the crude product is distilled under vacuum. The crude alcohol is treated with caustic soda to saponify by-product formates, water-washed and then distilled to remove unreacted olefins, by-product paraffin hydrocarbons and heavy fractions. The alcohols are hydrogenated at elevated temperature and pressure over a nickel catalyst to remove the traces of aldehydes.

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Oxides of carbon, oxides of nitrogen and oxides of sulphur from the incineration of process waste gases and plant ejector vents. n-Butanol and mixed hydrocarbons from plant ejector vents and sludge incineration.
<b>Water:</b> Suspended solids, butanols, aldehydes and butyl formate from contaminated process aqueous effluent.
<b>Wastes:</b> Zinc oxide, cobalt, molybdenum, chromium oxide, iron oxide, copper oxide and activated carbon from the de-sulphurisation and converter catalysts and activated carbon absorbers.

In the carbonylation / hydrogenation route, the liquid olefins are reacted with carbon monoxide and hydrogen at 145 °C and 260 - 270 barg to give liquid aldehydes and by-products including heavy ends. The aldehydes are separated from the carbon monoxide and hydrogen, vaporised with hydrogen and then hydrogenated to give the corresponding alcohol. The alcohol is cooled, separated from the hydrogen and purified by distillation to remove unreacted olefins, methanol, water and heavy ends.

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Oxides of carbon from the catalyst let-down vessels and reactor blow-down. Alcohols from hydro-refiner vents.
<b>Water:</b> Hydrocarbons in ejector condensate. Methanol in wash waters.
<b>Wastes:</b> Spent catalyst.

**PHENOL [Finnish Environment Institute, 1999 #72]:** Phenol is mainly used in the manufacture of bisphenol-A (38 % of production), phenolic resins (27 %), caprolactam (24 %) and alkyl phenols (4 %). The world-wide production capacity is about 6400 kt/yr. The European production capacity is some 2300 kt/yr with the bulk of production in Germany (740 kt/yr), Belgium (440 kt/yr), Italy (400 kt/yr), Spain (320 kt/yr), France (150 kt/yr), Finland (130 kt/yr) and Holland (120 kt/yr). There are a number of phenol production routes that are defunct or have very limited commercial application (e.g. extraction from coal tar, sulphonation using sulphuric acid, dehydrogenation of cyclohexanone / cyclohexanol). Today, the main route is the cumene process (about 90 % of world production), with lesser production by the Tolox and monochlorobenzene processes.

In the two-stage **cumene process**, cumene is first formed by the alkylation of benzene and propylene over a fixed-bed of zeolites (or, in older plants, aluminium trichloride or phosphoric acid catalysts). Polyisopropylbenzene is formed as a by-product and, by a transalkylation reaction, is further reacted with benzene to form more cumene. Cumene is separated from the reaction mixture and purified by distillation. In the second stage, purified cumene is first air oxidised to cumene hydroperoxide in a multistage liquid phase reactor. A distillation step then increases up to 65 - 90 % the concentration of cumene hydroperoxide, which is then decomposed with an acid catalyst (normally sulphuric acid) in a cleavage reactor to produce phenol, acetone and also valuable co-products like acetophenone and alpha-methylstyrene. Phenol and acetone are then purified by distillation. The alpha-methylstyrene may be hydrogenated to cumene (with nickel slurry catalyst, or preferably over a fixed bed palladium catalyst) and recycled. Some of the heavy by-products are thermally cracked to lighter

components and recycled to the fractionation section. The heavies are used as a sulphur-free fuel to produce energy in a boiler or power plant. The yield of cumene in the first stage is 98.7 - 99.6 %, and the phenol yield in the second stage is about 93.0 %. The cumene route using zeolite catalyst is regarded as BAT for phenol production. If the by-product alpha-methylstyrene is hydrogenated the Pd-catalyst is preferred to the Ni-catalyst.

Environmental issues
<b>Air:</b> Typical emissions from a modern plant are (as kg/t of products): propylene (0.4), propane (0.2), benzene 0.2), acetone (0.9), cumene (0.4), NO <sub>x</sub> (0.3), SO <sub>2</sub> (0.01) and CO <sub>2</sub> (520).
<b>Water:</b> Phenolic compounds in waste water are recovered for recycle to the process. Waste water is typically generated at a rate of 0.5 t / t of products and contains phenol (0.1 kg / t of products), methanol (0.4 kg / t of products) and DOC (2.4 kg / t of products). Biological treatment normally ensures that about 99.9 % of the phenol is removed.
<b>Wastes:</b> Phenolic scrap, towels & contaminated clothing, laboratory samples, vessel sediments (during shut-down) and ion-exchanger resins typically account for 0.4 kg / t of products and require special treatment. General wastes (from housekeeping, insulation, construction, cleaning) account for 0.2 kg / t of products and are combusted or landfilled.

The **toluene (Tolox) process** is less efficient and less common, but it gives no acetone by-product. Toluene is oxidised with air to benzoic acid (and benzaldehyde and benzyl alcohol co-products) which is then further oxidised to phenol and sodium benzoate [InfoMil, 2000 #83]. Benzoic acid and its sodium salt can also be sold as products. Europe's one plant (Botlek, Holland) makes about 120 kt/yr by this route.

In the **monochlorobenzene** process, benzene is oxychlorinated with air and hydrochloric acid, or air and chlorine, to form monochlorobenzene. The monochlorobenzene is then hydrolysed to phenol with a caustic solution in tubular reactors at 400 °C, or with steam in the gas phase at 450 °C in the presence of catalyst.

For all process routes, the chemical and physical properties of raw materials and products necessitate high priority for operating procedures, maintenance and to technical standards and specifications (e.g. materials of construction, types of single pieces of equipment and safety systems) to ensure environmental protection and the health of personnel.

Emerging Techniques for the production of phenol include:

- *Vacuum pyrolysis of wood waste:* Dry and shredded bark of softwood is pyrolysed in a vacuum converter at 500 °C. The product contains about 30 % oil with high concentration of phenols and can be used in the manufacture of certain types of phenol-formaldehyde resins. Methods to further rectify the oil fraction for use in fine chemicals are being developed. A pilot plant converting 3.5 t/h dried bark has been constructed in Canada.
- *Reactive distillation in cumene production:* Benzene and propylene are reacted in a distillation column in the presence of a zeolite catalyst. Catalytic distillation allows the reaction to take place at low temperature, because the reaction product is continuously removed from the reaction zone by distillation. The purity of the cumene product is very high and the product yield is higher than in the conventional process. A plant in Formosa planned to start up in 1999, but the project has been delayed.
- *Direct oxidation of benzene:* In a totally new approach the benzene is directly oxidised to phenol using nitrous oxide in a single stage process. Besides being a low-cost route to phenol, the process has several environmental benefits; there is no production of cumene or acetone by-product, there is no aqueous waste, and no NO<sub>x</sub> emissions. The nitrous oxide can under certain circumstances be recycled. The process was originally developed at the Borskov Institute of Catalysis in the former Soviet Union early 1880's. The rights to this process were acquired by an American company, which continued the development work together with Russian scientists in the 1990's. A plant based on this process is under construction in Pensacola, Fla. (USA).

**PROPYLENE GLYCOL:** is used as a solvent and in organic synthesis. Propylene glycol is produced by the hydration of propylene oxide (PO) with water to form mono-, and di-propylene glycol (MPG and DPG). Before the reaction the PO is purified (washed) with caustic soda. The by-products are tri-propylene glycol and higher compounds. Through distillation the different products are separated (MPG and DPG are side streams of the column). Top and bottom stream of the distillation column are externally reprocessed to products [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Main emission is carbon dioxide.
<b>Water:</b> Caustic soda solution directed to the waste water treatment plant or externally incinerated.
<b>Wastes:</b> Acids and bases treated biological waste water treatment plant.
<b>Energy:</b> Exothermic process with energy recovery.

**TERTIARY BUTYL ALCOHOL:** TBA is a raw material for the production of MTBE. TBA can be produced by the direct hydration of isobutene ( $C_4H_8 + H_2O$ ); the indirect hydration of isobutene ( $C_4H_8 + H_2SO_4$ ); or as a by-product during the production of propylene oxide (Oxirane process) ( $C_3H_6 + C_4H_{10} + O_2$ ) [Austria UBA, 2000 #96]. TBA is also formed by the air oxidation of isobutane, with the tertiary butyl hydroperoxide (TBHP) by-product being further reacted with propylene to produce TBA and propylene oxide [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Water:</b> No significant emissions identified. Waste water is biologically treated.
<b>Energy:</b> Endothermic process

### 3.4.2 Aldehydes

In addition to the description of the formaldehyde process in Chapter 10, there is:

**ACETALDEHYDE:** is produced by the oxidation of ethylene or  $C_3/C_4$  alkanes, or oxidative dehydrogenation of ethanol [Austria UBA, 2000 #96]. Oxidation of ethylene is performed in aqueous solution with homogeneous catalysis with Cu or Pd chlorides. The one-step process leads to chlorinated by-products (chloroacetaldehyde) which are easily degraded/hydrolysed by biological treatment. The two-step process leads to considerable concentrations of non-degradable chlorinated substances, which can be effectively pre-treated by hydrolysis.

### 3.4.3 Ketones

**ACETONE:** can be produced by the oxidation of propylene ( $C_3H_6 + \frac{1}{2} O_2$ ); the dehydrogenation or oxidation of isopropanol ( $C_3H_7OH$ ); or by co-production in the Cumol process for phenol production (iso-propylbenzene +  $O_2$ ) [Austria UBA, 2000 #96].

**CYCLOHEXANONE/OL:** is produced catalytically by the oxidation of cyclohexane. By-products are adipic, glutaric and succinic acid ( $C_1-C_5$  acids). The intermediate reaction product (cyclohexylester) is decomposed with water. The aqueous phase from this hydrolysis contains water-soluble organic acids and the catalyst ('acid waste water stream'). The organic phase is washed with NaOH to decompose esters and peroxides, giving an 'alkali waste water'. The reaction mixture is further purified by distillation. In new installations cyclohexanone/ol is produced by the hydrogenation of phenol.

<b>Environmental issues</b>
<b>Water:</b> Catalyst recycled from acid waste water stream by crystallisation and can be improved by pre-treatment with wet oxidation or extraction (to reduce high organic load). Another option is recovery of by-product organic acids and incineration of the remaining aqueous residue. The alkali waste water is treated (option: recovery of organic acids) giving a residue which is incinerated. The remaining waste water is treated biologically with high efficiency (>90 % COD-elimination).

**METHYL ETHYL KETONE (MEK)** is produced by the catalytic dehydrogenation of 2-butanol (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) [Austria UBA, 2000 #96].

**METHYL ISOBUTYL KETONE:** or hexone, is produced by the self-condensation of acetone followed by hydrogenation on a palladium catalyst in the presence of an ion exchange resin.

### 3.4.4 Carboxylic acids

**ACETIC ACID:** can be produced by three routes:

**A. Acetaldehyde oxidation** occurs catalytically in air in the presence of manganese acetate at 50 - 80 °C and 10 barg. The oxidation reaction product is distilled to remove gases including unreacted acetaldehyde, methyl acetate, acetone, carbon monoxide, carbon dioxide and nitrogen. Crude glacial acetic acid is obtained, with impurities of formaldehyde and formic acid. Final purification of the acid involves distillation in the presence of potassium permanganate, sodium dichlorate or other oxidants.

**B. The liquid-phase catalytic oxidation of light hydrocarbons** occurs in air at 150 - 200 °C and 40 - 50 barg. The aqueous reaction product is purified in a series of distillation columns producing acetic, formic and propionic acids and acetone. Lean off-gas from the reactor is dried and recovered in activated carbon beds. The remaining gas is combusted.

Environmental issues
<b>Air:</b> Light hydrocarbon off-gas from the activated carbon beds/thermal destruction system. Acetic acid, acetaldehyde, acetone, carbon monoxide and other organics from vacuum pump discharges. Scrubbed vent gases from the acetone recovery unit containing acetone, methyl acetate, benzene, acetic acid, methyl ethyl ketone, esters, methanol and some high-boiling-point components. Special control techniques may include thermal oxidation of the reactor off-gas, including recovery of heat and power by use of off-gas expanders and waste heat recovery.
<b>Water:</b> Acetic acid, ketones, methanol, and acetaldehyde from vacuum systems. Final residues of butyric and succinic acids; aqueous streams from the distillation unit. Water from acetone recovery unit containing methanol, ethanol, & traces of acetone and sodium salts. Discharge from hydro-extractive distillation of propionic acid contains propionic acid, acetylacetone & 2,4-hexadiene.
<b>Wastes:</b> Waste from dryers, activated carbon beds and catalyst systems. Corrosion products containing a glass lead mixture contaminated with nickel oxalate and oxides of chromium and iron.

**C. Methanol carbonylation** can use vessels constructed in Hastelloy C and pressures of 700 barg with copper/cobalt catalyst systems in the presence of iodine. The alternative is to use rhodium/phosphine complexes as the catalyst system and hydrogen/methyl iodide as promoter at pressures of 33 - 36 barg and temperatures of 150 - 200 °C. Purification involves multiple distillation to remove the catalyst mixture, water, mixed acids and other impurities.

Environmental issues
<b>Air:</b> High-pressure off-gas from the reactor, which is absorbed and scrubbed in a light ends recovery system before venting to a thermal destruction unit and contains small quantities of hydrogen iodide. Flared light ends from the first two distillation columns that pass via a low-pressure absorber system containing chilled acetic acid before being vented to a thermal destruction unit, again containing small quantities of hydrogen iodide. Special control techniques may include off-gas scrubbers, using methanol or acid that is recycled back to the process.
<b>Water:</b> Liquor from iodine scrubber during catalyst addition. Liquor from the final column light ends scrubbers contaminated with acetic acid.
<b>Wastes:</b> Heavy fractions from the heavy acids column (comprising propionic and acetic acids together with potassium salts and catalyst).

**ACRYLIC ACID** is produced by the catalytic oxidation of propylene via the intermediate acrolein ( $C_3H_6 + O_2$ ) [Austria UBA, 2000 #96]. Product is generally separated from an aqueous solution (20 - 25 %) by extraction. Emissions are minimised by incinerating both waste water and waste gas.

**ADIPIC ACID:** The commercial manufacture of adipic acid is achieved in two stages. In the first stage the oxidation of cyclohexane, or the hydrogenation of phenol, gives a cyclohexanone/cyclohexanol mixture (known as ketone alcohol). In the second stage, ketone alcohol is catalytically (copper, vanadium salts) oxidised with nitric acid. By-products are glutaric and bernstein acid, nitrous oxides, especially  $N_2O$ .  $NO_x$  is stripped with air, giving a waste gas stream. Water is removed from the reaction mixture by distillation giving a waste water stream. Adipic acid is isolated and purified by two-stage crystallisation/centrifugation and washing with water.

In the past, several manufacturers used air oxidation (rather than nitric acid oxidation) of KA to produce adipic acid. However this process produced low quality adipic acid and is not a commercial option. Research into a butadiene carbonylation process (which does not produce  $N_2O$  emissions) was abandoned due to excessive cost.

#### Environmental issues

**Air:** The process releases substantial quantities of nitrous oxide ( $N_2O$ ) from the stripping columns and crystallisers (estimated at 300g  $N_2O$  per kilogram of adipic acid produced - Thiemens and Trogler, 1991). This  $N_2O$  rich off-gas can be **re-used** in two ways:

- by burning at high temperatures in the presence of steam to manufacture nitric acid (this utilises the  $N_2O$  off-gas and also avoids the  $N_2O$  generated in nitric acid production); or
- by using  $N_2O$  to selectively oxidise benzene to phenol. A US company suggests that replacing its existing thermal off-gas treatment with this alternative can reduce production costs by 20 %.

If  $N_2O$  is not re-used, the two most widely used **end-of-pipe techniques** are catalytic decomposition and thermal destruction:

- a) *Catalytic decomposition* uses metal oxide catalysts (e.g.  $MgO$ ) to decompose the  $N_2O$  into  $N_2$  and  $O_2$ . Heat from the strongly exothermic reaction may be used to produce steam. Catalyst typically needs to be replaced twice a year. A simpler, once though version of the technique is being piloted in the USA.
- b) *Thermal destruction* involves combustion of the off-gases in the presence of methane. The  $N_2O$  acts as an oxygen source and is reduced to nitrogen, giving emissions of  $NO$  and some residual  $N_2O$ . The combustion process can be used to raise steam. The heat of  $N_2O$  decomposition, combined with fuel energy, helps provide low-cost steam.

Table 3.8 gives an overview of the techniques implemented in Europe and their efficiency. Reducing furnace technology was developed by Bayer and started operation in 1994. The other German manufacturer, BASF, installed a catalytic system at their Ludwigshafen plant in 1997. In June 1998, the French company Alsachimie, a subsidiary of Rhodia, brought on stream a system to convert  $N_2O$  to nitric acid at their Chalampe site.

The costs of catalytic decomposition and thermal destruction are broadly similar. Re-using  $N_2O$  to manufacture nitric acid can be a cost-effective option in some circumstances. Table 3.9 gives an indicative calculation of abatement costs based on the reported capital costs for a German plant

**Other emissions:** Adipic acid particulates from drying and handling. Other organics from feedstock, absorbers and purification columns on the KA section. Caproic, adipic, valeric, butyric, propionic and acetic acids (all of which have pungent odours) from acid handling and storage.

**Water:**

*Cyclohexanone/ol stage:* Catalyst and organics from ketone alcohol purification. Oily water. Low pH waste streams containing adipic, boric, glutaric and succinic acids with copper, vanadium and sulphuric acid. Special control techniques are ion exchange systems to remove inorganic salts, such as copper or vanadium salts from catalysts; evaporation and crystallisation to recover boric acid and other by-products. The remaining organic waste water components are biologically treated. Organic loads can be reduced by optimised phase-separation and extraction with incineration of the organic phase.

*Adipic acid stage:* The mother liquor from the first centrifugation (of crude adipic acid) is partly recycled to the oxidation reactor and a bleed is treated to recover HNO<sub>3</sub>, catalyst and organic acids. Mother liquor and washing water from the second centrifugation are re-used in the first centrifugation stage. The waste water stream from distillation is treated biologically with high efficiency (> 90 % COD-elimination). By consequently separating uncontaminated cooling water streams, recycling of aqueous waste streams, recovery of HNO<sub>3</sub> and changing from discontinuous to continuous operation in an existing plant the waste water flow could be reduced by 98 % and the COD-load by 86 % (Bayer). Emission after biological treatment is < 3 kg TOC/ t product.

**Wastes:** Ketone alcohol catalyst from plant cleaning. Non-volatile organic residues and organic recovery tails from ketone alcohol production. Wastes on shutdown, i.e. tar-contaminated sand, oxidiser residues, ketone alcohol sump dredgings. Boric acid sweepings. Caustic wash residues.

Country	Manufacturer	Technique	Efficiency by 2000	Implementation date
UK	Du Pont	Thermal	94 %	1998
France	Rhodia	Conversion to HNO <sub>3</sub>	98 %	1998
Germany	Bayer	Thermal	96 %	1994
Germany	BASF	Catalytic	95 %	1997

**Table 3.8: Implementation of N<sub>2</sub>O abatement options at European adipic acid plants**  
[Ecofys / AEA Technology, 2001 #150]

Capital cost (million €)	12.8		
Annual costs (million €)	1.3		
Emissions abated per year (tonnes)	55100		
<b>Cost effectiveness at discount rate of</b>	<b>4 %</b>	<b>2 %</b>	<b>6 %</b>
Cost-effectiveness (€/t N <sub>2</sub> O abated)	44	42	48
Cost-effectiveness (€/t CO <sub>2</sub> eq abated)	0.1	0.1	0.2
Based on following assumptions:			
a) The non-recurring capital cost is 12.8 million € <sub>1990</sub> (27 million DM in 1995 prices).			
b) Annual recurring costs are assumed to be 10 % of the investment cost.			
c) The option has a lifetime of 15 years.			
d) The plant treats 58000 tonnes of N <sub>2</sub> O per year and is effective in removing 95 % of emissions.			

**Table 3.9: Summary of the cost of N<sub>2</sub>O abatement from adipic acid plants**  
[Ecofys / AEA Technology, 2001 #150]

**CARBOXYLIC ACID:** Glyoxylic acid is used for the production of vanillin, ethyl vanillin, allantoin, ion exchanger resins and as raw material in the pharmaceutical industry. A few different processes for the production of glyoxylic acid exist [Austria UBA, 2000 #131]:

- **Oxidation of glyoxal:** A solution of glyoxal in water is oxidised with nitric acid or with nitrogen oxides. In the first separation step oxalic acid is crystallised at temperatures of approximately 20 °C. With further cooling to temperatures between -10 °C and 0 °C glyoxylic acid crystallises.

- **Oxidation of acetaldehyde:** During the oxidation of acetaldehyde for glyoxal production 10 % glyoxylic acid are produced. An increase in temperature and higher concentrations of nitric acid will provide higher amounts of glyoxylic acid.
- **Oxidation of ethylene:** Ethylene is oxidised with nitric acid to glyoxylic acid in the presence of palladium salt.
- **Ozonolysis of maleic anhydride:** Raw material for the production of glyoxylic acid with ozonolysis is maleic anhydride. The process uses temperatures between  $-15$  and  $-25$  °C. By-products are formic acid and carbonic acid. The advantage is that nitric acid is replaced by ozone for the oxidation and thus less emissions can be expected. The disadvantage of this process is the high amount of electric energy, which is necessary for the production of ozone. This process route has emissions of:
  - *Air emissions:* Exhaust gas of the ozonolysis plants is incinerated
  - *Wastes:* Liquid by-products, contaminated solvents, and distillation residues from the ozonolysis plants may be incinerated

**CHLORO-ACETIC ACID:** The chlorination of acetic acid produces (mono) chloro-acetic acid. The HCl by-product is cooled, condensed and recycled to the reactor, and any residual acidity is removed in a scrubber. The di-chloro-acetic acid and hydrogen by-products are converted to mono-chloroacetic acid, HCl gas and some unwanted aldehydes (removed in alkaline scrubber). Excess hydrogen is vented to atmosphere [InfoMil, 2000 #83]. Waste water contains high loads of chloro-organics (see Table 3.10) but is amenable to biological treatment.

**FORMIC ACID:** can be produced as a by-product of acetic acid manufacture (a liquid-phase catalytic oxidation), or from routes based on methyl formate, methyl formate via formamide, or sodium formate [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

**METHACRYLIC ACID:** is manufactured by the acetone cyanohydrin process, or the vapour-phase catalytic oxidation of isobutylene or tertiary butanol [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. The acetone cyanohydrin process comprises five process stages, starting with the conversion of the cyanohydrin to an amide in a stirred reaction vessel. The amide is then hydrolysed to methacrylic acid. The methacrylic acid is recovered in a phase separator and purified by distillation. Organic material is recovered for recycle and spent acid can be recovered.

Environmental issues
<b>Air:</b> Vent gases from the by-product acid separator. Vent gases from the reactor and hydrolyser containing carbon monoxide, sulphur dioxide, and organic compounds, including methacrylic acid. Control techniques include destruction of the fuel-rich vent in a gas burner.
<b>Water:</b> Waste streams from vacuum systems containing organics. Waste water from the organics recovery unit. Special control techniques include the recovery of organics from purge water.

**PROPIONIC ACID:** is either manufactured as a by-product of acetic acid manufacture, or by the OXO process [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

**TEREPHTHALIC ACID:** is manufactured by first oxidising para-xylene in an acetic acid carrier liquid to produce a crude terephthalic acid, and then selective catalytic hydrogenation of the crude product to allow a recovery of pure terephthalic acid. Both the oxidation and the purification steps employ crystallisation of the reaction products, followed by solid/liquid separation (using a centrifuge or filter) and solids drying to recover pure terephthalic acid from the process solvents / by-products. Special control techniques include: the recovery of by-product organic acid and catalyst traces as a solid residue; the optimisation of the reactor conditions to minimise by-product production; lagoons to cope with high peak BOD loads (from

equipment washing, or process blockages), and incineration of off-gases [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Off-gases from the oxidation stage containing carbon monoxide, acetic acid, methyl acetate, para-xylene and methyl bromide. Solvent recovery column vent (containing carbon monoxide, methyl acetate, para-xylene and acetic acid). Atmospheric absorber vent (containing acetic acid and methyl acetate). Purification plant scrubber containing terephthalic and acetic acids. Off-gas dryer vents (containing methyl acetate, acetic acid and para-xylene).
<b>Water:</b> Aqueous condensate from solvent recovery and acetic acid dehydration columns containing acetic acid, formaldehyde, methyl acetate, para-xylene and methanol. Waste water from purification of the crude terephthalic acid contains para-toluic acid, terephthalic acid, benzoic acid and other organic acids, together with manganese and cobalt salts. Aqueous condensate from the residue treatment crystalliser steam eductors. Recovery of by-product. Biological treatment because of high BOD-loads.
<b>Wastes:</b> Filter cake from residue recovery area.

### 3.4.5 Esters

**ACRYLATE** is produced by the esterification of acrylic acid with different alcohols (e.g. CH<sub>3</sub>OH or C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) [Austria UBA, 2000 #96]. The highly odorous emissions are minimised by incinerating both waste water and waste gas.

**DIMETHYL TEREPHTHALATE (DMT)** is used to produce polyester resins for fibres and photographic film. DMT is produced by the oxidation of p-xylene and methanol with concurrent esterification. In the first oxidation step, p-xylene is catalytically oxidised with air to p-toluylic acid (PTS) and water. In the first esterification step converts PTS and methanol to PTE (para-toluylic methylester) and water. PTE is then oxidised to HE (mono methylterephthalate) and water. In the second esterification step DMT and water are formed from HE and methanol. Raw DMT is purified by distillation. Methanol used in the DMT production can be recycled from the polymerisation step (PET production). The waste water stream may be incinerated but also treated in a waste water treatment plant. Even if the reaction is exothermic, there is a need for a large amount of energy to keep the process at the right temperature (above melting point of products). DMT can also be produced by the esterification of terephthalic acid and methanol [InfoMil, 2000 #83] [Austria UBA, 2000 #96].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> The high concentrations of organic dust in the oxidation reactor off-gas are reduced by cooling (with heat recovery); washing (to remove polar compounds); and activated carbon filtration. Organic residues are incinerated and off-gases are filtered (to remove cobalt and manganese). The vent gases are washed in a scrubber and the residual gas is incinerated.
<b>Water:</b> Waste water stream is incinerated.
<b>Wastes:</b> Hazardous wastes are incinerated.
<b>Energy:</b> Exothermic process with energy recovery.

**ETHYL ACETATE** is produced by the esterification of acetic acid and methanol (CH<sub>3</sub>COOH + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), or from acetaldehyde using a Tischtschenko reaction [Austria UBA, 2000 #96].

### 3.4.6 Acetates

**VINYL ACETATE** can be produced by the oxidation of ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + ½ O<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COOH) or catalytic addition of acetylene to acetic acid (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>COOH). Ethylene, acetic acid and oxygen undergo a vapour phase reaction at 160 °C and 8 barg over a noble metal catalyst of palladium and gold and potassium acetate supported on silica beads. The product is quenched, carbon dioxide is removed using hot potassium carbonate, and unconverted oxygen and

ethylene recycled. Acetaldehyde, ethyl acetate and higher esters are formed as by-products. A purge stream prevents inert build-up. Unconverted acetic acid is separated from the crude product by distillation and recycled. The vinyl acetate is purified in a series of distillation columns [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Vinyl acetate can be also produced from acetylene and acetic acid.

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Hydrocarbons from the reactor loop purge. Carbon dioxide from absorption/desorption system.
<b>Water:</b> Sodium acetate in the neutralised aqueous effluent from water stripping.
<b>Wastes:</b> High boilers, light ends etc are used as fuel.

### 3.4.7 Ethers

**GLYCOL ETHERS:** mono, di, and higher glycol ethers are produced catalytically from an alkene oxide (ethylene or propylene oxide) and an alcohol (methanol or n-butanol). The products are purified through distillation and residual streams (containing catalyst) are incinerated [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> VOC, ethylene oxide and propylene oxide (mainly from fugitive sources).
<b>Water:</b> Biological treatment.
<b>Wastes:</b> None significant.
<b>Energy:</b> Exothermic process

**METHYL-TERTIARY BUTYL ETHER:** MTBE is an important additive for petrol and more information can be found in the Refineries BREF. Minor production occurs from the dehydrogenation of isobutane and the oxidation of isobutane [Austria UBA, 2000 #134]. However, the majority of MTBE is produced by the addition of methanol to isobutene, in the presence of an acid catalyst ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8$ ). The crude product is purified by distillation. A refinery mixture (containing different butanes, butenes and isobutene) is used as feedstock and, after the isobutene has been reacted, the other compounds are returned to the refinery. Methanol is recovered. The by-products of tertiary butyl alcohol, dimethyl ether and di-isobutene can be used as fuel [InfoMil, 2000 #83] [Austria UBA, 2000 #134].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> End-of-pipe technology: flare with gas recovery system. VOC losses predominantly from fugitive sources.
<b>Water:</b> Waste water is treated physically (sand / oil removal by filtration and gravity separation) and biologically.
<b>Wastes:</b> Significant process waste not identified. Used catalyst treated externally. Remaining liquids are recycled or also treated externally.
<b>Energy:</b> Exothermic process.

### 3.4.8 Epoxides

Ethylene oxide considered in detail as an illustrative process in Chapter 1.

**PROPYLENE OXIDE:** can be produced by the indirect oxidation of propylene with hydro peroxides or peroxy carbon acids (Oxirane process  $-(\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2)$ ) or chlorohydrin process  $(2\text{C}_3\text{H}_6 + 2\text{HOCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2)$  [Austria UBA, 2000 #96]. The Oxirane process starts with oxidation of isobutane with pure oxygen to get a mixture of Tertiary Butyl Hydro Peroxide (TBHP) and Tertiary Butyl Alcohol (TBA). Isobutane is recovered from the TBA/TBHP solution by distillation and is then mixed with catalyst and propylene and reacted in the epoxidiser section to form propylene oxide. Further distillation recovers the unreacted propylene

and catalyst to produce pure propylene oxide and TBA products. Recovered catalyst is conditioned for re-use with a centrifuge and a film evaporator, and this also gives a vapour product which is used as a fuel gas, and a solid fuel product [InfoMil, 2000 #83]. The current production trend is to substitute isobutane with ethylbenzene leading to the production of styrene together with propylene oxide.

Environmental issues
<b>Air:</b> Isobutane from oxidation unit and first distillation column analysers. Fugitive emissions due to high pressures and temperatures of reactor and distillation. All other emissions used as fuel gas in vapour recovery system (e.g. flare).
<b>Water:</b> Caustic washing in the isobutane distillation creates a stream of mixed hydrocarbons that requires stripping prior to biological treatment.
<b>Wastes:</b> Solid fuel from the catalyst recovery unit is used in power stations and cement factories.
<b>Energy:</b> The reactions are exothermic and steam is generated at several stages. Excess fuel gas can be exported for its calorific value.

### 3.4.9 Anhydrides

**ACETIC ANHYDRIDE:** The main production are the acetic acid/ketene route and carbonylation of methyl acetate [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

- in the acetic acid/ketene route, acetic acid is catalytically decomposed (cracked) to give ketene and water at 700 °C and reduced pressure. Alternatively, positive pressure may be used. Product vapours from the process comprise ketene, some unreacted acetic acid and by-products. The ketene is added to acetic acid under reduced pressure to give acetic anhydride that is recovered by distillation
- in the carbonylation route, methanol is first esterified with acetic acid (possibly from a recycle source) or a portion of the product acetic anhydride, to produce methyl acetate. Carbonylation of methyl acetate yields acetic anhydride. This route is associated with the carbonylation of methanol to acetic acid.

**MALEIC ANHYDRIDE:** Maleic anhydride is used for the production of unsaturated polyesters, the production of fumaric and maleic acid, as intermediate for the production of pesticides, fungicides, insecticides and herbicides and as additive for lubricating oil. In 1991 36 % of maleic acid production capacity was still based on benzene oxidation and the rest was from the oxidation of C<sub>4</sub> compounds especially butane and butene. A small amount of maleic anhydride by-product forms in the production of phthalic anhydride [Austria UBA, 2000 #130].

**Oxidation of benzene.** Most of the reactors use a fixed bed of catalysts for the reaction, but fluidised bed reactors are also used. All of the different processes for benzene oxidation use similar catalysts based on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (maybe modified with MoO<sub>3</sub>). Due to the highly exothermic reaction, normally tube bundle reactors with up to 13000 externally cooled tubes are used. Fused salts are used as circulating heat exchange liquid to remove the reaction heat and to produce steam (approximately 80 % of heat can be used for steam production). The oxidation of the benzene/air mixture takes place at 350 – 450 °C and 1.5 – 2.5 bar with residence times over the catalysts of about 0.1 s and an air excess. For separation of maleic anhydride from the reaction gas mixture the reaction gas is cooled in several heat exchangers. In the last cooler the temperature is below the condensation temperature of the anhydride and 50 to 60 % of the anhydride is obtained directly from the reaction gas mixture. The remainder is washed out with water in the product recovery absorber in the form of maleic acid. The 40 % maleic acid is converted to maleic anhydride, usually by azeotropic distillation with xylene. Some processes may use a double effect vacuum evaporator at this point.

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> The product recovery absorber vent contains CO, CO <sub>2</sub> , benzene, formaldehyde maleic acid and formic acid –the benzene is recovered by adsorption (e.g. on activated carbon) and re-used in the production process. Fugitive emissions of benzene, maleic acid and maleic anhydride also arise from the storage and the handling of these substances. Emissions of xylene from the vacuum pumps and the xylene-stripping column.
<b>Water:</b> The xylene content of effluent is extracted in a xylene-stripping column. Waste water treated in central biological facilities.
<b>Energy:</b> Highly exothermic reaction.

**Oxidation of butene:** The principle of butene oxidation is very similar to the oxidation of benzene. Again fixed bed tube reactors with a catalyst based on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are used. The reaction takes place at 350 – 450 °C and 2 – 3 bar. Important by-products of this reaction are CO<sub>2</sub>, CO, formaldehyde, acetic-, acrylic-, fumaric-, crotonic- and glyoxylic acids. A process variant uses a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> catalyst in a fluidised bed and has the advantage of easier heat removal at constant reaction temperatures. In contrast to benzene oxidation in the work up no partial condensation of maleic anhydride takes place. The reaction gas is washed with dilute aqueous maleic acid solution. The dilute maleic acid solution is concentrated under vacuum or with the help of water entraining agents. The exhaust gas contains 10 to 20 % of the initial hydrocarbons that could be removed by incineration. The emission from the dehydration units has to be taken into account.

**Oxidation of butane:** N-butane is the most economic raw material for maleic anhydride production. The process conditions are similar to those for benzene oxidation. Again the catalysts are based on vanadium oxides, but they differ in the promoters such as phosphorus and the oxides of Fe, Cr, Ti, Co, Ni, Mo etc. Fixed bed as well as fluidised-bed processes (e.g. ALMA process) are used. Exothermic reaction heat is removed from the reactor producing high-pressure steam. There are emissions from the dehydration units. Reactor exhaust gas (after scrubbing) is combusted as it contains unreacted input material butane and carbon monoxide.

**PHTHALIC ANHYDRIDE** is manufactured by the gas (or liquid) phase catalytic oxidation of ortho-xylene (or naphthalene) with air. The reactor gases are cooled and crude product de-sublimes in condensers before vacuum distillation to the required purity. The off-gases are either water scrubbed or incinerated [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Austria UBA, 1999 #65] [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Off-gas from the switch condenser scrubber, containing phthalic anhydride, maleic anhydride, various acids, sulphur dioxide and carbon monoxide. Combustion products from incinerated residues and overheads from the distillation columns. Special control techniques include the wet scrubbing of switch condenser off-gases, with recovery of maleic anhydride by processes such as azeotropic dehydration; catalytic incineration of scrubber tail gas, or condenser off-gas if no scrubber is installed; incineration or fuel use of all hydrocarbon residues.
<b>Water:</b> Acidic scrubber liquor from the switch condenser off-gas scrubber or waste water from maleic anhydride recovery.
<b>Wastes:</b> Solid organic residues from distillation columns and stills.

**WASTE WATER ISSUES FOR OXYGENATED COMPOUNDS.** A survey of German oxygenated processes quantifies the volume of waste water arisings and COD/AOX loads after any pre-treatment but prior to biological treatment (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). The survey also gives the pre-treatment techniques used to make waste waters amenable to biological treatment (Table 3.11).

Product	Waste water volume (m <sup>3</sup> /t product)				COD (kg/t product)				AOX (g/t product)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Formaldehyde (oxide process)	X				X								
Formaldehyde (silver process)	X				X								
MTBE / tertiary Butanol / Butene		X			X								
Ethylene oxide		X					X						
Phenol		X					X						
Propylene oxide (by chlorohydrin process)				X				X					X
Acetic acid		X						X					
Ethylene glycol / Propylene glycol		X					X						
Phthalic anhydride			X				X						
Adipic acid			X				X						
Acrylic acid / Acrylate ester		X			X								
Acetaldehyde (by ethene oxidation)			X					X					
Acetaldehyde (via ethanol)			X					X					
2-Ethyl hexanol		X				X							
Isopropanol			X				X						
Ethanol			X			X							
Bisphenol A		X				X							
Glycolether		X			X				X				
Methyl-methacrylate		X					X						
Acetic anhydride / Acetic acid		X					X						
Ethyl acetate		X				X							
Methylethylketone	X				X								
Chloroacetic acid			X				X						X
1,4-Butandiol / Formaldehyde			X					X					
Maleic anhydride			X				X						
Cyclohexanol / cyclohexanone		X					X						

Note: Figures Include all emissions except rainwater and cooling water blowdown.

**Table 3.10: Quantification of waste water arisings from oxygenated processes [UBA (Germany), 2000 #88]**

Product	Treatment technique						
	Incineration	Stripping	Distillation	Extraction	Sedimentation & Flocculation	Hydrolysis	Adsorption
MTBE / tertiary Butanol / Butene			X				
Ethylene oxide		X					
Ethylene glycol / Propylene glycol	X						
Acrylic acid / Acrylate ester	X						
Acetaldehyde (by ethene oxidation)			X				
2-Ethyl hexanol			X				
Bisphenol A			X	X			
Acetic anhydride / Acetic acid			X				
Maleic anhydride	X						
Cyclohexanol / cyclohexanone				X			

**Table 3.11: Non-biological treatment techniques for oxygenated process waste waters [UBA (Germany), 2000 #88]**

### 3.5 Nitrogenated compounds

Section 4.1d of Annex 1 to the IPPC Directive considers “nitrogenous compounds such as amines, amides, nitrous compounds, nitro compounds or nitrate compounds, nitriles, cyanates, isocyanates”. From this list, an illustrative process was chosen for the production of Acrylonitrile (a nitrile) and this is described in Chapter 11. Although not a consensus decision of the TWG, detailed information is also provided on the process for the production of Toluene Diisocyanate (a cyanate) in Chapter 13.

Table 3.12 gives Europe’s most important nitrogenated organic products (in tonnage terms). The table also indicates what type of process description is provided in the BREF (if any).

Product	Production capacity (kt per year)	Process description?
Nitrobenzene	1218	
Acrylonitrile	1130	Illustrative process
Caprolactam	1095	✓
Aniline	839	✓
MDI	832	✓
Adiponitrile	500	✓
Hexamethylene diamine	440	✓
TDI	413	Illustrative process
Melamine	270	✓
Methyl amine	248	✓
Ethanol amine	223	✓
Ethylene amine	138	✓
Acrylamide	114	✓

**Table 3.12: Nitrogenated organics with European production capacities in excess of 100 kt/yr [UBA (Germany), 2000 #89] based on Standard Research Institute (SRI) data, Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996**

#### 3.5.1 Amines

Amines are derived from ammonia by replacing one or more of the hydrogen atoms with alkyl groups. Amines are classified as primary, secondary, or tertiary depending on whether one, two or three hydrogen atoms are replaced.

##### 3.5.1.1 Aliphatic amines

**ETHANOLAMINES:** All three ethanolamines, monoethanolamine (MELA), diethanolamine (DELA) and triethanolamine (TELA) are produced concurrently in the exothermic reaction of ethylene oxide and ammonia. The reaction is carried out at an elevated temperature and pressure, with excess ammonia to ensure complete conversion of the ethylene oxide. The need for a catalyst is dependent upon the reactor operating conditions. The relative distribution of ethanolamines in the crude reactor product can be varied in response to market demand. A high ratio of ammonia to ethylene oxide is used when MELA and DELA are required. MELA and DELA are recycled if DELA and TELA are the desired products [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

**ETHYLAMINES & ISOPROPYLAMINES** are usually produced on the same plant on a campaign basis. Primary, secondary and tertiary ethylamines are produced concurrently but the tertiary isopropylamine is limited by steric hindrance. Diethylamine is generally the most important product, but the manufacture of the various products is governed by the relative market demands and the ability to recycle surplus product. A basic reactor system design is used world-wide with variations on the associated distillation system. Ethylamines/isopropylamines are manufactured by the gas-phase reaction of anhydrous ammonia and either ethanol or isopropanol at elevated temperature and pressure in the presence of a hydrogenation catalyst (e.g. Raney nickel) [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

**METHYLAMINES:** The unit process of ammonolysis is important in the production of amines, especially the methylamines of monomethylamine (MMA), dimethylamine (DMA) and trimethylamine (TMA). Methylamines are produced in equilibrium in the catalysed vapour-phase alkylation of ammonia with methanol at 260 - 320 °C and a pressure greater than 20 barg. The exothermic reaction is carried out over a fixed-bed of amorphous silica-alumina catalysts. The crude reaction mixture consists of excess ammonia, mono-, di- and trimethylamines, reaction water and uncovered methanol, and is usually purified in a distillation train [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

Environmental issues
<b>Air:</b> Process vents that contain methylamines are routed via an absorption system to enable recovery (in a stripper) and recycling. Due to the low odour threshold of MMA, DMA and TMA, leaks are minimised through the good design of storage and handling facilities, seals on pumps, and the minimisation of flanges in pipe work. Bio-treatment or incineration may be necessary as back-up systems to remove odour.
<b>Water:</b> Waste water is generated in the reaction and arises from scrubber water purges (containing soluble amines and ammonia). Water use in the scrubbing systems is minimised. Biological treatment of waste water.
<b>Wastes:</b> Spent catalyst.

**QUATERNARY AMMONIUM SALTS:** The alkylation of amines forms quaternary ammonium salts (general formula  $R^4N^+X^-$  where X is typically a halide ion; R is an aliphatic or aromatic group). Amines react with an alkyl halide to form the next higher amine in the series and the reaction can proceed to the final stage to produce the quaternary salt. Trimethylamine (TMA) is reacted with ethylene dichloride (EDC) to produce the chlorinated quaternary salt as an aqueous solution. The process involves the exothermic, batch reaction of the two liquid feeds, with an EDC excess, carried out at 2.5 barg and 100 °C [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

### 3.5.1.2 Aromatic amines

**ANILINE:** One of the most important aromatic amines is aniline. It is produced either by the reduction of nitrobenzene (the Bechamp process) or by the catalytic hydrogenation of nitrobenzene (in the gaseous or liquid phase). The production of nitrobenzene and aniline are often integrated [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

Environmental issues
<b>Air:</b> NO <sub>x</sub> emissions are often controlled by caustic scrubbing prior to discharge to atmosphere. Vent gases (mainly methane and hydrogen) have a high calorific value and can be used as fuel or incinerated.
<b>Water:</b> Alkali water ('red water') is particularly toxic and contains nitrophenols and picrates that leach from the organic phase during washing. Typical concentrations range from 1000 to 10000 ppm. Various abatement techniques have been employed including wet air oxidation, incineration and charcoal adsorption followed by incineration. The acidic water stream is usually managed in a conventional bio-treatment plant after neutralisation.
<b>Wastes:</b> Catalyst residues (copper/silica) are either disposed of by landfill or recycled.

**CYCLOHEXYLAMINE:** Aniline may be subsequently used to produce cyclohexylamine by the liquid-phase hydrogenation of aniline in the presence of a catalyst (cobalt, nickel or ruthenium/palladium) [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

**ETHYLENEDIAMINE:** The production of ethylenediamine (1,2-diaminoethane) first involves the reaction of ethylene dichloride (EDC) and ammonia to form the intermediate diethylene

triamine hydrochloride. The intermediate is neutralised with sodium hydroxide and converted into amines, salt and water. Ethylenediamine is separated by crystallisation and distillation, whilst the ammonia and sodium hydroxide are recovered. The by-products are diethyl triamine (DETA), higher polyamines and ammonium salts. Vinyl chloride is also formed due to the partial decomposition of EDC [InfoMil, 2000 #83].

An ethylenediamine process in Sweden does not use chlorinated reactants. The plant is run in two continuous stages. In the first stage monoethanolamine (MEA) is formed from ethylene oxide and ammonia, and in the second MEA is again reacted with ammonia to form ethylene amines. Ammonia that has not reacted is recirculated in each stage. Intermediate and final products are purified by distillation.

**MELAMINE** (2,4,6-triamino sym-triazine) is used to produce melamine resins, glue and decorative surfaces, either from dicyanamide or urea [Austria UBA, 2000 #95].

- dicyanamide can be exothermically converted to melamine in a liquid phase (using, for example, a methanol solvent mixed with ammonia, or liquid ammonia) but this requires the recovery and cleaning of solvents. In the solid phase reaction the main problem is to remove reaction heat and so minimise by-product formation and prevent melamine decomposition
- melamine is produced from urea either under high pressure or using catalysts in a highly endothermic reaction. Much of the urea is decomposed to ammonia and carbon dioxide, and is recovered, most obviously for urea production. The process variants that use high pressure include the Allied Chemicals process, the Montecantini process and the Nissan process. The Catalytic low-pressure processes include the Chemie Linz process, Dutch-Staatsmijnen Process and the BASF process.

### 3.5.2 Amides

Amides are characterised by an acyl group (-CONH<sub>2</sub>) attached to an organic e.g. Formamide (HCONH<sub>2</sub>), Carbamide (Urea).

**ACRYLAMIDE** is manufactured by the reaction of acrylonitrile and water in a continuous stirred tank reactor operating at 100 °C and 4 barg and with a copper-based catalyst. Hydrogen is used to activate the catalyst. Product is steam stripped from the resulting aqueous solution. Unreacted acrylonitrile can be recycled within the process to give almost complete chemical conversion [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Acrylonitrile. Residual atmospheric emissions are treated in a scrubber.
<b>Water:</b> Copper from catalyst after separation by precipitation / flocculation.
<b>Wastes:</b> AMD polymer, Copper sludge, waste water treatment sludge.
<b>Energy:</b> Exothermic process. Energy recovery is practised.

**UREA** (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) is mainly used in the production of: fertiliser; additives to agricultural fodder; resins and glues (condensation reactions with formaldehyde); melamine; dyes; and varnishes. Urea is produced by the exothermic reaction of liquid ammonia and liquid carbon dioxide at high pressure (200 - 250 bar) and temperature (160 – 200 °C) to form ammonium carbamate. The use of ammonia and carbon dioxide raw materials can be optimised by recovery and recycle, and ‘Total Recycle’ processes now exist (either by conventional recycle or by stripping). The ammonium carbamate decomposes endothermically at lower pressure to urea and water. The urea solution is concentrated to molten urea in an evaporator (short residence times are used to minimise decomposition to ammonia and cyanic acid). Alternatively the urea is crystallised and subsequently separated from the solution by centrifuge. The urea melt or urea

crystals can be used as raw material for different products, or prilled or granulated into solid product. Newer plants tend to use granulation as the large volumes of cooling air used in prilling towers create a significant air emission [Austria UBA, 2000 #93]. Further information may be found in the BREF on Large Volume Inorganic Chemicals and in the EFMA's (European Fertiliser Manufacturer's Association) booklet titled 'Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate'.

Environmental issues
<b>Air:</b> Exhaust gas from the prilling or granulation system contains ammonia and urea dust. This requires abatement with wet scrubbers, dry dust collectors or electrostatic precipitators. The efficiency of ammonia removal can be improved by using an acid washing solution, but this prevents recycling of the solution in the production process. The process for concentrating the urea solution creates an off-gas containing ammonia and carbon dioxide.
<b>Water:</b> The process reaction produces approximately 300kg water per tonne of urea, mainly in the evaporation unit. Ammonia and carbon dioxide contaminants are removed by stripping or by distillation. A hydrolyser decomposes the urea contaminants into NH <sub>3</sub> & CO <sub>2</sub> (for process re-use).

### 3.5.3 Nitrous / nitro / nitrate compounds

The two main nitration reactions are the nitration of aromatics and the production of explosives [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. There are a number of issues whatever combination of agent/reaction is used, namely:

- there is a great diversity of raw materials and products
- large amounts of acid gas are evolved from the process
- large excesses of acid are used to drive the reaction
- gas streams are formed that are rich in oxides of nitrogen (NO<sub>x</sub>). These may be diluted with air to convert the NO into NO<sub>2</sub> and this can be treated in a scrubber containing weak caustic soda. Alternative techniques are recovery, via absorption in nitric acid, and SCR
- cyclones are often used to remove surplus liquid.

In **aromatics nitrations**, the reactor is charged with an organic material plus a nitrating agent (often a 'mixed acid' of sulphuric acid/nitric acid) [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. A wide range of operating conditions may be used but typically atmospheric pressure and 100 °C. On completion of the reaction, the mixture is quenched in water or ice (possibly in a separate vessel). Releases from the reactor may include:

- acidic vapours (largely nitric or sulphuric acid) from the reaction and quenching
- unreacted nitrating agent arising from the use of excess to drive the reaction
- VOC emissions
- acidic waste waters.

In the separation stage, the quenched mixture is separated using pressure filtration. Releases from this activity may include:

- filtrate contaminated with unreacted raw material and acid. Some may be recycled, most is neutralised with lime to form gypsum. Reprocessing of the filtrate to recover sulphuric acid is more common and is environmentally preferable
- dilute acidic wash waters (from washing the product on the filter) that will require neutralisation.

In **explosives nitrations**, glycerine or cellulose is nitrated in a reactor with mixed acid at about 0 °C. This evolves nitrogen oxide off-gases. The resulting chilled emulsion is separated and washed with water and sodium carbonate. Spent acid from separation is distilled to obtain the nitric and sulphuric acid components. This may generate releases of nitric acid and sulphuric acid from distillation, and acidic waste waters.

### 3.5.4 Nitriles

Acrylonitrile is the most commercially important nitrile product and is considered in detail as an illustrative process.

**ADIPONITRILE** is an intermediate in the synthesis of nylon. It can be produced by the hydrocyanation of butadiene, or the electro-hydrodimerisation of acrylonitrile. The electro-hydrodimerisation of acrylonitrile is carried out in reactors that contain lead-plated carbon steel electrodes. The crude adiponitrile stream is vacuum distilled to produce a product stream and high/low boiling fractions for incineration. A crystalliser is used to reclaim the majority of the phosphate and borate species from the electrolyte. The aqueous phase from the crystalliser is sent for lead removal in which sodium-hydrogen sulphide is added to form a lead sludge for separation by centrifuge [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

**HEXA-METHYLENEDIAMINE:** Adiponitrile may be catalytically hydrogenated to produce hexa-methylenediamine (HMD) either by a high-pressure process or a low-pressure process. In the high-pressure process, liquid ammonia is used to suppress the formation of by-products and, with typical hydrogenation temperatures of 80 - 150 °C, this results in operating pressures in the range 200 - 340 barg that maintain the ammonia in the liquid phase. In the low-pressure process, alcohols and/or an aqueous alkali are used to suppress the formation of by-products. The hydrogenation catalyst may be a catalyst slurry or a fixed bed of reduced cobalt, iron, ruthenium or Raney nickel [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

### 3.5.5 Cyanates / isocyanates

Cyanates and isocyanates contain the radical  $-NCO$ . Mono-isocyanates are used commercially, but the term usually refers to diisocyanates.

**DIPHENYL METHANE DIISOCYANATE (MDI)** is a raw material for the production of polyurethane resins [InfoMil, 2000 #83]. MDI is produced by the phosgenation of diamino diphenyl methane (DADPM). The production of the phosgene and DAPM raw materials is highly integrated into the process. Phosgene is prepared continuously from chlorine gas and carbon monoxide over a carbon catalyst, and then condensed. DADPM is prepared from formaldehyde and aniline with a hydrochloric acid catalyst. After the reaction, HCl is neutralised with caustic soda, and the resulting sodium chloride brine is gravity separated from the DADPM for effluent treatment. Methanol inhibitor in the formaldehyde leaves with the process water. The DADPM is water-washed to remove salt traces and stripped with steam / nitrogen to remove aniline residues. Aniline is condensed and stored for re-use in the DADPM production. The non-condensables from the aniline recovery and the reactor vent gases are sent to the waste gas treatment unit. The DADPM product is stored prior to phosgenation.

In the phosgenation section, condensed phosgene is absorbed in monochlorobenzene (MCB) and passed to the phosgenation reactor for reaction with DADPM. The reaction gas consists of mainly HCl and phosgene and is recycled to the absorption column. The off-gases from the absorption column (mainly HCl from the phosgenation reactor and some carbon monoxide) are diverted to the HCl recovery section where HCl is compressed and exported.

The crude MDI mixture is separated from the MCB solvent in three steps. Firstly, the MDI mixture is thermally degassed. The recovered phosgene is returned to the absorption column of the phosgenation section and the recovered MCB is stored for re-use. Secondly, the MDI mixture is purified in a vacuum system and de-chlorinated (to remove HCl) by nitrogen stripping. Here the generated gases are sent to the waste gas treatment unit. The recovered MCB is stored for re-use. In the MCB recovery some phenyl isocyanate is also recovered. The phenyl isocyanate is converted to a MDI isomer and ends up as part of the polymeric MDI product, which contains several MDI isomers. In the splitting section the MDI mixture is split into pure 4,4' MDI, mixed isomers and polymeric MDI (all of them useful products).

The waste gas treatment section deals with the process vents and vapours from the MCB, HCl and aniline storage. The vents from the DADPM section and the HCl and aniline storage are cooled to condense and recycle DADPM vapours. The uncondensed gases are treated in a caustic scrubber prior to emission to the atmosphere. The other vents from MCB storage, the MDI / MCB separation section and the MDI splitting section are refrigerated and subsequently led to a water and serial caustic scrubber prior to release to the atmosphere. Scrubber liquids are treated in the process water treatment unit.

The process water treatment consists of two parts. The first part, the amine-brine section, treats the DADPM, methanol, aniline and phenol-containing brine from the DADPM section. Phenol is a contaminant in the raw material aniline. Methanol is recovered through fractionation and exported. DADPM and aniline are recovered for re-use through extraction (DADPM in aniline), gravity separation and steam stripping (last stage removal of aniline and methanol prior to discharge of process water). The waste water from this unit is discharged to the central biological waste water treatment plant. The second part of the process water treatment deals with scrubber drains and rainwater and removes MCB through gravity separation and steam stripping. The recovered MCB is returned to the MCB storage. The treated water is discharged to the central biological waste water treatment plant.

Environmental issues
<b>Air:</b> Waste gas emissions from the waste gas treatment units. Fugitive emissions. All raw materials, intermediates and auxiliary products such as MCB, aniline, DADPM, carbon monoxide and HCl are recovered for re-use. Process vents and vents from HCl, aniline, DADPM and MCB tank storage are treated in water and / or caustic scrubber prior to discharge to atmosphere.
<b>Water:</b> Liquid extraction is applied to remove DADPM. Steam strippers are installed to remove aniline and MCB from process and scrubber water discharges to the biological waste water treatment plant. The most important contaminant is phenol.
<b>Wastes:</b> Methanol and halogenated waste from the recovery of MCB from certain off-spec materials are incinerated.
<b>Energy:</b> Phosgene, DADPM and MDI production are exothermic processes but not to the extent that heat recovery options such as steam generation can be applied.

### 3.5.6 Other

**CAPROLACTAM** (hexamethyleneimine) is the main raw material for the production of polyamide-6 (nylon). Caprolactam is produced via the intermediate cyclohexanone (keto-hexamethylene) some of which is used as a solvent in the production of paint. A caprolactam production unit typically consists of four stages [InfoMil, 2000 #83]:

- 1) Cyclohexanone (ANON) plant: Cyclohexanone is produced catalytically from phenol and hydrogen. By-products are cyclohexanol and residues (tar). Cyclohexanol is converted into cyclohexanone whilst generation of hydrogen takes place. Tar is incinerated for heat generation purposes. Waste gas from the reactors contains hydrogen and methane. Methane is an impurity of the hydrogen gas. The waste gas is used as site fuel gas system or flared.
- 2) Hydro xylamine phosphate oxime (HPO) plant: Oxime, the basic intermediate for caprolactam production, is produced via the phosphate route. This utilises two circular counter current liquid streams of an inorganic liquid (ammonium nitrate, phosphoric acid and water) and an organic stream (mainly consisting of toluene).
- 3) Hydro xylamine sulphate oxime (HSO) and caprolactam purification plant: Oxime from the HSO route plus the oxime from the phosphate route are converted to caprolactam via the sulphate route.
- 4) Caprolactam finishing plant: Caprolactam is extracted with benzene. A water wash then removes ammonium sulphate and organic impurities. The remaining benzene is evaporated in a stripper. Further purification is achieved by ion exchange, by catalytic hydrogen treatment, by evaporation and by distillation

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> The cyclohexanone plant has emissions of cyclohexanone, cyclohexanol, benzene, cyclohexane from tank vents and vacuum systems. The HPO plant has emissions of cyclohexanone from tank vents and vacuum systems; toluene tank vent emissions; NO <sub>x</sub> and NO <sub>2</sub> from the catalytic NO <sub>x</sub> treatment unit. The HSO plant has emissions of cyclohexanone and benzene from tank vents and vacuum systems; SO <sub>2</sub> emissions; NO <sub>x</sub> and NO <sub>2</sub> from the catalytic NO <sub>x</sub> treatment unit. Waste gases from the HPO and HSO plants are used as fuel or flared. Waste gases with nitric oxide and ammonia are converted to nitrogen and water over a catalyst. Benzene tanks are connected to a vapour destruction unit. Vents on oleum, phenol and ammonia storage tanks are equipped with water scrubbers. Balancing lines are used to reduce losses from loading and unloading.
<b>Water:</b> After effluent stripping with steam, the main residual contaminants are caprolactam, cyclohexanone and oxime, and effluent can be treated biologically. The main TOC loads are from the cyclohexanone production. For the manufacture of caprolactam from cyclohexanone, specific water volume is in the range of 0.1 - 1 m <sup>3</sup> /t and the COD load is 1 - 10 kg/t. Although Ammonia can be separated as a saleable product, effluents may still contain considerable ammonia loads that can be reduced by biological nitrification / denitrification.
<b>Wastes:</b> Tar from cyclohexanone production is incinerated. Catalysts are recovered.
<b>Energy:</b> Waste heat recovery is widely applied.

**PYRIDINE** (N(CH)<sub>5</sub>) is manufactured world-wide by the catalysed ammonolysis of acetaldehyde and formaldehyde. **Methylpyridine** is a by-product of the 2,2-bipyridyl manufacturing process, which involves the use of pyridine. **Dimethylpyridine** a batch fraction can be produced as a by-product from a wet pyridine recovery plant.

**WASTE WATER ISSUES NITROGENATED COMPOUNDS.** A survey of German nitrogenated processes quantifies the volume of waste water arisings and COD/AOX loads after any pre-treatment but prior to biological treatment (Table 3.13). The survey also gives the pre-treatment techniques used to make waste waters amenable to biological treatment (Table 3.14).

Product	Waste water volume (m <sup>3</sup> /t product)				COD (kg/t product)				AOX (g/t product)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
Nitrobenzene		X			X					X			
Acrylonitrile			X				X						
Caprolactam		X					X				X		
Aniline (hydration of nitrobenzene)			X				X			X			
Aniline (reduction with iron)			X			X							
TDA			X					X					
TDI (+phosgene)			X				X					X	
Ethanol-amine		X				X							
MDA			X			X							
MDI (+phosgene)		X			X					X			

Note: Figures include all emissions except rainwater and cooling water blowdown.

**Table 3.13: Quantification of waste water arisings from nitrogenated processes  
[UBA (Germany), 2000 #88]**

Product	Treatment technique						
	Incineration	Stripping	Distillation	Extraction	Sedimentation & Flocculation	Hydrolysis	Adsorption
Nitrobenzene		X		X			
Acrylonitrile	X		X				
Caprolactam							
Aniline (hydration of nitrobenzene)		X	X				
Aniline (reduction with iron)			X	X			
TDA	X	X		X			
TDI (+phosgene)	X						
MDA			X	X			

**Table 3.14: Non-biological treatment techniques for nitrogenated process waste waters  
[UBA (Germany), 2000 #88]**

### 3.6 Halogenated compounds

Annex 1 to the IPPC Directive does not elaborate on what products might be considered halogenated but Table 3.15 gives Europe's most important halogenated organic products (in tonnage terms). The table also indicates what type of process description is provided in the BREF (if any).

Product	Production capacity (kt per year)	Process description?
<b>1,2-Dichlorethane (EDC)</b>	10817	Illustrative Process
<b>Vinyl chloride (VCM)</b>	6025	Illustrative Process
<b>Methyl chloride</b>	466	
<b>Perchloroethylene</b>	434	
<b>Methylene chloride</b>	321	
<b>Chloroform</b>	318	
<b>Epichlorohydrin</b>	290	√
<b>Allyl chloride</b>	244	√
<b>Chloro benzene</b>	233	
<b>Tetrachloromethane</b>	205	
<b>Trichlorethylene</b>	202	
<b>Ethyl chloride</b>	107	

**Table 3.15: Halogenated organics with European production capacities in excess of 100 kt/yr [UBA (Germany), 2000 #89] based on Standard Research Institute (SRI) data, Directory of Chemical Products Europe, Vol. II, 1996**

Chlorinated products have most commercial importance, and there are few large volume brominated products. The most commercially important halogenation reaction is the production of ethylene dichloride/vinyl chloride (EDC/VCM) and this is considered in detail as an illustrative process in Chapter 12. Other commercially or environmentally important halogenation reactions are:

- the further chlorination of EDC to trichloroethylene and perchloroethylene
- hydrochlorination of methanol to methyl chloride (and further chlorination to methylene chloride)
- hydro-fluorination of chlorocarbons (e.g. chloroform) to hydrochlorofluorocarbons (HFCs).

Halogenation processes are typically large-scale plants where an organic feedstock is reacted with halogen or halide in a pressurised continuous reactor at elevated temperature in the presence of a catalyst. A range of halogenated organic products is formed, which are separated by condensation and distillation in a train of columns depending on the complexity of the mixture. Unwanted by-products are recycled to the process where possible. Unreacted halogen and halide are recovered and returned to the process or other productive use wherever practicable. Where it is necessary to vent a gas stream, the release of VOCs is abated by an appropriate technique (e.g. incineration, adsorption). Emergency vents are directed to a collection system with suitable abatement facilities. Residues such as heavy ends from distillations are incinerated and not released to land.

Although halogenation is characterised by a very wide variety of reaction options, a number of environmental issues are associated with virtually all options, namely [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- the potential for release of organo-halogens to the air, water and land environments
- the potential for formation of dioxins
- sophisticated storage and handling techniques may be required halide and halogen gases are formed and require abatement by water and/or caustic scrubbing.

The choice of halogenating agent is obviously dependent on the reaction chemistry, but a consideration of the strengths and weaknesses of the alternative agents gives an insight into some generic factors in their use (Table 3.16).

Halogenating agent	Advantage(s)	Disadvantage(s)
Chlorine	Many reactions will generate only gaseous by-product streams, which are easily removed from the off-gas. On completion of the reaction, only small amounts of chlorine usually remain.	Sophisticated storage and handling facilities are normally required.
Bromine	As for chlorine. Can be contained in small, easily handled containers.	As for chlorine.
Iodine	Readily available. Does not require sophisticated storage facilities.	Charging of the solids to the reaction vessel may require special solids handling equipment. Difficulties with certain waste disposal routes.
Thionyl chloride Sulphuryl chloride	Many reactions will generate gaseous by-product streams, which are most easily removed from the off-gas. Readily available in containers up to 200 litres. Does not require sophisticated storage facilities.	Reacts violently with water, alcohols, etc. On completion of the reaction, considerable excess quantities can remain and these have to be removed by distillation. Removing the reaction product may be difficult.
Phosphorus tri- and penta-chloride	Readily available in containers up to 150 litres and in bulk. On completion of the reaction, may be removed by filtration.	Charging of solids to the reaction vessel may require special solids handling equipment. Effluent containing phosphorus compounds may require specialist treatment. Reacts violently with water and fumes on contact with moist air.
Aluminium chloride	Readily available. Does not require sophisticated storage facilities. Can be used to carry out chemical reactions to produce substances that would be difficult to make using other approaches	Evolves fumes readily in contact with moist air, generating hydrogen chloride and aluminium hydroxide. Generates a considerable volume of aqueous effluent containing aluminium salts. This effluent is usually highly acidic. Charging of solids to the reaction vessel may require special solids handling equipment.
Hydrogen halides	Readily available in anhydrous form or aqueous solution. May generate no gaseous by-product.	Sophisticated storage and handling facilities are often required.

**Table 3.16: Comparison of halogenating agents**  
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

Halogenation processes will nearly always involve a reaction vessel (to combine an organic feed with the chosen halogenating agent) and a separation technique (to segregate waste from product). The main releases from reactors will be VOCs (potentially organo-chlorines), halides / halogens, and an aqueous solution of reaction medium (HCl or inorganic salts). Separation processes may create wash waters (from filtration) and VOCs (from evaporation) [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

**ALLYL CHLORIDE** is produced by the chlorination of propylene. The substantial quantities of chlorinated by-products (HCl, dichloropropane, 1,3-dichloropropylene) are separated by distillation and incinerated. HCl is recovered from the incinerator for sale. Waste gases are scrubbed with an alkali liquor and this produces calcium and sodium hypochlorite [InfoMil, 2000 #83]. Some plants may incinerate waste gas and this avoids waste water generation.

**CHLORO FLUORO HYDROCARBONS (CFCs)** are used as cooling fluids and raw material for production of TFE (tetrafluoro ethylene)-monomer. CFCs are produced from chloroform and

hydrogen fluoride, with help of a catalyst. Hydrogen chloride is formed as a by-product and is purified for sale as a 30 % HCl solution in water [InfoMil, 2000 #83].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Waste gases are thermally incinerated. A 30 % solution of HF in water is recovered for sale. Chlorine vapours are sent to chlorine destruction. Pollutants are VOCs, aromatic halogenated hydrocarbons, freons, and trichlormethane – mostly from fugitive sources.
<b>Water:</b> Air strippers remove organic compounds (e.g. chloroform) from waste water and pass vapour to incinerator. Main pollutants are inorganic chlorine and fluorine compounds.
<b>Wastes:</b> Used catalyst is regenerated externally.
<b>Energy:</b> Endothermic process.

**EPICHLOROHYDRIN** is produced by a two-step aqueous phase reaction. In the first stage of epichlorohydrin (chloropropylene oxide) production, allyl chloride and hypochlorite are reacted to produce dichlorohydrin and HCl. In a combined hydrolysis / rectification unit the dichlorohydrin is further reacted with dichloro isopropanol to form epichlorohydrin which is instantly separated from the aqueous solution. The by-products include trichloro propane, tetrachloro propylethers and chloroether [InfoMil, 2000 #83]. The waste water organic load can be reduced by extension of the product rectification column. Lime and other inorganic solids are separated by filtration. The organic load (TOC) mainly consists of glycerine that is easy to biodegrade. As an alternative to biological treatment, the treatment with hypochlorite is applied to remove COD and AOX (reduction 90 % and residual AOX of 3 mg/l). Emissions after treatment are about 3.5 kg COD/ t product, 150 g AOX/t product and 3 g EOX/t product. Application of sodium hydroxide instead of calcium hydroxide in the aqueous process steps may reduce the release of heavy metals and the related toxicity of the waste water effluent.

**WASTE WATER ISSUES HALOGENATED COMPOUNDS.** A survey of German processes quantifies the volume of waste water arisings and the COD/AOX loads after any pre-treatment but prior to biological treatment (Table 3.17). The survey also records the pre-treatment techniques used to make waste waters amenable to biological treatment (Table 3.18).

Product	Waste water volume (m <sup>3</sup> /t product)				COD (kg/t product)				AOX (g/t product)				
	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	>10	<0.1	0.1 - 1	1 - 10	10 - 100	>100
EDC (by direct chlorination)	X				X				X				
EDC (by oxy-chlorination)		X				X				X			
Methylchloride			X			X				X			
Epichlorohydrin / Allylchloride				X				X					X
Chloro-benzene		X			X						X		
Ethyl chloride			X		X						X		

Note: Figures include all emissions except rainwater and cooling water blowdown.

**Table 3.17: Quantification of waste water arisings from halogenated processes [UBA (Germany), 2000 #88]**

Product	Treatment technique						
	Incineration	Stripping	Distillation	Extraction	Sedimentation & Flocculation	Hydrolysis	Adsorption
EDC (by direct chlorination)		X			X		
EDC (by oxy-chlorination)		X			X	X	
Epichlorohydrin / Allylchloride		X				X	
Chloro-benzene		X					

**Table 3.18: Non-biological treatment techniques for halogenated process waste waters [UBA (Germany), 2000 #88]**

## 3.7 Sulphur compounds

The large and diverse group of sulphur-containing organic compounds does not have an illustrative process in this BREF. Annex I of the IPPC directive gives no examples to explain the term 'sulphurous compounds', but the Paris Workshop [CITEPA, 1997 #47] considered that the group may include "mercaptans, sulphonates, sulphates, sulphur oxides".

Products such as the main thioalcohols may be considered as commodity chemicals. For example, methanethiol is produced at fairly large scale for methionine (for which an EC capacity of 150 kt/yr exists). However, many other products will be produced at less than the nominal 100 kt/yr threshold for LVOC and are confined to specialist producers. Some of the more important products include [EC DGXI, 1992 #23]:

- amino acids containing sulphur: methionine, cysteine
- mercaptans: methanethiol, ethanethiol, butanethiol
- dialkyl sulphides: dimethyl sulphide, diethyl sulphide
- thiuram sulphides: tetramethyl thiuram monosulphide
- acids: thioacetic acid, thioglycollic acid
- dithiocarbamates: dimethyl & dibutyldithiocarbamates
- heterocyclics: thiophene, thiazole
- others: dimethylsulphoxide
- linear alkyl benzyl sulphonates and linear alkylphenyl ethoxylates (APEO) (manufacture of detergents).

**Sulphonation** reactions may be considered in terms of the sulphonation of aromatics, and the sulphonation/sulphation of aliphatics [Environment Agency (E&W), 1999 #6]. The reactions cover a wide diversity of raw materials and products, but most are typified by the need for a large excess of acid (to drive the reaction) and the evolution of acid gas. Sulphonation often generates a sulphur trioxide (SO<sub>3</sub>) rich gas stream, which can be treated in a ceramic-packed scrubber containing 98 % sulphuric acid, followed by a candle filter to eliminate mist [Environment Agency (E&W), 1999 #6].

In the **sulphonation of aromatics**, the reactor is charged with organic material plus the sulphonating agent (often a 'mixed acid' of sulphuric acid/nitric acid). A wide range of operating conditions may be used but typically atmospheric pressure and 100 °C. On completion of the reaction, the mixture is quenched in water or ice (possibly in a separate vessel). Releases from the reactor may include:

- acid vapours (largely sulphuric acid) from the reaction and quenching
- unreacted sulphonating agent arising from the use of an excess to drive the reaction
- VOC emissions
- acidic waste waters.

In the separation stage, the quenched mixture is separated using pressure filtration. Releases from this activity may include:

- filtrate contaminated with unreacted raw material and acid. Some may be recycled, but most is neutralised with lime to form gypsum
- dilute acidic wash waters (from washing the product on the filter) that will require neutralisation.

Sulphur trioxide is often used in the **sulphonation/sulphation of aliphatics**. The reaction generates acidic vapours, VOCs and acidic waste waters. The most important products are the linear alkyl sulphonates (LAS) used in detergents. Waste gas streams may also arise from neutralisation of acid reaction product and any on-site sulphur trioxide production.

**CARBON DISULPHIDE** is manufactured by the reaction of vaporised sulphur and hydrocarbons (such as methane, ethane, propylene or natural gas). The gas mixture is heated to 580 - 650 °C and pressures between 2.5 - 5 barg to produce carbon disulphide and hydrogen sulphide. Uncondensed carbon disulphide is recovered from the hydrogen sulphide by absorption in odourless kerosene, followed by steam stripping, and the combined carbon disulphide streams are purified by distillation. The hydrogen sulphide is converted back to sulphur in a Claus plant [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Carbon disulphide and hydrogen sulphide are steam-stripped from the stabiliser feed drum overflow and sent to the flare system. Gases leaving the absorber column contain hydrogen sulphide, sulphur and carbon disulphide, and pass through a wire-mesh filter to remove entrained droplets before sulphur recovery in a Claus unit. The carbon disulphide surge tank vent is kept live with a methane (natural gas) blanket and this leads to a continuous discharge (possibly contaminated with carbon disulphide) to the flare system. Compressed air is used to strip carbon disulphide from the surge tank catch pot overflow, and the resulting gas stream will require treatment if it contains a significant concentration of carbon disulphide. Odourless kerosene from the production plant may be used to absorb carbon disulphide vapours emitted during the filling of tankers. Jacketed pipework from sulphur condensers discharges to the flare stack. During furnace start-up, a methane feed is established, and sulphur slowly brought on-line until the desired conversion is achieved.
<b>Water:</b> The aqueous layer from the stabiliser feed drum is degassed with steam and passed to a catch pot to which cold water is added. A purge of the lean oil system is completed to prevent the build-up of sulphur compounds and this is stripped using a polysulphide caustic liquor.
<b>Wastes:</b> The sulphur filters are coated with diatomaceous earth and this is periodically removed (together with some sulphur and inorganic impurities).

**DITHIOCARBAMATES** are produced by the reaction of an aqueous alkaline solution of secondary or tertiary amines with carbon disulphide. Aqueous dithiocarbamates can be added to an aqueous metal salt to produce a metal dithiocarbamate slurry that is then filtered and dried. Zinc, nickel and copper dithiocarbamates are the main products [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

**ETHYL PENTACHLOROTHIOPHENE (EPCT)** is produced by the reaction of phosphorus pentasulphide and ethanol to form diethyldithiophosphoric acid (DETA). DETA is chlorinated to produce EPCT and a sulphur precipitate [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> Breathing releases from the ethanol storage tank are released directly to the atmosphere. Off-gases from the reactor are incinerated with contaminated combustion air drawn from the building caustic scrubber discharge and storage tank vents.
<b>Water:</b> Spent scrubber liquor is discharged frequently. Hydrochloric acid (32 %) is generated in the adsorber (water scrubber) from hydrogen chloride fumes and either sold commercially or used to neutralise alkaline liquid waste streams.
<b>Wastes:</b> Cartridges from the DETA filter are collected and sent for off-site disposal. The residues generated in the chlorination are discharged to steel drums and allowed to cool before sealing and landfill disposal.

**THIOLS** can be manufactured by a number of processes [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Ethanethiol is prepared by the vapour-phase reaction between ethylene and hydrogen sulphide over an acid catalyst. Methanethiol is similarly prepared from the corresponding alcohol. Other primary thiols are prepared by the UV-light-promoted addition of hydrogen sulphide to primary alkenes. Tertiary alkanethiols are prepared from the corresponding tertiary alkene and hydrogen sulphide, in a continuous flow reaction over a solid catalyst. Thiophenol is prepared by the red phosphorus reaction of benzenesulphonyl chloride, or by the high-

temperature reaction of monochlorobenzene and hydrogen sulphide. Process equipment and storage vessels for thiols are constructed of carbon steel, aluminium, stainless steel or other copper-free alloy. Thiols stored in carbon steel are kept dry and blanketed with an inert gas to prevent the formation of iron sulphur complexes. Rubber is not suitable for hoses or gaskets.

<b>Environmental issues</b>
<b>Air:</b> The opening of drums prior to charging into reactors creates vapours that are locally extracted and passed to carbon adsorbers or incineration. Used drums are gently heated in a drum decontamination plant and the extracted vapours are adsorbed, incinerated or caustic scrubbed. Blending tanks are vented to a carbon adsorber, incinerator or caustic scrubber. Road tankers are equipped with a carbon adsorber to remove residual odours. Spent tanker wash-down methanol is usually incinerated.
<b>Water:</b> The final water flushing of tankers containing unspent hypochlorite is discharged to effluent treatment.
<b>Wastes:</b> Effluent treatment sludges and filter-cakes containing dithiocarbamates and other sulphur complexes are sent to landfill.

**THIOPHENE:** There are three commercial processes for the production of thiophene. One route is the vapour-phase reaction of furan and hydrogen sulphide over a hetero-polyacid-promoted metal oxide catalyst at 300 - 400 °C. The second route, is the continuous reaction of carbon disulphide and C<sub>4</sub> compounds (1-butene, butadiene, n-butanol and 2-butenal) over an alkali-promoted metal oxide catalyst at 500 °C. The third process involves the continuous reaction of butane and sulphur at 500 - 600 °C over a mixed metal oxide catalyst [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

### 3.7.1 Generic issues in the production of sulphur compounds

The following techniques are relevant to most processes involving organic chemicals containing sulphur [Environment Agency (E&W), 1999 #7]:

#### Waste gases:

- waste process gases are likely to contain hydrogen sulphide and, where practicable, undergo sulphur recovery
- during normal operation, waste streams containing mainly carbon disulphide are adsorbed in odourless kerosene. The resulting stream containing hydrogen sulphide, sulphur and carbon disulphide can be incinerated to give sulphur dioxide as well as carbon oxides and water vapour. Methods to minimise the release of sulphur oxides are considered. Where appropriate, sulphur recovery units are installed upstream of any incineration equipment
- contaminated extraction air can be dealt with most easily by incineration. Otherwise, carbon or biological filters may be considered. Amine, caustic scrubbing or other systems may be appropriate for particular releases
- odour problems are particularly prominent in the manufacture of thiols and other organic sulphur compounds. Adsorption beds and bio-filters may be used to eliminate odours from fugitive releases in enclosed areas
- cyclones are often used to remove surplus liquid from gas streams
- many sulphur compounds have low odour thresholds and conventional equipment designs (e.g. flanged pipework, centrifugal pumps) may have an unacceptable level of releases. This results in the use of all-welded pipework, canned pumps and scrubbing equipment.

#### Effluents:

- liquid effluents will originate from scrubbing systems, process wastes and routine cleaning of equipment. The effluents may contain carbon disulphide, or hydrogen sulphide, mercaptans or other organic sulphur compounds
- effluents are likely to require primary and secondary treatment prior to discharge to the environment

- steam or air stripping can remove contaminants such as hydrogen sulphide and carbon disulphide and prepare the effluent for biological treatment, but the resulting off-gas will require sulphur recovery or incineration
- aqueous wastes contaminated with kerosene (carbon disulphide process) will require oil separation. Where possible, contaminated kerosene is regenerated on-site by stripping with a polysulphide caustic liquor
- spent scrubber liquors can be treated with hypochlorite to form inert chlorates of sulphur. The use of hypochlorite or other easily handled oxidant (such as hydrogen peroxide or ozone) may be considered for the elimination of odours in effluent.

**Wastes:**

- wastes are likely to contain organic sulphur compounds. Operators may need to ensure that the sulphur compounds are removed prior to the landfilling or that the wastes are suitably contained to prevent the release of the sulphur component and to limit odours.

The **recovery of sulphur** from process vents is important both for process efficiency and environmental protection. Recovery is usually based on scrubbing using different absorbents in a variety of different contacting methods. Some of the absorbents are described below [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

- **Mono- or diethanolamine** (e.g. methyl-diethanolamine, MDEA) reacts with hydrogen sulphide and carbon dioxide to form inert compounds. The amine absorbent passes counter-current to the sour gas in a packed column producing sweetened gas for further treatment. The rich amine stream is transferred to a feed drum, which also separates entrained hydrocarbons. Amines have good absorption efficiency and can be tailored to suit particular waste streams. The same hardware configuration can also be operated with a **potassium carbonate** absorbent.
- In order to avoid the degradation losses suffered by MDEA solutions, the solvent **sulfinol** may be used. The sulfinol solution usually consists of 40 - 45 % sulfolane (tetrahydrothiophene dioxide), and 40 - 45 % diisopropanolamine. Sulfinol provides greater gas-treatment capacity, lower solvent circulation, lower heat requirements, and lower rates of solvent degradation.
- In the **alkazid** process a solution containing the potassium salt of N,N-diethylglycine or N,N-dimethylglycine selectively absorbs hydrogen sulphide, carbon dioxide, mercaptans and small amounts of carbon disulphide, and hydrogen cyanide. The absorbent is thermally regenerated.

Sulphur can be recovered from the absorbent using the **Claus** system. The rich amine stream from the scrubber is first heated in a regenerator column to drive off the hydrogen sulphide. The overheads are cooled, and condensate is recycled to the column. The lean amine stream is recycled to the scrubber and the acid gas (greater than 90 % hydrogen sulphide) is passed to sulphur recovery. In the sulphur recovery unit, part of the acid gas is burnt with air in a furnace to produce sulphur dioxide and water vapour. Further hydrogen sulphide then reacts with the sulphur dioxide to produce water vapour and elemental sulphur. Both reactions occur in the combustion stage and sulphur is condensed for removal from the exit gases. Further acid gas is added in a re-heater and the mixture is passed to the first catalytic stage, containing a fixed bed of bauxite, where the second reaction continues. The reaction is equilibrium-limited and overall conversion of hydrogen sulphide to sulphur depends upon the number of reacting and condensing stages. To achieve acceptable conversion, three stages are required, or two stages and tail gas clean-up. Residual sulphur dioxide and hydrogen sulphide are passed to tail gas incineration before discharge to a vent. Sulphur recovery plants can operate to a recovery efficiency of at least 98 % during normal operation. This will normally require three catalytic conversion stages with a selective catalyst in the final stage (e.g. super-Claus process) or with further treatment of the tail gas (residual sulphur dioxide is reduced to hydrogen sulphide for recycle to the amine scrubbers).

Alternatively, sulphur can be directly recovered from weak hydrogen sulphide streams by **liquid redox** technologies that oxidise hydrogen sulphide to sulphur using the action of a number of mild oxidising agents. In the Stretford process, the gas stream is first washed in an alkaline solution containing dissolved vanadates and anthraquinone disulphonic acids, fixing the hydrogen sulphide. The liquid from the washing stage then passes to a reaction tank, where virtually all the hydrogen sulphide is converted into elemental sulphur. The oxidation stage separates the sulphur from the solution, for return to the washing stage. The sulphur is floated off as a froth and further recovery produces a saleable form. The sulphur is usually recovered from the slurry in a molten form by decantation under pressure, frequently with prior filtration. The vanadium-based Stretford process can achieve removal efficiencies of 99.9 % and the process is tolerant to fluctuating flow-rates. However, the use of vanadium may have undesirable environmental implications, and other processes, utilising non-toxic iron-based catalysts, have been developed.

### 3.8 Phosphorus compounds

Annex I of the IPPC directive gives no examples to explain the term ‘phosphorus-containing hydrocarbons’. These are a specialised group of products and are of most importance in agricultural insecticides. The sector may include [EC DGXI, 1992 #23]:

- diethyl phosphorodithioate (as used in Phosalone)
- diethyl phosphorochlorodithioate (as used in Demeton, Phoxim, Parathion)
- dimethyl hydrogen phosphorodithioate (as used in Malathion)
- dimethyl hydrogen phosphorothioate (as used in Omethoate).

It is possible that no substances in this sector are produced in excess of the nominal 100 kt/yr threshold for LVOC.

### 3.9 Organo-metal compounds

Annex I of the IPPC directive gives no examples to explain the term ‘organo-metallic compounds’ and neither did the Paris Workshop [CITEPA, 1997 #47] elaborate upon the term.

The limited information on organo-metal compounds suggests that many are produced below the annual production capacity of 100 Kt/yr that has been nominally chosen to define LVOC.

#### **ORGANO-LEAD, ORGANO-LITHIUM AND ORGANO-MAGNESIUM COMPOUNDS.**

Whilst the production of every compound involves a unique approach, there are a number of common issues with the production processes for organo-lead, organo-lithium and organo-magnesium compounds, namely [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- the reactions are strongly exothermic and require control to prevent emergency venting of the reactor contents
- the reactions are sensitive to the presence of atmospheric oxygen and moisture, which can compromise product quality and, in some cases, can give rise to pyrophoric reactions
- organic solvents are used extensively due to the widespread potential for water to adversely affect the reactions
- the presence of both organic and metal-based pollutants in waste streams and
- a large number of side-reactions that can reduce reaction yields and increase the complexity of wastes.

In addition to these general issues, the production of each type of compound gives rise to a number of specific issues.

There is still a limited market for **lead alkyl** products, particularly outside Europe, but this is constantly declining. All existing processes are based on the batch-wise reaction of lead/sodium alloy with ethyl or methyl chloride. The main issues to note with this type of reaction are as follows [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- tetramethyllead (TML), but not tetraethyllead (TEL), is unstable on its own and is thus manufactured, stored and sold as an 80:20 mixture with toluene
- a large excess of lead needs to be used during the process, with the result that up to 75 % of the lead is not incorporated into the product and needs to be recovered. Other reagents, (e.g. alkyl chlorides) are also used in excess and need to be recovered
- the reaction usually takes place under pressure to ensure that the normally gaseous alkyl chloride reagent is present in the reaction vessel as a liquid
- TEL can be removed from gas streams by the use of mineral oil-based, packed tower absorbers. TEL is recovered from the oil by stripping under vacuum with heating
- waste waters will typically receive pH adjustment followed by settlement to remove inorganic lead compounds. Lead-rich sludges can be collected and sent for recovery. Soluble organo-lead compounds can be removed by reduction with sodium borohydride or zinc. Alternatively, chemical precipitation can be used followed by adsorption and ozone treatment.

Table 3.19 summarises some of the key process units and sources of releases in the reaction.

Unit	Activity	Main release(s)
Reactor (autoclave)	Reagents are charged to reactor with catalyst where they are refluxed at the desired pressure and temperature (typically 6 bar for TEL and 24 bar for TML and approx. 65 °C for both).	Hydrocarbons and alkyl chloride vented from reflux. Excess alkyl chloride vented off at completion of reaction.
Batch still (reactor)	Reaction mass from autoclave is transferred to a batch still pre-charged with water. TML/TEL is then distilled off by direct steam injection and condensed and collected in a separation vessel.	Remaining alkyl chloride driven off as batch still heated. Still residues (primarily lead, sodium, chloride, sodium hydroxide and alkyl chloride).
Phase separation	Remaining water and impurities are removed from TML/TEL by phase separation.	Lead and other impurities in aqueous stream.
Blending	TML/TEL is blended with a variety of materials to form final product.	Dibromo- and dichloroethane from blending process.
Collection pits	Effluents from the various stages in the process are directed to collection pits for the recovery of lead.	TEL/TML vapours.

**Table 3.19: Key process units and releases in lead compound production**  
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

The most important **lithium** alkyl is n-butyllithium, which is used extensively as an initiator in polymerisation reactions. All commercial production of n-butyllithium is based on the reaction of lithium metal with n-butyl chloride. The most important elements in its production [Environment Agency (E&W), 1999 #6]:

- some reagents and the product are pyrophoric and they also react exothermically with water to form butane gas. The process therefore takes place in a hydrocarbon solvent that excludes moisture and air. The main solvents used are pentane, hexane and cyclohexane
- large amounts of inert gas (nitrogen and argon) are used during parts of the process and these will entrain volatiles
- vents are fitted with oil bubblers to prevent the ingress of air/moisture into the process. Oil from these bubblers may be volatilised and lost to atmosphere
- lithium metal is expensive, and therefore considerable attention is paid to its recovery during the process and from subsequent waste water- treatment.

Table 3.20 summarises the main process steps, release points and substances released.

Unit	Activity	Main release(s)
Reactor	Lithium ingots are melted in mineral oil at 180 - 190 °C and then cooled to form 'clean' finely divided lithium. The mineral oil is drained from the reactor and a hydrocarbon solvent added to wash the lithium. This too is drained from the reactor to form a lithium dispersion.	Mineral oil drained from the reactor and hydrocarbon wash contaminated with lithium. Hydrocarbon solvent emissions to air.
Reactor	Lithium dispersion is charged to reactor and butyl chloride added at a constant rate.	Hydrogen. Hydrocarbon solvent emissions.
Filtration	Reaction mass is filtered twice. The resulting filtrate is the product.	Filter cake sent for recovery.

**Table 3.20: Main process steps in the production of n-butyllithium**  
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

Organo-**magnesium** compounds are used extensively as Grignard reagents. A wide variety of reactions have been developed to produce specific compounds, but typically these can be viewed as the displacement of a halogen by magnesium from the desired organic group. The most important element of the production of organo-magnesium compounds is that they are always made and used in an organic solvent, typically ethers (e.g. tetrahydrofuran) which provide good solubility. Although a wide variety of different reactions can be used, a typical reaction may consist of the process units, activities and releases outlined in Table 3.21.

Unit	Activity	Main release(s)
Reactor	Solvent and magnesium metal are charged to reactor before the controlled addition of an organo-halide.	Alkyl halide and solvent emissions to air.
Reactor	Reaction mass is transferred to another reactor for the addition of a second organic compound.	Solvent emissions to air.
Distillation	To recover solvent.	Solvent emissions to air. Distillation column bottoms'.
Phase separation	Reaction mass is acidified, with the result that magnesium salts are driven into aqueous phase. Product concentrates in organic phase.	Aqueous phase for effluent treatment.

**Table 3.21: Production of organo-magnesium compounds**  
[Environment Agency (E&W), 1999 #6]

### ORGANO-TIN COMPOUNDS.

In 1989 it was reported [EC DGXI, 1994 #24] that only six companies within Europe produced dibutyltin compounds and the highest production rate was a mere 4.4 Kt/yr (at Ciba Geigy AG Hessen, Germany). Such have been the environmental pressures on the use of organo-tin products in the intervening period that current European production is probably even lower. Production is predominantly in multi-purpose batch plants and products are unlikely to meet the criteria for classification as LVOC.

## 4 GENERIC EMISSIONS

Consumption and emission levels are very specific to each process and so they are difficult to define and quantify unless the process has undergone detailed information exchange. Some estimates of emissions from the organic chemical industry can be found in Table II-5 of [EC DGXI, 1992 #23], but this information is brief and somewhat dated.

Process emissions normally have very specific causes, most importantly [InfoMil, 2000 #83]:

- the raw materials may contain contaminants that pass through the process unchanged and exit with the waste water or waste gas (e.g. the MDI process has emissions that result from the presence of phenol (in aniline feedstock) and methanol (in formaldehyde feedstock))
- the process may use air as an oxidant and this creates a waste gas (mainly consisting of nitrogen) that requires venting to atmosphere (e.g. oxychlorination in the EDC process, methanol oxidation in formaldehyde process, and toluene oxidation in phenol process)
- the process reactions may yield water that mixes with the product (e.g. formaldehyde production), and requires separation (e.g. as in MDI or EDC production)
- by-products may be formed by the process reactions or from unwanted side reactions. The by-products have to be separated from the desired products and can often be used as a raw material (e.g. in low-olefin crackers) or as a fuel
- auxiliary agents may be introduced into the process and not fully recovered (e.g. solvents)
- unreacted feedstock which cannot be economically recovered or re-used.

The character and scale of emissions are highly variable but are often closely related to plant age. Emissions will also depend on such factors as: raw material composition; product range; nature of intermediates; use of auxiliary materials; process conditions; extent of in-process emission prevention and type of end-of-pipe treatment.

The waste streams from each process will also vary over time, depending on the operating scenario. The possible sources of waste arisings therefore require consideration during:

- routine operation (i.e. expected emissions under stable running)
- non-routine operation (e.g. start-up, shutdown, maintenance, decommissioning), and
- emergencies (e.g. fires, explosion).

However, LVOC processes utilise many common activities so it is possible to consider in a generic manner where waste streams may arise and what those streams might contain. The following lists of waste streams are not exhaustive, nor will all streams occur in every process, but this chapter provides a checklist of possible emission sources and components against which a regulator can assess a process to elucidate specific details. Further generic information may be found in the WWVG horizontal BREF [EIPPCB, Draft #48].

### 4.1 Air pollutants

The Paris workshop [CITEPA, 1997 #47] considered that the air pollution issues of a process were different for:

- batch processes in aqueous solution
- batch processes in solvent systems
- continuous processes in aqueous solution
- continuous processes in solvent systems
- continuous gas phase reactions.

Whilst batch processes are unlikely to apply to LVOC, the other categories are all widely used in the sector.

### 4.1.1 Emission sources

In Chapter 2 the BREF introduced the idea of a generic process for the production of LVOC. The component parts of that generic process provide a useful structure for identifying the potential sources of air emissions, and some of these are listed below.

#### Raw material supply and work-up

- vents on distillation columns and stripping columns for removal of impurities in raw materials
- vents on pre-mixing vessels (VOCs, particulates).

#### Synthesis

- discrete vents serving reaction equipment (e.g. purges, inert vents from condensers, let-down vessels, process scrubbers)
- vents associated with catalyst preparation and catalyst regeneration (containing VOCs, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>)
- relief devices to maintain safe operation (e.g. pressure relief valves, bursting discs).

#### Product separation and refinement

- vents serving separation equipment (e.g. distillation columns, stripping columns, crystallisers, condensers)
- particulate from drying and handling of solids
- CO<sub>x</sub> and VOCs from the regeneration of purification beds
- solvent regeneration.

#### Product storage and handling

Detailed information on emission sources may be found in the Storage BREF [EIPPCB, Draft #49], but in general terms emissions may arise from:

- tank losses from displacement during filling and breathing during ambient temperature changes (mainly VOCs with rate of loss depending on vapour pressure)
- loading/unloading of containers and vessels (tankers for road, rail and boat)
- blanket gases used in storage tanks
- particulate losses from conveyors
- evaporative losses from spills.

#### Emission abatement

- waste gas combustion units (e.g. flares, incinerators) may produce secondary pollutants that did not exist in the original waste stream (e.g. dioxins, particulates), as well as combustion gases
- stripping of waste water (with air or steam) will transfer dissolved organics into the gaseous phase
- VOCs from waste water collection systems (e.g. drains, balancing tanks)
- VOCs from waste water treatment facilities (e.g. vaporisation of VOCs in biological treatment units)
- VOCs and particulates from storage and treatment of solid wastes.

#### Energy / utilities

- combustion units are widely used for raising steam, heat and electricity (e.g. process heaters, furnaces). These will produce the usual combustion gases (e.g. CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, particulates) and other pollutants (e.g. acid gases, dioxins) if wastes are combusted.

**Infrastructure**

- fugitive losses (especially VOCs) from equipment (e.g. compressors, pumps) and fittings (e.g. flanges, valves)
- cooling water contaminated with process streams (e.g. from equipment leakage) passing through cooling towers
- workspace ventilation is primarily a health and safety issue. Although the pollutant concentrations are very low in ventilation air, there may be significant mass releases to atmosphere because of the high air volumes involved.
- analysers and sampling ports
- equipment evacuation and cleaning in preparation for access (e.g. maintenance).

**Management systems**

Inadequacies of management systems or failure of operators to adhere to procedures may be source of process upsets or incidents with possible subsequent emissions.

**4.1.2 Pollutant types**

The main category of air pollutants from the production of LVOC is Volatile Organic Compounds (VOCs), but there may also be significant emissions of particulate matter, acid gases and combustion gases.

**4.1.2.1 Volatile Organic Compounds (VOCs)**

VOCs emissions are of significant environmental concern because some have the potential for Photochemical Ozone Creation Potential (POCP), Ozone Depletion Potential (ODP), Global Warming Potential (GWP), toxicity, carcinogenicity and local nuisance from odour. The prevention of VOC emissions is therefore one of the most important issues facing the operation of LVOC processes.

The term VOCs covers a diverse group of substances and includes all organic compounds released to air in the gas phase, whether hydrocarbons or substituted hydrocarbons. Their properties, and hence need for control, vary greatly and so systems have been developed to categorise VOCs according to their harmfulness.

The German TA-Luft classification system is used by several Member States as a basis for permitting and national legislation or guidance. It is also the basis for a system developed in the UK [Environment Agency (E&W), 1995 #14] which identifies three classes of VOC and requires a commensurate level of prevention and control for each class. The three classes are:

- extremely hazardous to health – such as benzene, vinyl chloride and 1,2 dichloroethane
- class A Compounds – that may cause significant harm to the environment (e.g. acetaldehyde, aniline, benzyl chloride)
- class B Compounds – that have lower environmental impact.

VOC could also be defined as substances having a vapour pressure greater than 0.3 kPa at 20 °C (which is close to the US definition for the application limits of systematic LDAR). This limit was set by the USEPA based on two facts:

- emissions of heavier products through leaks are normally very low and can be visually detected
- the sniffing method is not adequate for the heavier products.

Some VOCs may also be highly odorous, for example aldehydes, mercaptans, amines and other sulphur-containing compounds. This may necessitate additional stringency in the prevention measures (e.g. high integrity equipment to reduce fugitives) and the abatement of losses.

VOCs typically arise from: process vents; the storage and transfer of liquids and gases; fugitive sources and intermittent vents. Losses are greatest where the feedstock or process stream is a gas; in these cases VOC losses can exceed 2 % of total production [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Point sources of VOCs have been well controlled over recent years and losses of fugitives (from pumps, valves, tanks etc.) have become the major source of VOC emissions from many plants.

Some unit processes (e.g. hydroformylation, chlorination, dehydrogenation, condensation, oxychlorination, hydrochlorination) have reactors with large VOC emission factors but their high calorific values usually make them suitable for abatement in combustion devices. Other unit processes (e.g. ammination, ammonolysis, cleavage, esterification, fluorination, hydration, neutralisation, oligomerisation, phosgenation, pyrolysis, sulphurisation) are reported to have no reactor vents (and hence VOC emissions), but may have significant VOC emissions from subsequent distillation units [USEPA, 1993 #33].

### 4.1.2.2 Particulate matter

In general, arisings of particulate matter are not usually a major issue in the production of LVOC, but they may derive from such activities as:

- the conditioning of solid raw materials
- the drying of solid products
- catalyst regeneration
- wastes handling.

### 4.1.2.3 Combustion gases

Combustion gases may originate from primary sources such as process furnaces, steam boilers, turbines and engines, but also from pollutant abatement (e.g. incinerators and flares). Whilst process furnaces are usually dedicated to one process, steam and electricity producing units often serve a complete chemical complex and their emissions cannot be allocated easily to one process.

Combustion units will generate emissions to air that are related to combustion conditions (e.g. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, CO, soot) and fuel composition (e.g. SO<sub>2</sub>, fuel-NO<sub>x</sub>, metals, soot) [InfoMil, 2000 #83].

Common gaseous fuels in the LVOC sector are natural gas and low-boiling gaseous fractions from the processes (e.g. hydrogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> hydrocarbons). In general, gaseous fuels combust cleanly and result in the lowest emissions. Gaseous fuels are normally low in sulphur and have a low content of bound nitrogen, and so the SO<sub>x</sub> and fuel NO<sub>x</sub> emissions from gas firing are relatively low. Emissions may be increased by air pre-heating (higher thermal-NO<sub>x</sub> emissions) and sulphur or nitrogen compounds in the fuel (may cause fuel-NO<sub>x</sub> and fuel-SO<sub>2</sub> emissions). The high temperatures in so-called 'high temperature process furnaces' may also increase thermal-NO<sub>x</sub> emissions.

Liquid fuels may occasionally be used in the LVOC industry. Common liquid fuels are residual higher boiling fractions from the process and industrial gas oil or fuel oil. Emissions depend mainly on the concentration of impurities in the fuel. In particular, 'heavy' liquid fuels may cause emissions of dust and heavy metals (due to ash content), emissions of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> (due to nitrogen and sulphur content) and have an increased potential for soot formation.

#### 4.1.2.4 Acid gases

Mainly hydrogen chloride and hydrogen fluoride formed as by-products during halogenation reactions. Potentially releases of halogenating agents as well (e.g. chlorine, bromine).

#### 4.1.2.5 Dioxins

Polychlorinated dibenzodioxins (dioxins), polychlorinated dibenzofurans (furans) and polychlorinated biphenyls (PCBs) may be generated as pollutants from certain production processes that use chlorine. Dioxins can also be emitted from incinerators treating a chlorinated or non-chlorinated feedstock if improper operating conditions are used.

## 4.2 Water pollutants

The Paris workshop [CITEPA, 1997 #47] considered that the water pollution issues of a process were different for:

- non-aqueous processes
- processes with process water contact as steam, diluent or absorbent
- processes with a liquid phase reaction system
- batch processes where water is used for cleaning operations.

All but batch processes are likely to be used in LVOC production.

### 4.2.1 Emission sources

Again, the generic LVOC process provides a useful structure for identifying the source of water emissions. For all sources, attention should not only be paid to effluent streams that enter surface waters (rivers, lakes, seas), but also discharges to groundwater – either directly or indirectly (via the contamination of soil). The sources may include:

#### Raw material supply and work-up

- storage tank overflows
- mixing vessels (e.g. overflows, wash-down).

#### Synthesis

- water is added (as reactant solvent or carrier)
- reaction water is formed in the process (e.g. from a condensation reaction)
- water is present in the raw material
- process purges and bleeds (especially of ‘mother liquors’)
- quenching of organic vapour streams.

#### Product separation and refinement

- water is used for product washing and picks up traces of products / wastes
- spent neutralising agents (acid or alkali)
- regeneration of ion exchange resins
- solvent recovery.

#### Product storage and handling

Detailed information on emission sources may be found in the Storage BREF [EIPPCB, Draft #49], but in general terms emissions may arise from:

- tank overflow
- spills during loading/unloading
- leakage from tanks and pipe systems
- spillage from drums and IBCs.

### **Emission abatement**

- effluents may utilise neutralising agents (acid or alkali)
- air abatement systems (e.g. spent scrubber liquor)
- dewatering of sludges
- water bleed from seals drums and knock-out drums.

### **Energy / utilities**

- hydrocarbon contamination of water cooling systems (e.g. from equipment leakage)
- bleed on boiler feed water (containing corrosion-inhibitors, biocides and scale)
- bleed on water demineralisation plant
- cooling system blowdown
- steam condensate contaminated with raw material, product, or waste (e.g. from equipment leakage).

### **Infrastructure**

- cleaning operations (washing of vessels, pipes and other equipment to facilitate access e.g. for maintenance purposes)
- fire-fighting water
- rain water run-off from roofs and hardstanding
- diffuse sources (e.g. leaks, spills from process equipment)
- oil from mechanical equipment (compressors etc)
- contamination of condensate from steam ejectors used to create vacuum
- water gland seals on vacuum pumps
- vapour condensates in pipe runs
- general site effluents from offices, canteens, laboratories and workshops
- water-curtains for hydrocarbons containment and /or acid gases absorption.

### **Management systems**

Emissions may occur from process upsets or incidents that are attributable to the inadequacies of management systems or the failure of operators to adhere to procedures.

## **4.2.2 Pollutant types**

The nature of pollutants in effluents is very specific to the process, but several generic effluent characteristics are encountered in LVOC processes:

- mixtures of oil/organics in water. Oils are so widely used in processes that they pose a high risk of contaminating effluents. Other organic contaminants may arise from raw materials, by-products and the use of solvents. These may occur as an emulsion or a distinct phase
- biodegradable organics (typically as measured by BOD)
- recalcitrant organics that are not amenable to conventional biological degradation. This may be measured by tests such as Chemical Oxygen Demand (COD), Total Organic Carbon (TOC), Adsorbable Organic Halogens (AOX) or Extractable Organic Halogens (EOX)
- volatile organics
- heavy metals – resulting from use of catalysts
- nitrogen-compounds (NH<sub>4</sub>-N, NO<sub>3</sub>-N, NO<sub>2</sub>-N) and phosphate – where used in a process
- acid / alkaline effluents
- suspended solids
- heat.

## 4.3 Wastes

### 4.3.1 Emission sources

Wastes are very specific to a process, but the key pollutants in wastes can be derived from: knowledge of the process; materials of construction; corrosion/erosion mechanisms and materials related to maintenance. In generic terms wastes may include:

#### Raw material supply and work-up

- off-specification raw materials.

#### Synthesis

- spent catalyst and catalyst support. Catalysts may become spent because of chemical deactivation, physical degradation or fouling. The composition of catalysts varies greatly and is often subject to a high level of confidentiality. Many are based on expensive, exotic metals and this prompts recovery (either on or off site)
- wastes on shutdown (e.g. organic residues)
- corrosion and erosion products inside equipment (e.g. oxides of iron and other metals).

#### Product separation and refinement

- spent purification media. A variety of media are used to remove impurities such as water or unwanted side products (e.g. activated carbon, molecular sieves, filter media, desiccants, ion exchange resins)
- unwanted by-products
- process residues (e.g. heavy organic residues from distillation columns (e.g. tars and waxes), sludges in vessels). May have value as a by-product, feedstock for another process or as a fuel
- spent reagents (e.g. organic solvents – these may be valuable to recover/re-use, or to use a fuel to capture the calorific value)
- off-specification products.

#### Product storage and handling

Detailed information on emission sources may be found in the Storage BREF [EIPPCB, Draft #49], but in general terms emissions may arise from:

- waste packaging (e.g. spent drums, sacks)
- product polymerisation in tanks.

#### Emission abatement

- adsorbents used for spill clean-up
- solids produced by the abatement of air pollutants (e.g. dust from electrostatic precipitators, bag filters)
- solids produced by the abatement of water pollutants (e.g. catalyst solids settled from waste water, filter cake).

#### Energy / utilities

- ashes / soots from furnaces, heaters and other combustion equipment.

#### Infrastructure

- decommissioned plant equipment
- construction materials (e.g. metal, concrete, insulation)
- general site wastes from offices, canteens and laboratories
- spent cleaning agents (e.g. phosphoric acid)
- spent oils (lubrication, hydraulic etc)
- spent heat transfer fluids.

### Management systems

Emissions may occur from process upsets or incidents that are attributable to the inadequacies of management systems or the failure of operators to adhere to procedures.

### 4.3.2 Pollutant types

The form of wastes may range from discrete solid items to highly fluid sludges with significant water content. The nature of wastes is very dependent on the process. Wastes may be hazardous due to the presence of toxic organic substances or heavy metals.

## 4.4 Factors influencing consumption and emissions

Some of the emission and consumption data in this BREF shows considerable ranges and this makes the comparison of plant performance very difficult. Much of this variability is explained by the influence of a number of factors. An understanding of these factors is important for interpreting emission and consumption data from LVOC processes and so brief explanations follow [CEFIC, 2000 #110].

### 4.4.1 Plant boundary definition and the degree of integration

Plants are usually described as being made up of equipment and process units that are 'ISBL' (inside battery limits) and 'OSBL' (outside battery limits). These definitions are not rigorous and may depend on the nature of the overall facility within which the plant is located.

At some sites associated production activities may be directly associated with the process under scrutiny, but at other sites the same activities may be undertaken in separate facilities (i.e. physically remote and /or operated by another company).

LVOC processes typically require the principle utilities (steam, power and cooling water) and provision for waste water / waste gas treatment. In only a limited number of cases are LVOC plants totally independent, standalone units with dedicated services. More typically, LVOC plants are part of an integrated petrochemical and/or refining complex, where common utilities are provided by central facilities (e.g. dedicated power, steam generation plant, effluent treatment and flaring facilities).

Integration with other units also allows certain low value or potential waste streams to be recovered and utilised, or processed into saleable products thus eliminating the requirement for disposal.

### 4.4.2 Definition of emission basis

Despite the frequent requirement on producers to provide emission figures to regulatory authorities, there is no standard basis on which the figures are quoted. The figures may be actual emissions or just typical levels. Likewise, the figures may, or may not, include emissions from events such as major plant upsets, emergency releases, overhauls, start-ups and slow-downs. Other reporting inconsistencies arise from whether waste is subsequently recycled or processed downstream by the producer himself or a third party, or whether the waste is regarded as 'hazardous' or 'non-hazardous' by local definition.

### 4.4.3 Measurement technique

The absence of standardised methods for measuring and reporting emissions makes direct comparison difficult. Many components are difficult to measure and are frequently reported by reference to a calculation method that may be based on empirical, model or design information.

For example, non-channelled (fugitive) emissions may be reported on the basis of direct measurements or estimates based on a technique that counts the number of emission point sources (flanges, valves, pumps etc.) and applies standard emission factors relating to the contained fluid. Likewise the combustion of hydrocarbons at a flare tip may not be 100 % efficient, but there is no practical way of determining the level of unburned hydrocarbons. The use of different measurement and reporting methodologies can lead to very different apparent emission levels for similar activities.

#### 4.4.4 Definition of waste

Definition of what constitutes a 'waste' can have a significant effect on reported emissions and subsequent plant comparisons. For example, in some facilities site rain water is classified as waste because it passes through the same treatment facility as process waste water. Solid waste generation and disposal is particularly complex as many operators are required to provide complete information on: special wastes, other hazardous wastes, spent catalysts and desiccants, scrap metal, packaging materials, general rubbish, office and mess room waste materials. Elsewhere, reporting requirements are such that only some of these waste categories are measured and controlled. In some cases, spent catalyst goes for off-site regeneration and/or precious metal recovery, rather than disposal, and is difficult to evaluate. Likewise, highly integrated sites may appear to have less waste as they have more opportunities for upgrading waste streams into products.

#### 4.4.5 Plant location

Plant location can have an impact on the process flow scheme and as a result, on the nature and quantity of emissions. This is normally the result of local environmental considerations or constraints and the effect of cross media environmental aspects. For example, a plant in a coastal location may utilise seawater for process cooling on a once-through basis, greatly affecting the specific volume of waste water from the unit. Such a plant may also be able to separate sulphur compounds, which must be eliminated from the process and convert these to sulphate, using a wet air oxidation, or acid neutralisation process. The resulting aqueous effluent may be acceptable for discharge to the marine environment but plants located next to inland watercourses will need to incinerate the concentrated sulphur-bearing stream. Sulphur dioxide emissions in the former case are zero, whilst in the latter all the contained sulphur is discharged as SO<sub>2</sub>.



## 5 ALLGEMEINE TECHNIKEN, DIE BEI DER BESTIMMUNG DER BVT ZU BERÜCKSICHTIGEN SIND

Dieses Kapitel des BREFs listet normalerweise Techniken auf, die eingesetzt werden können, um Emissionen aus dem fraglichen Prozess zu vermeiden und zu vermindern. Dies ist hier aber nicht möglich, da kein detaillierter Informationsaustausch für alle LVOC-Prozesse durchgeführt wurde. Dieser Abschnitt gibt stattdessen einen Überblick über allgemein verfügbare Techniken und deren Anwendung auf LVOC-Prozesse. Beim Lesen dieses Kapitels sollte auch in den relevanten horizontalen BREFs nachgeschlagen werden, insbesondere im BREF über allgemeine Abwasser-/ Abgasbehandlung und -management. Dieses beschreibt Techniken, die in der gesamten chemischen Industrie eingesetzt werden.

In den meisten Fällen wird bei den Prozessen Umweltschutz durch eine Kombination von Prozessentwicklung, Prozessgestaltung, Anlagenplanung, prozessintegrierten und nachgeschalteten Techniken erreicht. Die Einführung einiger Techniken mag bei neuen Anlagen einfacher sein, während andere Techniken bei bestehenden Anlagen angewandt werden können. Das Kapitel berücksichtigt deshalb alle Techniken, die Managementsysteme, Umweltschutztechniken oder Techniken zur Verminderung von Schadstoffen in Luft, Wasser und festen Abfällen zum Gegenstand haben.

### 5.1 Managementsysteme

Um die Auswirkungen von LVOC-Prozessen zu minimieren, ist es notwendig, die zentrale Rolle wirksamer Managementsysteme zu erkennen. Der Kauf von dem Stand der Technik entsprechender Hardware garantiert nicht automatisch den besten Umweltschutz, da diese auch richtig betrieben werden muss. Ebenso können die Einschränkungen älterer Anlagen oft durch sorgfältige Betriebsweise gemildert werden. Die beste Umweltbilanz wird üblicherweise durch den Einbau der besten Techniken und deren effektivster und effizientester Betriebsweise erreicht. Dies wird in der IVU-Richtlinie anerkannt, indem "Techniken" definiert werden als *"sowohl die angewandte Technologie, als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, gebaut, gewartet, betrieben und stillgelegt wird"*.

Ein Umweltschutzmanagementsystem (EMS) ist der Teil des gesamten Managementsystems, der die Organisationsstruktur, Verantwortlichkeiten, Praktiken, Verfahren, Prozesse und Ressourcen für Entwicklung, Einführung, Erreichen, Überprüfung und Überwachung der Umweltpolitik umfasst [InfoMil, 2000 #83]. Umweltschutzmanagementsysteme sind am effektivsten und effizientesten, wenn sie integraler Bestandteil von Management und Betrieb eines Prozesses sind. Es gibt kein abschließendes EMS – die Auswahl von Techniken muss auf die spezifischen Umstände jedes Standortes hin maßgeschneidert werden.

Umweltschutzmanagementsysteme können, sowohl intern als auch extern, eine Reihe von Vorteilen haben, zum Beispiel [InfoMil, 2000 #83]:

- Verbesserter Einblick in die Umweltaspekte des Betriebes
- Verbesserte Grundlage für Entscheidungsfindungen
- Verbesserte Motivation des Personals
- Zusätzliche Möglichkeiten der Verringerung von Betriebskosten und Verbesserung von Produktqualität
- Verbesserte Umweltbilanz
- Verbessertes Firmenimage
- Verringerte Verbindlichkeiten, Versicherungskosten und Kosten für Nicht-Konformität
- Größere Attraktivität für Arbeitnehmer, Kunden und Investoren
- Verbesserte Beziehungen zu Behörden und Umweltgruppen.

Effektives Umweltmanagement bedingt eine Verpflichtung zur kontinuierlichen Verbesserung des Umweltschutzes durch ein zyklisches System von Sammeln und Bewerten von Daten, Begründen von Zielsetzungen, Setzen von Zielen, den Fortschritt zu erfassen und die Zielsetzungen entsprechend der Resultate zu überprüfen. Diese systematische Methode kann durch die Anwendung eines formalen Managementstandards,

wie des Systems für Umweltmanagement und Umweltbetriebsprüfung (EMAS) [EC, 1993 #41] oder ISO 14001 unterstützt werden.

Die folgenden Abschnitte liefern Informationen über Managementtechniken, die bereits ihren Nutzen für den Umweltschutz bei LVOC-Prozessen bewiesen haben. Die Liste der Techniken ist nicht abschließend und schließt viele Praktiken ein, die in gut gemanagten Anlagen als gesunder Menschenverstand betrachtet werden. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass gut gemanagte Anlagen üblicherweise sowohl gute Umweltbilanzen als auch gute Rentabilität aufweisen. Auch das umgekehrte trifft häufig zu [Environment Agency (E&W), 1988 #5] [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

### 5.1.1 Managementverpflichtung

Bei der Verpflichtung des Managements für herausragende Leistungen beim Umweltschutz handelt es sich um zwei Schritte. Der erste Schritt besteht in der Formulierung einer umweltgerechten/ nachhaltigen Strategie durch das Spitzenmanagement einer Firma, der zweite in der Verpflichtung dieses Managements diese Strategie zu verfolgen. Es gibt viele Umweltschutzstrategien. Die mit der 'Responsible Care'®-Initiative von CEFIC [CEFIC, 1999 #17] geforderten Verpflichtungen liefern allerdings für die Einführung von Managementtechniken ein gutes Gerüst. Die wichtigsten Aspekte dieser Initiative sind, dass:

- es eine Verpflichtung gibt, sich mindestens nach den gesetzlichen Regelungen zu richten und mit Behörden zusammen zu arbeiten um Maßnahmen, wo erforderlich, zu entwickeln und umzusetzen
- Arbeitnehmer und Lieferanten sich der Verpflichtung bewusst sind, und in die Erbringung mit einbezogen sind
- es einen offenen Dialog gibt, sowohl innerhalb als auch außerhalb der Organisation
- alle Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltauswirkungen der Tätigkeiten, Produkte und Prozesse identifiziert und berücksichtigt werden.

Diese Verpflichtung zur Verbesserung des Umweltschutzes kann durch die Veröffentlichung der Unternehmens- (oder anlagenspezifischen) Umweltberichte einem breiten Publikum dargestellt werden. Solche Berichte können über die Übereinstimmung mit gesetzlichen Anforderungen sowie über im Vergleich zu den Zielen tatsächlich erreichte und über geplante Verbesserungen berichten.

Einige Firmen haben nicht nur formale Managementverpflichtungen wie 'Responsible Care', sondern auch ergänzende und weiterreichendere Visionen aufgenommen, die 'Grünes Denken' verinnerlichen, um umweltgerechte und nachhaltige Betriebsweisen zu stärken. Dies kann zum Beispiel einschließen: Strategien für den Einsatz erneuerbarer Energiequellen, Benchmarking bzgl. Energieeffizienz und innovative Wiederverwendung von Abfall, Abwasser und Abgasen, sowohl innerhalb als auch außerhalb des Werkszaunes.

### 5.1.2 Organisation und Verantwortung

Um eine gute Umweltbilanz sicherzustellen ist es notwendig, alle Ebenen des Managements mit einzubinden. Klare Organisationsstrukturen stellen sicher, dass das Management von Belangen der Umwelt voll in die Entscheidungsfindungssysteme einer Firma integriert wird. Das Ziel ist die Schaffung einer Arbeiterkultur, bei der, in genau der gleichen Art und Weise wie bei Sicherheit und Kosten, die Berücksichtigung von Umweltbelangen ein integraler Bestandteil der Gedankenprozesse der Arbeitnehmer ist.

Dies erfordert, dass alle Arbeitnehmer ihre Pflichten und Verantwortlichkeiten im Hinblick auf Umweltschutz verstehen. Dementsprechend muss das Management sicherstellen, dass Prozesse im Hinblick auf die Zahl der sie bedienenden Arbeiter, ihrer technischen Fachkunde und ihrer Erfahrung angemessen besetzt sind.

Schriftliche Verfahrensregeln spielen eine fundamentale Rolle um gute Leistungen zu erbringen. Sie sollten für alle bedeutenden Aspekte des Anlagenbetriebs vorliegen. Das Schreiben von Verfahrensregeln führt nicht per se zu entsprechenden Leistungen. Vorhandene Systeme sollten gewährleisten, dass die Verfahrensregeln verstanden und eingehalten werden. Tätigkeiten, die in der Vergangenheit höhere Risiken aufwiesen (z. B. zu geringe Kommunikation während Schichtwechsel) müssen mit detaillierteren Verfahrensregeln angegangen

werden. Die Verfahrensregeln sollten einer Qualitätskontrolle unterliegen und in regelmäßigen Abständen überprüft werden, um den Lernprozess des Betriebs der Anlagen zu reflektieren.

Für den Umgang mit denkbaren groben Nachlässigkeiten der Arbeitnehmer sollte ein gut verständliches Disziplinarverfahren existieren. Dies ist jedoch gegen den Wunsch abzuwägen, zu einer offenen Diskussion über Bedienungsfehler zu ermuntern, mit dem Ziel, Zwischenfälle zu untersuchen und ihnen abzuweichen.

Andere gute Praktiken, die eine Rolle spielen können, schließen folgendes ein:

- Schaffen eines Notfallplanes, um mögliche Zwischenfälle im Prozess zu identifizieren und für Reaktionen Anleitungen zu geben
- Schaffen von Verfahren, um Zwischenfälle zu identifizieren, darauf zu reagieren und daraus zu lernen
- Schaffen einer klaren Kontaktstelle (mit ausreichend hohem Rang), um eine Gesamtzuständigkeit für Umweltprobleme sicherzustellen
- Entwickeln anlagenspezifischer Umweltziele, ergänzend zu den Umweltzielen der Firma
- Miteinbeziehen von Umweltzielen in die jährliche Leistungsbeurteilung der Arbeitnehmer
- Überlegungen zum Umweltschutz zu einem Standard-Tagesordnungspunkt bei allen Besprechungen machen.

Die Wirksamkeit dieser Systeme kann anhand der Überwachung der gesamten Umweltbilanz des Prozesses beurteilt werden. Die Überwachungsergebnisse können auch auf einer regelmäßigen Basis (bevorzugt gegenüber anerkannten Leistungsindikatoren) betrachtet werden und Teil des Beurteilungsprozesses des Managements werden.

### 5.1.3 Ausbildung

Um sicherzustellen, dass sie für ihre Aufgaben kompetent sind, sollte der gesamten an der Bedienung des Prozesses beteiligte Belegschaft eine angemessene Ausbildung gegeben werden. Die Ausbildung sollte die Tragweite ihrer Arbeit auf die Umwelt verdeutlichen und Verfahrensregeln zum Umgang mit Zwischenfällen einschließen. Die Belegschaft sollte mit den Anforderungen aller umweltrelevanter Genehmigungen vertraut sein und verstehen, wie sich ihre Tätigkeiten auf deren Einhaltung auswirken. Über die Ausbildung, die der Belegschaft gegeben wurde, sollten Aufzeichnungen gemacht werden. Diese sollten regelmäßig überprüft werden, um sicherzustellen, dass sie noch den Anforderungen des Arbeitsplatzes entsprechen.

Auch weniger formale Ausbildungsmethoden und die Weitergabe von Informationen an die Arbeitnehmer können eine Rolle spielen. Zum Beispiel können Anschlagstafeln, Kettenbriefe und innerbetriebliche Zeitschriften genutzt werden, um Daten über Umweltbilanzen zu verbreiten. Auch durch ein Vorschlagswesen, welches innovative Herangehensweisen an Umweltprobleme honoriert, kann zu positiver Einmischung ermuntert werden.

### 5.1.4 Prozessplanung und -entwicklung

Bei Änderungen bestehender Anlagen oder Planung neuer Anlagen sollten Unternehmen nach schriftlichen Standards und Verfahren arbeiten. Dies sollte mindestens nach evtl. nationalen und internationalen technischen Kodex für Materialien, Anlagenkonstruktion und -errichtung erfolgen. Alle Planungsentscheidungen oder -änderungen sollten aufgezeichnet werden, um den Weg einer Betriebsprüfung vorzugeben.

Die Beschaffung von Einrichtungen für Forschung und Entwicklung (F&E) spielt bei der Entwicklung sauberer Techniken eine bedeutende Rolle. Umweltschutz sollte ein untrennbarer charakteristischer Bestandteil der Planungsstandards sein, da Techniken, die zum frühestmöglichen Planungsstadium aufgenommen werden, sowohl effektiver als auch kostengünstiger sind. Die Prozessplanung sollte anfänglich überlegen, wie fundamentale Prinzipien (Addition, Substitution, Streichung und Redundanz/Verdopplung) auf Prozessmaterialien, Prozessvariable und -anlagen angewandt werden können, um Freisetzungen zu vermeiden [Noyes, 1992 #35]. Zum Beispiel kann die Berücksichtigung von 'Substitution' im Zusammenhang mit 'Prozessmaterialien' dazu führen, dass eine Möglichkeit des Einsatzes weniger toxischer Chemikalien erkannt wird. Oder 'Verdopplung' könnte den Einsatz eines zweiten Thermoelementes bedingen, um eine besonders kritische Temperatur zu messen. Es hat sich gezeigt, dass solche Änderungen die Härte von

Betriebsbedingungen, sowie die Mengen toxischer Stoffe und die Komplexität des Prozesses verringern und die Prozesskontrolle verstärken können.

Bei allen Anlagen kommen, auch bei guter Planung und Betriebsweise, ungewöhnliche Betriebszustände vor. Da Emissionen während ungewöhnlicher Betriebszustände in der Regel viel höher sind, ist es wichtig, die Anzahl und Dauer solcher Ereignisse zu minimieren. Ungewöhnliche Betriebszustände können aus mannigfaltigen Gründen entstehen, zum Beispiel: Ausfall der Energieversorgung, Aktivierung von Sicherheitsventilen aufgrund hohen Drucks, Störungen der Produktionsanlagen oder von Umweltschutzeinrichtungen, fehlerhafte Betriebsweise.

Die Auswirkungen ungewöhnlicher Betriebszustände können durch Gefahren- und Risikoanalysen minimiert werden. Damit werden physikalische und chemische Eventualitäten identifiziert, die bei allen Einzelkomponenten des Prozesses (z. B. hoher Druck, hohe Temperatur) vorkommen können. Wenn diese Analyse aufzeigt, dass kritische Bereiche erreicht werden können, müssen Vorsorgemaßnahmen getroffen werden. Diese Vorsorgemaßnahmen können aus technischen Maßnahmen (z. B. Sicherheitsventilen) und/oder Managementsystemen (z. B. Abfahrprozedere) bestehen. Die technischen Maßnahmen können umfassen:

- Anschluss von Sicherheitsventilen an Fackeln oder Auswurfbehälter
- Vorhalten von Notfall-Rückhaltebecken in der Abwasserkanalisation, um Abwasserbehandlungsanlagen vor toxischen auslaufenden Flüssigkeiten zu schützen
- Bereithalten von sekundären Auffangmöglichkeiten bei den Produktionsanlagen.

GB [Environment Agency (E&W), 1999 #6] hat auch Anleitungen vorgelegt, die empfehlen, dass die Konstruktion neuer und bestehender Anlagen kritisch überprüft werden sollte, um sicherzustellen, dass die folgenden Praktiken befolgt werden.

- Die Umweltauswirkungen aller Rohstoffe, Zwischenprodukte und Produkte überprüfen
- Alle bewussten und potentiellen ungewollten Freisetzung identifizieren und charakterisieren
- Abfälle an der Anfallstelle trennen (um ihre Wiederverwendung und Behandlung zu ermöglichen)
- Abfälle an der Anfallstelle behandeln (um hohe Konzentrationen/ geringe Volumenströme zu nutzen)
- Auffangwannen für auslaufende Flüssigkeiten bereitstellen
- Diffuse Verluste durch hochdichte Anlagen minimieren
- Mengen- und Frachtausgleich bereitstellen
- Reserve-Vermeidungssysteme installieren, wo erforderlich
- Den Abfällen die vollen Kosten der Behandlung und Entsorgung zuweisen.

Die Anlagenplanung sollte auch die Umweltauswirkungen einer eventuellen Stilllegung der Anlage berücksichtigen, da das Vorausdenken die Stilllegung einfacher, sauberer und kostengünstiger macht. Die Stilllegung weist Risiken für die Verunreinigung von Boden (und Grundwasser) auf und erzeugt große Mengen festen Abfalls. Präventive Techniken sind zwar prozessspezifisch. Allgemeine Überlegungen können in [Hicks, 2000 #84] gefunden werden. Diese können umfassen:

- Unterirdische Strukturen vermeiden
- Charakteristische Bestandteile einbauen, welche die mechanische Zerlegung (z. B. Schnittstellen, Ringmuttern) ermöglichen
- Oberflächenbeschichtungen wählen, die leicht dekontaminiert werden können
- Anlagenkonfiguration einsetzen, den Einschluss von Chemikalien minimiert und Entleerung/Waschen ermöglicht
- Flexible, in sich abgeschlossene Anlagen planen, die abgestufte Schließung ermöglichen.

Die spezifische Herangehensweise an Umwelt-, Gesundheits- und Sicherheitsrelevante Tätigkeiten bei einem Vorhaben einer Prozessanlage wird von Firma zu Firma variieren. Anhang VII beschreibt ein spezifisches Beispiel aus Finnland [Finnish Environment Institute, 1999 #62].

### 5.1.5 Industrielle Planung and Logistik

Ebenso wie innerhalb eines Prozesses eingesetzte Techniken zu hinterfragen, ist es wichtig, die sich aus den Wechselwirkungen zwischen dem Prozess und seiner Umgebung (sogenannte 'Industrielle Ökologie' [InfoMil, 2000 #83]) ergebenden weiteren Möglichkeiten in Erwägung zu ziehen. Neue Anlagen bieten gute Gelegenheiten, um Ansiedlung und Logistik zu optimieren. Diese Frage steht jedoch eher direkt mit der Raumplanung in Beziehung. Beispiele für bei der Planung einer neuen Betriebsanlage zu untersuchenden Fragen sind:

- Entfernung zu Kunden und Lieferanten (insbesondere für toxische oder gefährliche Verbindungen)
- Wärmeverbund mit benachbarten Firmen oder Tätigkeiten
- Rückführung oder Wiederverwendung unerwünschter Nebenprodukte oder Abfälle bei benachbarten Firmen
- Gemeinsame Nutzung von Versorgungsanlagen und Umweltschutzeinrichtungen (z. B. Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen, Abwasserbehandlungsanlagen, Sauerstoff-/Stickstoff-Anlagen)
- Infrastruktur (z. B. Pipelineanschlüsse gegenüber Transport über Strasse, Schiene oder Wasser)
- Räumliche Einteilung (hinsichtlich Sicherheit, Lärm, Geruch, Verkehr, etc.).

### 5.1.6 Prozesskontrolle

Um eine gute Umweltbilanz zu erreichen ist eine effiziente Prozesskontrolle wichtig, mit dem Ziel, stabile Betriebsverhältnisse und hohe Ausbeuten zu erreichen. Der Betreiber sollte in der Lage sein, darzustellen, dass der Prozess bei allen Betriebsverhältnissen (d. h. regelmäßiger Betrieb, Anfahr-, Abfahrvorgänge und außergewöhnliche Betriebsbedingungen) ausreichend kontrolliert wird. Der Betreiber sollte die wichtigsten Leistungsindikatoren und Mess- und Überwachungsmethoden für diese Parameter ausweisen. Die wichtigsten Parameter sind gewöhnlich Stofffluss, Druck, Temperatur, Zusammensetzung und Menge.

Um die effektivste und effizienteste Nutzung der Überwachungssysteme sicherzustellen, sollten alle Betriebsbedingungen durch Verfahrensregeln abgedeckt sein. Die Verfahrensregeln sollten einer periodischen Überprüfung unterzogen werden, um die Beobachtungen und Erfahrungen der Praxis zu reflektieren.

Der Prozess sollte auf einem solchen Niveau mit Instrumenten ausgerüstet sein, dass die wichtigsten Betriebsparameter überwacht werden können. Die Daten der Prozessüberwachung sollten aufgezeichnet und aufbewahrt werden, um für diagnostische Zwecke ausreichende Informationen zur Verfügung zu haben. Moderne Kontrollsysteme wie DCS (Systeme mit verteilter Steuerung) oder PLC (speicherprogrammierbare Computer) sorgen für eine Prozessüberwachung, welche im Falle von Abweichungen von Dauerbetriebsbedingungen schnelle Gegenmaßnahmen und/oder automatische Sicherheitsabschaltungen erlauben.

Das An- und Abfahren von Anlagen läuft häufig auf eine schlechtere Effizienz des Prozesses hinaus. Dies verursacht gegenüber dem regelmäßigen Betrieb höhere Emissionen. Dies sollte bei der Konstruktion der Anlagen und der Auslegung der Umweltschutzsysteme berücksichtigt werden. Die Anzahl der An- und Abfahrvorgänge sollte durch optimierte Produktionsplanung minimiert werden.

Die Belegschaft sollte sich der Umweltauswirkungen außergewöhnlicher Ereignisse bewusst sein und sollte wissen, wie diese mit der unabdingbaren Notwendigkeit der Wahrung der Anlagensicherheit in Übereinstimmung zu bringen ist. Die Belegschaft sollte ausgebildet sein, um mit außergewöhnlichen Betriebsbedingungen umzugehen und sollte die Reaktionen in realistischen Übungen praktizieren.

Außergewöhnlichen Betriebsbedingungen sollten aufgezeichnet und bewertet werden, um die Wurzeln der Ursachen zu identifizieren. Um sicherzustellen, dass Ereignisse sich nicht wiederholen, sollte den Wurzeln der Ursachen mit entsprechenden Techniken begegnet werden. Diese Erfahrungen durch Lernen können durch eine Kultur 'ohne Schuldzuweisungen' bewerkstelligt werden. Dabei ist die Identifikation der Ursachen wichtiger als einzelnen Personen Schuld zuzuweisen.

Standorte zur Herstellung von LVOC fallen oft unter den Anwendungsbereich der 'Seveso II-' (COMAH) Richtlinie [EC, 1996 #32]. Die Umsetzung von Seveso II ist außerhalb des gesetzlichen Auftrages von IVU. Die

IVU-Richtlinie verlangt aber (in Artikel 3d), dass der Betrieb von Anlagen die notwendigen Maßnahmen zu umfassen hat, um "Unfälle zu vermeiden und ihre Auswirkungen zu begrenzen".

Die Seveso II-Richtlinie fordert die Anfertigung eines 'Sicherheitsberichtes'. Dieser soll eine Politik des Betreibers zur Vermeidung großer Störfälle und die Mechanismen darlegen, die sicherstellen, dass diese umgesetzt wird. Die Politik der Vermeidung großer Störfälle zielt darauf ab, Personen und die Umwelt durch geeignete Maßnahmen zu schützen. Es wird gefordert, dass Strukturen und Managementsysteme sowie die Politik die Prinzipien des Anhangs III der Seveso-Richtlinie berücksichtigen.

### 5.1.7 Instandhaltung

Die Instandhaltung von Prozessanlagen und -apparaten ist ein wesentlicher Bestandteil einer guten Betriebsführung und wird sowohl präventive als auch reagierende Herangehensweisen umfassen.

Präventive Instandhaltung spielt bei der Optimierung der Umweltbilanz eine sehr bedeutende Rolle und ist oft die bevorzugte Herangehensweise. Nach detaillierten Erwägungen der Häufigkeit von Anlagenausfällen und deren Konsequenzen sollte ein strukturiertes Programm der präventiven Instandhaltung eingeführt werden. Das Instandhaltungsprogramm sollte durch geeignete Systeme zur Aufbewahrung von Aufzeichnungen und durch diagnostisches Testen unterstützt werden. Für die Planung und Durchführung der Instandhaltung sollte es eine klare Verantwortung geben.

Die Notwendigkeit einer reagierenden Instandhaltung kann durch die Wachsamkeit der Arbeitnehmer in bezug auf drohende Probleme (z. B. Störfälle und Lecks) minimiert werden. Auch Lecksuch- und Reparaturprogramme können eine wichtige Rolle spielen.

Die Reinigung von Anlagen ist eine weit verbreitete Wartungstätigkeit. Sie dient der Entfernung unerwünschter Ablagerungen (Reaktionsrückstände, Korrosionsprodukte, Kesselstein etc.). Die Reinigung kann mit chemischen Mitteln (einem Lösemittel, wie Wasser oder eine schwache Säure) oder mit mechanischen Methoden (Schaber, Molche, etc.) erreicht werden. Damit verbundene Abfallströme können durch Verringerung der notwendigen Reinigung (d. h. der Häufigkeit) und der Menge sich ansammelnder Ablagerungen minimiert werden. Besondere Aufmerksamkeit sollte der Sammlung von Waschwasser von Anlagen gewidmet werden, welches zu seiner Reinigung an eine anderer Stelle abgegeben wird (d. h. ex-situ).

Bei vielen Betrieben werden während der Instandhaltung häufig Änderungen der Anlagen vorgenommen. Sie sollten nach Verfahrensregeln behandelt werden, welche eine Zustimmung nur nach einem geeigneten Niveau der Risikoabschätzung vorsehen. Das nachfolgende Anfahren des Prozesses sollte von geeigneten Überprüfungen nach Durchführung der Änderungen abhängig gemacht werden.

### 5.1.8 Überwachung

Überwachung wurde über alle IVU-Prozesse hinweg als eine allgemeine Tätigkeit erkannt und ist Gegenstand eines horizontalen BREFs mit dem Titel 'Überwachung von Emissionen' [EIPPCB, Draft #51]. Das Merkblatt gibt allgemeine Informationen zu Probenahme und Analyse und sollte im Zusammenhang mit dem BREF über LVOC gelesen werden.

Überwachung ist eine wesentliche Tätigkeit beim Betrieb von LVOC-Prozessen, ist aber oft kostspielig und zeitraubend. Deshalb sollten, wenn ein Programm aufgestellt wird, die Zielsetzungen klar sein. Prozessbetreiber und Genehmigungsbehörden können die Überwachung nutzen, um Informationen zu Themen zu erlangen, wie:

- Prozesskontrolle und -optimierung. Überwachung ist die Art und Weise, wie ein Prozess mit Hilfe der folgenden bedeutsamen physikalischen und chemischen Parameter kontrolliert wird. Kontrolle des Prozesses meint die Anwendung von Bedingungen, unter denen der Prozess sicher und wirtschaftlich betrieben wird. Prozessparameter ändern sich schnell. Dies macht für gewöhnlich eine kontinuierliche Überwachung mit assoziiertem Alarm und Prozessauslösern notwendig.
- Überwachung der Wirksamkeit externer Behandlung. Die Wirksamkeit nachgeschalteter Behandlung kann durch den Lieferanten der Anlage garantiert oder in einer Genehmigung festgelegt werden. Eine gute

Wirksamkeit der Behandlung ist im allgemeinen ein Ergebnis guter Betriebspraktiken und erfordert Ausbildung und Erfahrung. Der Zusammenhang zwischen Prozesskontrolle und entstehenden Abfallströmen auf der einen Seite und zwischen der Wirksamkeit der Behandlung und abgehenden Emissionen auf der anderen Seite sollte wohl bekannt sein.

- Überwachung der Emissionen. Emissionen in Luft und Wasser (und entstehende feste Abfälle) werden charakterisiert und quantifiziert. Damit wird für eine Überprüfung der Übereinstimmung mit den Anforderungen der Genehmigung (oder andere Maßstäbe für die Leistung) gesorgt. Darauf aufbauende Emissionsberichte ermöglichen eine Überprüfung, ob die Genehmigung alle wichtigen Emissionen abdeckt (einschließlich solche in Kühl- und Regenwasser). Wo immer möglich, sollten Daten über Stoffflüsse gesammelt werden, um die Berechnung von Stoffflüssen zu ermöglichen. Es kann auch notwendig sein, Vorsorge für die Überwachung von Lärm und Geruch zu treffen.
- Örtliche Umweltqualität. Um die Auswirkungen eines Prozesses auf die örtliche Umgebung (einschließlich Wasser-, Boden- und Grundwasserverunreinigung) abzuschätzen, können Leitsubstanzen überwacht werden.
- Qualitätskontrolle. Häufige Untersuchung der Menge und Qualität der in den Prozess eingehenden Stoffe (z. B. Schwefelgehalt in Heizöl, Wasserqualität), zum Abgleich mit den Spezifikationen.
- Berufsgesundheit und Sicherheit. Tests zur Identifizierung kurz- und langfristiger Risiken für das Personal aufgrund der Exposition am Arbeitsplatz.
- Behebung von Störungen. Für spezielle Themen können intensive Kurzzeitprogramme eingesetzt werden.

Ein Überwachungsprogramm, das eines dieser Themen behandelt, wird Häufigkeit, Ort und Methode sowohl der Probenahme als auch der Analytik festschreiben. Überwachung umfasst normalerweise präzise quantitative Analyse. Aber auch einfache Beobachtungen des Betreibers (entweder visuell oder durch Geruch) können beim Aufspüren außergewöhnlicher Freisetzungen eine wichtige Rolle spielen. Resultate der Überwachungsprogramme sollten wirksam genutzt werden. Die Aufzeichnungen der Resultate sollten aufbewahrt und für Trendanalysen/ Diagnosen verwendet werden.

### 5.1.9 Betriebsprüfung (Auditierung)

Die Betreiber sollten sich nicht ausschließlich auf die durch externe Körperschaften, wie Genehmigungsbehörden, durchgeführten unabhängigen Betriebsprüfungen verlassen, sondern sollten ihre eigenen internen Systeme im Einsatz haben. Die Häufigkeit, die Tiefe der genauen Prüfung und der Umfang der Betriebsprüfungen wird je nach Zielen unterschiedlich sein. Typischerweise werden dies sein:

- die Umsetzung der Umweltpolitik zu überprüfen
- die Übereinstimmung mit Verfahrensregeln, Standards und gesetzlichen Anforderungen zu verifizieren
- die Notwendigkeit neuer/ verbesserter Standards, Verfahrensregeln und Arbeitssystemen zu erkennen
- das Bewusstsein für Umweltschutz zu fördern
- die Auswirkungen des Prozesses auf die Umwelt abzuschätzen.

Der Prozess der Betriebsprüfung sollte mit anerkannten Leistungskriterien abgestimmt sein. Wo Mängel erkannt werden, sollten auch Empfehlungen für Abhilfemaßnahmen gegeben werden. Außerdem sollte es Systeme geben, die sicherstellen, dass die Maßnahmen aufgezeichnet und umgesetzt werden. Formale Leitfäden für die Betriebsprüfung gibt es mit der ISO 14000-Serie, EMAS und in den Mitgliedstaaten, z. B. [UK CIA, 1991 #39].

### 5.1.10 Kostenbewusstsein & Finanzierung

Auf der Betriebsebene sollte ein gutes Verständnis für die mit den im Prozess anfallenden festen, wässrigen und gasförmigen Abfällen verbundenen Kosten vorhanden sein. Dies kann durch Einsatz von Bilanzierungspraktiken erreicht werden, welche die Kosten der Abfallentsorgung und -behandlung voll umfänglich dem verursachenden Prozess (oder Teileinheiten eines Prozesses) zuschreiben.

Der Betreiber des Prozesses sollte in der Lage sein, darzustellen, dass angemessene finanzielle Ressourcen dafür verpflichtet sind, um den Prozess in Übereinstimmung mit den Bedingungen der Genehmigung und den Selbstverpflichtungen des Betriebes zu betreiben. Zur Finanzierung von zu erwartenden Umweltschutzinvestitionen sollte es eine langfristige finanzielle Planung geben. Ausgaben für reine Umweltschutzzwecke sollten neben kommerziellen Initiativen angemessen berücksichtigt werden.

Anstatt an die Kunden über den Verkaufspreis weitergegeben zu werden, können im Massenchemikaliengeschäft die Vermeidungskosten die Rentabilität des Geschäftes verringern [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Programme zur Abfallminimierung, die sowohl die Umweltbilanz verbessern als auch die Kosten verringern, können deshalb besonders nützlich sein.

## 5.2 Vermeidung von Umweltverschmutzung

Die Definition der besten verfügbaren Techniken in der IVU-Richtlinie betont stark den Vorrang präventiver Techniken gegenüber anderen Methoden. Dies stimmt weitgehend mit der Hierarchie des Abfallmanagements überein, welches dazu rät

1. durch Prozessplanung den Anfall von Abfall zu vermeiden
2. durch Änderungen an Apparaturen und von Verfahrensregeln die Abfälle an der Anfallstelle zu verringern
3. Abfälle rückzuführen
4. aus Abfällen alles zurückzugewinnen, was als Ressource einen Wert hat,
5. Abfälle zu behandeln und zu entsorgen.

Jeder Punkt dieser Hierarchie sollte der Reihe nach erwogen werden. Erst wenn alle Möglichkeiten ausgeschöpft sind, sollte dem nächsten Punkt die Aufmerksamkeit gewidmet werden. Abfälle werden bei jedem Punkt fortschreitend vermieden. Nur Abfälle, die nicht durch Verhütung und Rückführung vermieden werden, verbleiben für die Behandlung and Entsorgung mittels ‘konventioneller’ nachgeschalteter Behandlungstechnik. Die Hierarchie des Abfallmanagements gilt gleichermaßen für den Anfall gasförmiger, wässriger und fester Abfälle.

Viele andere Begriffe werden synonym für Vermeidung von Umweltverschmutzung benutzt, zum Beispiel: prozessintegrierte Maßnahmen, Grüne Chemie, Verminderung von Umweltverschmutzung, Verringerung an der Anfallstelle, saubere Produktion, Abfallminimierung, Abfallverringerung, saubere Technik and abfallarme Technik. Alle diese Ausdrücke beziehen sich im wesentlichen auf das Konzept, vorrausschauenden und effektiveren Umweltschutz zu betreiben, indem Vermeidung von Umweltverschmutzung und Energieeffizienz in den Produktionsprozess integriert werden. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass Abfall, sobald er erzeugt ist, nicht mehr zerstört, sondern nur noch verändert werden kann. Mit der Vermeidung bietet sich anstelle einer heilenden eine vorbeugende Herangehensweise an den Umweltschutz. Sie ist meistens mit einer ‘nachhaltigen Entwicklung’ vereinbar.

Viele Firmen haben schon gezeigt, dass die kreative Nutzung von Techniken zur Vermeidung von Umweltverschmutzung nicht nur die Umweltauswirkungen minimiert, sondern auch die Effizienz verbessert und die Gewinne erhöht. Die US-EPA hat beichtet, dass Techniken zur Vermeidung von Umweltverschmutzung viele Vorteile gegenüber Techniken zur nachgeschalteten Behandlung aufweisen (Tabelle 5.1).

Direkter Nutzen	Indirekter Nutzen
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geringere Behandlungskosten (sowohl innerbetrieblich als auch extern)</li> <li>• Festlegung geringerer Abgaben für die Entsorgung durch Genehmigungsbehörden</li> <li>• Geringere Ausgaben für Rohstoffe (aufgrund besserer Ausbeuten)</li> <li>• Kosteneinsparung durch Wiederverwendung oder Verkauf von Abfall</li> <li>• Geringere Kosten (durch Strafen &amp; Abfahrvorgänge) für die Einhaltung von Umweltauflagen</li> <li>• Geringeres Risiko für auslaufende Flüssigkeiten/Lecks</li> <li>• Geringere Sekundär-Emissionen aus Abfallbehandlungsanlagen</li> <li>• Erhalt (oder mögliche Erweiterung) der Marktanteile für Produkte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geringere Wahrscheinlichkeit von zukünftigen Kosten für Sanierung, rechtliche Verpflichtungen und Einhaltung zukünftiger Regelungen</li> <li>• Bessere Beziehungen zu örtlichen Gemeinden und der breiteren Öffentlichkeit</li> <li>• Erhöhtes Umweltbewusstsein des Prozessbetreibers und des Managements</li> <li>• Bessere Gesundheit der Arbeitnehmer und Nachbarn</li> </ul>

Tabelle 5.1: Nutzen durch die Vermeidung von Umweltverschmutzung [USEPA, 1995 #12]

Es gibt eine Reihe von Techniken zur Vermeidung von Umweltverschmutzung. Diese decken sowohl Hardware als auch Software ab. Ihre Anwendung ist sehr prozessspezifisch. Dennoch hat die US-EPA sie umfassend gemäß Abbildung 5.1 eingeteilt. Diese Prinzipien können auf jede Stufe des Prozessablaufes angewandt werden, obwohl die besten Möglichkeiten sich bei der Planung eines neuen Prozesses an einem neuen Standort bieten. Neue Prozesse erlauben es, die neueste Technik, optimierte Wärmerückgewinnung, optimierte Logistik und Prozesskontrolle, sowie ein optimiertes Paket prozessintegrierter und nachgeschalteter Techniken einzusetzen. Die Möglichkeiten zur Vermeidung von Umweltverschmutzung sind bei bestehenden Prozessen beschränkter. Durch die strukturierte Herangehensweise eines ‚Abfallminimierungsprogramms‘ können dennoch Möglichkeiten identifiziert werden.

Die Prinzipien dieser allgemeinen Vermeidungstechniken werden in den folgenden Abschnitten beschrieben. Wegen der Notwendigkeit örtliche Umstände zu berücksichtigen wird aber kein Versuch unternommen, eine abschließende Liste zu erstellen. Bei der Wahl einer Technik wird es notwendig sein, die vollen Auswirkungen der Prozessänderungen zu erwägen, um sicherzustellen, dass dadurch keine neuen Abfallströme erzeugt werden oder die Produktqualität nicht nachteilig beeinflusst wird. Weitere Beispiele von Techniken zur Vermeidung in chemischen Prozessen sind in den Literaturzitate [USEPA, 1995 #12], [Nelson, 1992 #45] und [Smith & Petela, 1991 #46] aufgeführt.

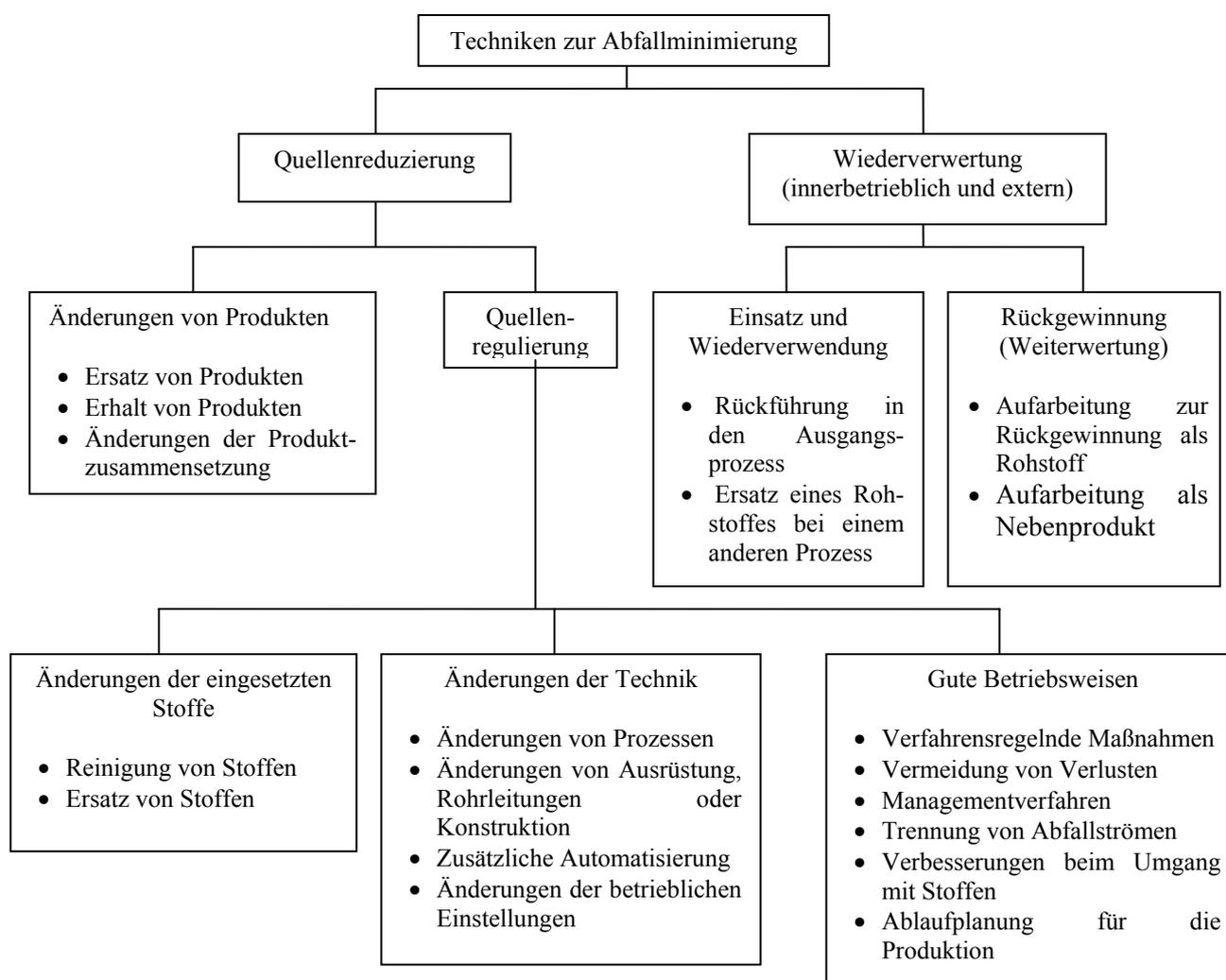


Figure 5.1: Abfallminimierungstechniken  
[USEPA, 1998 #42]

### 5.2.1 Quellenreduzierung

Techniken zur Quellenreduzierung befassen sich mit der Vermeidung des Entstehens von Abfällen durch Modifizierung von Stoffen des Prozesses, Apparaten und Verfahrensregeln. Es gibt keine bevorzugte Hierarchie für die Techniken zur Quellenreduzierung. Sie können sehr gut auch in Kombination eingesetzt werden.

Techniken zum Recycling von Abfällen sollten erst verfolgt werden, wenn die Möglichkeiten der Techniken zur Quellenreduzierung erschöpft sind.

Die Auswirkungen eines neuen Prozesses oder Produktes auf die Umwelt sollten im frühestmöglichen Stadium eines Vorhabens berücksichtigt werden. Die Stufen der Forschung und Entwicklung bieten deshalb die wirksamste Möglichkeit, um grundsätzliche Planungsentscheidungen zu treffen, um die Auswirkungen auf die Umwelt zu verringern. Forschung und Entwicklung können mehrere Reaktionswege zur Herstellung des gewünschten Produktes aufzeigen. Diese Reaktionswege sollten alle im Hinblick auf Ausbeute, Nebenproduktbildung, Gesundheit & Sicherheit und Umweltauswirkungen untersucht werden [USEPA, 1995 #12]. Einen solchen Weg der Betriebsprüfung sollten die Betreiber bei Planung und Entscheidungsfindungsprozessen befolgen, um darlegen zu können, welche alternativen Möglichkeiten für den Prozess in Betracht gezogen wurden und wie die ausgewählte Option begründet wurde.

Durch die Integration des Umweltschutzes in die Prozessplanung wurden die Begriffe 'Grüne Synthese' und 'Grüne Chemie' geprägt. Grüne Chemie wurde definiert als *“die Anwendung einer Reihe von Grundsätzen, um den Einsatz oder Anfall gefährlicher Stoffe bei Planung, Herstellung und Verwendung chemischer Produkte zu verringern und zu vermeiden”* [Anastas & Warner, 1998 #44]. Diese Definition geht über die bloße Produktion von Chemikalien hinaus. Um einen ganzheitlichen Umweltschutz zu betreiben, werden Hersteller und Genehmigungsbehörden den gesamten 'Lebenszyklus' von Chemikalien in Betracht ziehen müssen. Viele wichtige Entwicklungen sind in der Zeitschrift 'Green Chemistry' der Royal Society of Chemistry (ISSN 14639262, e-mail: [minhash@rsc.org](mailto:minhash@rsc.org)) dargestellt.

Das Ziel der Grünen Chemie ist, die mit Produkten und Prozessen untrennbar verbundenen Gefahren zu verringern und gleichzeitig die Verbesserungen der Lebensqualität zu wahren, welche die Industrie gebracht hat. Dies ist zwar keine radikal neue Herangehensweise, da sie auf Faktoren aufbaut, die schon immer Teil der Prozessplanung waren. Sie integriert aber Umweltschutzüberlegungen in den Kern der Entscheidungsfindung. Grüne Chemie wurde in zwölf Grundsätzen zusammengefasst (Tabelle 5.2). Diese sollten in die Planung jedes neuen LVOC-Prozesses aufgenommen werden, sowie immer dann, wenn wesentliche Änderungen bestehender Prozesse hierfür geeignete Möglichkeiten bieten.

1. Es ist besser, Abfall zu vermeiden, als Abfall nach seiner Entstehung zu behandeln oder abzureinigen.
2. Syntheseverfahren sollten so geplant werden, dass die Einbindung aller im Prozess eingesetzten Stoffe in das Endprodukt maximiert wird.
3. Wo immer machbar, sollten Syntheseverfahren so geplant werden, dass Stoffe eingesetzt und hergestellt werden, die geringe oder keine Toxizität für die menschliche Gesundheit und die Umwelt aufweisen.
4. Chemische Produkte sollten so geplant werden, dass die Funktionsfähigkeit erhalten und gleichzeitig die Toxizität verringert wird.
5. Auf den Einsatz von Hilfsstoffen (z. B. Lösemittel, Trennmittel) sollte, wo immer möglich, verzichtet werden oder diese nach Gebrauch unschädlich gemacht werden.
6. Bei Anforderungen von Energie sollten die Umweltauswirkungen und die ökonomischen Auswirkungen in Betracht gezogen und minimiert werden. Synthesen sollten bei Raumtemperatur und Normaldruck durchgeführt werden.
7. Die eingesetzten Rohstoffe sollten erneuerbar sein, statt diese mit allen technischen und ökonomischen Möglichkeiten zu erschöpfen.
8. Unnötige Derivatisierung (unnötiger Einsatz von Derivaten) (Schutzgruppe, Abspaltung der Schutzgruppe, vorübergehende Veränderungen oder physikalische/chemische Prozesse) sollten, wo immer möglich, vermieden werden.
9. Katalytische Reagenzien (so selektiv wie möglich) sind nicht katalysierenden Reagenzien überlegen.
10. Chemische Produkte sollten so geplant werden, dass sie nach ihrem Gebrauch nicht persistent für die Umwelt sind, sondern (*dass sie*) zu unschädlichen Abbauprodukten zerlegt werden.
11. Analytische Methoden sollten so weiter entwickelt werden, dass sie vor dem Entstehen gefährlicher Stoffe eine Echtzeit-Überwachung bzw. prozessinterne Überwachung und Verminderung ermöglichen.
12. Die in chemischen Prozessen eingesetzten Stoffe und die Form eines Stoffes sollten so gewählt werden, dass das Potential für chemische Unfälle, einschließlich Freisetzungen, Explosionen und Bränden minimiert wird.

**Tabelle 5.2: Grundsätze der Grünen Chemie**  
[Anastas & Warner, 1998 #44]

### 5.2.1.1 Produktänderungen

Obgleich dies außerhalb des unmittelbaren Betrachtungshorizontes der IVU-RL liegt, sollte, wenn das derzeit hergestellte Produkt eines Prozesses bedeutsame Nachteile für die Umwelt hat, die Notwendigkeit der Herstellung durch Betreiber und Genehmigungsbehörde in Frage gestellt und die Wettbewerbsfähigkeit alternativer Produkte geprüft werden. Wenn es möglich ist, ein umweltfreundlicheres Produkt herzustellen, das denselben Zweck erfüllt, eine gleichwertige Spezifikation und ähnliche Produktionskosten hat, sollte das Ersatzprodukt angenommen werden. Treibende Kräfte für Produktänderungen dürften zunehmend Kunden, Banken und Versicherungsgesellschaften darstellen, welche fordern, dem gesamten Lebenszyklus des Produktes erhöhte Aufmerksamkeit zu widmen.

Um die bei der Produktion anfallenden Abfallmengen zu verringern, kann auch die Möglichkeit bestehen, die Zusammensetzung des Produktes neu zu spezifizieren (z. B. kann es durch Lockerung der Produkthanforderungen möglich werden, auf eine Trennstufe zu verzichten). Bezüglich der Zustimmung der Kunden (welche mit der Verringerung von Abfällen ihre eigenen Probleme haben werden) dürfte es jedoch starke ökonomische und technische Vorbehalte gegenüber solche Änderungen geben.

### 5.2.1.2 Änderungen des Stoff-Inputs

Die Synthese einer organischen Verbindung beginnt üblicherweise mit der Wahl der Ausgangsstoffe. Diese Auswahl hat für die Umweltauswirkungen des Prozesses eine wichtige Bedeutung. Die Auswahl sollte nicht nur die gefährlichen Eigenschaften der Rohstoffe sowie der sich daraus ergebenden Folgerungen für die nachfolgende Planung berücksichtigen, sondern auch, welche Umweltauswirkungen die Art und Weise ihrer Herstellung hat. Das Ziel sollte sein, die Umweltauswirkungen durch Ersatz durch umweltfreundliche Rohstoffe zu minimieren.

In ähnlicher Weise können die in einem Prozess eingesetzten chemischen Hilfsstoffe Umweltprobleme aufwerfen, entweder direkt aufgrund ihrer gefährlichen Eigenschaften oder indirekt aufgrund der dadurch erforderlich werdenden Aufarbeitung (z. B. Abtrennung vom Produkt). Organische Lösemittel sind breit eingesetzte Reagenzien bei der LVOC-Herstellung. Die Prozesse sollten dahingehend bewertet werden, ob das Lösemittel absolut notwendig ist (kann z. B. Wasser als Alternative eingesetzt werden?). Wo der Einsatz organischer Lösemittel nicht vermieden werden kann, sollte in Betracht gezogen werden, es durch ein Lösemittel mit geringerer Flüchtigkeit und geringeren Umweltauswirkungen zu ersetzen. Nach Optimierung dieser Parameter sollten sich dann die Anstrengungen darauf konzentrieren, den Gesamteinsatz und -verbrauch der Lösemittel zu verringern.

Verunreinigungen von Roh- und Hilfsstoffen führen unerwünschte chemische Verbindungen in den Prozess ein. Diese Chemikalien verbleiben üblicherweise als Verunreinigungen im Produkt. Dies macht eine Trennstufe mit nachfolgender Behandlung/Entsorgung des Abfallstromes notwendig. Dies kann vermieden werden, indem für Roh- und Hilfsstoffe die höchstmöglichen Reinheitsanforderungen gestellt und Reaktionsinhibitoren eingesetzt werden, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu unterdrücken.

### 5.2.1.3 Änderungen der Technik

Änderungen der Technik bedingen Modifikationen an bestehenden Prozessapparaturen oder den Einsatz eines grundsätzlich neuen Prozesses zur Herstellung des gleichen Produktes. Da Änderungen der Technik sich mit der Hardware des Prozesses befassen, ergeben sich daraus oft Notwendigkeiten für Planung, Zustimmung zu den Ausgaben und Konstruktion. Dies kann ihre Umsetzung verzögern. Ebenso können neue Techniken, insbesondere katalytische Prozesse, patentiert sein, was ihre breitgestreute Anwendung behindern kann.

**Änderungen des Produktionsprozesses:** Ausgaben für Rohstoffe stellen üblicherweise die größten Kosten bei der LVOC-Herstellung dar. Deshalb streben die Betreiber aus kommerziellen Gründen danach, Ausbeute und Selektivität der Reaktion durch Anwendung effektiver Prozesse unter Anwendung hochleistungsfähiger selektiver Katalysatoren und maßgeschneiderter Reaktoren zu maximieren. Mit dieser Herangehensweise wird üblicherweise auch sichergestellt, dass die Emissionen in die Umwelt minimiert werden.

Katalytische Reagenzien sind im allgemeinen nicht katalysierenden Reagenzien aus Umweltschutzgründen und bei der Prozesseffizienz überlegen, obgleich Katalysatoren selber Umweltschutzprobleme schaffen können. Bei der Planung von Katalysatoren sind niedrige Ausbeuten pro Durchsatz der Reaktanten unerwünscht, da dies ein stoffliches Recycling erforderlich macht. Dies ist kostspielig und verbraucht Energie. Ein geringer Umsatz pro Durchsatz führt jedoch oft zu einer hohen Selektivität. Deshalb gibt es einen ökonomischen Ausgleich zwischen verbessertem Rohstoffverbrauch und Energiekosten für Rückführungen. Der Anhang auf Seite 389 gibt weitere praktische Informationen zum Einsatz von Katalysatoren in der niederländischen LVOC-Industrie.

Oft gibt es praktische Hindernisse die theoretisch aufgrund der Reaktionskinetik oder der Stöchiometrie erreichbare Ausbeute zu erreichen. Bei der Bestimmung einer optimalen Ausbeute sollten deshalb die folgenden Faktoren berücksichtigt werden:

- beim Annähern an die maximale Ausbeute kann der Energieverbrauch ansteigen. Damit sind Kosten und Emissionen aus der Feuerung verbunden
- Sicherheitsüberlegungen (z. B. Explosionsgrenzen) können zu Einschränkungen führen
- Bei Gleichgewichtsreaktionen können Sekundärprodukte akkumulieren und deren Entfernung erforderlich werden (zum Beispiel durch Rückführung innerhalb des Prozesses).

Es ist jedoch möglich, dass eine Reaktion 100 % Ausbeute hat und dennoch bedeutsame Abfallmengen anfallen. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen [Anastas & Warner, 1998 #44], dass die 'Atomeffizienz' (das Verhältnis zwischen dem Molekulargewicht des gewünschten Produkts und dem Molekulargewicht aller Stoffe, die bei einer Reaktion entstehen) ein besseres Maß für die Ökonomie einer Reaktion darstellt. Gemessen an der Atomeffizienz sind Substitutions- und Eliminationsreaktionen unerwünscht, da stöchiometrische Mengen unerwünschter Nebenprodukte und Abfälle entstehen. Im Gegensatz dazu zeigen Additionsreaktionen eine hohe Atomeffizienz, weil sie die gesamten Ausgangsstoffe in das Endprodukt einbinden.

Biotechnologie ermöglicht die Herstellung von Chemikalien mit Hilfe der synthetisierenden Kräfte von Mikroorganismen oder durch Nutzung ihrer gereinigten Enzyme als Biokatalysatoren. Sie vermeidet damit den Einsatz toxischer Katalysatoren und extremer Prozessbedingungen, obwohl dabei unterschiedliche Abfallströme anfallen können. Die Erfahrungen der Biotechnologie sind derzeit hauptsächlich auf Feinchemikalien begrenzt. Es ist aber zu erwarten, dass sie zunehmend bei LVOC Anwendung findet.

**Änderungen an Apparaturen, Konstruktion oder Rohrleitungen:** Ziel sind letztendlich geschlossene Prozesse, die keine Freisetzungspunkte in die Umwelt haben. Dies ist aber selten durchführbar. Das Ziel ist deshalb, die Zahl der Freisetzungen zu minimieren. Die Betreiber sollten danach streben, mit den Apparaturen verbundenen Ineffizienzen durch Einsatz von Techniken zu verringern, wie bessere Pumpendichtungen zur Vermeidung von Lecks (Eintritt und Austritt), Dampfrückgewinnungsanlagen zur Rückführung von VOCs in den Prozess.

**Zusätzliche Automatisierung:** Wünschenswert sind zusätzliche Anlagen zur Überwachung und Alarmierung. Sie verbessern die Datenlage über Prozessparameter und ermöglichen damit eine bessere Prozesskontrolle. Eine erhöhte Automatisierung der Prozesskontrolle verringert die Wahrscheinlichkeit menschlicher Fehler. Sie sollte aber nicht auf Kosten des Verständnisses des Betreibers für die Prozesskontrolle gehen.

**Prozessoptimierung:** Um die Produktion zu optimieren und Abfälle zu minimieren können eine Vielzahl prozessspezifischer Änderungen an den Prozessparametern (Mengenfluss, Druck, Temperatur, Verweilzeit) vorgenommen werden.

### 5.2.1.4 Gute Betriebspraktiken

Gute Betriebspraktiken sind Techniken, die Management, Organisation oder Personal bedingen, welche zur Minimierung von Abfall eingesetzt werden können (z. B. Änderungen der Software). Sie können häufig sehr schnell mit geringen Kosten umgesetzt werden und bringen aufgrund von Effizienzeinsparungen einen hohen Ertrag der Investition.

**Managementverfahren:** Die im Abschnitt Managementsysteme beschriebenen Managementsysteme können die Ausbildung der Arbeitnehmer, ein die Abfallminimierung förderndes Vorschlagswesen, sowie eine klares Pflichtenheft für die Arbeitnehmer umfassen. Dieses hat zum Inhalt, was gute Praktiken tatsächlich zur Folge haben. Obgleich dies mehr ein Thema für Chargenprozesse ist: Um erforderliches Öffnen und Reinigen von Behältern zu minimieren, ist auch die zeitliche Planung der Produktion wichtig.

**Umgang mit Stoffen:** Prozessabfälle sind oft nur minderwertige Endprodukte, ausgelaufene Flüssigkeitsreste oder verfallene Rohstoffe/ Rohstoffe außerhalb der Spezifikation. Durch Inventurbewirtschaftung (z. B. Verringerung des Lagerbestandes, erhöhter Umschlag, konsolidierter Chemikalieneinsatz) und Materialbewirtschaftung (Verringerung des Verlustes von Rohstoffen und Produkt, Vermeiden von Schädigungen bei Umgang/ Lagerung) können deshalb bedeutsame Abfallverringerungen erreicht werden.

**Abfalltrennung:** Abfallströme sollten getrennt gehalten werden, um das Volumen der gemischten Abfälle gering zu halten und damit deren Wiederverwendung und Behandlung zu ermöglichen.

**Kostenbilanzierung:** Allen Prozesstätigkeiten sollten die vollen Kosten der Abfallbehandlung und -entsorgung zugeordnet werden, damit jede Produktionseinheit sich der ökonomischen Folgerungen des Anfalls von Abfall bewusst ist.

**Vermeidung von auslaufenden Flüssigkeiten und Lecks:** Um sicherzustellen, dass keine auslaufenden Flüssigkeiten und Lecks vorkommen und dass bei ihrem Auftreten sofort darauf reagiert wird, sollten vorbeugend Änderungen durchgeführt werden. Die folgenden Techniken können angewandt werden:

- Bestimmen aller im Prozess eingesetzten oder hergestellten gefährlichen Stoffe
- alle potentiellen Quellen/ Szenarien für auslaufende Flüssigkeiten und Lecks identifizieren
- durch auslaufende Flüssigkeiten und Lecks sich ergebende Risiken bewerten
- Zwischenfälle und Gegenmaßnahmen der Vergangenheit analysieren
- Hardware (z. B. Auffangwannen, Endstufenalarm) und Software (z. B. Inspektions- und Instandhaltungsregime) zur Minderung von Risiken einsetzen
- Festschreiben von Verfahrensregeln, mit denen auf Zwischenfälle reagiert wird
- geeignete Ausrüstung für die Säuberung (z. B. Adsorbentien zur Aufnahme ausgelaufener Flüssigkeiten nach kleinen Lecks oder Instandhaltungsarbeiten) beschaffen
- Verfahrensregeln für Berichtspflichten über Zwischenfälle festschreiben (sowohl intern als auch extern)
- Schaffung von Systemen, damit alle Zwischenfälle (und Beinahe-Ereignisse) sofort untersucht werden. Damit sollen Ursachen identifiziert und Abhilfemaßnahmen empfohlen werden.
- sicherstellen, dass vereinbarte Abhilfemaßnahmen sofort umgesetzt werden
- aus Zwischenfällen erlangtes Wissen angemessen innerhalb des Prozesses, Standortes, Betriebes oder der Industrie verbreiten, um diese künftig zu vermeiden.

## 5.2.2 Recycling

Wo es nicht möglich ist, das Entstehen von Abfällen durch Techniken zur Reduzierung der Quellen zu vermeiden, sollten Möglichkeiten untersucht werden, Abfälle, Nebenprodukte und Produkte außerhalb der Spezifikationen zurückzuführen.

**Einsatz und Wiederverwendung:** Es kann möglich sein, dass Abfallmaterial als Ersatz für einen Eingangsstoff in den für sein Entstehen verantwortlichen Prozess zurückgeführt werden kann. Der Abfall kann auch in einem anderen Prozess wiederverwendet werden. Dabei kann möglicherweise eine in vielen Ländern vorhandene Abfallbörse genutzt werden. Das Potential eines Abfalls zur Wiederverwendung wird durch seine Auswirkungen auf den Prozess, seinen ökonomischen Wert und dem Dargebot (Verfügbarkeit und Beständigkeit der Zusammensetzung) bestimmt werden.

**Rückgewinnung:** Anders als die direkte Wiederverwendung erfordert die Rückgewinnung eine Aufarbeitung des Abfalls, um den enthaltenen Rohstoff zurückzugewinnen. Die Rückgewinnung hängt von den Möglichkeiten ab, den gewünschten Stoff vom Abfallstrom zu trennen. Beispiele sind u. a. Rückgewinnung des in chlorierten VOCs enthaltenen Chlors durch Verbrennung und Absorption, sowie die Reinigung von

Lösemitteln durch Destillation. Der Energiegehalt der VOCs kann auch durch ihren Einsatz als Brennstoff rückgewonnen werden.

### 5.2.3 Initiativen zur Abfallminimierung

Die meisten bestehenden Produktionsprozesse sind seit vielen Jahren in Betrieb und haben vielleicht nicht aus intensiven Umweltschutzüberprüfungen während ihrer Planungsphase profitiert. Bei bestehenden Prozessen können aber bedeutsame Emissionsminderungen erreicht werden, wenn dort Abfallminimierungsprogramme durchgeführt werden. Bei diesen Programmen werden Leistungen für den Umweltschutz abgeschätzt und emissionsmindernde und die Effizienz verbessernde Techniken umgesetzt. Das USA-Verfahren zu Abfallmanagement und -bewertung (WMAP) beschreibt ein systematisches Gebäude für Abfallminimierungsprogramme [Kent, 1992 #36]. Dies ist nachfolgend zusammengefasst.

**Planung und Organisation.** Abfallminimierungsprogramme sollten in regelmäßigen Abständen während der Lebensdauer einer Anlage in Erwägung gezogen werden, insbesondere dann, wenn Änderungen an den Anlagen vorgenommen werden. Selbst bei Produktionsprozessen, die im Planungsstadium einer eingehenden Umweltschutzüberprüfung unterzogen wurden, sollten Abfallminimierungsprogramme durchgeführt werden, da sie von Fortschritten bei der verfügbaren Technik, Umweltschutzgesetzgebung und Umweltschutzinformationen (z. B. Toxizitätsdaten) profitieren werden. Abfallminimierungsprogramme können nur Erfolg haben, wenn sich das Management stark engagiert, um für die notwendigen Impulse und Kontrollen zu sorgen. Die Abfallminimierung sollte in regelmäßigen Abständen im Rahmen bestimmter Programme bewertet werden. Es sollten Ziele gesetzt werden, mit denen der Erfolg gemessen werden kann. Das Projektteam sollte so ausgewählt sein, dass eine Ausgewogenheit zwischen der betrieblichen Erfahrung und dem technischen Wissen gewährleistet ist. Die aktive Teilnahme der für den Betrieb verantwortlichen Belegschaft verleiht den Programmen Eigenständigkeit. Dies ist wichtig, da erfolgreiche Abfallminimierungsprogramme häufig zu weiteren Erfolgen anregen.

**Datensammlung.** Um die wichtigsten Freisetzungen zu identifizieren, werden Daten benötigt zu Verbrauch (von Rohstoffen und Energie), Wiederverwendung (von Stoffen, Produkten und Energie) und Freisetzungen in die Umwelt. Es ist nützlich, für alle diese Parameter Informationen zu Ort, Menge, Qualität und Kosten zu haben. Die Daten sollten alle Betriebszustände, evtl. langfristige Entwicklungen und Produktionsauslastungen angemessen widerspiegeln. Zum Erkennen von Herkunft und Schicksal von Abfällen können Massenbilanzen nützlich sein.

**Auffinden von Optionen.** Mit einem detaillierten Verständnis für den Prozess und die Anfallstellen der Abfälle ausgerüstet, ist es möglich, Optionen zur Minimierung zu identifizieren. Dies kann analytische Gedankenprozesse bedingen, kreatives 'Brainstorming', Anlageninspektionen oder den Vergleich mit anderen ähnlichen Anlagen, um zu sehen, welche Optionen bereits verfolgt wurden. Dieser Schritt kann die kommerzielle Vertraulichkeit berühren. Die Optionen werden deshalb nicht zwangsläufig außerhalb der Firma bekannt gegeben.

**Durchführbarkeitsanalyse.** Das Team bewertet dann, welche Optionen technisch und ökonomisch machbar und von der Betriebsweise her akzeptabel sind. Die technischen Überlegungen umfassen die Logistik bei Umsetzung der Änderung, deren Auswirkungen auf die Produktqualität und evtl. sekundäre Umweltauswirkungen. Die ökonomische Bewertung erfolgt anhand von Standardmaßstäben, wie dem Zeitraum für die Rückgewinnung des investierten Kapitals (Payback) oder dem diskontierten Kassenzufluss (cash flow). Dabei werden sowohl Kapital- als auch Betriebskosten berücksichtigt. Auf der Grundlage der Rentabilität sollten die Optionen einem Ranking unterzogen werden, um sicherzustellen, dass die Ressourcen an den wichtigsten und am einfachsten zu vermeidenden Emissionsquellen eingesetzt werden.

**Umsetzung.** Die gewählten Optionen bedürfen der Rechtfertigung und dann einer Finanzierung. Um evtl. Widerstände gegenüber Änderungen zu überwinden, kann ein Engagement des Managements für die Installation neuer Apparaturen und die Umsetzung neuer Verfahrensregeln erforderlich werden. Die Effektivität einer durchgeführten Änderung wird bewertet anhand der zu erwarteten Umweltschutzleistung und ökonomischen Leistung. Optionen, die unbestreitbaren Nutzen haben, sollten jedoch unmittelbar umgesetzt werden, damit ein greifbarer Erfolg dargestellt werden kann und für die Initiative Auftrieb erhalten bleibt. Dieser Schritt kann die

kommerzielle Vertraulichkeit berühren. Die Optionen werden deshalb nicht zwangsläufig außerhalb der Firma bekannt gegeben.

**Zukünftige Initiativen.** Die Abfallminimierung stellt ein Konzept der kontinuierlichen Verbesserung dar und sollte nicht als einmalige Übung verstanden werden. Für künftige Initiativen sollte ein Programm mit besonders zu berücksichtigenden Themen aufgestellt werden. Die Initiativen sollten typischerweise jährlich durchgeführt werden, oder dann, wenn es wesentliche Änderungen bei Prozess, Produkt oder den Rohstoffen gibt. Die Initiativen sind auch immer dann angebracht, wenn neue Techniken verfügbar werden und wenn es bedeutsame umweltrelevante Zwischenfälle gibt.

Es wurde berichtet [UK IChemE, 1992 #40], dass es eine Reihe von Hindernissen gegenüber Maßnahmen zur Abfallminimierung geben kann. Damit anlagenspezifische Lösungen identifiziert werden können, sollten die Genehmigungsbehörden sich dessen bewusst sein. Die Hindernisse wurden eingeteilt in:

- ökonomische (z. B. lange Payback-Zeiten, Kapitalmangel, ungenaue Bilanzierung der Kosten für Abfallbehandlung und -entsorgung)
- technische (z. B. Mangel an Informationen über Techniken, Bedenken wegen Beeinflussung der Produktqualität)
- genehmigungsrelevante (Änderungen der Betriebsgenehmigung, Notwendigkeit von Umweltverträglichkeitsstudien)
- kulturelle (mangelndes Engagement des Spitzenmanagements, Widerstand der Betreiber gegenüber Änderungen).

#### 5.2.4 Beispiele prozessintegrierter Maßnahmen

Um einige der oben beschriebenen Herangehensweisen darzustellen, werden in Tabelle 5.3 einige Beispiele von Techniken aus der Praxis angegeben, welche bei neuen und bestehenden LVOC-Anlagen eingesetzt werden können. Die Tabelle ist nicht abschließend, zeigt aber für eine Reihe relevanter Themen potentielle Probleme und mögliche Lösungen. Obwohl die Tabelle hauptsächlich prozessintegrierte Maßnahmen umfasst, sind auch einige auf 'Überdenken & Überplanen' und auf 'nachgeschalteten Minderungsstechniken' basierende Lösungen enthalten.

Mögliches Problem	Mögliche Herangehensweise
<b>Betrieb und Planung des Prozesses</b>	
Zahlreiche Prozessschritte führen zu Abfällen und Fehlermöglichkeiten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einfach halten. Sicherstellen, dass alle Verfahrensschritte absolut notwendig sind.</li> </ul>
Nicht an der Reaktion beteiligte Stoffe (z. B. Lösemittel, Adsorbentien) erzeugen Abfälle. Jede Chemikalie (einschließlich Wasser), die im Prozess eingesetzt wird, führt zu zusätzlichen Abfallquellen, wobei die Zusammensetzung der anfallenden Abfälle tendenziell komplexer wird.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verfahren oder Technologien untersuchen, bei denen der Zusatz von Lösemitteln oder anderen an der Reaktion nicht beteiligten Chemikalien nicht erforderlich ist.</li> </ul>
Hoher Umsatz verbunden mit geringen Ausbeuten führt zu Abfällen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Recyclingverfahren verbessern im allgemeinen den Gesamtverbrauch von Rohstoffen und Chemikalien, erhöhen damit die Ausbeute an erwünschten Produkten und verringern gleichzeitig die Entstehung von Abfällen. Zum Beispiel kann das Arbeiten mit einer geringeren Umsatzrate pro Reaktionszyklus (durch Verringerung des Katalysatorverbrauchs, der Temperatur oder der Verweilzeit) mit einer höheren Selektivität zu den gewünschten Produkten führen. Das Nettoergebnis der Rückführung nicht reagierter Ausgangsstoffe ist eine Steigerung der Produktausbeute, verringerte Mengen verbrauchter Katalysatoren und weniger erwünschten Nebenprodukte.</li> </ul>
Nicht regenerierbare Behandlungssysteme führen (verglichen mit den regenerierbaren Systemen) zu mehr Abfall.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Regenerierbare Festbette oder Trocknungsmittel (z. B. Aluminiumoxid, Kieselerde, Aktivkohle, Molekularsiebe) erzeugen weniger festen und flüssigen Abfall als nicht regenerierbare Elemente (z. B. Calciumchlorid, aktivierte Tonerde). Durch Aktivierung und Regenerierung der Festbettkörper können jedoch bedeutsame Schadstofffrachten anfallen.</li> </ul>
Durch nicht ausreichende F&E für alternative Reaktionswege können Möglichkeiten vertan werden, wie Verringerung von Abfall oder Eliminieren einer gefährlichen Komponente.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alternativen zur Prozesschemie, welche die Schadstoffvermeidung beeinflussen, sollten durch F&amp;E bereits während der Prozessplanung und den Laboruntersuchungen sorgfältig untersucht werden.</li> </ul>
<b>Katalysatoren</b>	
Nebenproduktbildung, unvollständige Umwandlung und nicht optimale Ausbeute	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsatz eines selektiveren Katalysators, der den Anfall unerwünschter Nebenprodukte verringert.</li> <li>• Mischung und Kontakt im Reaktor verbessern, um die Effizienz des Katalysators zu erhöhen.</li> <li>• Aktivität des Katalysators durch höhere Konzentration der aktiven Substanzen und/oder vergrößerte Oberfläche erhöhen.</li> <li>• Erarbeiten eines gründlichen Verständnisses der Reaktion, um eine Optimierung des Prozesses zu ermöglichen. Katalysatorverbrauch und Anfall von Nebenprodukten mit betrachten.</li> </ul>
Die Anwesenheit von Schwermetallen in Katalysatoren kann zu verunreinigtem Abwasser, Abgasen, Abfall oder (Neben)Produkten führen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsetzen von Katalysatoren, die aus Edelmetallen oder nichttoxischen Metallen bestehen. Sowohl innerbetriebliche als auch externe Aufarbeiter recyceln im allgemeinen edelmetallhaltige Katalysatoren.</li> <li>• Einsetzen eines widerstandsfähigeren Katalysators, oder im Falle von heterogenen Katalysatoren einer Säule.</li> </ul>
Der Einsatz homogener Katalysatoren kann zu Einlagerungen in Nebenprodukten, Abwasser, Abgasen oder Abfällen führen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Einsatz von heterogenen Katalysatoren</li> </ul>
Durch Aktivierung oder Regenerierung des Katalysators entstehen Emissionen oder Abwasser	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Externe Aktivierung oder Regenerierung des Katalysators wählen</li> <li>• Einsatz geeigneter Umweltschutzmaßnahmen, falls der Katalysator innerbetrieblich aktiviert oder regeneriert wird</li> </ul>
Selbstentzündliche Katalysatoren müssen nass gehalten werden. Dies führt zu mit Metallen verunreinigten Flüssigkeiten.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Katalysatoren einsetzen, die nicht selbstentzündlich sind</li> <li>• Die für sicheren Umgang und sichere Lagerung notwendigen Wassermenge minimieren</li> </ul>
Kurze Katalysatorstandzeit	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Weniger empfindliche Katalysatoren einsetzen</li> <li>• Vermeiden von Bedingungen, die zur thermischen oder chemischen Deaktivierung führen</li> <li>• Durch Verlängern der Katalysatorstandzeit werden die mit Umgang und Regeneration des Katalysators verbundenen Emissionen minimiert.</li> </ul>
<b>Zwischenprodukte</b>	
Zwischenprodukte können toxische Stoffe enthalten oder umweltschädliche Eigenschaften haben - sowohl unter normalen als auch gestörten Betriebsbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prozess verändern, um die Menge der Nebenprodukte zu verringern oder deren Zusammensetzung zu verändern</li> <li>• Mittels Anlagendesign und Prozesskontrolle Emissionen verringern</li> </ul>

<b>Prozesstemperatur</b>	
Hohe Wärmetauschertemperaturen verursachen thermisches Cracken/ Zersetzen vieler Chemikalien. Diese Nebenprodukte mit niedrigen Molekulargewichten sind eine Quelle von 'Leichtsiedern' und Leckagen. Örtlich höhere Temperaturen führen zur Polymerisation reaktiver Monomere und zur Entstehung von 'Schwersiedern' oder 'Teeren'. Solche Stoffe können Wärmetauscher verschmutzen oder Festbettreaktoren verstopfen und damit teure Reinigungsapparate und Produktionsstillstände erforderlich machen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wenn möglich, Betriebstemperaturen bei oder in der Nähe der Raumtemperatur wählen</li> <li>• Mischvorgang verbessern, um 'hot spots' zu verhindern</li> <li>• Niederdruckdampf einsetzen, um Temperaturen zu erniedrigen</li> <li>• Zwischenaustauscher einsetzen, um den Kontakt mit Heizröhren und Wänden zu vermeiden</li> <li>• Stufenweise Erwärmung einsetzen, um Produktzersetzung und unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren</li> <li>• Überhitzten Hochdruckdampf anstelle von Prozessfeuerung verwenden</li> <li>• Bedingungen vermeiden, die zur Verschmutzung von Wärmetauschern führen</li> <li>• Online-Technologien zur Rohrreinigung einsetzen, um den Wärmetausch zu erhöhen</li> <li>• Bei zähflüssigen Eigenschaften Austauscher mit Abstreifvorrichtungen einsetzen</li> <li>• Fallfilmverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer oder Röhren mit hohem Durchfluss einsetzen.</li> </ul>
Höhere Betriebstemperaturen machen Energiezufuhr notwendig. Diese Energie wird üblicherweise durch Feuerungsanlagen erzeugt, die Emissionen verursachen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Möglichkeiten der Wärmerückgewinnung untersuchen (z. B. von Abwärme oder heißen Prozessgasen zur Vorwärmung von Stoffen und zur Verringerung der erforderlichen Feuerungsleistung)</li> <li>• Thermokompressoren einsetzen, um Niederdruckdampf aufzuwerten und damit den Bedarf zusätzlicher Öfen und Dampfkessel zu vermeiden</li> <li>• Stoffe kühlen, bevor sie zur Lagerung abgegeben werden</li> </ul>
Die Wasserlöslichkeit der meisten Chemikalien steigt mit steigenden Temperaturen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bei niedrigeren Temperaturen arbeiten (Vakuumverfahren)</li> </ul>
<b>Prozessdruck</b>	
Leckverluste aus Anlagen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Betriebsdruck verringern. Unter Vakuum betriebene Anlagen sind keine Quellen flüchtiger Stoffe. Allerdings erfordern Eintritte in den Prozess Kontrolle beim Entgasen des Systems.</li> <li>• Leckagen durch Kontrollmaßnahmen verringern</li> </ul>
Die Gaslöslichkeit steigt mit höheren Drücken	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Feststellen, ob die Gase zurückgewonnen, verdichtet und wieder eingesetzt werden können oder eine Behandlung erfordern</li> </ul>
<b>Dampfdruck</b>	
Höhere Dampfdrücke führen bei Lagerung von und Umgang mit Stoffen zu vermehrten Leckagen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stoffe mit niedrigerem Dampfdruck einsetzen.</li> </ul>
Hoher Dampfdruck kann in Verbindung mit Stoffen mit niedrigen Geruchsschwellen Beeinträchtigungen verursachen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stoffe mit niedrigerem Dampfdruck und höheren Geruchsschwellen einsetzen.</li> </ul>
<b>Korrosive Umgebung</b>	
Korrosionsprodukte führen zur Verunreinigung von Stoffen. Auslaufende Flüssigkeiten, Undichtigkeiten führen zu Ausfällen von Anlagen und erhöhten Instandhaltungskosten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Korrosivität von Stoffen vermeiden, die mit der Anlage in Kontakt kommen.</li> <li>• Korrosivität von Stoffen neutralisieren, die in Kontakt mit der Anlage kommen. Dabei kann Abfall entstehen.</li> <li>• Metallurgische Eigenschaften der Anlage verbessern oder mit Auskleidung oder Beschichtung versehen. Dabei kann Abfall entstehen.</li> </ul>
<b>Chargenbetrieb versus kontinuierlichen Betrieb</b>	
Prozessineffizienzen und höhere Emissionen von Chargenprozessen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wo immer möglich, kontinuierliche Prozesse einsetzen</li> <li>• Reaktanten und Reagenzien in einer solchen Reihenfolge zugeben, dass Ausbeuten optimiert und Emissionen verringert werden</li> </ul>
Abgasverluste während Chargenbefüllung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gaspindelung für Reaktor und Lagertank einsetzen</li> <li>• Dämpfe zurückgewinnen (z. B. durch Kondensator, Adsorber)</li> </ul>
Beim Reinigen/ Spülen der Apparaturen zwischen den Chargenproduktionen entsteht Abfall	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stoffe mit niedriger Viskosität einsetzen. Rauheit der Apparateoberfläche minimieren.</li> <li>• Die Reihenfolge der Herstellung des Produktes so optimieren, dass Waschvorgänge und Querkontamination nachfolgender Chargen minimiert werden.</li> </ul>
<b>Reinheit von Rohstoffen</b>	
Verunreinigungen können zu unerwünschten Nebenprodukten und Abfall führen. Toxische Verunreinigungen können selbst in Spuren den Abfall gefährlich machen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rohstoffe mit höherer Reinheit einsetzen.</li> <li>• Wenn machbar, Stoffe vor Einsatz und Wiederverwendung reinigen</li> <li>• Inhibitoren einsetzen, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Beachten, dass Inhibitoren selbst Umweltauswirkungen haben können.</li> </ul>
Zu starke Verunreinigungen können, damit die Produktspezifikationen erreicht werden, zusätzliche Aufarbeitungsschritte und Apparate erforderlich machen, höhere Kosten verursachen. Sie stellen ein Potential für Leckagen, Undichtigkeiten und Auslaufen von Flüssigkeiten dar.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausgleich zwischen Reinheit der Einsatzstoffe, Verarbeitungsschritten, Produktqualität und Abfallerzeugung schaffen</li> </ul>

Reinheitsanforderungen, die höher sind als für den Prozess und die nachfolgenden Schritte erforderlich, können zu höheren Kosten und zu Entstehung von mehr Abfall beim Lieferanten führen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Keine höheren Reinheitsanforderungen stellen, als für den Prozess erforderlich.</li> </ul>
Verunreinigungen/ inerte Stoffe in der als Rohstoff eingesetzten Luft können die Zahl der Inertgasspülungen erhöhen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reinsauerstoff einsetzen.</li> </ul>
Verunreinigungen können den Katalysator vorzeitig vergiften. Dies führt aufgrund von Ausbeuteverlusten und häufigem Katalysator austausch zu mehr Abfällen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sicherheitsschichten einbauen, um Katalysator zu schützen.</li> </ul>
<b>Wasserlöslichkeit</b>	
Toxische oder biologisch nicht abbaubare, wasserlösliche Stoffe können Wirksamkeit, Kosten und Betrieb der Abwasserbehandlung beeinträchtigen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Weniger toxische oder biologisch abbaubare Substanzen einsetzen.</li> </ul>
Prozesswasser, das bei Wasserwäsche oder der Kohlenwasserstoff/Wasser-Phasentrennung anfällt, wird durch die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Wasser beeinflusst. Die entsprechende Abwasserbehandlung wird beeinträchtigt.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alternative Trenntechniken (Koaleszenzabscheider, Membrane, Destillation etc.) prüfen</li> <li>Optimale Prozessbedingungen für Phasentrennung bestimmen.</li> <li>Wasserverbrauch minimieren.</li> <li>Waschwasser wieder verwenden.</li> <li>Separate Behandlung des abgetrennten Abwasserteilstroms prüfen (vor einer weiteren allgemeinen Abwasserbehandlung).</li> </ul>
<b>Toxizität</b>	
Regelmäßige und außergewöhnliche Emissionen führen dazu, dass Sicherheits- und Gesundheitsbelange von Öffentlichkeit und Arbeitskräften betroffen sind.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Weniger toxische Substanzen einsetzen</li> <li>Exposition durch Konstruktion der Anlagen und Prozesskontrolle verringern. Systeme einsetzen, die gegenüber toxischen Freisetzungen durch Notfallrückhaltung abgesichert sind.</li> </ul>
Stoßartige oder vorübergehend erhöhte Mengen toxischer Inhaltsstoffe können biologische Abwasserbehandlungsanlagen stören oder durchfließen. Dies kann zu einer verringerten Wirksamkeit der Behandlung und/ oder Eintrag von Toxizität in die Umwelt führen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Weniger toxische Substanzen einsetzen</li> <li>Durch Anlagen- und Prozesskontrolle das Auslaufen von Flüssigkeiten, Undichtigkeiten und gestörte Betriebsbedingungen verringern.</li> <li>Einsatz von Vorbehandlungsanlagen, um toxische Stoffe in biologischen Abwasserbehandlungsanlagen zu vermeiden.</li> <li>Pufferkapazität zum Mengen- und Konzentrationsausgleich einbauen.</li> </ul>
<b>Umgang und Lagerung</b>	
Große Lagerbestände können zum Auslaufen von Flüssigkeiten, zu inhärenten Sicherheitsproblemen und zum Verfall von Stoffen führen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Lagerbestand durch fertigungssynchrone Lieferung minimieren.</li> </ul>
Kleine Behälter erhöhen die Umschlagshäufigkeit. Dies führt dazu, dass Freisetzungen von Stoffen und Abfallrückstände aus Verladebehältern sich häufiger ändern	<ul style="list-style-type: none"> <li>Massenlieferung oder Transport durch Pipeline nutzen.</li> <li>Das Produkt in die gleichen Behälter packen, mit denen die Rohstoffe angeliefert wurden.</li> <li>Rückgebbare Behälter oder Behältertrommeln einsetzen</li> </ul>
<b>Menge und Zusammensetzung des Abfalls</b>	
Charakteristik und Anfallstellen des Abfalls sind unbekannt.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vor einer Festlegung von Vermeidungsmaßnahmen Anfallstellen, Mengen und Zusammensetzung von Abfallströmen dokumentieren</li> </ul>
Als Teil des Prozesses entstehen Abfälle.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Feststellen, welche Änderungen der Prozessbedingungen den Anfall von Abfall oder die Toxizität verringern würden.</li> <li>Feststellen, ob Abfälle in den Prozess zurückgeführt werden können.</li> </ul>
In Abfallströmen werden gefährliche oder toxische Verbindungen gefunden.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Untersuchen, welche Prozessbedingungen, (Reaktions-)wege oder Reagenzien (z. B. Lösemittel, Katalysatoren) geändert oder ersetzt werden können, um gefährliche oder toxische Verbindungen zu verringern oder zu entfernen.</li> </ul>
Verbleib in der Umwelt und Eigenschaften des Abfalls sind nicht bekannt oder werden nicht verstanden.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Anhand der folgenden Typen von Eigenschaften die Charakteristik des Abfalls untersuchen: Korrosivität, Entflammbarkeit, Reaktivität, Energiegehalt, biologische Abbaubarkeit, aquatische Toxizität und Bioakkumulationspotential des Abfalls und seiner Abbauprodukte, unabhängig davon ob er fest, flüssig oder gasförmig ist.</li> </ul>
Keine oder begrenzte Möglichkeiten, gefährliche und toxische Abfälle zu behandeln und zu managen.	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alle verfügbaren innerbetrieblichen und externen Möglichkeiten der Rückführung, Wiederverwertung, Behandlung und Entsorgung betrachten und untersuchen. Feststellen, welche Einrichtungen zur Behandlung der entstandenen Abfälle oder des Managements verfügbar sind.</li> </ul>
<b>Apparate (Kompressoren, Gebläse, Ventilatoren)</b>	
Undichtigkeiten bei Wellen- und Kolbenstangendichtungen sowie ausströmende Abgase	<ul style="list-style-type: none"> <li>Präventives Instandhaltungsprogramm</li> <li>Ventilfreie Konstruktion (Diaphragma, hermetisch oder magnetisch)</li> <li>Konstruktion für geringe Emissionen (interne Pendelleitungen, Doppeleinlass, Stopfbüchse mit Anschluss an Absaugvorrichtung)</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wellendichtungskonstruktionen (Karbonringe, doppelt mechanische Dichtungen, Pufferdichtungen)</li> <li>Doppeldichtung mit einer Sperrflüssigkeit, die zu einem Überwachungsgerät abgeleitet wird</li> </ul>
<b>Betonunterbau, Böden, Schachtsümpfe</b>	
Auslaufende Flüssigkeiten gelangen in Boden und Grundwasser	<ul style="list-style-type: none"> <li>Überflüssige Spülungen, Transfers und Probenahmen verringern</li> <li>Auffangwannen einsetzen, wo erforderlich</li> <li>Wasserstops</li> <li>Eingebettete Metallschichten</li> <li>Expoxy- oder andere undurchlässige Versiegelung</li> </ul>
<b>Kontrollen</b>	
Abfahr- und Anfahrvorgänge führen zu Abfall und Freisetzungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Bevorzugt kontinuierliche Prozesse einsetzen</li> <li>Online-Laufzeit optimieren</li> <li>Optimieren der Häufigkeit der Inspektion von Abschaltvorrichtungen</li> <li>Identifizieren von sicherheits- und umweltkritischen Instrumenten und Apparaturen</li> <li>Online-Kontrollen verbessern</li> <li>Automatisches Anfahren und Abfahren nutzen</li> <li>Online-Analyse von Erschütterungen</li> <li>Einsatz von 'Konsenz'systemen (z. B. Anfahrvorgang erfordert 2 von 3 bejahenden Antworten).</li> </ul>
<b>Destillation</b>	
Im Prozessstrom verbleibende Verunreinigungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Betriebsbedingungen der Kolonne ändern (z. B. Rückflussverhältnis, Boden der Einspeisung, Temperatur, Druck).</li> <li>Kolonne reinigen, um Verschmutzungen zu verringern</li> <li>Isolieren, um Wärmeverlust zu vermeiden</li> <li>Einspeisung der Kolonne vorwärmen</li> <li>Dampfleitungsdurchmesser vergrößern, um Druckverlust zu verringern</li> <li>Einbauten der Kolonne ändern</li> </ul>
Bei Dampfstrippung kondensieren große Mengen verunreinigten Wassers	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verdampfer oder inertes Gas als Strippmittel einsetzen</li> <li>Dampf mit höherer Temperatur einsetzen</li> </ul>
<b>Regenwasser und Abwasser aus Unglücksfällen</b>	
Verunreinigtes Regenwasser	<ul style="list-style-type: none"> <li>Regenwasser von Prozessabwasserkanalisation abtrennen.</li> <li>Prozessanlagen überdachen</li> <li>Regenwasserableitung überwachen</li> <li>Überdachung bestimmter Lagerbereiche kann, abhängig von den Sicherheits-einschränkungen, sinnvoll sein</li> </ul>
Verunreinigtes Sprinkler- und Löschwasser	<ul style="list-style-type: none"> <li>Böden versiegeln</li> <li>Zu einem Pufferbecken hin entwässern</li> <li>Der Abwasserbehandlung zuleiten</li> </ul>
<b>Spülen und Reinigen</b>	
Undichtigkeiten und Emissionen während der Reinigung	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reinigungsanlagen einplanen</li> <li>Minimale Spülung einplanen</li> <li>Schlammminimierende Konstruktion</li> <li>Für Einkapselung von Dämpfen sorgen</li> <li>Entwässern hin zu Prozessabwassersystem oder Sumpf</li> <li>Bei Instandhaltungsarbeiten Auffangwannen einsetzen</li> <li>Reinigungslösungen wieder einsetzen</li> </ul>
<b>Wärmetauscher</b>	
Erhöhter Anfall von Abfall aufgrund örtlich hoher Temperaturen	<ul style="list-style-type: none"> <li>Wann immer möglich, Betriebstemperaturen bei oder nahe Raumtemperatur wählen.</li> <li>Zwischenwärmetauscher einsetzen, um Kontakt mit den Röhren und Wänden des Ofens zu vermeiden.</li> <li>Stufenweise erwärmen, um Produktzersetzung und unerwünschte Nebenreaktionen zu minimieren (z. B. zunächst Abwärme, dann Niederdruckdampf, dann Hochdruckdampf).</li> <li>Bei zähflüssigen Eigenschaften Austauscher mit Abstreifvorrichtungen einsetzen.</li> <li>Fallfilmverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer oder Röhren mit hohem Durchfluss einsetzen.</li> <li>Verschmutzungen des Austauschers überwachen, um diese mit Prozessbedingungen zu korrelieren, die verstärkt zu Verschmutzungen führen. Bedingungen vermeiden, die zu einer raschen Verschmutzung der Austauscher führen.</li> <li>Online-Techniken zur Rohrreinigung einsetzen, um die Oberflächen der Röhren sauber zu halten.</li> </ul>

Durch Undichtigkeiten an Röhrenblechen entstehen verunreinigte Stoffe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Geschweißte Röhren oder doppelte Röhrenbleche mit passiver Reinigung einsetzen.</li> <li>• Mit dem am wenigsten kritischen Medium bei geringem Überdruck betreiben.</li> <li>• Vertikaler Aufbau.</li> <li>• Dampfheizung kann Zersetzung und Verschmutzung verringern (es kann aber sein, dass diese weniger wirksam ist als direkte Heizung).</li> </ul>
Emissionen aus der Feuerung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anstelle von Verbrennungsöfen überhitzten Dampf oder Hochdruckdampf einsetzen.</li> </ul>
<b>Rohrleitungen</b>	
Versickerungen in Boden und Grundwasser, Leckagen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bei der Konstruktion der Anlage minimierte Lauflänge der Rohrleitung einplanen.</li> <li>• Unterirdische Rohrleitungen abschaffen oder Kathodenschutz einplanen</li> <li>• Geschweißte Rohrverbindungsstücke.</li> <li>• Anzahl der Flansche und Ventile reduzieren.</li> <li>• Rundum geschweißte Rohrleitungen einsetzen.</li> <li>• Spiralförmige Dichtungsscheiben einsetzen.</li> <li>• Bei Leitungsöffnungen Verschlüsse und doppelte Ventile einsetzen.</li> <li>• Metallurgie ändern</li> <li>• Einsatz ausgekleideter Rohrleitungen</li> <li>• Überwachung von Korrosion und Erosion.</li> <li>• Anstrich, um äußere Korrosion zu vermeiden.</li> </ul>
Freisetzungen beim Reinigen oder Spülen der Leitungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Molche zum Reinigen einsetzen.</li> <li>• Neigung zu einem tiefen Entwässerungspunkt hin.</li> <li>• Wärmedetektion und Isolierung einsetzen, um Einfrieren zu vermeiden und Viskosität zu verringern (und damit den Energiebedarf und die Verluste durch Produktentwässerung verringern).</li> <li>• Ausgleichende Leitungen einbauen.</li> <li>• Zu einem Produktlagertank oder einer Behandlungsanlage hin durchspülen.</li> <li>• Rohrleitungsnetze so konstruieren, dass Totpunkte vermieden werden</li> <li>• Im Rahmen von Inspektionen der Entwässerungseinrichtungen häufige Reinigungsprogramme durchführen</li> </ul>
<b>Apparate (Pumpen)</b>	
Leckagen aufgrund von Undichtigkeiten von Wellenventilen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Drucktransfer einsetzen, um auf Pumpen zu verzichten.</li> <li>• Mechanische Abdichtung anstelle von Dichtungen.</li> <li>• Doppelt mechanische Dichtung mit inerter Sperrflüssigkeit, welche einer Überwachungseinrichtung zugeleitet wird.</li> <li>• Dichtungslose Pumpe (eingehauster Motor mit magnetischem Antrieb).</li> <li>• Vertikalpumpen einsetzen.</li> <li>• Übungen des Einbaus von Dichtungen.</li> <li>• Überwachung auf Undichtigkeiten.</li> </ul>
Restlicher 'Satz' der Flüssigkeit bei Wartung der Pumpe	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tiefer Entwässerungspunkt beim Pumpengebäude</li> <li>• Spülwasser des Gebäudes über Prozessabwasserkanalisation einer Behandlung zuführen</li> <li>• Durch Auswahl geeigneter Dichtungsmaterialien, gute Ausrichtung, Verringerung der von Rohrleitungen ausgehenden Spannungen und durch Aufrechterhalten der Schmierung der Dichtungen die Betriebszeit der Pumpe erhöhen.</li> </ul>
Spülflüssigkeit der Dichtungen spritzt in den Prozessstrom ein	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Wo machbar, doppelt mechanische Dichtungen mit inerter Sperrflüssigkeit einsetzen.</li> </ul>
<b>Reaktoren</b>	
Aufgrund unzulänglicher Vermischung schlechte Umsetzung oder Leistung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Statische Mischer einsetzen</li> <li>• Quirler hinzufügen</li> <li>• Antriebe ändern</li> <li>• Inhaltsstoffe in optimierter Reihenfolge zugeben</li> <li>• Zusätzliche PS</li> <li>• Verteiler hinzufügen</li> <li>• Am Kopf des Reaktors ausreichend Raum zulassen, um den Vortex-Effekt zu verstärken</li> </ul>
Abfall durch Bildung von Nebenprodukten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Für die Umwandlung von Recyclingströmen zu einsetzbaren Produkten separaten Reaktor zur Verfügung stellen</li> <li>• Reaktionsbedingungen optimieren (z. B. Temperatur, Druck)</li> </ul>
<b>Entlastungsventile</b>	
Undichtigkeiten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nachgeschaltete Berstscheibe einbauen</li> <li>• Überwachung auf Undichtigkeiten</li> </ul>

Leckverluste	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Das Abgas Behandlungs- oder Rückgewinnungsanlagen zuführen</li> <li>• Überwachung von Leckagen (insbesondere nach Entlastung des Ventils)</li> <li>• Überwachung des Wirkungsgrades der Behandlung</li> </ul>
Ausströmen in die Umwelt durch Überdruck	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Das Abgas Behandlungs- oder Rückgewinnungsanlagen zuführen</li> <li>• Thermische Entlastung in einen Tank</li> <li>• Austritt auf Dachflächen und damit Verunreinigung von Regenwasser vermeiden</li> </ul>
Häufige Entlastung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mit Steuerung arbeitende Entlastungsventile einsetzen</li> <li>• Spanne zwischen Auslegungs- und Betriebsdruck erhöhen</li> <li>• Betriebsdruck verringern</li> <li>• Betriebsverhalten des Systems überprüfen</li> </ul>
<b>Probenahme</b>	
Durch Beprobieren entsteht Abfall (aus Entsorgung, Behältern, Undichtigkeiten, leichtflüchtige Stoffe)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahl und Größe der benötigten Proben verringern</li> <li>• Bei der geringst möglichen Temperatur beprobieren</li> <li>• Vor Probenahme kühlen</li> <li>• In-line in-situ Analytoren einsetzen</li> <li>• System für Rückführung in den Prozess</li> <li>• Geschlossener Kreislauf</li> <li>• Zum Sumpf oder Prozessabwassersystem hin kanalisieren</li> </ul>
<b>Vakuumsysteme</b>	
Abwasseranfall durch Wasserstrahlpumpen	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Durch mechanische Vakuumpumpe ersetzen</li> <li>• Untersuchen, welche Prozessströme zum Betrieb der Wasserstrahlpumpen eingesetzt werden können</li> <li>• Überwachung auf Luftundichtigkeiten</li> <li>• Kondensat in den Prozess zurückführen</li> </ul>
<b>Ventile</b>	
Leckagen aufgrund von Undichtigkeiten	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Membrandichtungen</li> <li>• Wo machbar, Anzahl verringern</li> <li>• Spezielle Ausstattung von Dichtungen</li> <li>• Stringentes Festhalten an Verfahrensregeln zur Abdichtung</li> </ul>
<b>Abgase</b>	
Freisetzung in die Umwelt	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Behandlungs- oder Rückgewinnungsanlagen zuführen</li> <li>• Wirkungsgrad überwachen</li> </ul>

**Tabelle 5.3: Praktische Beispiele für prozessintegrierte Maßnahmen für neue und bestehende LVOC-Anlagen**  
Ausgearbeitet durch [InfoMil, 2000 #83] auf Grundlage von Informationen in [USEPA, 1995 #12]

### 5.3 Verminderung von Luftschadstoffen

Nachdem alle oben umrissenen Vermeidungstechniken in Erwägung gezogen wurden, kann die Aufmerksamkeit den Techniken zur Verminderung der Luftschadstoffe zugewandt werden.

Die Behandlung von Emissionen in die Luft wird normalerweise am Standort und gewöhnlich am Ort der Entstehung durchgeführt. Der Transport verunreinigter Abgasströme über größere Entfernungen ist normalerweise aufgrund der Kosten für Rohrleitungen und möglicher Probleme während des Transports (z. B. Kondensation, Korrosion, Undichtigkeit) nicht durchführbar. Abgasbehandlungsanlagen sind spezifisch auf eine bestimmte Abgaszusammensetzung zugeschnitten und nicht für die Behandlung aller Schadstoffe geeignet. Die LVOC-Industrie hat die Emissionen aus Punktquellen zunehmend verringert. Dadurch steigt die relative Bedeutung der Emissionen aus diffusen Quellen.

LVOC-Prozesse werden gewöhnlich wegen der Eigenschaften (z. B. hohe Flüchtigkeit, hohe Toxizität, hohes Sicherheitsrisiko) der Reaktanten/Produkte und der Reaktionsbedingungen (z. B. hohe Temperaturen und Drücke) in geschlossenen Prozessanlagen betrieben. Damit sind auch Vorteile für den Umweltschutz verbunden [InfoMil, 2000 #83]. Spezielle Bereiche, welche im Hinblick auf die Vermeidung von Emissionen in die Luft der Aufmerksamkeit bedürfen, sind die Zusammensetzung der Rohstoffe und des Brennstoffes, das erforderliche Prozessluftvolumen, die Anwesenheit und die Erfordernis inerter Gase im Prozess (z. B. N<sub>2</sub> aus Umgebungsluft), der Energieverbrauch und die Verbrennungsbedingungen [InfoMil, 2000 #83].

Besondere Aufmerksamkeit sollte der Freisetzung toxischer/ gefährlicher Verbindungen und ihren Auswirkungen auf die Umgebung der Anlage gewidmet werden. Die LVOC-Industrie ist gekennzeichnet durch toxische/ gefährliche Chemikalien, die in großen Mengen gehandhabt und verarbeitet werden. Deshalb ist die äußere Sicherheit ein wichtiges Thema.

Emissionen aus Prozessöfen, Dampfkesseln und Strom erzeugenden Anlagen stehen in direkter Beziehung zum Verbrauch von Prozessenergie. Energieeinsparungen führen deshalb zu geringeren Emissionen aus diesen Anlagen.

Eine Verdünnung von Abgasströmen sollte stets vermieden werden, es sei denn, dies ist für einen einwandfreien Betrieb einer technischen Einrichtung oder zum Schutz von Anlagen gegen Hitze oder vor korrosiven Verbindungen erforderlich. Eine Verdünnung verringert im allgemeinen den Wirkungsgrad der Behandlungsanlagen und das Potential für die Wiederverwendung des Abgasstromes.

Abgase aus Entlüftungen sollten im allgemeinen farblos und frei von sichtbaren Nebeln, Tropfen oder Rauchfahnen sein. Dadurch werden Beeinträchtigungen und den Einschluss von Schadstoffen in den kondensierenden Wasserdampf vermindert. Die Austrittstemperatur der Gase kann durch die Nutzung von Abwärme aus dem Prozess über den Taupunkt angehoben werden. Dadurch kann auch die Dispersion von Rauchfahnen durch größeren thermischen Auftrieb unterstützt werden.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Techniken zur Vermeidung und Verminderung allgemeiner Schadstoffgruppen. Die mit diesen Techniken erreichbaren Reingaswerte sind stark vom jeweiligen Prozess und den örtlichen Umständen abhängig. Allgemeine Leistungsdaten können im Horizontal-BREF zu Abwasser und Abgas gefunden werden. Tabelle 5.4 zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Schadstoffe und anwendbare Verminderungstechniken in der LVOC-Industrie.

Schadstoff	Nachgeschaltete Technik	Bemerkung
VOC	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dampfrückgewinnungsanlage</li> <li>Verbrennungsofen</li> <li>Aktivkohlefilter</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gewinnt VOC zurück (z. B. Kondensation, Membranfiltration)</li> <li>Zerstört VOC (mehrere Typen, z. B. katalytisch, autothermisch)</li> <li>Entfernt VOC, zwei Typen (regenerativ, nicht-regenerativ)</li> </ul>
NO <sub>x</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>SCR</li> <li>SNCR</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Empfindlich für Katalysatorinaktivierung</li> <li>Hohe Temperaturen erforderlich</li> </ul>
SO <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alkalischer Wäscher</li> <li>Chemischer Wäscher</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Erzeugt Abfallgips (wenn Kalk oder Kalkstein eingesetzt wird)</li> <li>Erzeugt Abfall</li> </ul>
H <sub>2</sub> S	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbrennungsofen</li> <li>Verbrennungsofen + Wäscher</li> <li>Claus-Anlage</li> <li>Chemischer Wäscher</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Nur zur Minderung von Geruch und Toxizität</li> <li>Zur Minderung von Geruch, Toxizität und Schwefelverbindungen</li> <li>Rückgewinnung von Schwefel</li> <li>Rückgewinnung von Schwefel</li> </ul>
Staub	<ul style="list-style-type: none"> <li>Multizyklone</li> <li>Gewebefilter</li> <li>Elektrostatischer Abscheider</li> <li>Nasswäscher</li> <li>Mikrofiltration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Robust, aber geringe Effektivität bei kleineren Partikeln</li> <li>Sehr hohe Effektivität, anfällig bei staubigen Eigenschaften</li> <li>Hohe Effektivität, empfindlich bei explosiven Mischungen und staubigen Eigenschaften</li> <li>Effektivität hängt von der Art des Wäschers und dem Druck ab, erzeugt Abwasser</li> <li>Extrem hohe Effektivität, teuer und empfindlich</li> </ul>
Gesundheitsschädliche Gase	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verbrennungsofen</li> <li>Aktivkohle</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Hohe Effektivität, manchmal Abgasbehandlung erforderlich</li> <li>Hohe Effektivität, kann Abfall erzeugen, kann Rückgewinnung ermöglichen</li> </ul>

**Tabelle 5.4: Beispiele von Techniken zur Verminderung von Emissionen in die Luft in der LVOC-Industrie [InfoMil, 2000 #83]**

### 5.3.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs)

Die Effektivität und die Kosten der Vermeidung und Verminderung von VOCs werden von der Art der VOCs, der VOC-Konzentration, dem Massenfluss und der Quelle abhängig sein. Die Ressourcen werden typischerweise auf Prozessgase mit großen Flüssen und hohen Konzentrationen gelenkt. Es sollten aber auch die kumulativen Auswirkungen diffuser Quellen mit niedrigen Konzentration beachtet werden.

Es gibt eine Vorgabe [EC, 1999 #30], dass toxische VOCs so schnell wie möglich durch weniger schädliche Stoffe ersetzt werden sollten, wo dies technisch und ökonomisch machbar ist. Es gilt auch als gute Praxis, wo

immer möglich, flüchtige Verbindungen durch Verbindungen mit niedrigerem Dampfdruck zu ersetzen. Wenn dies nicht möglich ist, sollte man sich zunächst bemühen, die Verluste zu minimieren und dann darum, den kalorischen Inhalt unvermeidbarer Emissionen zurückzugewinnen. Die folgenden Abschnitte beschreiben einige der auf diese Quellen anwendbaren Vermeidungs- und Verminderungstechniken.

### 5.3.1.1 Prozessabgase

Prozessabgase stellen gewöhnlich die größte Quelle für den Anfall von VOCs aus LVOC-Prozessen dar. VOCs sollten, wo immer möglich, innerhalb des Prozesses wiederverwendet werden. Das Potential für die Rückgewinnung wird von Faktoren abhängen, wie:

- **Zusammensetzung.** Technisch und ökonomisch ausgedrückt, wird ein Gasstrom, der nur ein VOC (oder eine einfache Mischung) enthält, einer Wiederverwendung besser zugänglich sein als einer, der eine komplexe Mischung enthält. Auch hochkonzentrierte Ströme (mit niedrigen Gehalten inerten Gase) sind einer Wiederverwendung besser zugänglich.
- **Einschränkungen der Wiederverwendung.** Die zurückgewonnenen VOCs sollten eine für die Wiederverwendung im Prozess geeignete Qualität haben und keine neuen Umweltprobleme verursachen.
- **Wert der VOCs.** VOCs, die aus teuren Rohstoffen entstanden sind, können höhere Kosten für die Rückgewinnung tragen.

Die zweitbeste Alternative ist, den kalorischen Gehalt des enthaltenen Kohlenstoffs durch Einsatz der VOCs als Brennstoff zurückzugewinnen. Wenn dies nicht möglich ist, können Behandlungsmaßnahmen erforderlich werden. Die Wahl der Minderungsstechnik ist abhängig von Faktoren, zu denen auch die Zusammensetzung der VOCs (Konzentration, Art und Schwankungen) und die zu erreichenden Emissionswerte gehören. Obwohl dies kostspielig ist, können Kombinationen oder eine Auswahl von Techniken erforderlich sein, zum Beispiel [Environment Agency (E&W), 1988 #5]:

1. Vorbehandlung, um Feuchtigkeit und Stäube zu entfernen, gefolgt von
2. Aufkonzentrieren eines verdünnten Gasstromes, gefolgt von
3. primären Eliminationsmaßnahmen zur Verringerung hoher Konzentrationen, gefolgt durch
4. Nachbehandlung, um die gewünschten Emissionswerte zu erreichen.

Ausführlichere Beschreibungen der Minderungsstechniken liefern das Horizontal-BREF WWVG und andere Abhandlungen, z. B. [ETBP, 1996 #63]. Allgemein ausgedrückt, bieten Kondensation, Adsorption und Adsorption Möglichkeiten, um VOCs aufzukonzentrieren und zurückzugewinnen, während Oxidationstechniken die Zerstörung der VOCs bedingen. Die Wahl der besten Technik wird von standortspezifischen Umständen abhängen. Einige der zu berücksichtigenden Techniken sind:

- **Kondensation.** Durch Erhöhen des Drucks, oder häufiger durch Erniedrigen der Temperatur, können VOCs aus einem Gasstrom auskondensiert werden. Kondensation kann theoretisch auf alle VOCs angewandt werden. Die für die Änderung des Aggregatzustandes erforderliche Temperaturerniedrigung stellt jedoch die wichtigste Einschränkung dar. Die Wahl des Wärmetauschers hängt von den Eigenschaften des Dampfstromes ab. Der Einsatz von gekühlten Kondensatoren (um flüchtige Stoffe zu entfernen), in Reihe geschalteten Kondensatoren (um Einfrieren zu vermeiden) oder Wärmetauschern mit Abstreifvorrichtungen (um von Verblockungen frei zu halten) kann von Vorteil sein. Bevorzugt werden indirekte Kühlsysteme, da sie die Entstehung von Abwasser vermeiden. Kondensation sollte als primäre Minderungsstechnik stark berücksichtigt werden, weil sie es ermöglicht, VOCs zurückzugewinnen und wieder einzusetzen. Sie ist eine für hohe Eingangskonzentrationen geeignete, relativ kostengünstige und einfache Technik.
- **Absorption.** Durch Überführen eines Gasstromes in eine Wäscherflüssigkeit können VOCs aus dem Gasstrom entfernt werden. Die Wahl des Absorptionsmittels (z. B. Wasser, Lauge, Säure) ist abhängig von den Verunreinigungen. Für nicht polare Verbindungen wird jedoch weit verbreitet Mineralöl eingesetzt. Da zur Optimierung des Wirkungsgrades eine Vielzahl von Parametern beeinflusst werden können, ist die Technik weit verbreitet und hoch flexibel. Sie ist bei hohen VOC-Konzentrationen anwendbar und kann bis zu 99 % Elimination erreichen. Um eine Rückgewinnung des Absorptionsmittels und der Verunreinigungen zu ermöglichen, kann die erhaltene Mischung behandelt werden (häufig durch Destillation oder Entgasung). Es sollte daran gedacht werden, ein Absorptionsmittel einzusetzen, das im Prozess direkt wieder eingesetzt werden kann. Eine erforderliche Behandlung erübrigt sich dann.

- **Adsorption.** VOCs werden aus einem Gasstrom entfernt, indem sie an der Oberfläche eines Feststoffes fest gehalten werden. Durch Ströme mit hohen Konzentrationen werden Adsorptionsmittel schnell gesättigt. Deshalb werden sie typischerweise nach Kondensatoren oder nach Wäschern als Nachbehandlungsstufe eingesetzt. Zur Erhaltung der Effektivität der Adsorptionsmittel ist eine periodische Regenerierung erforderlich. Sie haben außerdem eine begrenzte Standzeit. Danach müssen sie reaktiviert oder entsorgt werden. Aktivkohle wird zur Adsorption von VOCs mit Molekulargewichten im Bereich von 45 - 130 breit eingesetzt und kann Eliminationsraten von 99 % erreichen [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Für reaktive Verbindungen (wie organische Säuren, Aldehyde, Ketone und Monomere) und bei Mischungen mit Niedrig- und Hochsiedern zeigt sie jedoch mangelhafte Ergebnisse. Ebenso finden Kieselerdegel, aktivierte Tonerde und Zeolith-Molekularsiebe Anwendung.
- **Thermische Oxidation.** Die vollständige thermische Zersetzung von VOCs führt zur Bildung von Kohlendioxid und Wasser. Dies kann mit bestehenden Verbrennungsanlagen (z. B. Kessel) oder Sicherheitseinrichtungen, wie Fackeln (ausführlicher betrachtet im Annex III: Flare Systems) verknüpft werden. Eine stärkere Minderung wird jedoch durch gezielte Vermeidungsanlagen, wie Hochtemperatur-Verbrennungsöfen, flammenlosen thermischen Oxidationsanlagen und bei niedriger Temperatur arbeitenden katalytischen Anlagen gewährleistet (vergleiche für weitere Informationen
- Annex IV: Incinerators). Da Oxidationstechniken eine Zerstörung der VOC bedingen, werden sie nur eingesetzt, wenn alle Bemühungen zur Rückgewinnung und Wiederverwendung von VOCs erschöpft sind. Oxidationstechniken können bei einem breiten Schwankungsbereich der Einspeisebedingungen eingesetzt werden, haben gute VOC-Eliminationsraten und bringen ein Potential für Energierückgewinnung mit sich. Es kann jedoch Probleme mit der Bildung sekundärer Schadstoffe, wie sauren Gasen (aus halogenierten VOCs), Stickoxiden und Dioxinen geben.
- **Biologische Oxidation.** Biofiltration, Biowäscher und Bioreaktoren sind relativ neue Techniken, um VOCs durch Nutzung der biologischen Oxidation zu zerstören. Biochemische Oxidation erfolgt durch auf einem Substrat aufwachsende aerobe Mikroorganismen. Diese Techniken sind für niedrige Konzentrationen organischer Stoffe und für Geruchsträger geeignet. Der höchste Abbaugrad wird bei aliphatischen Verbindungen mit einem Sauerstoffatom und weniger als sieben Kohlenstoffatomen erreicht [Environment Agency (E&W), 1988 #5].

Tabelle 5.5 gibt einen Überblick und eine Beschreibung der Stärken und Schwächen verschiedener Techniken zur Verminderung von VOCs, während Abbildung 5.2 die Anwendbarkeit von Techniken in Abhängigkeit von der VOC-Konzentration und des Massenflusses zeigt. Die Tabelle und die Abbildung sind als Instrument für ein anfängliches Screening zur Auswahl von Techniken zu betrachten und sollen nicht abschließend sein.

Problem	Rückgewinnungs- und Wiederverwertungstechniken			Zerstörende Techniken		
	Adsorption	Kondensation	Absorption	Thermische Oxidation	Katalytische Oxidation	Biologisch
Kohlenwasserstoffe	D	E	B - D	A	A	A - C
Halogenierte oder sulfonierte organische Stoffe	D	E	A	B	D	C - E
Aminierte organische Stoffe	D	E	C - D	C	C	B - C
Kondensierbare Kohlenwasserstoffe (1)	A	A	B - C	A	A	A-C
Kondensierbare halogenierte oder sulfonierte organische Stoffe	A	A	A - B	B	D	C - E
Kondensierbare aminierte organische Stoffe	A	A	B	C	C	A - C
Kontinuierlicher Massenstrom	A	A	A	A	A	A
Chargen- oder schwankender Massenstrom	A	A	A	D	D	A
Eliminationsrate	B	C	A	B	C	A - B
Druckverlust	C	B	B	A	C	A
VOC-Rückgewinnung	B	A	B	E	E	E

Legende: A: Ausgezeichnet B: gut C: befriedigend D: mangelhaft E: nicht akzeptabel

1. Kondensierbare Kohlenwasserstoffe sind solche, die bei realistisch erreichbaren Temperaturen kondensieren.

Tabelle 5.5: Zusammenfassung der Stärken und Schwächen von Techniken zur Minderung von VOC [Environment Agency (E&W), 1999 #6]

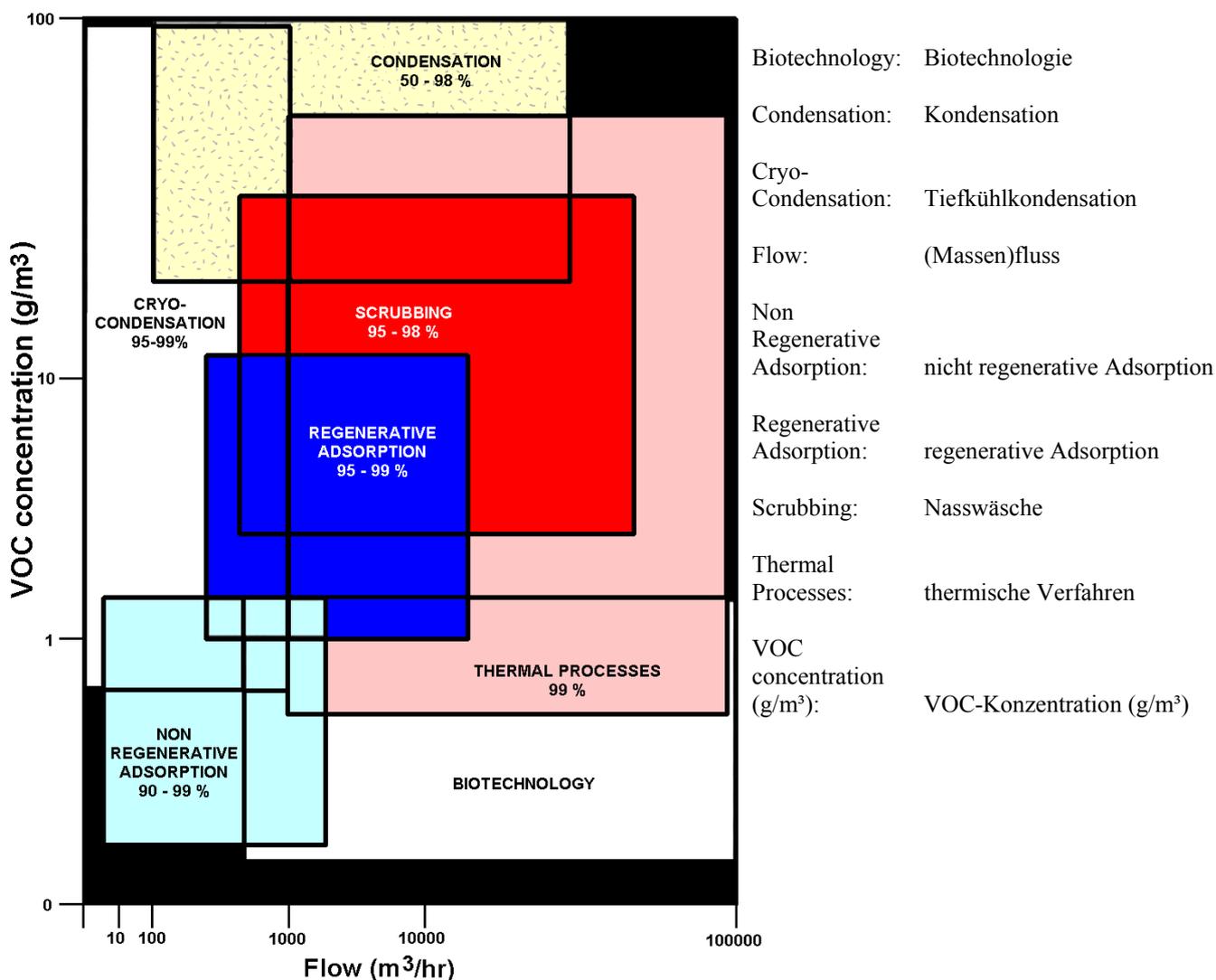


Figure 5.2: Anwendbarkeit von Minderungsstechniken in Abhängigkeit von Massenstrom und Konzentration der VOCs [Environment Agency (E&W), 1999 #6]

Die Kosten für Zerstörung oder Rückgewinnung von VOCs in kontinuierlich anfallenden Abgasen wurden vergleichend abgeschätzt Tabelle 5.6.

Minderungsstechnik	Kapitalkosten (£000)	Auf Jahresbasis umgerechnete Kosten (£000)	Kosten pro Tonne VOC (£/Tonne)
Verbrennung ohne rekuperative Energierückgewinnung	490	456	1170
Verbrennung mit 70 % rekuperativer Energierückgewinnung	586	238	610
Verbrennung mit thermischer Regeneration	720	176	450
Katalytische Verbrennung	630	201	510
Adsorption	1450	315 (a)	800 (a)
Bemerkungen (a). Für die rückgewonnenen VOCs keine Gutschrift eingerechnet. Annahme - 2000 mg/m³ oxidierter organischer Stoffe in einem Strom von 25000 m³/Stunde.			

Tabelle 5.6: Kosten der Verbrennung oder Adsorption von VOC [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

Diese Kosten sind jedoch stark von standortspezifischen Faktoren (wie Anlagenlayout), Massenstrom des Gases und der VOC-Konzentration abhängig. Tabelle 5.8 zeigt, wie die Kosten der Verbrennung und Adsorption bei geringer organischer Beladung steigen.

Minderungs technik	VOC (mg/m <sup>3</sup> )	Massenstrom (m <sup>3</sup> /Stunde)	Auf Jahresbasis umgerechnete Kosten (£000)
Verbrennung mit 70 % rekuperativer Energie-rückgewinnung - Fall A	2000	25000	238
Verbrennung mit 70 % rekuperativer Energie-rückgewinnung - Fall B	10000	5000	50
Adsorption – Fall A	2000	25000	315
Adsorption – Fall B	10000	5000	175

Tabelle 5.7: Kosten der Verbrennung oder Adsorption in Abhängigkeit von der Prozessaufgabe [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

GB hat darauf hingewiesen, dass bei Einsatz der besten verfügbaren Techniken bei Freisetzungen aus Punktquellen neuer Prozesse die in Tabelle 5.8 aufgeführten Benchmark Werte erreicht werden können

VOC-Kategorie <sup>(1)</sup>	Massenstrom-Schwellen	Benchmark-Emissionswert
Sehr schädlich	-	Vergleiche Anhang auf Seite 360
Gesamte Klasse A	> 100 g/h	20 mg/m <sup>3</sup> (bestimmt als Stoff)
	< 100 g/h	Dem Prozess und der Örtlichkeit ange-messen
Gesamte Klasse B (als Toluol)	> 2 kg/h oder >5 Tonnen/Jahr (je nachdem, welcher niedriger ist)	80 mg/m <sup>3</sup> (als Toluol)
	< 2 kg/h oder <5 Tonnen/Jahr (je nachdem welcher niedriger ist)	Dem Prozess und der Örtlichkeit ange-messen

(1) Wie in Abschnitt 4.1.2.1 beschrieben.

Tabelle 5.8: Mit den besten verfügbaren Techniken verbundene Benchmark-Werte von GB [Environment Agency (E&W), 1999 #7]

Obwohl LVOC-Prozesse nicht Gegenstand der ‘Lösemittel-Richtlinie’ [EC, 1999 #30] sind, liefert die Richtlinie dennoch einige hilfreiche Anleitungen für Vermeidung und Verringerung der Luftverunreinigung durch Lösemittel-Emissionen, zum Beispiel:

- karzinogene, mutagene oder für die Reproduktion toxische VOCs (Risikokennzeichen R45, R46, R49, R60, R61) sollten so bald wie möglich durch weniger schädliche Stoffe ersetzt werden
- wenn die Emission karzinogener, mutagener oder toxischer VOCs 10 g/h überschreitet, sollte ein Emissionsgrenzwert von 2 mg/Nm<sup>3</sup> angewandt werden
- wenn die Emissionen halogenierter VOCs mit Risikokennzeichen R40 mehr als 100 g/h betragen, sollte ein Emissionsgrenzwert von 20 mg/Nm<sup>3</sup> angewandt werden

### 5.3.1.2 Lagerung, Umgang und Transport

Die allgemeinen Techniken für Lagerung, Umgang und Transport werden im Horizontal-BREF zu ‘Emissionen aus der Lagerung’ [EIPPCB, Draft #49] behandelt, während spezifische Informationen in den Kapiteln zu den illustrativen LVOC-Prozessen gefunden werden können.

Auf der allgemeinen Ebene für LVOC-Prozesse betrachtet, können Freisetzungen aus Lagertanks aus der Verdrängung der Luft resultieren bei Änderungen der Umgebungstemperatur, während der Tankbefüllung und aus dem Einsatz von Inertgas-Überdeckungen. Auch das gelagerte Volumen hat einen Einfluss. Es gilt als gute Praxis Vorräte zu minimieren. Viel Wahrheit liegt im Spruch “was du nicht lagerst, kann dir nicht entweichen”.

Verminderungstechniken sind insbesondere bei umweltgefährlichen Stoffen, geruchsintensiven Stoffen und allen Stoffen mit einem absoluten Dampfdruck (TVP) über 14 kPa anwendbar [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Tankverluste können minimiert werden durch Einsatz von Techniken, wie [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [Finnish Environment Institute, 1999 #55]:

- äußeres Schwimmdach, was eine 70 - 90 %ige Verringerung der Verluste bewirken kann
- zusätzliche Abdichtungen können darüber hinaus die Verringerungen auf 95 % verbessern
- für flüchtigere Flüssigkeiten werden Festdachtanks mit inneren Schwimmdecken und Kantenabdichtungen eingesetzt. Diese können eine 70 - 85 %ige Verringerung erreichen
- Festdachtanks mit Inertgasbedeckungen
- Lagerung unter Druck gewährleistet ein höheres Sicherheitsniveau (z. B. für stark riechende Amine)
- die Verluste werden um 75 % verringert, wenn Lagerbehälter mit beweglichen Behältern durch Gaspindelungsleitungen verbunden werden.

Die Temperatur von in großen Mengen gelagerten flüchtigen Stoffen sollte so niedrig wie möglich sein, ohne dass es zum Einfrieren kommt. Die Lagerungstemperatur kann durch passive Techniken (wie Isolieren des Tanks und weiß Anstreichen der Tankoberfläche) und aktive Techniken (wie den in den Tank eintretenden Strom zu kühlen) minimiert werden.

Alle Lagertanks sollten mit Instrumentierung und Verfahrensregeln zur Vermeidung von Überfüllen versorgt sein. Die Instrumentierung sollte eine Messung des Flüssigkeitspegels, unabhängige Endstufenalarmgeber, Endstufenabschaltungen und geeignete Betriebsanweisungen umfassen.

Nach einer Risikoabschätzung können sekundäre Sicherheitsbehälter an Tanks angepasst werden. Die Kapazität von Tankwällen sollte 110 % des größten Tanks in einer Tankwallung betragen. Tankwallungen sollten undurchlässig sein und regelmäßig inspiziert werden, um sicherzustellen, dass ihre Standsicherheit erhalten bleibt. Die Tankwallungen sollten keine direkte Verbindung zur Kanalisation haben. Für das Regenwasser sollte eine Entwässerungsmöglichkeit vorhanden sein. Tankwallungen an entlegenen Stellen sollten durch die Betreiber regelmäßig inspiziert werden und Endstufenalarmgeber eingebaut werden.

Das Beladen und Entladen von Transportbehältern (Eisenbahnkesselwagen oder Tanklastwagen oder Schiffe) und der Umschlag von Stoffen zwischen Behältern stellt ein Risiko für Verluste in die Luft, den Boden und das Wasser dar. Folgende Techniken sind verfügbar, um diese Risiken zu mindern:

- Befüllen von Tanks mit Leitungen, die bis unter die Flüssigkeitsoberfläche reichen
- Befüllen am Tankboden, um Verspritzen zu vermeiden
- Gaspindelungsleitungen, welche die verdrängten Dämpfe vom Behälter, der befüllt wird, zum Behälter leiten, der geleert wird
- geschlossenes System mit Absaugung zu einer geeigneten Behandlungsanlage.

Beim Befüllen von Transportbehältern mit einem Ladeausleger gelten außerdem folgende Maßnahmen als gute Praxis:

- Messfühler am Ladeausleger einbauen, um unzulässige Bewegungen zu erkennen
- Druck-/Vakuumsensoren einsetzen, um versehentliches Überfüllen und Leckagen zu erfassen
- selbst verschließende Schlauchverbindungen einbauen
- Sperren und Verriegelungssysteme einbauen, um Beschädigungen der Anlagen durch versehentliche Bewegungen oder Wegfahren von Fahrzeugen zu vermeiden.

Die bei Lagerung und Umgang zwangsläufig verdrängten Gase werden bevorzugt durch Kondensation, Absorption oder Adsorption zurückgewonnen, bevor ihre Zerstörung durch Verbrennung in Betracht gezogen wird (in einer Fackel, im Verbrennungsofen, oder in einer Energie erzeugenden Anlage). Falls Verbrennung zur Beseitigung eingesetzt wird, werden Flammenrückschlagsicherungen (oder andere Detonationssicherungen) notwendig.

Für Techniken zur Bekämpfung von Verdampfungsverlusten aus Tanks und Beladevorgängen wurden einige Kostenschätzungen gemacht (Tabelle 5.9). Die spezifischen Kosten ändern sich jedoch im umgekehrten Verhältnis zum Dampfdruck.

Minderungsstechnik	Kapitalkosten (£000)	Auf Jahresbasis umgerechnete Kosten (£)	Kosten pro Tonne VOC (£/Tonne)
Äußere Schwimmdecke: Sekundäre Abdichtung	28	4140	650
Innere Schwimmdecke (innerhalb eines Festdaches)	79	12300	965
Änderungen am Straßentankfahrzeug	80	11700	835
Einstufige Dampfrückgewinnungsanlage	710	137650	2900
Zusätzliche zweistufige Dampfrückgewinnungsanlage (a)	115	22700	9550

*Anmerkungen. a. Erhöhung gegenüber einstufiger Rückgewinnung. Annahmen – Daten auf der Basis einer Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von 40 kPa bei Betriebsbedingungen, Lagerung in zwei Tanks mit je 5000 m<sup>3</sup> Volumen, Transfer von 100000 t/a. In dieses Fassungsvermögen sind vier Straßentankfahrzeuge eingeschlossen. Pro Tonne zurückgewonnene VOC wird eine nominelle Gutschrift von £150 angesetzt*

**Tabelle 5.9: Kosten der Sicherheitsmaßnahmen für Lagerung und Transport von VOCs**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1] [Environment Agency (E&W), 1999 #7]

Genauere Informationen zu Kosten für Kombinationen von Tanktypen, Tankgrößen, Dampfdrücke und Minderungsstechniken findet man in [Rentz, 1999 #114]. Eine Hierarchie der Primärtechniken zur Minderung von Emissionen aus der Lagerung zeigt Tabelle 5.10.

	Beschreibung von Primärmaßnahmen zur Minimierung von Verlusten aus der Lagerung
01	Äußerer Schutzanstrich mit heller Schattierung und verbesserte Betriebsanweisungen (Dachluken nicht unnötig öffnen, häufige Inspektionen)
02	Umrüstung eines Festdaches zu einem Tank mit innerer Schwimmdecke. 01 plus Einbau einer inneren Schwimmdecke mit verbesserter primärer Abdichtung (flüssig aufgetragene primäre Versiegelung oder mechanische Grundplatte) & sekundärer Abdichtung (Wetterschutz, Aufkantung, mechanische Grundplatte) & kontrollierte Einpassung der Decke (Ponton & Doppeldecke)
03	01 plus sekundärer Abdichtung (Wetterschutz, Aufkantung, mechanische Grundplatte) & kontrollierte Einpassung der Decke (Ponton & Doppeldecke)
04	01 plus Verbesserung der primären Abdichtung (flüssig aufgetragene primäre Versiegelung oder mechanische Grundplatte) & kontrollierte Einpassung der Decke (Ponton & Doppeldecke)
05	01 plus verbesserte primäre Abdichtung (flüssig aufgetragene primäre Versiegelung oder mechanische Grundplatte) plus sekundärer Abdichtung (Wetterschutz, Aufkantung, mechanische Grundplatte) & kontrollierte Einpassung der Decke (Ponton & Doppeldecke)
06	Umrüstung eines externen Schimmdachtanks zu einem inneren Schimmdachtank. 01 plus Bau eines Festdaches im Außenbereich, innere Schwimmdecke mit verbesserter primärer Abdichtung (flüssig aufgetragene primäre Versiegelung oder mechanische Grundplatte) & kontrollierte Einpassung der Decke (Ponton & Doppeldecke)

**Tabelle 5.10: Hierarchie von Primärmaßnahmen zur Minimierung von Verlusten aus der Lagerung**  
[Rentz, 1999 #114]

### 5.3.1.3 Flüchtige Stoffe

Diffuse Emissionen in die umgebende Luft werden verursacht von aus Rohrleitungssystemen und aus geschlossenen Anlagen aufgrund des allmählichen Verlustes der geforderten Festigkeit austretenden Dämpfen [CEFIC, 2001 #147]. Die Verlustraten einzelner Anlagenteile sind zwar für gewöhnlich gering. Aber bei einem typischen LVOC-Betrieb gibt es so viele Anlagenteile, dass die gesamten VOC-Verluste über diffuse Wege sehr bedeutsam sein können. Zum Beispiel sind diffuse Emissionen aus einigen niederländischen Prozessen für >80 % aller VOC-Emissionen verantwortlich [InfoMil, 2000 #83]. Deshalb sind Programme zur Suche und Reparatur von Undichtigkeiten (LDAR) wichtig, um Quellen von Undichtigkeiten zu identifizieren und Verluste zu minimieren.

### 5.3.1.3.1 Quellen flüchtiger Stoffe und Minderungstechniken

In LVOC-Anlagen gibt es viele potentielle Quellen für diffuse Emissionen. Sie können aber in einige (wenige) Kategorien eingeteilt werden. Diese sind typischerweise: Dichtungen von Ventilspindeln und Sicherheitsventilen/ Verbindungsstücken, Öffnungen, Pumpen- und Kompressorendichtungen, Mannlöcher in den Anlagen und Probenahmestellen [CEFIC, 2001 #147]. Als sehr grober Richtwert wurde abgeschätzt, dass auf jede Pumpe bei einem durchschnittlichen Betrieb 32 Ventile, 135 Flansche, 1 Sicherheitsventil und 1,5 Leitungsöffnungen kommen [InfoMil, 2000 #83].

- **Ventile:** Undichtigkeiten von Spindeln können durch Faktoren verursacht werden, wie den Einsatz von Dichtungsmaterial geringer Qualität, ungenaue Verarbeitung des Dichtungsgehäuses der Spindel, unsaubere Montage des Ventils, Alterung der Dichtung, unzulängliche Dichtungspressung, sowie Korrosion/ Abrasion der Dichtung durch Schmutz. Hochqualitätsventile zeigen aufgrund verbesserter Dichtungssysteme, die nach stringenten Toleranzen gefertigt und sorgfältig montiert werden, sehr geringe diffuse Emissionen. In einigen Fällen kann es gerechtfertigt sein, von Hubspindelventilen Abstand zu nehmen und einen anderen Ventiltyp einzusetzen. Bajonettventile mit guter Qualität haben oft geringere Emissionen als Hubspindelventile und haben ebenso wie Manschetten-Kegelventile zwei unabhängige Dichtungen. Ihr Einsatz kann aber durch andere Überlegungen begrenzt sein. Glockenventile haben überhaupt keine Spindel-Emission. Die resultierende Emissionsminderung (verglichen mit Hubspindelventilen guter Qualität) kann aber unter Umständen nicht ausreichen, um die zusätzlichen Kosten zu rechtfertigen. Glockenventile werden hauptsächlich aus Gründen des Gesundheitsschutzes und der Sicherheit in stark toxischen (um die Exposition der Betreiber mit toxischen Dämpfen zu verringern) oder hoch korrosiven Arbeitsbereichen (um die zu einem Verlust an Sicherheit führende Korrosion der Ventiltile zu vermeiden) eingesetzt. Als sehr grober Anhaltspunkt, haben Glockenventile bis zu 50 mm vier mal so hohe Kosten wie konventionelle Ventile gleicher Größe. Ventile zwischen 50 und 200 mm kosten drei mal so viel, Ventile über 200 mm zwei mal soviel wie ein konventionelles Ventil.
- **Regelventile:** Da sie häufig geöffnet und geschlossen werden, sind Regelventile gegenüber Undichtigkeiten anfälliger als Absperrventile. Nicht selten werden selbst in gut gewarteten Anlagen, welche strenge Programme zur Minderung diffuser Emissionen durchführen, bei mehr als 20 % der Regelventile über 1000 ppm Undichtigkeiten vorgefunden. Um die diffusen Emissionen zu verringern, kann der Einsatz rotierender Regelventile anstelle von Hubspindel-Regelventilen hilfreich sein. Eine andere Möglichkeit ist, in Erwägung zu ziehen, mit Hilfe von variablen Regelantrieben eine Prozesskontrolle der Pumpen durchzuführen, anstelle Regelventile einzusetzen.
- **Flansche:** Bei einem typischen Betrieb ist der prozentuelle Anteil von undichten Flanschen relativ gering. Aber aufgrund der großen Anzahl von Flanschen können diese bedeutend zu den gesamten diffusen Emissionen beitragen. Zyklisch thermisch betriebene Rohrleitungssysteme weisen eine höhere Wahrscheinlichkeit für höhere Leckraten auf. Austritte aus Flanschen werden häufig durch Fehlausrichtung verursacht. Sie können durch erhöhte Aufmerksamkeit bei der Verschraubungstechnik verringert werden. Die Güte der Flansche und das Dichtungsscheibenmaterial muss der Anwendung angepasst sein. Es kann, im Einklang mit den Betriebs- und Instandhaltungsanforderungen der Anlage, erwogen werden, die Anzahl der Flansche zu minimieren (durch Ersatz durch geschweißte Verbindungen).
- **Öffnungen:** Die meisten sogenannten 'Öffnungen' sind Entlüftungen und Abflussöffnungen von Rohren, Anlagenteilen oder Probenahmestellen. Die Öffnungen sind mit einem (üblicherweise geschlossenen) Ventil ausgerüstet, neigen aber bei mangelhafter Wartung zu sehr hohen Leckraten. Alle Entlüftungen und Abflüsse, die nicht regelmäßig bedient werden, sollten blind gemacht, mit einer Kappe verschlossen oder zugestöpselt werden. Solche, die regelmäßig bedient werden müssen, sollten mit zwei Sperrventilen ausgerüstet sein. Probenahmestellen können mit einem stößelartigen Probenahmeventil oder mit einem Kegelventil und einem Sperrventil ausgerüstet sein, um die Emissionen zu minimieren. Verluste aus Probenahmesystemen und Analysegeräten können auch durch Optimierung des Volumens/ der Häufigkeit der Probenahme verringert werden, indem die Länge der Probenahmeleitungen minimiert, Ummantelungen verwendet, Abgase Fackelsystemen zugeführt und für die Spülung (bei Probenahmestellen für Flüssigkeiten) geschlossene Kreisläufe verwendet werden.

- **Sicherheitsventile:** Durch undichte Sicherheitsventile in die Luft austretende Ströme können bedeutsam sein. Durch Einbau einer Berstscheibe nach dem Sicherheitsventil können die Verluste verringert werden. Alternativ dazu können Vorrichtungen zur Sicherheitsentlastung und Anschlüsse zum Ausblasen von Aggregaten mit einer Fackel oder einem anderen Abgasbehandlungssystem verbunden werden. Diese Option kann allerdings aufgrund von Sicherheitsüberlegungen ausgeschlossen sein. Um Undichtigkeiten der Ventile außerhalb der Auslegungshöhe zu minimieren, werden auch ausgleichende (Glocken-) Entlastungsventile eingesetzt.
- **Pumpen:** Obwohl Pumpendichtungen hohe Leckraten aufweisen können, ist ihr Beitrag zu den gesamten diffusen Emissionen infolge der begrenzten Anzahl von Pumpen einer Anlage für gewöhnlich relativ gering. Diffuse Emissionen können durch den Einsatz von Dichtungen mit hoher Qualität und Doppeldichtungssystemen minimiert werden. Obwohl dieses System recht kostspielig ist, haben Zentrifugalpumpen eine doppelt mechanische Dichtung mit einer abdichtenden Sperrflüssigkeit. In einigen Fällen können einfachere Hochleistungsdichtungssysteme hinsichtlich der diffusen Emissionen die gewünschte Leistung erbringen. Wo anwendbar, vermeiden dichtungslose Pumpen (entweder magnetisch betrieben oder eingehaust) diffuse Emission vollständig. Dichtungslose Pumpen sind nicht für alle Aufgaben anwendbar und für Anwendungen mit Feststoffen, insbesondere mit Eisen (welches aufgrund Korrosion anfallen kann) nicht geeignet.
- **Kompressoren:** Die Probleme mit Kompressoren sind ähnlich wie die mit Pumpen. Die Leckraten großer Kompressoren können jedoch sehr bedeutsam sein, insbesondere bei Verdrängungspumpen. Zusätzlich zu den bei Pumpen verfügbaren Lösungen, gibt es auch die Möglichkeit, die Verluste aus den Dichtungen zu sammeln und diese - falls ein solches vorhanden ist - einem System mit Unterdruck oder einer Fackel zuzuführen.

Bei allen Anlagenteilen gültige allgemeine Faktoren sind:

- Minimierung der Anzahl von Ventilen, Regelventilen und Flanschen führt zu einer Verringerung der möglichen Quellen für Undichtigkeiten. Dies muss aber mit einem sicheren Betrieb der Anlage und den Anforderungen der Wartung im Einklang stehen.
- Verbesserung des Zugangs zu Anlagenteilen, an denen Undichtigkeiten auftreten können, ermöglicht eine effektivere künftige Wartung.

In einigen Fällen kann der Einsatz von Ausrüstung besserer Qualität zu bedeutsamen Minderungen diffuser Emissionen führen. Bei neuen Anlagen führt dies allgemein nicht zu höheren Investitionskosten. Bei bestehenden Anlagen kann jedoch der Ersatz vorhandener Ausrüstung durch Ausrüstung mit höherer Qualität bedeutsame Kosten verursachen (vgl. Abschnitt 5.10 Einflussfaktoren). Sowohl bei neuen als auch bei bestehenden Anlagen stützt sich die Minderung diffuser Emissionen auch auf LDAR (Leckdetektion und Reparatur)- Programme.

### 5.3.1.3.2 Lecksuche

Der erste Schritt zur Reduzierung diffuser Emissionen ist die Suche danach, welche der zahllosen möglichen undichten Stellen einer Anlage lecken. Die übliche Lecksuchmethode ist das 'Schnüffeln' mit Hilfe eines tragbaren Analysengerätes für organische Dämpfe (OVA) zur Messung der Gaskonzentration an der Grenzfläche der möglichen Undichtigkeit. Als beste 'Schnüffel'methode wird im allgemeinen die von der USEPA entwickelte Methode 21 angesehen. Abhängig von der Art der Dämpfe besteht das OVA entweder aus einem FID (Flammenionisationsdetektor) oder einem PID (Photoionisationsdetektor). PID-Techniken können in Anlagenbereichen mit Explosionsrisiken eingesetzt werden, sind aber gegenüber vielen Stoffen nicht sensitiv. FID-Techniken sind deshalb weiter verbreitet im Einsatz.

Die gemessene Konzentration (in ppm) wird als Screening-Wert bezeichnet. Er wird zu einer 'Undichtigkeit', wenn ein bestimmter Wert überschritten wird. Die durch Schnüffeln erhaltenen Konzentrationsmessungen sind nicht sehr genau, da Messung und Interpretation durch Faktoren beeinflusst werden, wie:

- OVA-Typ und Hersteller – Die gemessene Konzentration wird durch die Pumpenfrequenz und durch die Größe und Form der Sondenspitze beeinflusst.
- Betreiberfertigkeit – Sowohl die Geschwindigkeit, mit der die Sondenspitze bewegt wird als auch der Abstand zur Grenzfläche der Undichtigkeit haben Einfluss. Gute Praktiken werden in der USEPA-Methode 21 beschrieben.
- Wetterbedingungen während der Messungen – Messungen, die bei großen Windstärken durchgeführt werden, sind wertlos. Auch die Niederschlagsintensität und Umgebung können eine Rolle spielen.

- Hintergrundkonzentration – Eine durchschnittliche Hintergrundkonzentration kann gemessen und aus Messungen abgeleitet werden. Hintergrundschwankungen können damit aber nicht berücksichtigt werden.
- Art der emittierten Gase - Der Empfindlichkeitsfaktor der Instrumente für die emittierten Stoffe muss mit berücksichtigt werden. Die genaue Zusammensetzung der Dämpfe ist häufig nicht für jede undichte Stelle exakt festgelegt.
- OVA Kalibrierung – Um eine systematische Abweichung zu vermeiden, muss der Detektor regelmäßig neu kalibriert werden.
- Druck im System - Zubehör bei erhöhtem Druck hat eine größere Neigung zu Undichtigkeiten als Zubehör, das bei atmosphärischem Druck betrieben wird. Durch Anwendung besserer Konstruktionsstandards wird diese Neigung verringert.
- In den Anlagen vorhandene Stoffe – die Informationen über die Stoffe sind wichtig für die Einstufung (gasförmig, niedrig, hoch siedend), damit die Emissionsfrachten berechnet werden können (z. B. mittels der EPA-Korrelationsmethode).

Zukünftig können Fortschritte bei den Lecksuchmethoden erwartet werden. Es gibt aber alternative Methoden, die bereits eingesetzt werden oder in Entwicklung sind, nämlich:

- Einsatz von Hunden – trainierte Hunde können Emissionen im Bereich niedriger ppm-Werte aufspüren. Dies ist aber auf nicht-toxische Stoffe bei einer Temperatur unter 60 °C beschränkt. Sobald die Undichtigkeiten aufgespürt sind, werden sie durch ‘Schnüffeln’ quantifiziert (wie oben beschrieben).
- Visualisierungsgerät auf der Basis von Infrarot-Laser – diese viel versprechende Lecksuchmethode wird vom American Petroleum Institute entwickelt. Das Ziel ist ein tragbares Gerät zu entwickeln, das erlaubt, die Undichtigkeiten im Betrachter des Gerätes sichtbar zu machen.

Einige Leckquellen, die ein sehr geringes Risiko aufweisen, diffuse Emissionen zu verursachen, werden durch die Lecksuchprogramme nicht erfasst. Zum Beispiel ist das Schnüffeln als Methode nicht geeignet, um Undichtigkeiten in Systemen mit schwerflüchtigen Flüssigkeiten mit einem Dampfdruck unter 0.3 kPa bei 20°C aufzuspiiren. Diese Undichtigkeiten können ohnehin visuell aufgespiirt werden und tragen nicht wesentlich zu den gesamten diffusen Emissionen bei.

### 5.3.1.3.3 Reparatur von Undichtigkeiten

Die Lecksuche wird so durchgeführt, dass Reparaturen wirksam durchgeführt und diffuse Emissionen reduziert werden können. Falls diese Reparaturen unvollständig oder unwirksam sind, wird keine Minderung der Emission erreicht. Reparaturen sollten deshalb so bald wie möglich nach dem Aufspüren der Undichtigkeiten durchgeführt werden. Um die Kosten zu verringern wird bei der Reparatur häufig eine gestufte Herangehensweise angewandt:

- Kleinere Reparaturen können sofort, während die Anlagen noch in Betrieb sind, durchgeführt werden, zum Beispiel das Anziehen von Schrauben zur Beseitigung von Undichtigkeiten an Ventilspiindeln oder Flanschen oder Einbau/ fester Anziehen von Verschlüssen auf Abschlussstutzen. Dies ist häufig bei Abschlussstutzen und Flanschen wirksam, aber nicht immer bei Ventilspiindeldichtungen. Zu starkes Anziehen kann die Funktion der Ventile verhindern oder die Dichtung vollständig zerstören und dadurch ein größeres Leck verursachen. Auf jeden Fall muss bei Anlagen unter Druck das Anziehen von Schrauben durch erfahrene Bediener vorsichtig durchgeführt werden und kann aus Sicherheitsgründen nicht immer angebracht sein (z. B. bei hohem Druck).
- Für Undichtigkeiten, die nicht durch sofortige kleinere Reparaturen verschlossen werden können, sind intensivere Reparatur vorgesehen. Da dies das Auswechseln einer Dichtscheibe oder einer Ventildichtung bedeuten kann, erfordert dies für gewöhnlich, dass die Anlagen außer Betrieb genommen werden müssen. Reparaturen an kontinuierlich betriebenen Anlagen werden gewöhnlich bis zum nächsten Abfahren der Anlage oder der nächsten Betriebsrunde verschoben.
- Kann keine wirksame Reparatur durchgeführt werden, muss der Ersatz der Anlage in Betracht gezogen werden.

Die Schwellenleckrate, ab der Reparaturen durchgeführt werden, hängt von der Situation der Anlage und der Art der erforderlichen Reparatur ab. Kleinere Reparaturen sind Eingriffe mit geringen Kosten und können bei

allen Undichtigkeiten über einer geringen Schwelle durchgeführt werden (CEFIC nennt eine Zahl von 1000 ppm). Durch Erniedrigung der Schwelle für die Reparatur wird die Anzahl der Undichtigkeiten verringert, welche sich zu größeren Undichtigkeiten entwickeln (und damit schwierigere und teurere Reparatur erfordern). Intensive Reparaturen bei den selben geringen Schwellen durchzuführen, ist jedoch nicht gerechtfertigt. Dort wird die Schwellenleckrate angesetzt - CEFIC nennt eine Zahl von mindestens 10000 ppm [CEFIC, 2001 #147].

In den Niederlanden sind die Schwellenleckraten für die Reparatur von Undichtigkeiten stringenter. Außerdem wird zwischen karzinogenen and nicht-karzinogenen Stoffen unterschieden. Der Betriebsbereich des DCMR (Rijnmond-Rotterdam Hafen) hat die folgende Herangehensweise (Quelle Infomil e-mail an EIPPCB vom 17.07.01):

*"Bei einer gemessenen Konzentration über 1000 ppmv (Schwelle für Undichtigkeiten) wird unmittelbar eine Maßnahme durchgeführt, um das Leck zu reparieren. Nachdem das Leck repariert ist, wird diese Stelle nochmals gemessen. Wenn die Undichtigkeit anhält (> 1000 ppm), wird das Leck nochmals repariert.*

*Im Falle karzinogener Stoffe wird 500 ppm als Schwelle für Undichtigkeiten angesetzt.*

*Werden Konzentrationen zwischen 500 und 1000 ppm gemessen, kann die Anlage nur für nicht karzinogene Stoffe eingesetzt werden.*

*Die genannten Konzentrationen werden um den Empfindlichkeitsfaktor der Messgeräte für die relevanten Stoffe korrigiert."*

#### 5.3.1.3.4 Quantifizierung der Emission

Die Höhe der diffusen Emissionen wird, allgemein ausgedrückt, von Faktoren abhängen, wie:

- dem Dampfdruck des gehandhabten Stoffes
- der Anzahl und Art der Quellen
- der Bestimmungsmethode (Schätzung oder Überwachung)
- des Inspektions- und Instandhaltungsregimes für Quellen, und
- in einem geringerem Ausmaß von der Produktionsauslastung.

Zur Quantifizierung diffuser Verluste aus einer Anlage gibt es mehrere etablierte Techniken. Weitere Einzelheiten können im BREF „Überwachung“ [EIPPCB, Draft #51] gefunden werden. Die meisten Techniken erfordern zunächst eine genaue Zählung der Anlagenkomponenten und die Schaffung einer Datenbasis. Dies kann mit Hilfe von Ablaufplänen der Anlage, durch Betriebsüberprüfungen oder durch eine Kombination beider durchgeführt werden. Bei der Zählung der Anlagenkomponenten wird üblicherweise das gesamte Prozessrohrleitungsnetz berücksichtigt, bis auf Instrumentenanschlüsse mit kleinem Durchmesser (da diese eine große Zahl sehr kleiner Ventile mit relativ geringer potentieller Leckrate enthalten). Die Anlagenkomponenten werden nach Art, Anwendung und Prozessbedingungen eingeteilt, um die Elemente mit dem größten Potential für diffuse Verluste zu identifizieren und die Anwendung von Industriestandard-Leckfaktoren zu erleichtern (zum Beispiel die der USEPA in Tabelle 5.11.). Die gesamten diffusen Emissionen aus der Anlage können zwar abgeschätzt werden. Die Erfahrung zeigt aber, dass damit die diffusen Verluste überschätzt werden können [CEFIC, 2000 #111].

Gerätetyp	Anwendung	Emissionsfaktor (g/h/Quelle)
Ventile	Gas	5.97
	Leichte Flüssigkeit	4.03
	Schwere Flüssigkeit	0.23
Pumpendichtungen	Leichte Flüssigkeit	19.9
	Schwere Flüssigkeit	
Kompressorendichtungen	Gas	228
Druckentlastungsventile	Gas	104
Anschlüsse	alle	1.83
Leitungsöffnungen	alle	1.7
Probennahmeanschlüsse	alle	15.0

NB: Verschiedene Emissionsfaktoren, spezifiziert für unterschiedliche Leckraten

**Tabelle 5.11: Durchschnittliche US-EPA-Emissionsfaktoren**  
[InfoMil, 2000 #83]

Eine genauere Quantifizierung der Emission bedingt üblicherweise, eine Leckrate (kg/Jahr) aus dem Screening-Wert für jeden Punkt abzuleiten, die Leckraten aller Quellen von Undichtigkeiten zu addieren und über den Betrachtungszeitraum zu integrieren (üblicherweise ein Jahr). Bei jeder Stufe schleichen sich Ungenauigkeiten in die Berechnung ein. Die Quantifizierung der diffusen Emissionen ist deshalb recht ungenau, selbst wenn sie auf den Ergebnissen einer ausgedehnten Schnüffelkampagne beruht.

Die Schätzungen der Höhe der Emission können durch Gasimaging validiert werden [European Sealing Association, 2001 #155], durch Modellierung der Dispersion (um den atmosphärischen Massenfluss und Konzentrationen vorausszusagen) und durch Umweltüberwachungstechniken (um die vorausgesagten mit den gemessenen Zuständen zu vergleichen). Mehr Einzelheiten zu diesen Methoden können im BREF „Überwachung“ gefunden werden [EIPPCB, Draft #51].

### 5.3.1.3.5 Gezielte Überwachung

Da Lecksuche eine arbeitsintensive und teure Arbeit ist, ist es wichtig, eine Methodik zu entwickeln, welche die Arbeit minimiert und gleichzeitig die Minderungen diffuser Emissionen maximiert. Um das geeignetste Programm festzulegen, werden mit Überwachungsprogrammen zum Schnüffeln die folgenden Parameter berücksichtigt und angepasst:

- die Überwachungsfrequenz: in welchen Zeitintervallen sollen potentiell undichte Stellen auf Undichtigkeiten untersucht werden?
- Der Prozentsatz der Anlagenausrüstung, die überwacht werden muss: Probenahme kann bei der Reduzierung von Kosten helfen und verlässliche Hinweise zum Trend der Emissionen aus den diesbezüglichen Anlagenkomponenten liefern
- Die Art der Anlagenausrüstung (Hardware), die überwacht werden muss: welche Limits bezüglich Größe, Anwendung oder Typ der Anlagenausrüstung gibt es, über denen eine Untersuchung auf Undichtigkeiten nicht sinnvoll ist?

Eine ‘gezielte Überwachung’ legt ein Programm fest, das die hauptsächlichen Bemühungen dahin lenkt, wo die undichten Stellen die höchsten Leckraten aufweisen. Dies schließt die folgenden Schritte ein:

- Eine Untersuchung aller potentiell undichten Stellen der Anlage durchführen. Im Idealfall sollte eine Untersuchung der gesamten Anlage durchgeführt werden. Um Zählungen der Menge der Geräte und Verbindungsstücke zu erhalten, sollten technische Zeichnungen der Rohrleitungen und Instrumentation genutzt werden, die auf dem neuesten Stand sind. Die Untersuchung sollte Anwendungen für Gase, Dampf und leichte Flüssigkeiten umfassen. In großen Anlagen zwingen die Kosten der Untersuchung zu einer gestuften Herangehensweise, entweder, indem die Anlage in Einheiten unterteilt wird, oder indem zunächst nur Ventile/ rotierende Geräte untersucht werden, später gefolgt durch Untersuchung der Flansche. Als Alternative kann an den Punkten mit geringer zu erwartender Leckrate (z. B. Flansche), eine Stichprobenprüfung durchgeführt werden, um damit deren Undichtigkeit abzuschätzen.
- Analyse der Ergebnisse der ersten Screening-Untersuchung. Bei den Leckraten der Anlagenkomponenten gibt es immer große Unterschiede. Häufig ist es unmöglich vorherzusagen, welche Komponenten am undichtesten sind. Diese Analyse wird am besten auf einer Datenbasis durchgeführt, bei der alle relevanten Daten für jede potentiell undichte Stelle aufgezeichnet werden. Die potentiell undichten Stellen können in Familien eingeteilt werden (z. B. Art der Komponente, Größe, Anwendung). Der Prozentsatz der undichten Bauteile, die über einer bestimmten Schwelle undicht sind (z. B. 1000 ppm) kann für jede Familie bestimmt werden.
- Weitere Überwachung und Reparatur auf solche Familien konzentrieren, die den höchsten Prozentsatz undichter Bauteile haben. Dies maximiert die Minderung der diffusen Emissionen pro Ausgabeneinheit. Manchmal kann es teuer sein, Stellen mit hohen Prozentsätzen von Undichtigkeiten zu reparieren. Dann muss der Beitrag dieser Stellen zur gesamten diffusen Emission berücksichtigt werden. Wenn der Beitrag der Familie zur gesamten Emission gering ist (i.e. wenige Posten in der Familie), kann die teure Reparatur weniger gerechtfertigt sein als bei anderen Stellen, die mehr zur gesamten Emission beitragen (aber einen geringeren Prozentsatz undichter Bauteile haben).
- Bestimmen, ob hohe Prozentsätze undichter Stellen strukturelle Ursachen haben (z. B. unzulängliches Dichtungsscheibenmaterial, falscher Ventiltyp) und Festlegen entsprechender Gegenmaßnahmen.
- Wirksame Reparaturen an Komponenten durchgeführt werden, die am stärksten im Brennpunkt stehen, deshalb die Prioritäten hin zu neuen an der Spitze der Liste stehenden Komponentenfamilien verschieben

- Einsatz einer Stichprobenstrategie, um zu überprüfen, ob sich an dem Zustand, dass bestimmte Familien einen geringen Prozentsatz undichter Komponenten haben, etwas ändert.

Diese Herangehensweise hat mehrere Vorteile:

- maximiert die Minderung der diffusen Emissionen und minimiert die Kosten
- legt die bei der Spezifikation der Anlagenkomponenten erforderlichen Verbesserungen fest
- identifiziert Verbesserungen der Reparaturmethoden
- bedeutet, dass ein bedeutsamer Prozentsatz aller potentiell undichten Stellen nicht jährlich untersucht werden muss. Die Emissionsberechnungen beruhen deshalb zum einen auf einem Teilsatz von Screening-Werten und zum anderen für die übrigen Stellen auf durchschnittlichen Emissionsraten aus früheren Untersuchungen.

Es gibt unterschiedliche Ansichten über die zu empfehlende Häufigkeit der Messungen von Undichtigkeiten. CEFIC stellt fest, dass "alle vier Jahre als vernünftige Häufigkeit erscheint", während ein Mitgliedsstaat meint, dass "alle Quellen von Undichtigkeiten normalerweise einmal im Jahr gemessen werden sollten". Es ist jedoch allgemein anerkannt, dass das genaue Programm zur Messung von Undichtigkeiten von den Ergebnissen der anfänglichen Messkampagne (Baseline) und vom Feedback der danach erfolgten LDAR-Maßnahmen abhängig ist.

Um das LDAR-Programm zu unterstützen, kann eine Vielfalt von Managementsystemen notwendig sein, zum Beispiel:

- (physisches) Beschriften der Quellen mit einer einzigen Referenzziffer
- Diagramme (P&IDs) für die Wartung des Prozesses und für die Instrumentation, die auf dem neuesten Stand sind und eine Darstellung der Quellen enthalten
- eine Datenbasis der Quellen (mit Referenzziffer, Gerätehersteller, Material der Dichtungsscheiben, etc.), gespeicherte Untersuchungsdaten der Lecksuche, Ergebnisse der Lecksuche, durchgeführte und geplante Reparaturarbeiten.

### 5.3.1.3.6 Kosten

Zu den Kosten der Vermeidung diffuser Emissionen gibt es Schätzungen. Für Techniken, wie den Einbau hochwertiger Geräte und Verbindungsstücke ist es jedoch schwierig, die wahren zusätzlichen Kosten getrennt auszuweisen. Es wird geschätzt, dass ein einfaches LDAR-Schema, welches die jährliche Inspektion von Anlagenkomponenten für Anwendungen von Gasen und flüchtigen Flüssigkeiten umfasst, Nettokosten auf Jahresbasis von £ 12000 pro Jahr oder £760 pro Tonne VOC hat (für eine typische Anlage, in der mit 20000 t/a gasförmiger Ströme mit Kohlenwasserstoffen und 30000 t/a flüchtiger Flüssigkeiten umgegangen wird) [Environment Agency (E&W), 1998 #1].

### 5.3.1.3.7 Diffuse Quellen und Quellen anderer flüchtiger Stoffe

Der Ausdruck diffuse Emissionen kann auch auf Emissionen angewandt werden, die bei Prozessvorgängen anfallen (z. B. Öffnen von Behältern, Filtern, Rühren/ Rührerdichtungen) und die auf Verflüchtigung auslaufender Flüssigkeiten, auf Abwassersammelsystemen und auf Abwasserbehandlungsanlagen zurückzuführen sind. Zur Messung und Minderung dieser diffusen Emissionen werden andere Techniken eingesetzt, als die für undichte Rohrleitungen und Anlagen beschriebenen. Relevante Techniken für Betrieb und Instandhaltung können umfassen:

- Umkehren des Druckgradienten, indem die Anlage unterhalb des Normaldrucks betrieben wird (dies ist wahrscheinlich am besten in der Planungsphase möglich)
- Umgehen der Notwendigkeit zum Öffnen von Behältern durch Modifikationen (z. B. Reinigungssprays) oder durch Ändern des Betriebsmodus (z. B. Reagenzien gegen Zusammenbackungen direkt in die Behälter einsprühen)
- Undichtigkeiten aus Kompressorendichtungen, Entlüftungs- und Spüleleitungen an Fackeln oder flammenlose Oxidationsanlagen (GB berichtet über den Einsatz von Thermatrix-Anlagen) anschließen

- Abwassersammelsysteme und zur Lagerung von Abwasser eingesetzte Tanks zur Reduzierung der Verdampfungsverluste abdecken/ behandeln (so lange dadurch die Sicherheit des Systems nicht gefährdet wird)
- Kühlwasser auf Verunreinigungen mit organischen Stoffen hin überwachen (z. B. aus Wärmetauschern).

### 5.3.1.3.8 Weitere Informationen

Weitere Einzelheiten über flüchtige Stoffe können im Annex II: Leaking Losses gefunden werden. Diese Studie kam zur Schlussfolgerung, dass:

- die Leckagen einen bedeutsamen Teil der gesamten Emissionen aus der LVOC-Industrie darstellen. Dies ist das Ergebnis der Bemühungen die Punktquellen zu reduzieren.
- Leckagen schwierig festzustellen sind. Einen guten Ausgangspunkt, um Einsicht in die Emissionen und deren Ursachen zu erhalten, stellt ein Überwachungsprogramm dar. Dies kann Grundlage für einen Maßnahmenplan sein.
- die erfolgreiche Vermeidung von Leckagen in starkem Maße von sowohl von technischen Verbesserungen als auch von Managementaspekten abhängt
- bei der Vermeidung der durch Leckagen bedingter Gesamtemissionen scheint die Motivation des Personals ein wichtiger Faktor zu sein
- durch Vermeidungsprogramme die nicht vermeidbaren Verluste um 80 - 95 % verringert werden können (berechnet mit durchschnittlichen US-EPA Emissionsfaktoren)
- den langfristigen Leistungen besondere Aufmerksamkeit gezollt werden sollte
- die meisten der berichteten diffusen Emissionen nicht gemessen, sondern berechnet sind. Nicht alle Berechnungsformate sind vergleichbar. Die Überwachung gut gewarteter niederländischer Betriebe zeigt, dass die durchschnittlichen Emissionsfaktoren im allgemeinen höher als die gemessenen Werte sind.
- die Vermeidung diffuser Emissionen im Vergleich zu Prozess-Emissionen weniger prozessabhängig sind.

### 5.3.1.4 Diskontinuierliche Entlüftungen

Bedeutsame VOC-Freisetzen können bei diskontinuierlichen Tätigkeiten, wie Druckentlastung, Ausblasen und Anfahren/ Abfahren des Prozesses anfallen. Zur Verringerung dieser Quellen können eine Reihe von Techniken eingesetzt werden:

- vor dem Abfahren Lagerbestände minimieren
- für das Anfahren und Abfahren Verfahrensregeln einführen, zur Minimierung von zum Zwecke der Entlastung und von Ausblasvorgängen durchgeführten Entleerungen
- jegliche Behälterinhalte in geschlossene Aufnahmebehälter einleiten (Ausblasbehälter)
- Entlüftungen einer Fackel oder einem Dampfkessel am Standort zuleiten (z. B. die Ströme, die beim Spülen und Dampfstrahlreinigung der Anlagen, Umgang mit Katalysatoren und Abfallentsorgung entstehen)
- zwei Stufen der Druckentlastung einbauen – eine bei einem niedrigen Auslösedruck, die es erlaubt, der Vermeidungsanlage geringe Massenströme zuzuleiten, und eine weitere bei höherem Auslösedruck, um mit Ereignissen mit großen Massenströmen, die eine geringere Wahrscheinlichkeit haben, umzugehen.

## 5.3.2 Verbrennungsgase

Hinsichtlich der Schadstoffe aus Feuerungsanlagen sind Kohlendioxid, Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid und Stäube die wichtigsten Emissionen:

- **Kohlendioxid**-Emissionen können durch Umstellung auf Brennstoffe mit geringen Kohlenstoffgehalten oder nichtfossile Brennstoffe verringert werden. Umstellung auf (Wasserstoffreiche) Brennstoffe mit geringen Kohlenstoffgehalten ist gewöhnlich nicht rentabel, wenn nur der Nutzen bezüglich CO<sub>2</sub> berechnet wird. Solche Brennstoffe haben normalerweise auch niedrigere Schwefel- und Asche-Gehalte. Wenn auch noch der Nutzen der verringerten SO<sub>x</sub>- und Staubemissionen berücksichtigt wird, kann die Brennstoffumstellung sehr rentabel sein [InfoMil, 2000 #83].
- **Stickstoffdioxid**-Emissionen aus der Verbrennung werden meistens durch Änderungen des Verbrennungsvorgangs vermindert, welche Temperaturen und damit die Bildung von thermischem NO<sub>x</sub> vermindern. Die Techniken umfassen NO<sub>x</sub>-arme Brenner (bis zu 70 % NO<sub>x</sub>-Reduktion),

- Rauchgasrückführung und verringerte Vorwärmung. Stickoxide können noch nach ihrer Bildung durch Reduktion zu Stickstoff eliminiert werden. Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) nutzt die Einspritzung Ammoniak oder Harnstoff und erreicht Eliminationsraten von 60 - 80 % [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) kann durch Einspritzen von Ammoniak in ein Katalysatorbett eine Verringerung um bis zu 95 % erreicht werden [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. Die Mehrkosten für eine neue Anlage sind gering. Die Kosten werden jedoch umso bedeutsamer, je kleiner die Anlage ist. Die gesamte Realisierbarkeit hängt wahrscheinlich von den örtlichen Umweltauswirkungen ab. Tabelle 5.12 zeigt die geschätzten Kosten für die Nachrüstung bei einer bestehenden Anlage. Emissionen können durch Gasfeuerung mit NOx-armer Technik auf <30 mg NOx/MJ begrenzt werden [SEPA, 2000 #75].

Minderungsstechnik	Kapital kosten (£000)	Auf Jahresbasis umgerechnete Kosten (£)	Kosten pro Tonne NOx (£/Tonne)
NO <sub>x</sub> -arme Brenner	190	38	1200
Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) <sup>(1)</sup>	540	171	3600
Selektive katalytische Reduktion (SCR) <sup>(1)</sup>	1865	417	6950

Fußnote 1: basierend auf dem Rauchgas aus einem 40 MW Heizofen

**Tabelle 5.12: Kosten der Stickoxidvermeidung**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1] [Environment Agency (E&W), 1999 #7]

- **Schwefeldioxid**-Emissionen sind im allgemeinen niedrig, können aber durch Umstellung auf Heizöl mit niedrigen Schwefelgehalten oder Erdgas verringert werden. Die Kosten hierfür wurden [Environment Agency (E&W), 1999 #7] auf etwa £300 bis £500 pro Tonne Schwefeldioxid abgeschätzt (ohne Kosten der Brennerumrüstung). Durch Einspritzung von Lauge oder durch Rauchgasbehandlung können ebenfalls Reduzierungen erreicht werden.
- **Staub**-Emissionen können durch Optimierung der Verbrennungsbedingungen oder durch Umstellung auf Erdgas verringert werden. Unvermeidbar entstehende Emissionen können in Taschenfiltern oder elektrostatischen Filtern aufgefangen werden.

Bei LVOC-Prozessen können, allgemein ausgedrückt, folgende Verbrennungsgase aus Prozessöfen, Dampfkesseln und Gasturbinen entstehen:

1. **Prozessöfen.** Gasbefeuerte Öfen mit NOx-armen Brennerkonfigurationen können bei neuen und bestehenden Anlagen Minderungen von NOx bis auf 50 - 100 mg/Nm<sup>3</sup> erreichen. Werte im oberen Teil dieses Bereiches spiegeln den gegenläufigen Effekt hoher Temperaturen (Luftvorwärmung) und Wasserstoffreicher Brennstoffe wieder. In besonderen Fällen, wo es wenig Möglichkeiten der Nachrüstung gibt, können Emissionen von bis zu 200 mg/Nm<sup>3</sup> auftreten.
2. **Dampfkessel:** Durch Einsatz gasbefeuertem NOx-armer Brenner und Rauchgasrückführung können NOx-Emissionen von 35 mg/Nm<sup>3</sup> bei neuen Kesseln und 100 mg/Nm<sup>3</sup> bei bestehenden Kesseln erreicht werden. Bei Gasfeuerung sind Staub- und SOx-Emissionen vernachlässigbar.
3. **Gasturbinen:** Mit trockenen NOx-armen Brennern (Erdgas) kann bei neuen Gasturbinen ein Niveau von 50 mg NOx /Nm<sup>3</sup> (bei einem Sauerstoffgehalt von 15 Vol%) erreicht werden, bei vernachlässigbaren Staub- und SOx-Emissionen. Auch Dampfeinspritzung oder SCR werden bei bestehenden Gasturbinen eingesetzt. Dabei sollte aber auch die Rentabilität von SCR berücksichtigt werden. Dampfeinspritzung wird in erster Linie bei Heizöl praktiziert, wo trockene NOx-arme Brenner weniger effektiv sind. Mit Dampfeinspritzung kann ein Niveau von 75 - 100 mg NOx /Nm<sup>3</sup> erreicht werden. Die Anwendung von SCR kann NOx um bis zu 95 % (18 mg/Nm<sup>3</sup>) verringern. Staub- und SOx-Emissionen sind vernachlässigbar.

Detailliertere Informationen zu Dampfkesseln und Gasturbinen können, da sie üblicherweise auf Standardauslegungen basieren, im BREF über große Verbrennungsanlagen [EIPPCB, Draft #127] gefunden werden.

### 5.3.3 Stäube

Es gibt nicht viele Quellen für Stäube aus LVOC-Prozessen. Dort wo sie auftreten, haben sich aber die folgenden Vermeidungstechniken bewährt.

- Staubanfällige Stoffe sollten in Silos, Lagertanks oder überdachten Flächen gelagert und diese mit Anlagen zur Staubunterdrückung (z. B. Besprühen mit Wasser) ausgerüstet sein
- an Mannlöchern zur Behälterbefüllung flexible Dichtungen anbringen
- Transporteinrichtungen in einem Gebäude einhausen
- Umgangsbereiche mit örtlicher Vakuumbaugung versehen, welche an eine Anlage zur Behandlung von Stäuben angeschlossen ist.

Wenn durch diese Verminderungsmaßnahmen die Entstehung nicht an der Quelle vermieden werden kann, können eine Reihe von Minderungstechniken angewandt werden, nämlich:

- **Zyklone.** Um Teilchen runter bis 5 bis 10 µm abzutrennen werden Zentrifugalkräfte genutzt. Sie sind robust und werden bei Hochtemperatur- und Hochdruckverfahren breit eingesetzt.
- **Filter.** Gewebe oder keramische Materialien werden eingesetzt um Partikel zurückzuhalten. Sie weisen höhere Eliminationsraten als Zyklone auf. Diese können weiter verbessert werden, indem eine Vorbeschichtung eingesetzt wird.
- **Nassabscheider.** Partikel werden befeuchtet und in Venturi-, Jet- oder dynamischen Wäschern aus dem Gasstrom entfernt. Sie sind für Gase bei hohen Temperaturen und mit hohen Feuchtigkeitsgehalten geeignet.
- **Elektrostatische Filter.** Es kann sich um nasse oder trockene Typen handeln. Da sie aber gegenüber entflammaren Gasen im Hinblick auf Explosion und Feuer Risiken aufweisen, haben sie in Prozessen der organischen Chemie eine begrenzte Anwendbarkeit.

### 5.3.4 Leistung der Techniken zur Verminderung von Schadstoffen in der Luft

Durch Anwenden der Kombination der in Absatz 1.3 beschriebenen allgemeinen Techniken auf LVOC-Prozesse können die in Tabelle 5.13 aufgeführten Emissionsbereiche erreicht werden. Die genannten Emissionsbereiche sind, allgemein ausgedrückt, erreichbar durch thermische Verbrennung der schadstoffbelasteten Gasströme (manchmal mit nachfolgender Rauchgasbehandlung) und durch Einsatz schwefelfreier Stützgasfeuerung. In einigen Fällen können die Leistungen nicht durch katalytische Oxidation, sondern nur durch Hochtemperaturverbrennung erreicht werden.

Teilektor	NO <sub>x</sub> mg/m <sup>3</sup>	SO <sub>2</sub> mg/m <sup>3</sup>	CO mg/m <sup>3</sup>	Gesamt C mg/m <sup>3</sup>	Staub mg/m <sup>3</sup>	PCDD/F ng/m <sup>3</sup>	Einzelstoffe (mg/m <sup>3</sup> )
<b>Aromaten</b>	115 - 300	3	4 - 50	6	3		
<b>Olefine</b>	80 - 200	5 - 35	10 - 180	10 (5 - 150) *			Butadien 1 mg/m <sup>3</sup>
<b>Halogenierte Verbindungen</b>	30 - 200	-	5 - 50	4 - 35		0.07-0.05	Anorganische Verb. 4 – 8 mg/m <sup>3</sup> HCl 10 mg/m <sup>3</sup> Chlor 1 - 5 mg/m <sup>3</sup> Vinylchlorid < 1 mg/m <sup>3</sup> 1,2 - Dichloroethan < 1 mg/m <sup>3</sup> Ethylenchlorid < 5 mg/m <sup>3</sup>
<b>Sauerstoffhaltige Verbindungen</b>	100 - 300	< 2 - 6 SO <sub>2</sub> / SO <sub>3</sub>	< 5 - 100	3 - 100	1		Formaldehyd 0.2 – 0.4 mg/m <sup>3</sup> Essigsäure 1 - 22 mg/m <sup>3</sup> Acetaldehyd 6 - 20 mg/m <sup>3</sup> Ethylenoxid 0.5 – 5 mg/m <sup>3</sup> Propylenoxid 0.1 – 5** mg/m <sup>3</sup> Ethylen glycol 30 – 100 mg/m <sup>3</sup>
<b>Stickstoffhaltige Verbindungen</b>	12 - 200	<20	< 2 - 130	< 1 - 35	< 1 - 5		Caprolactam 100 mg/m <sup>3</sup> HCN 1 - 3 mg/m <sup>3</sup> Nitrotoluol 0.7 mg/m <sup>3</sup> Toluoldiamin (TDA) 0.6 mg/m <sup>3</sup> Toluoldiisocyanat (TDI) 4 mg/m <sup>3</sup>

Beachte: NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, Gesamt C, und Staub gemessen als ½ Stundenmittelwerte. PCDD/F als Einzelmessung  
Fußnoten: \* nach Behandlung durch Abfackeln. \*\* nach Behandlung mit Nasswäscher/ Kühlturm.

**Tabelle 5.13: Mit BAT verbundene Emissionswerte [UBA (Deutschland), 2000 #91]**

### 5.3.5 Überwachung von Luftemissionen

Allgemeine Informationen zur Überwachung von Luftemissionen können im Horizontal-BREF zur Überwachung [EIPPCB, Draft #51] gefunden werden.

## 5.4 Verminderung von Schadstoffen im Wasser

Die in neuen und in bestehenden Anlagen eingesetzten Techniken unterscheiden sich. In bestehenden Anlagen ist die Wahl der Minderungstechniken üblicherweise beschränkt auf prozess-integrierte (innerbetriebliche) Behandlungsmaßnahmen, innerbetriebliche Behandlung einzelner getrennt erfasster Teilströme und nachgeschaltete Behandlung. Durch den Einsatz alternativer Techniken zur Vermeidung des Abwasseranfalls bieten neue Anlagen bessere Möglichkeiten zur Verbesserung der Ökobilanz.

Eine geeignete Strategie zur Behandlung des Abwassers aus der LVOC-Industrie kann wie folgt zusammengefasst werden [InfoMil, 2000 #83]:

- organisch belastete Abwasserströme, die keine Schwermetalle, toxische oder biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten, sind grundsätzlich einer gemeinsamen biologischen Abwasserbehandlung zugänglich (eine Prüfung der biologischen Abbaubarkeit, von Hemmeffekten, Verschlechterung von Schlammeigenschaften, Flüchtigkeit und der Restkonzentrationen der Schadstoffe im Abwasser vorausgesetzt).
- Abwasserströme, die Schwermetalle, toxische oder biologisch nicht abbaubare Stoffe enthalten (z. B. erkennbar an hohen AOX /EOX-Gehalten oder an einem hohen CSB/BSB-Verhältnis) werden bevorzugt getrennt behandelt oder zurückgewonnen.
- Abwasserteilströme, die toxische oder hemmende organische Stoffe enthalten oder geringe biologische Abbaubarkeit aufweisen, werden getrennt behandelt, z. B. durch (chemische) Oxidation, Adsorption, Filtration, Extraktion, (Dampf)Strippung, Hydrolyse (zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit) oder anaerob vorbehandelt. Einige besondere Beispiele von Abwasserströmen aus LVOC-Prozessen sind: Schwermetalle (z. B. Kupfer aus der Adipinsäure- oder der HMD-Produktion), hemmende organische Stoffe (z. B. alkalisches Wasser aus der Herstellung von Anilin) und niedrige Abbaubarkeit (z. B. Cyclohexanon/ol, Caprolactam-Herstellung).

Der Anhang auf Seite 386 gibt einen interessanten geschichtlichen Rückblick auf die Abwasserbehandlungsstrategien, die von zwei niederländischen LVOC-Standorten angewandt wurden. Diese Fallstudien betonen die gleichzeitige Bedeutung von technischen Maßnahmen und Managementsystemen sowie die Notwendigkeit, vor dem Bau teurer nachgeschalteter Abwasserbehandlungsanlagen prozessintegrierte Techniken voll auszuschöpfen.

### 5.4.1 Allgemeine Vermeidungstechniken

Bevor Abwasserbehandlungstechniken in Betracht gezogen werden, ist es zunächst notwendig alle Möglichkeiten voll auszuschöpfen, um Abwasser zu vermeiden, vermindern und wieder zu verwenden. Wasserverbrauch, Abwasserentstehung und Abwasserbehandlung sind jeweils untrennbar miteinander verknüpft und sollten gemeinsam betrachtet werden. Eine typische Prüfung der Abwassermeidung kann die folgenden Schritte einschließen:

**Schritt 1: Abwasserströme identifizieren** - Der erste Schritt besteht darin, die Quellen aller Abwasserströme eines Prozesses zu identifizieren und deren Qualität, Menge und Schwankungen zu charakterisieren. Um die Quellen zu identifizieren, welche am meisten zum Wasserverbrauch und zur Abwasserentstehung beitragen, ist eine Pareto-Analyse nützlich. Für weitere Klarheit sorgt die Erstellung von Plänen, welche alle Entwässerungsnetze, Anfallorte, Absperrventile, Mannlöcher und Einleitungsstellen darstellen.

**Schritt 2: Wasserflüsse minimieren** - Das allgemeine Ziel ist, den Wasserverbrauch im Prozess zu minimieren, um zu verhindern, dass Abwasser entsteht, oder, falls dies nicht möglich ist, höher konzentrierte Abwasserströme zu erzeugen. Es ist notwendig, die für jeden Schritt des Produktionsprozesses notwendige Mindestmenge des benötigten (oder entstehenden) Wassers zu bestimmen und dann sicherzustellen, dass diese Anforderungen erfüllt werden durch Maßnahmen, wie:

- abwasserfreie Techniken für die Vakuumerzeugung nutzen (z. B. Einsatz des Produkts als Flüssigkeitsring in Vakuumpumpen, Einsatz von Trockenläuferpumpen)
- durch den Einsatz von Gegenstrom- (anstelle von Gleichstrom-)Wäsche und Wasserzerstäubern (anstelle von Wasserstrahl) Reinigungsvorgänge ändern
- geschlossene Kühlwasserkreisläufe
- Überdachung der Anlage, um den Zutritt von Regenwasser zu minimieren
- Einsatz von Managementwerkzeugen, wie Ziele für den Wasserverbrauch und transparentere Kostenberechnung für Wasser
- Wasserzähler innerhalb des Prozesses installieren, um Bereiche mit hohem Wasserverbrauch zu identifizieren
- wo immer möglich, trockene Reinigungstechniken einsetzen.

**Schritt 3: Minimieren der Verunreinigungen** – Abwasserströme entstehen durch Verunreinigung des Prozesswassers mit Rohstoffen, Produkten oder Abfällen, als Folge des Betriebs des Prozesses oder unabsichtlich. Die folgenden Techniken können diese Verunreinigungen vermeiden:

**Prozessbedienung:**

- indirekte Kühlsysteme einsetzen, um Dampfphasen zu kondensieren oder zu kühlen (keine Direkteinspritzungen)
- reinere Rohstoffe und Hilfsstoffe einsetzen (i. e. ohne Verunreinigungen)
- nichttoxische Kühlwasserzusätze oder solche mit niedrigerer Toxizität einsetzen (z. B. Zusätze auf Chrom-Basis).

**Von auslaufenden Flüssigkeiten:**

- undurchlässige Tankwällungen mit einer Kapazität von 110 % des größten Tanks einbauen
- bei Behältern und Rohrleitungsnetzen mit einem hohen Risiko für Undichtigkeiten sekundäre Auffangbehälter einbauen
- Behältertrommeln auf Betonuntergrund lagern, der zu einem Speichersumpf hin entwässert
- an strategischen Punkten im Bereich der Anlage Aufsaugmaterialien für ausgelaufene Flüssigkeiten (Adsorptionsmittel, Sperren, Ablassschrauben etc.) bereit stellen und Notfallpläne für auslaufende Flüssigkeiten vorbereiten
- anstelle durch den Einsatz von Wasser Abwasserströme zu erzeugen, trockene Aufarbeitungsmethoden (z. B. Vakuum) einsetzen
- regelmäßige Überprüfungen auf Undichtigkeiten durchführen und Systeme für eine sofortige Reparatur vorhalten
- getrennte Kanalisationen für Prozessabwasser, sanitäres Abwasser und Regenwasser verwenden (obwohl es Fälle geben kann, wo die Vermischung von Abwasserströmen Vorteile bei der Behandlung bietet)
- für Löschwasser-Auffangflächen sorgen, damit es von anderen Entwässerungssystemen fern gehalten und soweit notwendig, behandelt werden kann
- in Belade-/Entladebereichen Betonuntergrund, der zu einem Sumpf entwässert, mit Bordsteinen/ 'schlafenden Polizisten' versehen (niedrige Buckel in der Straße, um den Verkehr zu beruhigen).

**Schritt 4: Wiederverwendung von Abwasser maximieren** – Auch wenn Abwasserströme bereits entstanden sind, müssen sie nicht zwingend einer Behandlungsanlage zugeführt werden. Um Optionen für eine Wiederverwendung zu identifizieren, ist es zunächst erforderlich, die für jede Tätigkeit im Prozess einsetzbare geringste Wasserqualität zu bestimmen. Eine breit eingesetzte Methodik zum Wassersparen und zur Minimierung von Abwasser ist die Pinch-Analyse™. Als diese Methode bei petrochemischen Prozessen eingesetzt wurde, konnten damit 'einfache' Wassereinsparungen von bis zu 25 % identifiziert werden. Dabei wurden einfache Änderungen an Rohrleitungen und Regelung durchgeführt. Durch Änderungen im Prozess wurden Einsparungen von mehr als 50 % erreicht [Linhoff, 1998 #38]. Die Methode stellt für alle Anfallstellen und Senken von Frischwasser und für Abwasser die Reinheit und die Volumenströme dar. Die resultierenden 'Reinheitsprofile' bestimmen das Ausmaß der Wiederverwendung von Wasser. Außerdem kann abgeschätzt werden, inwieweit man sich diese Optionen leisten kann.

Die Wiederverwendung von Abwasser kann durch Auffrischen und Wiederverwendung (anstelle Entsorgung) von Mutterlaugen erreicht werden, durch Wiederverwendung von Abwasser im Prozess (z. B. für den Ansatz von Rohstoffen) und durch Wiederverwendung von Abwasser zu anderen Zwecken (z. B. Apparatreinigung).

Das Potential für Wiederverwendung kann durch Bereitstellen von Lagertanks gefördert werden. Damit können Abwasseranfall und Bedarf für die Wiederverwendung synchronisiert werden. Das Potential wird weiter erhöht, wenn durch Einbau geeigneter Abscheider wasserunlösliche Stoffe (z. B. Öl, leichte organische Stoffe, schwere organische Stoffe, ungelöste Stoffe) in der Nähe des Anfallorts von der Wasserphase abgesammelt werden.

**Schritt 5: Optimierung der Rückgewinnung/ Rückhaltung von Stoffen aus nicht wieder verwendbaren Mutterlaugen.** Die Rückhaltung von Stoffen kann durch Vermeidungsmaßnahmen, wie die Modifikation von Reaktionsparametern, aber auch durch zusätzliche Maßnahmen, insbesondere durch Verbesserung der Aufarbeitung von Mutterlaugen erreicht werden. Die Rückhaltung kann durch Entfernung von Stoffen (z. B. durch Adsorption, Extraktion) oder durch Stoffumwandlung (z. B. durch Oxidation) erreicht werden. Maßnahmen zur Rückgewinnung von Abwasserinhaltsstoffen können in der Regel mit vertretbarem Aufwand nur bei konzentrierten Strömen (Mutterlaugen) durchgeführt werden. Maßnahmen zur Rückgewinnung können bei Stoffgehalten von mehreren Prozent vertretbar sein – bei leicht abtrennbaren (flüchtigen, festen, fällbaren oder extrahierbaren) Stoffen sogar bei niedrigeren Konzentrationen.

**Grundwasser** ist ein integraler Teil des Wasserhaushaltes. Viele der allgemeinen Maßnahmen zum Schutz der Oberflächengewässer sind auch auf das Grundwasser anwendbar. Die Sanierung von Grundwasserverunreinigungen ist jedoch außerordentlich schwierig. Die Betonung sollte deshalb noch stärker auf der Vermeidung der Verunreinigungen liegen. Die Gefahr von Undichtigkeiten im Prozess sollte im Zusammenhang mit der örtlichen Hydrogeologie bewertet werden. Zur Vermeidung von Verunreinigungen von Boden und Grundwasser sollten zusätzliche Maßnahmen in Betracht gezogen werden. Diese können umfassen [Finnisches Environment Institute, 1999 #55]:

- Leckdetektionssysteme installieren (insbesondere bei unterirdischen Tanks)
- Überfüllsicherungssysteme installieren (z. B. Endstufenalarmgeber und automatische Abschaltung)
- durchlässige Böden im Produktionsbereich (einschließlich Lade-/Entladeflächen) durch undurchlässigen Beton oder Asphalt ersetzen (beachten, dass Lösemittel dennoch in der Lage sind, durch Asphalt zu dringen)
- in den Untergrund versickernde Kanäle (Regenwasser, Löschwasser) vermeiden
- Beschichtung von Behältern
- wo Undichtigkeiten auftreten können, Auffangbehälter installieren (z. B. Wannen für Tropfverluste, Auffangwannen)
- sicherstellen, dass in Betriebsanweisungen gefordert wird, dass vor dem Öffnen die Anlagen vollständig entleert sind
- dem Anschließen und Abkuppeln von Tankfahrzeugen besondere Aufmerksamkeit widmen
- mögliche Verunreinigungen aufgrund von Staubemissionen beachten
- sicherstellen, dass ein Programm zur Inspektion und Wartung aller Behälter (insbesondere für unterirdische Tanks) und Kanäle existiert
- für Szenarien mit besonders hohem Risiko die Verwendung oberirdischer Druckleitungen in Betracht ziehen
- die Qualität des Grundwassers zu überwachen, um jegliche Veränderungen der Qualität festzustellen.

### 5.4.2 Verminderungstechniken

Die meisten Abwasserinhaltsstoffe aus LVOC-Prozessen sind abbaubar. Die entsprechenden Abwasserströme können, wo erforderlich, im allgemeinen in zentralen Kläranlagen oder gesonderten Anlagen biologisch behandelt werden. In beiden Fällen ist eine Abwassertrennung zu empfehlen, um biologisch nicht abbaubare Abwasserströme und gering oder nicht verunreinigte Abwasserströme abzutrennen, welche die Abwasserströme, die der biologischen Behandlung zugeleitet werden, unnötig verdünnen würden.

Andere LVOC-Standorte setzen auf Teilstrombehandlung gesondert erfasster Teilströme aus einzelnen Prozesseinheiten. Dies ermöglicht eine auf die spezifischen Stoffe des Abwassers maßgeschneiderte Behandlung. Dies gewährleistet für die unerwünschten Stoffe eine hohe Eliminationsrate, ist aber im allgemeinen kostspieliger. Die Behandlungsanlagen sind empfindlicher gegenüber Prozessschwankungen und Störungen.

Die Zugänglichkeit des Abwassers für die Behandlung kann auch durch Techniken verbessert werden, wie:

- Mengenausgleich nutzen, um den Input der Behandlungsanlage hinsichtlich Menge und Fracht zu vergleichmäßigen
- Auffangwannen an Abwassersammelsysteme anbringen, um ausgelaufene Flüssigkeiten aufzufangen und katastrophale Auswirkungen auf die Abwasserbehandlungsanlagen zu vermeiden
- Vermeiden hydraulischer Überlastung von Anlagen durch Einbau eines getrennten Systems zur Entwässerung von Regenwasser oder durch Systeme, die den ersten Schmutzstoß des Regenwassers (welches die Verunreinigungen der Dächer, Straßen und befestigten Flächen enthält) umleiten und der Abwasserbehandlungsanlage zuleiten
- Abwasserströme vorbehandeln, um Stoffe (z. B. Öl, toxische Stoffe, flüchtige Stoffe, Metalle) zu entfernen, welche die biologische Behandlung stören können.

Obwohl Abwasserbehandlungssysteme die Emissionen ins Wasser vermindern, können sie selbst Emissionen in die Umwelt verursachen. Flüchtige organische und anorganische Stoffe entweichen aus dem Abwasser, sobald sie in Kontakt mit der Atmosphäre kommen. Ausgasungen können aus der Belüftung von Abwasserbehandlungsbecken resultieren, aus Rührvorgängen, offenen Puffertanks, Absetzbecken, dem Mischen von Wasserströmen mit unterschiedlichen Temperaturen oder dem Zusatz von Säuren oder Laugen zur pH-Einstellung. Weitere mögliche medienübergreifende Emissionen sind in Tabelle 5.14 aufgeführt.

Medium	Mögliche Auswirkung/ Emissionen	Mögliche Verminderungstechniken
Luft	Verdampfung/ Geruchsbildung (z. B. H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> , Merkaptane etc.). VOC-Emissionen (Verdampfen aus dem Wasser).	Geschlossene Systeme.
Wasser	Grundsätzlich bedeutsame Verminderung der Emissionen ins Wasser. Kann eine zusätzliche Emissionsquelle sein, wenn Regenwasser zusammen mit Prozesswasser behandelt und die Behandlungsanlage überlastet wird.	Regenwasser von Prozessabwasser trennen.
Abfall	Schlamm aus der Abwasserbehandlung	Verlängerte Verweilzeiten, um endogene Atmung zu fördern.
Andere	Abwasserbehandlungsanlagen verbrauchen Energie.	Biogas kann erzeugt und als Energiequelle genutzt werden.

**Tabelle 5.14: Medienübergreifende Emissionen aus Abwasserbehandlungsanlagen [InfoMil, 2000 #83]**

Die Auswahl geeigneter Behandlungstechniken erfordert eine genaue Betrachtung der physikalischen und chemischen Eigenschaften aller Abwasserströme. Zunächst sollte die Aufmerksamkeit auf die Identifikation und Bewertung der Möglichkeiten der Behandlung von getrennt erfassten Abwasserströmen gerichtet werden. Nur wenn diese ausgeschöpft sind, sollte eine Gesamtabwasserbehandlung der vereinigten Abwasserströme in Betracht gezogen werden. Bei der Kombination von getrennter innerbetrieblicher Behandlung mit zentralen nachgeschalteten Behandlungsmaßnahmen spielen folgende Faktoren eine Rolle:

- Eliminationsraten, z. B. für den Organik-Gehalt (BSB, CSB), AOX, EOX, toxischen organischen Stoffen, Metallen and Nährstoffen (N, P). Teilstrombehandlungssysteme werden eingesetzt um spezielle 'Ziel-Schadstoffe' zu behandeln. Es sollte aber auch auf 'sekundäre Schadstoffe' geachtet werden, die durch die Behandlung nicht entfernt werden oder diese sogar hemmen, da diese die Anwendbarkeit der Behandlungsmethode einschränken können.
- Abwägung medienübergreifender Effekte (Luft, Abfälle and Energie)
- finanzielle Durchführbarkeit
- organisatorische und technische Durchführbarkeit.

Die gewählte Behandlungstechnik kann eine Kombination physikalischer, chemischer und biologischer Methoden umfassen. In den folgenden Absätzen werden typische in LVOC-Prozessen anfallende Abwasserströme und in Frage kommende Behandlungstechniken kurz und allgemein beschrieben. Weitere Einzelheiten können im Horizontal-BREF (WWWG) gefunden werden.

- **Saure/alkalische Abwasserströme.** Zur Einstellung des pH kann ein geeignetes Neutralisationsmittel zugegeben werden. Wo immer möglich, sollten andere Abfallströme (anstelle frischer Rohstoffe) für die Neutralisation verwendet werden. In einigen Fällen können durch Zugabe von Säuren zu Abwasserströmen toxische Gase freigesetzt werden.

- **Mischungen von Öl/Organik und Wasser.** Die zwei Phasen können durch Einsatz von Techniken wie Schrägklärer, American Petroleum Institute (API)-Abscheidern, Luftflotation, Koagulationsmitteln oder Hydrozyklonen getrennt werden.
- **Biologisch abbaubare organische Stoffe.** Biologisch abbaubare organische Stoffe (gemessen als BSB) können biologisch abgebaut werden, üblicherweise durch Einsatz aerober Mikroorganismen (aber anaerobe Belebung wird als Vorbehandlungstechnik angewandt). Die Fähigkeit des Abwassers zur Behandlung hängt von der Anwesenheit hemmender Stoffe, der Abwesenheit notwendiger Nährstoffe, der Schadstoffkonzentration und deren Schwankungen ab. Zur Vorbehandlung vor der biologischen Behandlung können Dampf- oder Luftstrippen von flüchtigen Stoffen erforderlich sein.
- **Hohe organische Frachten.** Konventionelle aerobe oder anaerobe biologische Behandlung kann auf Abwasserströme mit hohen organischen Konzentrationen dann nicht angewendet werden, wenn diese toxisch oder schwer abbaubar sind. Es kann notwendig sein, verschiedene Arten der extremen Oxidation, wie Verbrennung, Nassoxidation oder überkritische Nassoxidation anzuwenden. Alle Techniken haben bedeutsame Kapital- und Betriebskosten. Diese sind aber oft dann schwer zu bestimmen, wenn die Prozessabwässer einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden. Dennoch wurden die Kosten für die Behandlung organisch hoch belasteter Abwässer mit unterschiedlichen Techniken abgeschätzt (Tabelle 5.15).

Minderungsstechnik	Kapitalkosten (£000)	Betriebskosten (£000 pro Jahr)	Auf Jahresbasis umgerechnete Kosten (£)	Spezifische Kosten (£/m <sup>3</sup> )
Verbrennung	4000	1750	2400	60
Nassoxidation mit Luft	5000	360	1170	29
Überkritische Nassoxidation	7000	690	1830	46
<i>Annahme – Abwassermenge von 5 m<sup>3</sup>/h mit organischer Konzentration von 5000 mg/l</i>				

Tabelle 5.15: Kosten der Behandlung eines organisch hoch belasteten Abwassers [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

- **Refraktäre Organik.** Refraktäre organische Stoffe sind Stoffe, die durch biologischen Abbau nicht wirksam entfernt werden, durch geeignete Vorbehandlung oder Verbrennung aber wirksam eliminiert werden können. Dies gilt für Einzelstoffe und Abwasserteilströme mit BSB:CSB < 4. Einige langkettige Aliphaten, Aromaten und hoch chlorierte Verbindungen sind schwer biologisch abbaubar. Es kann notwendig sein, diese mittels Aktivkohleadsorption, anderer Adsorptionstechniken, Hydrolyse, Filtration oder hochwertiger Oxidationstechniken zu behandeln. Mit Dampf- oder Luftstrippung zur Elimination flüchtiger Stoffe kann die Zugänglichkeit für die biologische Behandlung verbessert werden. Wenn es sich bei den flüchtigen Stoffen um chlorierte Verbindungen handelt, werden die Abgase einer Verbrennung zugeführt. Tabelle 5.16 gibt einen Kostenvergleich.

Minderungsstechnik	Kapitalkosten (£000)	Betriebskosten (£000 pro Jahr)	Auf Jahresbasis umgerechnete Kosten (£)	Spezifische Kosten (£/m <sup>3</sup> )
Aktivkohlegranulat	400	67	132	0.37
Wasserstoffperoxid und UV-Licht	500	52	133	0.37
<i>Annahme – Abwassermenge von 45 m<sup>3</sup>/h mit einer Trichlorethylen-Konzentration von 5 mg/l</i>				

Tabelle 5.16: Kosten der Behandlung eines halogenhaltigen Abwassers [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

- **Ungelöste Stoffe.** Es kann erforderlich sein, vor einer weiteren Behandlung oder als Nachbehandlungsschritt vor der Einleitung Feststoffe zu entfernen. Die Techniken umfassen Sedimentation, Flotation, Fällung und Filtration. Die mit diesen Techniken anfallenden Feststoffe müssen entwässert und getrocknet werden. Durch Einsatz von Koagulations- und Flockungshilfsmitteln können die Eliminationsraten verbessert werden.
- **Metalle.** Metalle können z. B. durch den Einsatz von Katalysatoren in Abwasserströmen auftreten. Metalle müssen im allgemeinen durch gesonderte Behandlung entfernt werden, da sie in biologischen Behandlungsanlagen nicht ausreichend eliminiert werden können. Die Auswirkungen von Schwermetallen

auf biologische Behandlungsanlagen müssen im Hinblick auf Hemmeffekte, Verschlechterung der Schlammeigenschaften und Restkonzentrationen von Schadstoffen im Abwasser bewertet werden. Sobald nicht hinnehmbare Auswirkungen zu erwarten sind, ist eine gesonderte Behandlung oder zentrale (gemeinsame) Behandlung erforderlich. Dabei werden Behandlungsmethoden, wie chemische Fällung (Erzeugung eines Schlammes, der die Rückgewinnung von Metallen ermöglicht), Ionentausch, elektrolytische Rückgewinnung oder Umkehrosmose eingesetzt. Metalle erschweren außerdem die Wiederverwertung des Belebtschlammes (z. B. in der Landwirtschaft).

### 5.4.3 Überwachung von wasserseitigen Emissionen

Allgemeine Informationen zur Überwachung von wasserseitigen Emissionen sind im Horizontal-BREF zur Überwachung [EIPPCB, Draft #51] zu finden.

Zur Bewertung von LVOC-Abwasser, sowohl vor als auch nach Behandlung, sind Biotests ('Gesamtheitliche Bewertung von Abwasser') wichtige Instrumente. Hinsichtlich akuter Toxizitäten wurde bereits eine Menge an Erfahrung gesammelt. Sie werden weit verbreitet in Verbindung mit Emissionsstandards als Anforderungen in behördlichen Genehmigungen und in einigen Mitgliedsstaaten zur Bestimmung von Abwassergebühren genutzt. Zu weiteren Informationen vergleiche „OSPAR-Workshop zur gesamtheitlichen Bewertung von Abwasser“ (1999) und den Abschlussbericht des EU-LIFE-Projektes „Methoden zur Erfassung der Gewässerverschmutzung durch industrielle Einleitungen im Einzugsgebiet der Maas“ (1998) [UBA (Deutschland), 2000 #126]. Weitere Einzelheiten können auch im Horizontal-BREF zu Abwasser-/ Abgasbehandlung/ Management [EIPPCB, Draft #48] gefunden werden.

Für die Bestimmung von chronischer Toxizität, Bioakkumulation, Mutagenität und Persistenz im Abwasser gibt es zwar keine Standardmethoden, dagegen aber aktuelle Entwicklungen (bei ISO, CEN, OECD). Für die Bewertung von Rohdaten aus Toxizitätstests werden zwei Verfahren angewandt:

- die EC/LC50-Methode nutzt statistische Analysen von Daten nach einer Transformation in eine geeignete Verteilung (z. B. log/probit -Transformation). Benötigt werden mindestens 5 Datenpaare zwischen 0 % und 100 % Wirkung. Dabei wird eine Konzentration/ Reaktions-Beziehung angenommen.
- die LID-Methode (geringste Verdünnungsstufe ohne Wirkung) nutzt als Testergebnis den Umkehrwert (oder Verdünnungsfaktor) des Abwassers, bei dem keine Wirkung mehr beobachtet wird. LID-Ergebnisse werden als T- oder G-Werte im Anhang I aufgeführt. Zum Beispiel bedeutet ein Testergebnis  $GF = 2$ , dass bei der 2-fachen Verdünnung der Probe kein toxischer Effekt (z. B. akute Toxizität gegenüber Fischen) beobachtet wird. Es wird keine Konzentration/ Reaktions-Beziehung benötigt. Das Testverfahren kann einfacher sein, aber es kann keine statistische Auswertung durchgeführt und kein Vertrauensbereich angegeben werden.

Grundsätzlich geben beide Bewertungsmethoden Informationen über gefährliche Konzentrationen im Abwasser und können aus den Rohdaten ineinander umgerechnet werden. Der einzige Vorteil der LID-Methode ist, dass kostengünstige Screening-Verfahren angewandt werden können. Weitere Informationen können in 'Ökotoxikologische Bewertung von Abwasser mit der gesamtheitlichen Bewertung von Abwasser' (Entwurf des OSPAR-Hintergrundpapiers, betreffend der Ausarbeitung von Programmen und Messungen zur der gesamtheitlichen Bewertung von Abwasser, November 1999, S.77) gefunden werden.

Die Toxizitätsbestimmung stellt einen besonders wertvollen Summenparameter zur Bewertung komplexer Abwasserströme aus der LVOC-Industrie dar. Das niederländische Klassifikationssystem für die Toxizität von Abwasser [InfoMil, 2000 #83 83] basiert auf dem der Testumgebung zugefügten Prozentsatz von Abwasser und nutzt die EC/LC50-Methode. Wenn nach der mehr als 100fachen Verdünnung des Abwassers (i.e. <1 Vol. %) immer noch 50 % der Testorganismen durch akute Vergiftung sterben (LC50), wird das Abwasser als 'sehr stark toxisch' eingestuft. Der gesamte Bereich der Kategorien ist:

- sehr stark toxisch < 1 Vol. %
- stark toxisch 1 - 10 Vol. %
- toxisch 10 - 50 Vol. %
- gering toxisch 50 - 100 Vol. %
- nicht toxisch > 100 Vol. %

Eine statistische Analyse von Daten von Biotests für das Abwasser chemischer Standorte in Deutschland zeigte, dass die akuten Toxizitäten (LID-Werte) durch geeignete Maßnahmen auf sehr geringe Werte verringert wurden. Für Abwasserströme aus LVOC-Prozessen werden die Werte im allgemeinen im unteren Teil der nachfolgenden Bereiche angesiedelt sein, es sei denn, die gemessenen Werte werden durch hohe Salzkonzentrationen beeinflusst.

	G <sub>Fisch</sub>	G <sub>Daphnien</sub>	G <sub>Leuchtbakterien</sub>	G <sub>Algen</sub>
Anzahl der Tests	599	879	830	387
Median (LID)	2	2	2	1
90-Perzentil	3	4	12	16

## 5.5 Abfälle

### 5.5.1 Abfallvermeidung

Abfall ist in der chemischen Industrie ein wichtiges Problem. Aus ökonomischer Sicht und aus Umweltgesichtspunkten gibt es starke Anreize für die Verringerung der Erzeugung von Abfall. Um Informationen über Anfallstellen, Zusammensetzung, Menge und Schwankungsbreite aller Abfälle zu sammeln, werden Abfallauditierungen durchgeführt. Als Faustregel sollten die Vermeidungstechniken entsprechend der Hierarchie des Abfallmanagements [Environment Agency (E&W), 1999 #6] angewandt werden, nämlich:

- **Die Entstehung von Abfall an der Anfallstelle vermeiden:** Abfälle, die durch unvollständige Umwandlung, durch Abbau oder Zerstörung von Rohstoffen (z. B. Teere, unerwünschte Nebenprodukte) entstehen, können ein Hinweis auf die Ineffizienz des Prozesses sein. Sie werden durch prozessintegrierte Maßnahmen vermieden, welche Rohstoffe, Betriebsbedingungen oder sogar den Prozessweg optimieren.
- **Minimieren von unvermeidbar entstehenden Abfällen:** Viele Stoffe des Prozesses (z. B. Säuren, Laugen, Ton, Lösemittel) führen zu Abfall (z. B. verbrauchte Säuren, verbrauchte Laugen, verbrauchter Ton, verbrauchte Lösemittel). Es handelt sich dabei um Abfallströme mit großen Volumina und geringem Wert, die häufig mit Prozesschemikalien verunreinigt sind und nur schwierig in einer kosteneffektiven Weise behandelt werden können. Falls der Einsatz solcher Prozesschemikalien notwendig ist, ist es Ziel, deren Verbrauch zu minimieren (z. B. durch Erhöhung der Katalysatorstandzeit) und einen brauchbaren Ausgang für den entstandenen Abfall zu finden.
- **Recycling von Abfall** - entweder intern oder extern. Verbrauchte Katalysatoren werden im allgemeinen regeneriert, insbesondere wenn sie wertvolle oder toxische Metalle enthalten. Dies sollte aber erst erfolgen, nachdem ihr Einsatz im Prozess hinterfragt wurde und die Deaktivierung der Katalysatoren durch Optimierung der Prozessbedingungen minimiert wurde. Die Rückgewinnung von Metallen aus Katalysatoren wird im BREF über 'Nichteisenmetalle' beschrieben.

### 5.5.2 Abfallverminderung

Die Wahl einer Behandlungstechnik ist spezifisch für den Prozess und die Art der Anfallstellen des Abfalls. Die Entstehung von Abfall ist so spezifisch für die Prozesse, dass es nicht möglich ist, allgemein erreichbare Emissionswerte zu bestimmen. Außerdem behandeln viele Betriebe ihre eigenen Abfälle nicht selbst, sondern beauftragen spezialisierte Firmen.

Wo auch immer die Verminderungstechniken betrieben werden, sind Managementsysteme für die Lagerung, den Umgang, den Transport und die Entsorgung/Vernichtung des Abfalls notwendig. Abfall wird für gewöhnlich entsprechend seiner Menge oder der Konzentration 'gefährlicher' Verbindungen (z. B. Schwermetalle, persistente organische Chemikalien) und seinen physikalischen/chemischen Eigenschaften (z. B. pyrophor, eluierend) eingestuft.

Als allgemeine Faustregel werden zur Behandlung der in Abschnitt 4.3 ausgewiesenen Abfallarten die folgenden Techniken eingesetzt.

- **Katalysatoren.** Katalysatoren haben aufgrund chemischer Deaktivierung, physikalischer Zersetzung oder Verschmutzung eine endliche Standzeit. Katalysatoren basieren häufig auf teuren, exotischen Metallen. Dies stellt einen ökonomischen Anreiz für die Regeneration des Katalysators (entweder am oder außerhalb des Standorts) dar. Wenn sie physikalisch betrachtet nicht mehr brauchbar sind, werden inerte Katalysatorträgermaterialien deponiert.
- **Verbrauchte Reinigungsmedien.** Medien wie Aktivkohle, Molekularsiebe, Filterhilfsmittel, Trocknungsmittel und Ionentauscherharze werden eingesetzt, um das Produkt von Verunreinigungen zu reinigen. Wo möglich, werden die Medien regeneriert. Sie können aber auch (unter angemessenen Bedingungen) deponiert oder verbrannt werden.
- **Organische Prozessrückstände.** Schwerflüchtige Rückstände aus Destillationskolonnen, Behälterschlämme usw. können als Rohstoff in einem anderen Prozess oder, um den Heizwert zu nutzen, als Brennstoff eingesetzt werden. Wenn dies nicht möglich ist, werden sie (unter angemessenen Bedingungen) verbrannt.
- **Verbrauchte Reagenzien.** Wenn verbrauchte Reagenzien (z. B. organische Lösemittel) nicht zurückgewonnen oder als Brennstoff eingesetzt werden können, werden sie für gewöhnlich (unter angemessenen Bedingungen) verbrannt.

### 5.6 Wärme

Obwohl dies weniger offensichtlich als bei Emissionen in Luft und Wasser ist, wird 'Wärme' in Artikel 2 der IVU-Richtlinie als eine Emission definiert. Die Existenz von Wärmefreisetzungen kann ein Hinweis auf einen Prozess mit geringer Energieeffizienz sein. Der ökonomische Nutzen einer verbesserten Energieeffizienz besteht in verringerten Energiekosten. Der Nutzen für die Umwelt besteht in geringeren Wärmefreisetzungen und Kohlendioxid-Emissionen.

Die Techniken zur Minimierung von Wärmefreisetzungen aus der LVOC-Industrie sind stark von den örtlichen Umständen eines Prozesses abhängig. Im allgemeinen bieten neue Anlagen bessere Möglichkeiten für Energieeinsparungen als bestehende Anlagen.

'Harte' Techniken können den Einbau neuer Technik, Anpassungen des Prozesses, Wärmetausch und geringfügige Verbesserungen der Anlagenausrüstung umfassen. Wärmeisolierung wird bei Behältern und Rohrleitungen nachgerüstet, bei denen damit der Energieverbrauch, die Materialabnutzung und Fluktuationen der Prozesstemperatur minimiert werden können.

Konventionelle autonome Kraftwerke haben einen gesamten energetischen Wirkungsgrad von nur 35 - 40 %. Bei integrierten chemischen Betrieben kann dagegen mit Kraft-Wärme-Kopplung in größerem Umfang ein energetischer Wirkungsgrad von insgesamt 70 - 90 % [CEFIC, 1999 #17] erreicht werden. LVOC-Prozesse können auch Möglichkeiten für bessere Wirkungsgrade bieten, indem ein Energieverbund außerhalb der Grenze des Standortes erwogen wird (z. B. Wärmeübertragung zu anderen Standorten – sogenannte 'industrielle Ökologie', Fernwärme, CO<sub>2</sub>-Export) [InfoMil, 2000 #83].

Auch auf Umweltmanagementsystemen basierende 'weiche' Techniken spielen eine bedeutende Rolle. Dies kann die volle Zuordnung der Energiekosten zu jedem Prozess umfassen, die interne Berichterstattung über Energieverbrauch/ Wirkungsgrad, externes Benchmarking und Energieaudits unter Einsatz der Pinch-Analyse™. Mit der Pinch-Analyse™ werden zunächst alle Wärmequellen und -senken eines Prozesses erfasst und dann die Wärmetransfers mit dem Ziel der Optimierung des gesamten energetischen Wirkungsgrades in Übereinstimmung gebracht. Zum Beispiel kann die bei einer exothermen Reaktion erzeugte Energie auf eine Anlage (entweder direkt oder indirekt) übertragen werden, die einen Wärmebedarf hat. Solche Energiebetriebsüberprüfungen sollten untrennbarer Bestandteil der Genehmigung aller wesentlichen Änderungen des Prozesses sein.

Es kann sein, dass aus technischen oder ökonomischen Gründen das niedrigste aus einem Prozess resultierende Energieniveau nicht genutzt werden kann. Diese Energie kann durch Kühlung mit Luft und/oder durch Kühlwassersysteme an die Umgebung abgegeben werden. Kühlsysteme sollten aber als letzte Möglichkeit zur Behandlung der anfallenden Wärme angesehen werden.

## 5.7 Erschütterungen

Auch Erschütterungen sind in Artikel 2 der EU-Richtlinie 96/61/EC als Emission definiert. Um Erschütterungen zu verringern, kann eine Kombination primärer und sekundärer Maßnahmen eingesetzt werden. Diese können umfassen:

- Auswahl einer erschütterungsarmen Ausrüstung (z. B. gleichmäßig laufende Maschinen anstelle von pulsierenden Maschinen, Schraubenkompressoren anstelle von Kolbenkompressoren)
- Erschütterungsfreie Montagen (z. B. auf Unterbauten aus Gummi montierte Pumpen)
- Quellen der Erschütterungen von der Umgebung trennen (z. B. getrennte Fundamente für Kolbenkompressor und für die jeweiligen Verbindungsrohre)
- Die Nähe potentieller Empfänger (z. B. Wohnbezirke) im Planungsstadium mit berücksichtigen.

## 5.8 Lärm

Auch Lärm ist Artikel 2 der EU-Richtlinie 96/61/EC als Emission definiert. Lärm ist bei den meisten LVOC-Anlagen ein Dauerthema. Apparaturen wie Kompressoren, Pumpen, Fackeln und Dampfauslässe können jedoch besondere Probleme aufwerfen.

Zur Lärminderung kann eine Kombination primärer und sekundärer Maßnahmen eingesetzt werden, zum Beispiel:

- Vermeidung von Lärm durch geeignete Konstruktion (z. B. Vermeidung von Resonanzschwingungen)
- Schallabsorber (z. B. für Sicherheitsventile, Verbrennungsmaschinen)
- Lärm mindernde Kabinen/ Einkapselung von Lärmquellen (z. B. Verdichtungsgeräte, Zentrifugen)
- Lärm mindernde Planung der Gebäude
- Die Nähe potentieller Empfänger (z. B. Wohnbezirke) im Planungsstadium mit berücksichtigen.

Tabelle 5.17 zeigt die Zielwerte der Schwedischen Environment Protection Agency [SEPA, 2001 #146] für externe Lärmexposition aus neuen und bestehenden Anlagen.

Umgebung	Lärmpegeläquivalente in dB(A)			Maximaler Lärmpegel; 'FAST' - Messung
	Tagsüber (07 – 18)	Abend (18 - 22), Sonntag & Feiertags (07 – 18)	Nacht (22 – 07)	Augenblicklicher Lärm bei Nacht (22 – 07)
Arbeitsplätze mit ruhigen Tätigkeiten	Neu 60 Bestehend 65	Neu 55 Bestehend 60	Neu 50 Bestehend 55	-
Wohn- und Erholungsgebiete in der Nähe von Gebäuden; Ausbildungsstätten und Krankenhäuser	Neu 50 Bestehend 55	Neu 45 Bestehend 50	Neu 40 <sup>(1)</sup> Bestehend 45 <sup>(1)</sup>	Neu & Bestehend 55
Erholungsgebiete; Aufenthalt im Freien, bei denen das Naturerlebnis bedeutsam ist <sup>(2)</sup>	Neu 40 Bestehend 45	Neu 35 Bestehend 40	Neu 35 Bestehend 40	Neu & Bestehend 50
1. Die Anforderungen für die Nacht sind bei Ausbildungsstätten nicht anzuwenden 2. Nur wenn der Bebauungsplan diese in der Planung als bedeutsam ausweist				

**Tabelle 5.17: Zielwerte für externen industriellen Lärm aus neuen und bestehenden Anlagen [SEPA, 2001 #146]**

Bei der Anwendung der Schwedischen Lärm-Richtlinien [SEPA, 2001 #146] gibt es folgende Besonderheiten:

- Die Zielwerte sind im Zusammenhang mit den örtlichen Umständen der jeweiligen Anlagen zu betrachten. Die tatsächlichen Anforderungen der Genehmigung können dann höher oder niedriger sein.
- Die Werte für 'neue Anlagen' sind gleichzeitig langfristige Zielwerte für bestehende Anlagen. Sie werden bei bestehenden Anlagen angewandt, wo dies technisch und ökonomisch machbar ist.
- Die Zielwerte gelten für über einen gesamten Zeitraum (i.e. Tag, Abend oder Nacht) durchgeführte Tätigkeiten. Wenn es sich um Tätigkeiten für Teilzeiträume handelt, werden Lärmpegeläquivalente berechnet.
- Wenn der Schall wiederholende Impulse (z. B. von Nietmaschinen, Förderanlagen, Entladen von Eisenschrott, etc.) und/ oder laute Tonbestandteile enthält, ist der Zielwert des Schallpegeläquivalentwertes um 5 dB(A) niedriger als in der obigen Tabelle aufgeführt.
- Die Erweiterung einer bestimmten Anlage darf nicht zu einem erhöhten Schallpegel für die Gesamtanlage führen.
- Wird einer der Zielwerte um mehr als 5 dB(A) überschritten, werden für bestehende Anlagen unverzüglich lärmindernde Maßnahmen gefordert.

Die Messung von Lärmpegeln nach den Schwedischen Richtlinien umfasst die folgenden Anforderungen [SEPA, 2001 #146]:

- Ausrüstung. Die Messung der Lärmpegeläquivalente sollte mit einem Dosimeter erfolgen. In Fällen, in denen ein Lärmpegelgerät eingesetzt wird, sollte dieses den Anforderungen der IEC 179 genügen (Präzisionslärmpegelmessgerät) oder IEC-651 (Typ 1). Wenn ein Lärmpegelmessgerät eingesetzt wird, sollte ein A-Filter aktiv sein und die Betriebsart der Messung auf 'FAST' geschaltet sein. Das Mikrofon sollte einen Windschutz haben.
- Bedingungen. Die Messung sollte vom Wind abgewandt erfolgen, bei einer durchschnittlichen Windgeschwindigkeit von weniger als 5 m/s (bestimmt in einer Höhe von 10 m). Bei Windgeschwindigkeiten unter 2 m/s sollte die Messung bei klarem Wetter oder in der Nacht durchgeführt werden. Bei kontinuierlich arbeitenden Unternehmen wird bevorzugt in der Nacht gemessen. Der Hintergrundlärmpegel sollte mindestens 10 dB(A) niedriger sein als der Pegel aus dem Betrieb. Wenn möglich, sollte der Hintergrundpegel zur gleichen Zeit aufgezeichnet werden. In einigen Fällen kann eine Berechnung des Hintergrundpegels geeignet sein, zum Beispiel für Straßenverkehrslärm.
- Messpunkte. Der Lärmpegel sollte an repräsentativen Punkten der die Industrie umgebenden Gebiete gemessen werden. Sie sollten stets benachbarte Gebäude umfassen, auch wenn diese nicht an den betrachteten Standort angrenzen. Als Minimum sollten vier Messpunkte benutzt werden, wobei jeder den Anforderungen für Messungen im Freien genügt. Die Messung sollte 1.5 m über den Boden erfolgen. Eine Messung im Freien wird nicht durch Reflektionen beeinflusst. Lagen, bei denen der Abstand zu einer reflektierenden Oberfläche im Vergleich zum direkten Schall einen ausreichenden Dämpfungseffekt ausübt, können auch wie Messungen im Freien betrachtet werden. Unter bestimmten Bedingungen können genau so gut reflektierenden Messungen benutzt werden. Die Überwachung einer einzelnen Lärminderungsmaßnahme sollte erfolgen, indem die Änderung der Schallemission und nicht die Änderung der Lärmexposition gemessen wird.

### 5.9 Instrumente für die Bewertung von Techniken

Die IVU-Richtlinie fordert bei der Festlegung der besten verfügbaren Techniken eine Berücksichtigung von Kosten / Nutzen. Da die Industrie sehr heterogen ist, ist es jedoch sehr schwierig, Schwellen für unverhältnismäßige Kosten zu bestimmen. Bei der Bewertung, ob bestimmte Umweltschutzkosten durch einen Industriesektor getragen werden können, spielen folgende Faktoren eine Rolle [Environment Agency (E&W), 1999 #7]:

- Zu bestimmten Zeiten des Konjunkturzykluses erwirtschaften Unternehmen einen wesentlichen Kapitalfluss, während sie zu anderen Zeiten unter Kapitalmangel oder -defiziten leiden
- Spezielle Faktoren, wie Wechselkursschwankungen, können die Wirtschaftlichkeit beeinflussen
- Da eine Durchschnittsbildung über den Konjunkturzyklus hinweg notwendig ist, macht es keinen Sinn, die Umweltschutzkosten als Prozentsatz des Jahresgewinns darzustellen.
- Hersteller von Grundchemikalien können die nur bei ihnen auftretenden Kostensteigerungen nicht weitergeben
- Die Lage eines Betriebes auf der Kapitalkostenkurve bestimmt, ob er sich rentiert oder ob er in schlechten Zeiten einen bedeutenden Kapitalabfluss erleidet. In der Praxis beeinflusst dies ernsthaft die Entscheidungen der Firmen über Betriebsschließungen und Ausstieg aus dem Geschäft.

Typische Parameter zur Bewertung der Fähigkeit eines Sektors, Umweltschutzausgaben zu tragen, sind Betriebsgewinne und die Höhe von Investitionen. Die Betriebsgewinne der chemischen Industrie im Bereich der organischen Massenchemikalien sind stark von der Stufe des Konjunkturzyklus und vom Prozess abhängig, reichen aber typischerweise von -5 % bis 15 % der Bruttoeinnahmen. Wenn wichtige Akquisitionen und Expansionen unberücksichtigt bleiben, erreichen die fixen Investitionen typischerweise zwischen 1 % und 6 % der Bruttoeinnahmen [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

Neue Prozesstechniken und Umweltschutztechniken können zusätzlich zu den verbesserten Umweltleistungen auch finanzielle Vorteile bringen. Einige wesentliche Änderungen des Prozesses mögen nur bei neuen Anlagen möglich sein, aber auch bestehende Prozesse können Verbesserungsmöglichkeiten bieten. Wegen den Spezifikationen der Anlagen und den Kosten für die Umrüstung ist die Änderung bestehender Prozesse häufig schwierig.

Häufig ist es schwierig, die Techniken zu bestimmen, welche aus Umweltschutz- und ökonomischen Gesichtspunkten die besten Lösungen bieten. Um diese Entscheidungsfindung zu unterstützen, wurde ein ganzes Spektrum von Umweltschutzinstrumenten entwickelt. Das Horizontal-BREF über 'Ökonomische und medienübergreifende Themen' kann eine zusätzliche Anleitung geben. Einen nützlichen Überblick über verfügbare Instrumente findet man in [InfoMil, 2000 #83]. Dies kann wie folgt zusammengefasst werden:

- **Risikoanalyse und Dispersionsmodelle:** um die Auswirkungen von Emissionen oder von simulierten Unfällen auf die örtliche Umgebung zu bewerten.
- **Kettenanalysemethoden:** um Schadstoffe, Produkte oder Rohstoffe von der 'Wiege bis zum Grab' zu analysieren. Die Methoden umfassen Massenbilanzen (um den Mengenfluss von Stoffen in einem Betrieb oder einem Teil des Betriebes zu quantifizieren) und Lebenszyklusanalysen (LCA) (häufig verbunden mit dem Vergleich von zwei oder mehr Produkten. Wird aber auch eingesetzt, um Produktionsprozesse oder verschiedene Techniken miteinander zu vergleichen).
- **Planungsinstrumente:** helfen dabei, mögliche zukünftige Umweltauswirkungen eines Betriebes vorherzusagen und eine Strategie zu entwickeln, um diese Auswirkungen zu verringern (z. B. Umweltverträglichkeitsstudien (UVS), Umweltpläne der Firmen).
- **Ökonomische Analysemethoden:** um die ökonomische Bewertung der Umweltschutz-techniken zu unterstützen. Dies umfasst die Berechnung des Gesamtkosten einer Technik (Kapitalkosten, Betriebskosten, etc.), der Zumutbarkeit dieser Kosten im allgemeinen (Referenzwerte für Kosteneffektivität) und der Zumutbarkeit der Kosten für den speziellen Sektor oder die Firma (die Fähigkeit die Kosten zu tragen). Die Methoden umfassen: Kosteneffektivität, Kostenberechnung für den Lebenszyklus und Schattenpreis-Methode.
- **Methoden zur Gewichtung von Umweltaspekten:** um verschiedene Umweltaspekte miteinander in einer transparenten und 'objektiven' Art und Weise zu vergleichen. Alle Methoden nutzen für den Vergleich einen Satz von Gewichtungsfaktoren, die aus Umweltqualitätszielen, Panel- oder Delphi-Methode, Grad der Zielerreichung oder Schattenpreisen abgeleitet werden.
- **Andere Instrumente:** Von den vielen anderen den Firmen und Genehmigungsbehörden verfügbaren Methoden zur Unterstützung der Entscheidungsfindung sind einige wichtige Methoden: Energie-Pinch, Wasser-Pinch und Benchmarking.

## 5.10 Anwendung von Techniken bei bestehenden Anlagen

Da die Wahrscheinlichkeit für den Bau wesentlicher neuer LVOC-Anlagen in Europa gering ist, werden umweltrelevante Verbesserungen in diesem Sektor normalerweise durch Nachrüsten (Aufrüsten) bestehender Anlagen erreicht.

In jedem Fall wird eine spezifische Bewertung, ob eine Technik für die Nachrüstung geeignet ist, erforderlich. Viele der in diesem BREF genannten Techniken wurden bereits bei LVOC-Anlagen erfolgreich nachgerüstet und liefern einen Beitrag zum Umweltschutz, der dem gleichwertig ist, den man von neuen Anlagen erwarten kann. Projekte zum Aufrüsten bestehender Anlagen begegnen einer Vielzahl technischer Probleme und Managementproblemen, von denen die meisten unten grob beschrieben werden (vergleiche CEFIC-Papier [CEFIC, 2001 #151] für weitere Einzelheiten). Diese Probleme sind keine Ausreden, um die Umsetzung von Techniken zur Verbesserung des Umweltschutzes zu umgehen. Einige Faktoren, die beim Aufrüsten eine Rolle spielen, sind jedoch:

- eine komplexere und zeitaufwändigere Phase für die Festlegung des Projektes
- bei allen bestehenden Anlagen Nebenwirkungen bereits im Planungsstadium berücksichtigen
- Untersuchungen der bestehenden Anlagen bereits im Stadium des detaillierten Apparatebaus, um die genaue Lage aller Schnittstellen festzulegen. Der zur Verfügung stehende Platz kann zu Einschränkungen führen (z. B. Apparate, die in einem erhöhten Gebäude aufgestellt sind, Rohrleitungsführung, Notwendigkeit einige bestehende Anlagen zu verschieben, Bau von vorübergehenden Einrichtungen)
- spezielle Vorsichtsmaßnahmen, damit, selbst während die Anlage weiter betrieben wird, die Arbeiten sicher und ohne Schäden durchgeführt werden können
- den Vorteil eines geplanten Abfahrens (Revision) nutzen, um evtl. Bauarbeiten durchzuführen, die nicht während des normalen Betriebs durchgeführt werden können. Der Zeitpunkt des Aufrüstens kann durch diese mehrjährigen Ereignisse bestimmt werden.
- ein längeres oder früheres Abfahren als geplant (mit wirtschaftlichen und finanziellen Auswirkungen)
- die Stilllegung und der Ausbau von älteren, redundanten Anlagen

Das Nachrüsten von Anlagen kann, zusätzlich zum eigentlichen Zweck einer verbesserten Umweltleistung, andere bedeutsame Vorteile mit sich bringen. Einige Techniken können wesentliche ökonomische Erträge bringen. Diese können die Investitions- und Betriebskosten der Nachrüstung ausgleichen, zum Beispiel in Form erhöhter Effektivität und höherer Ausbeuten oder Kostenreduzierungen, verbunden mit Einsparungen von Energie, Wasser und Hilfsstoffen. Nachrüstung kann auch Wettbewerbsvorteile bringen, indem den Käufern des Produktes und den Interessenvertretern (z. B. Aktionären, örtlichen Gemeinden, Genehmigungsbehörden and Umweltschutzgruppen) gezeigt wird, dass die Firma Technik auf dem neuesten Stand einsetzt.

Die Erfahrung zeigt, dass mit der Nachrüstung neuer Apparate bei bestehenden chemischen Anlagen zusätzliche Kosten anfallen. Tabelle 5.18 beschreibt beispielhaft die Kosten für den Einbau typischer Anlagenteile, die in LVOC-Prozessen eingesetzt werden. Es ist zu beachten, dass die Begriffe 'leicht aufzurüsten' und 'schwierig aufzurüsten' subjektiv sind und nicht definiert wurden.

Aufstellung & Anschluss einer/s neuen:		Kosten von:						
		Kauf (Bezug)	Kauf, Aufbau & Anschluss	Ausbau des Vorhandenen	Investition in die Hardware	Grundlegendes & detailliertes Engineering	Insgesamt <sup>(1)</sup>	Kostenverhältnis
Pumpe	Basis	(100)	206	0	206	40	246	1,0
	leicht aufzurüsten	(100)	233	21	254	60	314	1,27
	schwierig aufzurüsten	(100)	279	61	340	80	420	1,7
Behälters aus unlegiertem Stahl (> 2m <sup>3</sup> )	Basis	(100)	367	0	367	73	440	1,0
	leicht aufzurüsten	(100)	383	37	420	95	515	1,17
	schwierig aufzurüsten	(100)	429	133	562	128	690	1,57
Wärmetauschers aus unlegiertem Stahl	Basis	(100)	310	0	310	60	370	1,0
	leicht aufzurüsten	(100)	322	32	354	76	430	1,16
	schwierig aufzurüsten	(100)	355	90	445	105	550	1,48
Kolonne aus unlegiertem Stahl, ohne Einbauten	Basis	(100)	345	0	345	70	415	1,0
	leicht aufzurüsten	(100)	362	35	397	91	488	1,18
	schwierig aufzurüsten	(100)	425	112	537	123	660	1,59

(1) Ohne Lizenzkosten, Folgebeschaffungen, die während der Kostenschätzung und Finanzierungskalkulation vorgenommen wurden.

**Tabelle 5.18: Vergleich von Aufstellungs- und Anschlusskosten [CEFIC, 2001 #151] – mit freundlicher Erlaubnis von ATOFINA**

Bei den gesamten Projektkosten (anstatt einzelner Apparateile) ist nicht nur der Preis der Umweltschutzanlage selbst, sondern sind auch die zusätzlichen Kapitalkosten für Rohrleitungen, Engineering, spezielle Provisionen für die Bauausführung etc. zu berücksichtigen. Diese zusätzlichen Kosten können einen bedeutsamen Anteil (30 - 250 %) des Gesamtpreises der Umweltschutzanlage ausmachen. Tabelle 5.19 zeigt Beispiele für zusätzliche Kosten einer Vielzahl nachgeschalteter und prozessintegrierter Techniken:

	Einfache Situation	Komplexe Situation
Neue Anlage	+ 30 – 50 %	+ 50 – 100 %
Bestehende Anlage	+ 50 – 100 %	+ 100 – 250 %

**Tabelle 5.19: Zusätzlich zu den Grundkosten einer Umweltschutz-Investition erforderliche Kapitalkosten [InfoMil, 2000 #83]**

Um Techniken zur Verbesserung des Umweltschutzes zu bewerten, kann eine Vielzahl ökonomischer Auswertungsmethoden eingesetzt werden. Für die ökonomische Auswertung auf der Ebene des Betriebes oder der Firma gibt es drei wichtige Aspekte, nämlich:

- die Berechnung der Kosten der Maßnahme (Kapitalkosten, Betriebskosten, etc.), manchmal auch in Kombination mit dem Nutzen für die Umwelt (Kosteneffektivität)
- die Zumutbarkeit der Kosten im allgemeinen (Referenzwerte für Kosteneffektivität)

Weitere Informationen können im BREF über ökonomische und medienübergreifende Themen [EIPPCB, Draft #52] gefunden werden. Einige Beispiele ökonomischer Analysemethoden sind [InfoMil, 2000 #83]:

- **Kosteneffektivität:** Die Kosteneffektivitäts-Methode liefert ein Instrument, um die Berechnung von Investitions- und Betriebskosten zu standardisieren und Maßnahmen in unterschiedlichen Firmen vergleichbar zu machen. Die Methode schließt auch die durch das Umsetzen der Maßnahme erreichbare Verbesserung für die Umwelt mit ein. Die Ergebnisse werden ausgedrückt in '€ pro Tonne verringertem Schadstoff'. Somit weisen sie direkt auf die kosteneffektivste Maßnahme hin.
- **Berechnung der Kosten für den Lebenszyklus:** Die Kostenberechnung für Lebenszyklen ist ein grundlegendes Konzept, das auf Kostenbuchhaltungsmethoden beruht. Diese beziehen den gesamten Lebenszyklus eines Produktes oder Prozesses ein. Es gibt zwei grundlegende Typen: interne LCC und externe LCC. Interne LCC-Methoden berücksichtigen nur die internen Kosten (z. B. alle Kosten der Firma). Externe LCC-Methoden berücksichtigen auch gesellschaftliche Kosten (z. B. den Wert von Denkmälern, Ökosystemen, Menschen). Interne LCC-Methoden werden allgemeiner akzeptiert und angewandt (z. B. Kosteneffektivität). Externe LCC-Methoden sind gerade dabei an Bedeutung zu gewinnen. LCC-Methoden werden jedoch im allgemeinen in der LVOC-Industrie nicht häufig eingesetzt.
- **Schattenpreis-Methode:** Die Schattenpreis-Methode ist eine ökonomische Analyseverfahren, welche die Priorisierung (einer Reihe von) von Umweltschutzmaßnahmen unterstützt. Sie beruht auf vorhandenen Umweltzielen und auf der Annahme, dass die Gesellschaft (und Firmen) Umweltziele auf dem kosteneffektivsten Weg erreichen will. So werden die preiswertesten Maßnahmen als erstes ergriffen. Der 'Schattenpreis' ist der Preis (pro Schadstoffeinheit), der für die letzte (und teuerste) Maßnahme bezahlt werden muss, die zum Erreichen des Umweltzieles notwendig ist (Berechnung der nicht mehr rentablen Kosten). Durch die Einbeziehung von Umweltzielen berücksichtigt die Methode indirekt die gesellschaftlichen Kosten. Sie schafft ein 'Zumutbarkeitskriterium' für Umweltschutzinvestitionen. Diese Methode wird in der LVOC-Industrie nicht häufig eingesetzt.



## 6 ALLGEMEINE BVT (BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN)

### 6.1 Einführung

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhaltes wird der Leser auf das Vorwort dieses Merkblattes verwiesen und dort insbesondere auf den fünften Abschnitt: „Zum Verständnis und Gebrauch dieses Merkblattes“. Die Techniken und assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte oder –wertebereiche, die in diesem Kapitel dargestellt werden, wurden durch ein iteratives Vorgehen ermittelt, das die folgenden Schritte umfasste:

- Identifizierung der wichtigsten Umweltprobleme des Produktionsbereiches
- Prüfung der relevantesten Techniken, um diese Hauptprobleme anzugehen
- Identifizierung des besten Leistungsstandes im Umweltschutz auf der Grundlage der verfügbaren Daten in der Europäischen Union und weltweit
- Prüfung der Bedingungen, unter denen dieser Leistungsstand erreicht wurde, wie Kosten, medienübergreifende Auswirkungen und die hauptsächlichsten Beweggründe für die Anwendung der Technik
- Auswahl der Besten Verfügbaren Techniken (BVT) und der assoziierten Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Produktionssektor im allgemeinen Sinn, entsprechend Artikel 2(11) und Annex IV der Richtlinie.

Bei jedem dieser Schritte sowie bei der Art und Weise, wie die Informationen hier dargestellt werden, spielte das durch das Europäische IPPC-Büro und durch die befassete Technische Arbeitsgruppe (TWG) eingebrachte Expertenwissen eine Hauptrolle.

Auf der Basis dieser Erfassung werden in diesem Kapitel Techniken und soweit möglich Emissions- und Verbrauchswerte dargestellt, die sich mit der Anwendung der Besten Verfügbaren Techniken verbinden, für den Produktionssektor insgesamt als angemessen betrachtet werden und in vielen Fällen die gegenwärtige Leistung von einigen Anlagen innerhalb des Sektors wiedergeben. Soweit Emissions- und Verbrauchswerte als „assoziiert mit den Besten Verfügbaren Techniken“ vorgestellt werden, ist dies so zu verstehen, dass diese Werte den Leistungsstand im Umweltschutz darstellen, der bei Anwendung der beschriebenen Techniken in diesem Produktionsbereich erwartet werden kann, unter Beachtung eines ausgewogenen Verhältnisses von Kosten und positiven Effekten, wie es die Definition der BVT einschließt. Sie sind jedoch weder Emissions- noch Verbrauchsgrenzwerte und sollten nicht als solche verstanden werden. In manchen Fällen mag es technisch machbar sein, bessere Emissions- und Verbrauchswerte zu erreichen, aber aufgrund der Kosten oder medienübergreifenden Erwägungen werden sie nicht für den gesamten Produktionsbereich als BVT betrachtet. Dagegen können solche Werte in spezifischeren Fällen vertretbar sein, wenn besondere Veranlassungen vorliegen.

Die mit den BVT verbundenen /assoziierten Emissions- und Verbrauchswerte müssen im Zusammenhang mit den gegebenenfalls angegebenen Referenzbedingungen gesehen werden (z.B. zeitliche Spanne der Mittelwertbildung).

Es muss zwischen dem oben beschriebenen Konzept der „BVT-assoziierten Werte“ und dem Terminus „erreichbarer Wert“ unterschieden werden, der an anderer Stelle in diesem Werk benutzt wird. Wenn ein Wert als „erreichbar“ bezeichnet wird bei Anwendung einer bestimmten Technik oder Kombination von Techniken, sollte dies so verstanden werden, dass zu erwarten ist, dass der Wert über einen längeren Zeitraum erreicht wird, wenn die besagten Techniken in einer gut gewarteten und gut betriebenen Anlage bzw. Prozess angewandt werden.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Techniken im vorangegangenen Kapitel durch Angaben zu den Kosten ergänzt. Diese geben einen groben Anhaltspunkt für die Größenordnung der involvierten Kosten. Die konkreten Kosten für die Anwendung einer Technik hängen jedoch stark von der jeweiligen Situation ab, z.B. in Bezug auf Steuern, Abgaben und den technischen Gegebenheiten der betroffenen Anlage. Es ist nicht möglich, solche standortspezifischen Faktoren vollständig in diesem Werk zu berücksichtigen. Soweit keine

Kostenangaben vorliegen, wird von den Erfahrungen mit den existierenden Anlagen auf die wirtschaftliche Tragbarkeit der Techniken geschlossen.

Es ist beabsichtigt, dass die allgemeinen BVT in diesem Kapitel einen Referenzpunkt bilden, an dem die aktuelle Leistung einer bestehenden Anlage oder die Planungen für eine neue Anlage gemessen wird. Auf diese Weise werden sie die Bestimmung von angemessenen „BVT-basierten“ Bedingungen für eine Anlage oder die Festlegung allgemein verbindlicher Regeln gemäß Artikel 9(8) unterstützen. Es ist vorhersehbar, dass neue Anlagen so ausgelegt werden können, dass sie die hier dargestellten allgemeinen BVT Werte erreichen oder überbieten. Es wird ebenfalls angenommen, dass die bestehenden Anlagen sich den allgemeinen BVT-Werten nähern oder sie übertreffen können, in Abhängigkeit von der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Techniken im jeweiligen Einzelfall.

Zwar geben die BREFs keine rechtlich bindenden Standards vor, liefern jedoch gemäß ihrer Bestimmung der Industrie, den Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit orientierende Informationen über die mit bestimmten angegebenen Techniken erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerte. Bei der Festlegung der angemessenen Grenzwerte ist es in jedem spezifischen Einzelfall erforderlich, die Zielsetzungen der IVU-Richtlinie und die lokalen Abwägungen in Betracht zu ziehen.

### Was sind Allgemeine BVT?

Diese Kapitel beschreibt diejenigen Techniken, die als BVT für den Produktionsbereich LVOC insgesamt angesehen werden, ohne Betrachtung des Prozesses oder Produktes. Der Leser sollte dabei wissen, dass sich im Rahmen des IVU-Informationsaustausches die Allgemeinen BVT nicht nur aus den in Kapitel 5 dieses Werkes beschriebenen Techniken ableiten, sondern auch aus den relevanten Techniken, die in Querschnitts-BREFs dargestellt sind (insbesondere im BREF zu Abwasser- und Abgasbehandlung und -management).

Die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess ergeben sich, indem die drei BVT-Ebenen in der folgenden Reihenfolge berücksichtigt werden:

- BVT für „Beispielprozesse“ (sofern vorhanden)
- Allgemeine BVT für organische Grundchemikalien (LVOC) und abschließend
- alle in Frage kommenden horizontalen BVT (besonders die BVT Abwasser- und Abgasbehandlung und -management, Lagerung und Handhabung, industrielle Kühlsysteme und Monitoring).

Allgemeine BVT werden in diesem Kapitel beschrieben in Bezug auf Managementsysteme (Abschnitt 6.2), Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (Abschnitt 6.3), Verminderung der Luftschadstoffe (Abschnitt 6.4), Verminderung von Schadstoffen im Wasser (Abschnitt 6.5) und Verminderung von Abfällen und Rückständen (Abschnitt 6.6). Dabei ist zur Kenntnis zu nehmen, dass die Leistung einer Allgemeinen BVT in punkto Umweltschutz nicht in jedem LVOC-Prozess gleich ist. Umgekehrt kann möglicherweise die gleiche Wirkung im Umweltschutz durch die Anwendung verschiedener BVTs erreicht werden.

## 6.2 Managementsysteme

Effektive und effiziente Managementsysteme spielen für die Erzielung eines hohen Umweltschutzniveaus eine sehr große Rolle. Die BVT für Umweltmanagementsysteme stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

### Firmenpolitik:

1. Formulierung einer Umweltstrategie auf höchster Managementebene der Firma und Verpflichtung zur Verfolgung dieser Strategie
2. Klare organisatorische Strukturen, die gewährleisten, dass die Verantwortlichkeit für Umweltbelange bei allen Beschäftigten voll in die Entscheidungsfindung eingeht
3. Schriftlich festgelegte Verfahrensweisen oder Schulungen für sämtliche umweltrelevanten Aspekte der Konstruktion, des Betriebs, der Wartung, Inbetriebnahme und Stilllegung einer Anlage
4. Interne Auditsysteme zur Überprüfung der Umsetzung der Umweltpolitik und zur Prüfung der Einhaltung der Verfahren, Normen und rechtlichen Anforderungen

5. Praktiken bei der Buchführung, durch die die Rohstoff- und Abfallkosten vollständig erfasst werden
6. Langfristige finanzielle und technische Planung für Umweltinvestitionen
7. Eine Auseinandersetzung mit „industrieller Ökologie“, d.h. mit den Auswirkungen eines Prozesses auf seine Umgebung und mit den Ansatzpunkten für eine verbesserte Effizienz und einen verbesserten Umweltschutz.

#### **Auslegung des Prozesses:**

1. Überprüfung der Umweltrelevanz von allen Rohstoffen, Zwischenprodukten und Endprodukten
2. Erfassung und Charakterisierung aller geplanten und potentiellen ungeplanten Freisetzungen
3. Auftrennung von Abfällen am Entstehungsort (um die Wiederverwendung und Behandlung zu erleichtern)
4. Einplanung von Volumenstrom- und Frachtpuffern
5. Bereitstellung von zusätzlichen Emissionsminderungsmaßnahmen zur Absicherung (falls erforderlich)
6. Schaffung der Voraussetzungen für die Anwendung oder Erleichterung der u.g. Techniken zum Betreiben von Prozessen

#### **Betreiben des Prozesses:**

1. Regelsysteme (Hardware / Software) für den Hauptprozess und für die umwelttechnischen Einrichtungen zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs, einer hohen Ausbeute und eines umweltgerechten Betriebs unter allen Betriebsbedingungen
2. Einrichtung von Systemen, die Umweltbewusstsein und -schulung der Betriebstechniker sicherstellen
3. Genau festgelegte Verfahren für die Reaktion auf ungewöhnliche Vorkommnisse
4. Verfügbarkeit von kontinuierlichen Prozessüberprüfungen/ Messwerten für kritische umweltrelevante Parameter, um außergewöhnliche Betriebszustände/ Emissionen festzustellen, und die Bereitstellung von diesbezüglichen Systemen zur sicheren und schnellen Abhilfe
5. Die Nutzung von vorbeugenden und anlassbezogenen Inspektionen und Wartungen, um die Prozessanlage und die technische Ausrüstung zu optimieren
6. Betrachtung und Bewertung der Notwendigkeit, Emissionen aus Druckentlastungen, Entleerungen, Entlüftungen und Reinigungen in Abluft- oder Abwasserbehandlungssystemen zu behandeln
7. Implementierung eines Abfallmanagementsystems mit fortlaufender Abfallminimierung, um Techniken zu erkennen und einzusetzen, die die Emissionen und den Rohstoffverbrauch reduzieren.

### **6.3 Verminderung und Vermeidung der Umweltverschmutzung**

Bei der Auswahl der BVT für LVOC-Prozesse sind für alle Umweltmedien Techniken in der folgenden Rangfolge in Betracht zu ziehen:

- a) Vermeidung der Entstehung aller abgängigen Ströme (gasförmig, wässrig und fest) durch eine entsprechende Prozessentwicklung und -planung, insbesondere indem dafür gesorgt wird, dass die Reaktionsstufe mit hoher Selektivität und geeigneten Katalysatoren abläuft.
- b) Verminderung der abgängigen Ströme an der Quelle durch prozessintegrierte Änderungen bei den Rohstoffen, technischen Einrichtungen und Betriebsverfahren, mit besonderer Beachtung der Aufarbeitungsschritte (Minimierung der Verluste und der Qualitätseinbußen des Zielproduktes) und gleichmäßiger Betriebsbedingungen.
- c) Recycling von abgängigen Strömen durch direkte Wiederverwendung oder Rückgewinnung / Wiederverwendung
- d) Rückgewinnung von vorhandenen Ressourcenwerten aus abgängigen Strömen
- e) Behandlung und Entsorgung der abgängigen Ströme mit Hilfe von prozessnachgelagerten Techniken.

Die BVT für die Planung neuer LVOC-Prozesse und für umfangreichere Abänderungen an bestehenden Prozessen stellen eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

1. Chemische Reaktionen und Trennprozesse werden kontinuierlich in geschlossenen Apparaten gefahren.
2. Mit kontinuierlichen Abluftströmen aus den Prozessbehältern wird in der folgenden Rangfolge verfahren: Wiederverwendung, Rückgewinnung, Verbrennung in Abluftbehandlungsanlagen und Verbrennung in allgemeinen Feuerungsanlagen.
3. Der Energieverbrauch wird minimiert und die Energierückgewinnung maximiert.

4. Es werden Stoffe mit niedrigem oder niedrigerem Dampfdruck eingesetzt.
5. Berücksichtigung der Grundsätze der „Grünen Chemie“.

Die BVT für die Vermeidung und Verminderung **flüchtiger Emissionen** stellen eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

1. Ein Lecksuch- und Reparaturprogramm (LDAR), bei dem das Hauptaugenmerk auf Leckstellen von Rohrleitungen und Anlagen liegt, bei denen sich bei gleichem Aufwand die größten Emissionsverminderungen erzielen lassen
2. Schrittweise Reparatur von undichten Rohrleitungen und Anlagen, wobei kleinere Reparaturen an Stellen, an denen die Leckverluste einen bestimmten unteren Schwellenwert übersteigen, sofort durchgeführt werden (sofern dies nicht unmöglich ist), und rechtzeitig eine umfangreichere Reparatur vorgenommen wird, sobald ein bestimmter höherer Schwellenwert überschritten wird. Der genaue Leckverlustschwellenwert, bei dem Reparaturen vorgenommen werden, hängt von der jeweils in der Anlage vorliegenden Situation und von der Art der durchzuführenden Reparatur ab.
3. Ersetzen bestehender Einrichtungen durch hochwertigere Einrichtungen im Falle größerer Undichtigkeiten, die nicht auf andere Weise unter Kontrolle gebracht werden können
4. Einbauen neuer Einrichtungen, die so konstruiert sind, dass in Bezug auf flüchtige Emissionen strengste Anforderungen eingehalten werden
5. Wenn bestehende Anlagenteile ersetzt oder neue installiert werden, ist BVT:
  - **Ventile:** mit Doppeldichtungen ausgestattete Ventile oder leistungsgleiche hochwertige Ausrüstung mit niedrigen Leckverlusten. Balgabdichtungen oder gleichermaßen effektive hochwertige Ausrüstung für Bereiche mit hohem Gefahrenpotential (z.B. toxische Substanzen)
  - **Pumpen:** Doppeldichtungen mit Flüssigkeits- oder Gassperre oder dichtungslose Pumpen (gekapselte oder Magnetventile) oder leistungsgleiche hochwertige Einrichtungen
  - **Kompressoren und Vakuumpumpen:** Doppeldichtungen mit Flüssigkeits- oder Gassperre, oder dichtungslose Pumpen (gekapselte oder Magnetventile) oder mit Einzeldichtungen ausgestattete Einheiten mit äquivalenten Emissionswerten oder leistungsgleiche hochwertige Einrichtungen
  - **Flansche:** Minimierung der Anzahl, Einsatz wirksamer Dichtungen
  - **Entlüftungsstutzen:** Anbringung von Blindflanschen, Kappen oder Stopfen an nur selten genutzten Armaturen; Einsatz geschlossener Kreisläufe für die Spülung an Flüssigkeitsprobenahmestellen, und Optimierung des Probenahmevermögens/ der Probenahmehäufigkeit bei Stichprobenahmesystemen / Analysegeräten; möglichst weitgehende Verkürzung von Probenahmeleitungen oder Verwendung von Ummantelungen.
  - **Sicherheitsventile:** Minderungsmaßnahmen, soweit mit Sicherheitsbelangen vereinbar (z.B. Installation einer Berstscheibe vor dem Ventil, kontrollierte Ableitung)
6. Übernehmen der folgenden generellen Maßnahmen, soweit notwendig:
  - Doppelwandsystem an allen Stellen mit hohem Leckagerisiko
  - Vorbeugende Verringerung des Bedarfs an Behälteröffnungsvorgängen durch Änderung der Konstruktion oder der Betriebsweise
  - Geschlossene Abwasserleitungssysteme und Abwasserbehälter für die Lagerung oder Behandlung
  - Überwachung des Kühlwassers hinsichtlich Verunreinigungen mit organischen Verbindungen
  - Überführen von Verlusten aus Kompressordichtungen bei entsprechender Leckrate sowie von Restgasen in Systeme mit niedrigerem Druck (geschlossene Netzwerke) zur Wiedernutzung oder zum Abfackeln

Die BVT für **Lagerung, Umschlag und Transport** [EIPPCB, Draft #49] stellen zusätzlich zu den Techniken des BVT-Merkblatts Lagerung eine geeignete Kombination oder Auswahl unter anderem der folgenden Techniken dar:

1. Schwimmdach mit Sekundärdichtungen (nicht für sehr gefährliche Stoffe)
2. Festdachtanks mit innerer Schwimmdecke und Randabdichtungen (für Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck)
3. Festdachtanks mit Inertgasüberlagerung (z.B. wenn aus Sicherheitsgründen erforderlich)
4. Lagerung unter Druck (bei sehr gefährlichen oder geruchsintensiven Stoffen)
5. Minimierung der Lagerungstemperatur (was sich jedoch auf Viskosität oder Verfestigung auswirken kann)
6. Instrumente und Verfahrensweisen zur Überfüllsicherung

7. Einsatz undurchlässiger Auffangbehälter, deren Fassungsvermögen 110 % des Fassungsvermögens des größten Tanks beträgt
8. Rückgewinnung von VOC aus Abgasen (durch Kondensation, Absorption oder Adsorption) zum Recycling oder zur Vernichtung durch Verbrennung in einer thermischen Verwertung, Abfallverbrennungsanlage oder Fackel
9. Kontinuierliche Überwachung des Flüssigkeitsniveaus und der Änderungen des Flüssigkeitsniveaus
10. Tankbefüllungsrohre, die unter den Flüssigkeitsspiegel reichen
11. Unterbodenbefüllung, um das Verspritzen des Einfüllguts zu vermeiden
12. Gaspendelung mit Überführung des verdrängten Dampfes aus dem sich füllenden in den sich leerenden Behälter
13. Rückführung des Abgases in eine geeignete Behandlungsanlage
14. Anbringung von Sensoren an Befüllungsarmen, um übermäßige Bewegungen festzustellen
15. Selbstdichtende Schlauchverbindungen / Schlauchkupplung mit Abreißsicherung
16. Einsatz von Sperren und Verriegelungssystemen, um Beschädigungen der Einrichtungen durch das unbeabsichtigte Bewegen oder Wegfahren von Fahrzeugen zu verhindern.

Die BVT für die Vermeidung und Verminderung der Emission von **Schadstoffen im Wasser** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

- A. Erfassung aller entstehenden Abwasserströme und Bestimmung ihrer Zusammensetzung, Menge und Veränderung
- B. Minimierung des Wasserverbrauchs im Prozess durch Einsatz von
  1. Wasserfreien Techniken bei der Vakuumerzeugung und Reinigung
  2. Gegenstromwäsche statt Gleichstromwäsche
  3. Sprühwasser (statt Wasserstrahl)
  4. Geschlossene Kühlwasserkreisläufe
  5. Überdachung der Anlagen zur Minimierung des Eindringens von Niederschlagswasser (soweit vereinbar mit Gesundheits- und Sicherheitsbelangen)
  6. Managementmaßnahmen wie Zielsetzungen für den Wasserverbrauch und transparente Kostenzuordnung für Wasser
  7. Wasserzähler im Prozess zum Erkennen der Bereiche mit hohem Verbrauch
- C. Minimierung der Prozesswasserverschmutzung durch Rohstoffe, Produkte oder Abfälle durch Einsatz folgender Gegenmaßnahmen:
  1. korrosionsfeste Materialien für die Produktionsanlage und das Abwassersystem, um Leckagen vorzubeugen und den Eintrag von Metallen in das Abwasser durch Auflösen zu vermindern
  2. Indirektkühlung (wenn [Direktkühlung] nicht prozessbedingt erforderlich)
  3. schadstoffarme Roh- und Hilfsstoffe
  4. nichttoxische oder weniger toxische Kühlwasserzusätze
  5. Lagerung von Behältern auf Betonboden mit Auffangvorrichtung
  6. Auffangmaterialien für verschüttete Flüssigkeiten an strategischen Punkten im Umkreis der Einrichtung
  7. Maßnahmenpläne für das unvorhergesehene Verschütten/Überlaufen
  8. trockene Reinigungsmethoden
  9. regelmäßige Kontrolle auf Undichtigkeiten und Reparaturbereitschaft
  10. Trennkanalisation mit getrennter Sammlung von Prozessabwasser, häuslichem Abwasser, nicht belastetem Wasser und ölhaltigen Abwasser
  11. kontaminationsfreie Abwasserableitung
  12. Löschwasserrückhaltesysteme
  13. Betonböden in Lade-/Entladezonen mit Entwässerung in Auffangwanne und Fahrkanten / Schwellen zur Verkehrsberuhigung („Sleeping policemen“)
  14. für Inspektionen und Reparaturen zugängliche Abwassersammelsysteme (Rohre und Pumpen), oberirdisch bzw. in zugänglichen Kanälen, oder leckfreie Sammler durch entsprechende Materialwahl (z.B. verschweißte Rohre aus HDPE oder glasfaserverstärktem Kunststoff)
  15. Vergleichmäßigung durch Stapeltanks vor Abwasserbehandlung

- D. Maximierung der Wiederverwendung des Abwassers durch
1. Ermittlung der jeweils niedrigsten erforderlichen Wasserqualität für die verschiedenen Einsätze im Prozess
  2. Ermittlung der entsprechenden Möglichkeiten zur Wiedernutzung von Abwasser, die mit der erforderlichen Wasserqualität vereinbar sind
  3. Bereitstellung von Zwischenlagermöglichkeiten für Abwasser für die Wiedernutzung bzw. zur Überbrückung von Zeiten des Anfalls und der Nutzung
  4. Einsatz von Abscheidern, um die Abtrennung von wasserunlöslichen Stoffen zu unterstützen
- E. Maximierung der Stoffrückgewinnung / -rückhaltung aus Mutterlaugen, die sich selbst nicht für eine Wiederverwendung eignen, durch Optimierung der Verfahren und insbesondere durch die Verbesserung der Aufarbeitung der Mutterlauge.

Besonders ist zu beachten, dass eine Verunreinigung von **Grundwasser** vermieden wird. Die BVT stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

1. Vermeidung von Leckagen und der damit verbundenen Boden- und Wasserverschmutzung durch entsprechende Gestaltung der Lagerbehälter und Lade-/Entladeeinrichtungen
2. Füllstandsmesssysteme (z.B. mit Hochalarm und automatischer Absperrung)
3. Verwendung von undurchlässigen Bodenmaterialien im Prozessbereich mit Entwässerung zu einer Auffangwanne
4. Keine vorsätzlichen Einträge in den Boden oder das Grundwasser
5. Sammeleinrichtungen, wo Leckagen nicht ausgeschlossen werden können (z.B. Auffangwannen, Auffangbecken)
6. Einrichtungen und Verfahrensweisen, die die vollständige Entleerung der Apparaturen vor dem Öffnen sicherstellen
7. Leckdetektionssysteme und Wartungsprogramme für alle Behälter (insbesondere unterirdische Tanks) und Ableitungen
8. Überwachung der Grundwasserqualität

BVT für die Vermeidung und Minimierung der Erzeugung von Rückständen und Abfällen ist:

1. Abfallvermeidung am Entstehungsort
2. Minimierung aller nicht vermeidbaren Abfallaufkommen
3. Größtmögliches Abfallrecycling

Die BVT für die **Energieeffizienz** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

1. Optimierung der Energierückhaltung (z.B. durch die Wärmeisolierung von Prozesseinrichtungen);
2. Einführung einer Kostenzuordnung, die jeder Prozesseinheit vollständig die jeweiligen Energiekosten zuordnet;
3. häufige Durchführung von Energie-Audits;
4. Optimierung der Wärmenutzung sowohl prozessintegriert als auch prozessübergreifend (wenn möglich auch über die Werksgrenzen hinweg) durch Abgleichen der Wärmequellen und -senken;
5. Einsatz von Kühlsystemen erst dann, wenn die Nutzungsmöglichkeiten von Energie aus dem Prozess ausgeschöpft sind;
6. Einsatz von Kraft-Wärme-Kopplungssystemen in den Fällen, in denen dies wirtschaftlich und technisch machbar ist.

Die BVT für die Vermeidung und Verringerung von **Lärm und Erschütterungen** stellt eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den folgenden Techniken dar:

1. Berücksichtigung der Entfernung zu potentiellen Empfängern im Planungsstadium
2. Einsatz von geräusch- / vibrationsarmen Anlagen;
3. Einsatz schwingungsisolierter Aufstellungen;

4. Trennung der Vibrationsquellen von der Umgebung
5. Verwendung von Schallabsorbern oder Einhausung der Schallquellen
6. Durchführung von Schall- und Vibrationsuntersuchungen in regelmäßigen Abständen.

## 6.4 Verminderung des Ausstoßes von Luftschadstoffen

Die folgenden BVT für Luftschadstoffe gehen von der Optimierung der BVT in Bezug auf Umweltmanagement und Vermeidung/Verminderung aus (wie in den Abschnitten 6.2 und 6.3 dargestellt).

Die Auswahl der BVT erfordert im Einzelfall die Berücksichtigung vieler verschiedener Parameter. Diese werden vertieft im horizontalen BREF zur Abwasser-/Abluftbehandlung erörtert; die wichtigsten sind:

- Gasvolumenstrom (Durchschnittswert, Wertebereich, Variabilität)
- Art der Schadstoffe und Rohgaskonzentration (Durchschnittswert, Wertebereich, Variabilität)
- Verunreinigungen (z.B. Wasserdampf, Staub, korrosive Stoffe)
- zulässige Abgaskonzentration
- Sicherheit
- Investitions- und Betriebskosten (abzüglich Gutschriften für Stoff- und Energierückgewinnung)
- Anlagenlayout
- Verfügbarkeit von Betriebsmitteln.

Die allgemeinen BVT für Luftschadstoffe hängen von diesen Parametern ab und stellen eine geeignete Kombination oder Auswahl aus den in Tabelle 6.1: BVT-assozierte Werte für die Rückgewinnung / Verminderung von VOC

(für VOC) und Tabelle 6.2 (für andere prozessbezogene Luftschadstoffe) angegebenen Techniken dar. Bei hohen Rohgaskonzentrationen oder Techniken mit geringerer Rückgewinnungs-/Minderungsleistung kann eine Kombination von Techniken erforderlich sein, um die BVT-Werte zu erreichen.

Technik	BVT-Werte <sup>(1)</sup>	Bemerkungen
<b>Selektives Membrantrennverfahren</b>	90 - >99,9 % Rückgewinnung VOC < 20 mg/m <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich: 1 - >10g VOC/m <sup>3</sup> Die Wirksamkeit kann zum Beispiel durch korrosive Produkte, staubhaltiges Gas oder Nähe zum Gastaupunkt beeinträchtigt werden.
<b>Kondensation</b>	Kondensation: 50 - 98 % Rückgewinnung + zusätzliche Minderungsmaßnahmen.  Kryokondensation: <sup>(2)</sup> 95 - 99,95 % Rückgewinnung	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 100 - >100000 m <sup>3</sup> /h, 50 - >100g VOC/m <sup>3</sup> .  Bei Kryokondensation: Volumenstrom 10 - 1000 m <sup>3</sup> /h, 200 - 1000 g VOC/m <sup>3</sup> , 20 mbar-6 bar
<b>Adsorption</b> <sup>(2)</sup>	95 - 99,99 % Rückgewinnung	Richtwerte für den Anwendungsbereich für regenerative Adsorption: Volumenstrom 100 - >100000 m <sup>3</sup> /h, 0,01 - 10g VOC/m <sup>3</sup> , 1 - 20 atm. Nichtregenerative Adsorption: Volumenstrom 10 - >1000 m <sup>3</sup> /h, 0,01 - 1,2g VOC/m <sup>3</sup>
<b>Wäscher</b> <sup>(2)</sup>	95 - 99,9 % Minderung	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 10 - 50000 m <sup>3</sup> /h, 0,3 - >5g VOC/m <sup>3</sup>
<b>Thermische Nachverbrennung</b>	95 - 99,9 % Minderung VOC <sup>(2)</sup> < 1 - 20 mg/m <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 1000 - 100000m <sup>3</sup> /h, 0,2 - >10g VOC/m <sup>3</sup> . Der Bereich von 1 - 20 mg/m <sup>3</sup> basiert auf Emissionsgrenzwerten und Messwerten. Der mit regenerativen oder rekuperativen thermischen Verbrennungsanlagen erzielbare Minderungsgrad kann zwar u.U. unter 95 - 99 % liegen, kann aber < 20 mg/Nm <sup>3</sup> erreichen.
<b>Katalytische Nachverbrennung</b>	95 - 99 % Minderung VOC < 1 - 20 mg/m <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich: Volumenstrom 10 - 100000 m <sup>3</sup> /h, 0,05 - 3 g VOC/m <sup>3</sup>
<b>Fackel</b>	Hochfackel > 99 % Bodenfackel > 99,5 %	
3. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die Konzentrationen auf die Halbstunden- / Tagesmittelwerte für die Referenzbedingungen eines trockenen Abgases bei 0 °C, 101,3 kPa und einem Sauerstoffgehalt von 3 Vol% (Sauerstoffgehalt 11 Vol% im Falle der katalytischen / thermischen Nachverbrennung).		
4. Bei der Technik spielen medienübergreifende Aspekte eine Rolle, die zu berücksichtigen sind.		

**Tabelle 6.1: BVT-assozierte Werte für die Rückgewinnung / Verminderung von VOC**

Schadstoff	Technik	BVT-Werte <sup>(1)</sup>	Bemerkungen
Staub	Zyklon	Bis zu 95 % Minderung	Stark abhängig von der Teilchengröße. Normalerweise nur BVT in Kombination mit einer anderen Technik (z. B. elektrostatischer Abscheider, Gewebefilter).
	Elektrostatischer Abscheider	5 – 15 mg/Nm <sup>3</sup> 99 – 99,9 % Minderung	Basiert auf der Nutzung der Technik in verschiedenen anderen Branchen. Die Wirksamkeit hängt in starkem Maße von den Eigenschaften der Teilchen ab.
	Gewebefilter	< 5 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Zweistufiger Staubfilter	~ 1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Keramikfilter	< 1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	Absolutfilter	< 0,1 mg/Nm <sup>3</sup>	
	HEAF-Filter	Tröpfchen und Aerosole bis zu 99 % Minderung	
	Nebelfilter	Staub und Aerosole bis zu 99 % Minderung	
Geruch	Adsorptions-biofilter	95 - 99 % Minderung von Gerüchen und einigen VOC	Richtwerte für den Anwendungsbereich: 10000 - 200000 ou/Nm <sup>3</sup>
Schwefeldioxid und Sauer-gase	Nasskalkwäsche	90 – 97 % Minderung SO <sub>2</sub> < 50 mg/Nm <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich für SO <sub>2</sub> < 1000 mg/m <sup>3</sup> im Rohgas.
	Wäscher	HCl <sup>(2)</sup> < 10 mg/Nm <sup>3</sup> HBr <sup>(2)</sup> < 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Konzentrationen basieren auf maximal zulässigen Werten in Österreich.
	Injektion eines quasitrockenen Sorptionsmittels	SO <sub>2</sub> < 100 mg/Nm <sup>3</sup> HCl < 10 - 20 mg/Nm <sup>3</sup> HF < 1 – 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Richtwerte für den Anwendungsbereich für SO <sub>2</sub> < 1000 mg/m <sup>3</sup> im Rohgas.
Stickstoff-oxide	SNCR	50 – 80 % NO <sub>x</sub> Minderung	
	SCR	85 to 95 % Minderung NO <sub>x</sub> < 50 mg/m <sup>3</sup> . Ammoniak < 5 mg/m <sup>3</sup>	Kann höher sein, wenn das Abgas eine höhere Wasserstoffkonzentration aufweist.
Dioxine	Primärmaßnahmen + Adsorption 3-Bettkatalysator	< 0,1 ng TEQ/Nm <sup>3</sup>	Die Bildung von Dioxinen während des Prozesses sollte möglichst vermieden werden.
Queck-silber	Adsorption	0,05 mg/Nm <sup>3</sup>	0,01 mg/Nm <sup>3</sup> gemessen in einer österreichischen Müllverbrennungsanlage mit Aktivkohlefilter.
Ammoniak und Amine	Wäscher	< 1 – 10 mgNm <sup>3</sup>	Saure Wäsche
Schwefel-wasserstoff	Absorption (alkalischer Wäscher)	1 - 5 mg/Nm <sup>3</sup>	Die Absorption von H <sub>2</sub> S liegt bei über 99 %. Eine Alternative dazu ist die Absorption in einem Ethanolaminwäscher mit nachfolgender Schwefelrückgewinnung.
3. Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich die Konzentrationen auf die Halbstunden- / Tagesmittelwerte für die Referenzbedingungen eines trockenen Abgases bei 0 °C, 101,3 kPa und einem Sauerstoffgehalt von 3 Vol%.			
4. Tagesmittelwert unter Standardbedingungen. Die Halbstundenwerte betragen: HCl < 30 mg/m <sup>3</sup> und HBr < 10 mg/m <sup>3</sup> .			

Tabelle 6.2: BVT-assoziierte Werte für die Verminderung anderer LVOC-Luftschadstoffe

Die Luftschadstoffe, die bei LVOC-Prozessen emittiert werden können, sind zahlreich und sehr unterschiedlich. Diese Stoffe weisen äußerst unterschiedliche Eigenschaften auf bezüglich Toxizität, Auswirkungen auf die globale Erwärmung, photochemische Ozonbildung, Ozonabbau in der Stratosphäre usw. Diese Eigenschaften bestimmen das Niveau und die Art der BVT (z.B. erfordern Stoffe mit hohem Umweltschädigungspotential eine striktere Vermeidung und Verminderung).

Um die Eigenschaften der Stoffe zu erfassen, werden verschiedene Klassifikationssysteme genutzt. Auch wenn viele Mitgliedstaaten über ein eigenes System verfügen, gibt es leider kein europaweites Klassifikationssystem. Die Entwicklung eines solchen Systems würde eine sehr umfangreiche Aufgabe darstellen und lag außerhalb des Rahmens des LVOC-Informationsaustausches.

Die folgenden BVT-Werte wurden nicht anhand des üblichen Verfahrens der anderen BREFs abgeleitet, sondern beruhen auf dem Klassifikationssystem, das durch einen einzelnen Mitgliedstaat eingebracht wurde. In Tabelle 6.3 wird das NeR-System aus den Niederlanden genutzt, da die dort enthaltenen BVT-Werte einem hohen Umweltschutzniveau entsprechen. Die NeR-Klassifikation stellt nur ein Beispiel für gute Praktiken dar. Die LVOC-Arbeitsgruppe räumt ein, dass es noch andere, gleichermaßen gültige Klassifikationssysteme gibt,

die zur Ermittlung von BVT-Werten für luftseitige Emissionen herangezogen werden können. Solche anderen Klassifikationssysteme sind in Anhang VIII aufgeführt.

Einige Punkte sollten bei dem niederländischen Klassifizierungssystem zur Kenntnis genommen werden:

- Die Klassifizierung basiert auf der Humantoxizität und den Umweltauswirkungen sowie auf den technischen und finanziellen Möglichkeiten, den Schadstoff zu vermindern. Andere Faktoren (z.B. Energieeffizienz, globale Klimaänderung) werden weniger detailliert berücksichtigt.
- Die NeR-Klassifizierung basiert auf der deutschen TA Luft
- Das Klassifikationssystem wird in regelmäßigen Zeitabständen fortgeschrieben, und Einzelheiten können sich dadurch ändern.

Kategorien **	Mögliche BVT-Lösungen (keine vollständige Liste)	BVT-Emissionswerte (mg/Nm <sup>3</sup> ) ***	Schwellenwert (kg/h)
<b>Extrem gefährliche Stoffe</b>			
Dioxine und Furane	Prozessintegriert: gute Betriebsbedingungen und geringer Chlorgehalt des Einsatzguts/Brennstoffs.	0,1 (ng I-TEQ/Nm <sup>3</sup> )	kein Grenzwert
PCB	Prozessnachgeschaltet: Aktivkohle, katalytisches Gewebefilter, Abfallverbrennungsanlage.	0,1**** (ng PCB -TEQ/Nm <sup>3</sup> )	kein Grenzwert
<b>Feststoffteilchen</b>			
Staub	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
<b>Karzinogene Stoffe (fest)*</b>			
∑ C1	Abfallverbrennungsanlage, Wäscher, Absolutfilter, Aktivkohle.	0,1	0,0005
∑ C1 + C2		1,0	0,005
∑ C1 + C2 + C3		5,0	0,025
<b>Organische Stoffe (Gas/Dampf)*</b>			
∑ gO1	Abfallverbrennungsanlage, (regenerative) Aktivkohle, Dämpferückgewinnungsanlage.	20	0,1
∑ gO1 + gO2		100	2,0
∑ gO1 + gO2 + gO3		100 - 150	3,0
<b>Organische Stoffe (fest)*</b>			
∑ sO1	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,1
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,1
∑ sO1 + sO2	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
∑ sO1 + sO2 + sO3	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 25	10 – 25	≥ 0,5
	Wenn Filterung nicht möglich ist, gilt bis 50	10 - 50	< 0,5
<b>Anorganische Stoffe (Gas/Dampf)</b>			
gI1	Viele verschiedene Lösungen (z. B. chemischer Wäscher, alkalischer Wäscher, Aktivkohle)	1,0	0,01
gI2		5,0	0,05
gI3		30	0,3
gI4	Saurer Wäscher/alkalischer Wäscher, S(N)CR, Kalkeinspritzung.	200	5
<b>Anorganische Stoffe (fest)*</b>			
∑ sI1	Gewebefilter, Wäscher, elektrostatischer Abscheider	0,2	0,001
∑ sI1 + sI2		1,0	0,005
∑ sI1 + sI2 + sI3		5,0	0,025
* Es gilt die Summenregel (d. h. der angegebene Emissionswert gilt für die Summe der Stoffe in der entsprechenden Kategorie zuzüglich derer aus der niedrigeren Kategorie).			
** Eine ausführliche Klassifizierung der Substanzen findet sich in Anhang VIII: Luftschadstoffklassifikationssysteme der Mitgliedstaaten.			
*** Der Emissionswert gilt nur, wenn der Massengrenzwert (der unbehandelten Emissionen) überschritten wird. Die Emissionswerte beziehen sich auf die Halbstundenmittelwerte unter normalen Bedingungen (trockenes Abgas, 0°C und 101,3 kPa). Die Sauerstoffkonzentration wird im NeR-System nicht festgelegt, entspricht aber zumeist der tatsächlich vorhandenen Sauerstoffkonzentration (für Abfallverbrennungsanlagen können 11 Vol% akzeptabel sein).			
**** Die PCB-Werte werden hier bezüglich der TEQ angegeben, was die für die Berechnung dieser Werte relevanten Faktoren betrifft, siehe Artikel „Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife“. „Van den Berg et al. Environmental Health Perspectives, Band 106, Nr. 12, Dezember 1998“			

Tabelle 6.3: Luftemissionswerte, die mit den BVT für Prozessabgase in der LVOC-Industrie verbunden werden

Die BVT für **Fackeln** sind:

- Minimierung der Entsorgung von Kohlenwasserstoffen mittels Abfackeln durch gute Anlagenkonstruktionen (z.B. hochbelastbare Anfahrssysteme, Fackelgasrück-gewinnungssysteme) und gutes Anlagenmanagement (z.B. ausgebildete Betriebs-techniker, angemessene Wartung).
- Die Wahl zwischen bodennahen Fackeln und Hochfackeln erfolgt nach Sicherheits Gesichtspunkten.
- Wenn Hochfackeln eingesetzt werden, beinhaltet die BVT den Einsatz von Detektoren an Dauerflammen / Zündflammen sowie das wirksame Vermischen (üblicherweise durch Dampfeinblasen), wobei das Mischungsverhältnis durch die Kohlenwasser-stoffmenge bestimmt wird, und eine Fernüberwachung durch Videoübertragung
- VOC-Elimination >99% für Hochfackeln und >99,5% für Bodenfackeln

Die BVT für **Prozessfeuerungen** besteht im Einsatz von Gasfeuerung und NOx-armen Brennerkonfigurationen. Damit können bei neuen und bestehenden Anlagen BVT-Emissionswerte von 50 – 100 mg NOx /Nm<sup>3</sup> (als Stundenmittelwert) erreicht werden. Werte im oberen Bereich dieser Spanne weisen auf den nachteiligen Effekt von hohen Temperaturen (Luftvorwärmung) und wasserstoffreichen Brennstoffen hin. In Ausnahmesituationen, bei geringen Möglichkeiten der Ertüchtigung, können gelegentlich Emissionswerte bis zu 200 mg/Nm<sup>3</sup> den BVT entsprechen.

Die BVT für **andere Feuerungsanlagen** (z. B. Dampfkessel, Gasturbinen) findet sich im BVT-Merkblatt für Großfeuerungsanlagen [EIPPCB, Draft#127].

Der Ausstoß von Kohlendioxid steht in direktem Bezug zum Energieverbrauch und dem Kohlenstoffgehalt der eingesetzten Brennstoffe. Die BVT für **Kohlendioxidemissionen** besteht in einer verbesserten Energieeffizienz. Der Einsatz kohlenstoffarmer (wasserstoffreicher) Brennstoffe oder nachhaltiger nichtfossiler Brennstoffe kann aber ebenfalls als BVT gelten.

## 6.5 Verminderung der Wasserverschmutzung

Die im folgenden aufgeführten BVT für Schadstoffe im Wasser setzen die Optimierung der BVT für Umweltmanagement und Vermeidung/Verminderung als gegeben voraus (s. Abschnitte 6.2 und 6.3). BVT in Bezug auf Schadstoffe im Wasser ist:

- Abwasserströme, die Schwermetalle oder toxische oder nicht biologisch abbaubare organische Verbindungen enthalten, werden getrennt behandelt oder aufgearbeitet. Die einzelnen Ströme, die toxische oder hemmende organische Verbindungen enthalten oder eine geringe biologische Abbaubarkeit aufweisen, werden getrennt behandelt, z.B. durch (chemische) Oxidation, Adsorption, Filtration, Extraktion, (Dampf-) Strippen, Hydrolyse (zur Verbesserung der biologischen Abbaubarkeit) oder anaerobe Vorbehandlung. Das Abwasser der einzelnen gezielt behandelten Ströme wird einer gemeinsamen biologischen Kläranlage zur weiteren Behandlung zugeleitet. Insbesondere werden Abwasserströme mit Metallen und Schwermetallen vor der Vermischung mit nicht metallhaltigen Abwasserströmen gesondert behandelt. Die assoziierten BVT-Emissionswerte für die einzelnen behandelten Abwasserströme betragen (als Tagesmittelwerte):

Hg :	0,05 mg/l
Cd :	0,2 mg/l
Cu, Cr, Ni, PB :	0,5 mg/l
Zn, Sn :	2 mg/l

- Organische Abwasserströme, die keine Schwermetalle oder toxische oder biologisch nicht abbaubare organische Verbindungen enthalten, sind für eine gemeinsame biologische Behandlung potenziell geeignet (nach Bewertung bzgl. der biologischen Abbaubarkeit, der Inhibitorwirkungen, der Auswirkungen auf die Klärschlammqualität, der Flüchtigkeit und des verbleibenden Gehalts an Schadstoffen im abgeleiteten Abwasser). Im allgemeinen kann die gemeinsame biologische Behandlung einen BSB-Wert im Ablauf von <20 mg/l (als Tagesmittelwert) erreichen. Eine typische Ausführung für diese Behandlungsanlage ist eine niedrig belastete Kläranlage, d.h. im Falle einer Belebtschlammanlage eine Schlammbelastung von ≤0,25 kg CSB/kg Schlamm (als Trockensubstanz TS) / Tag.

Es ist schwierig, erreichbare Emissionswerte anzugeben, die auf alle LVOC-Prozesse anwendbar sind, da die Eigenschaften des Abwassers unter anderem stark durch die angewandten Verfahren, die Veränderlichkeit der Betriebsprozesse, den Wasserverbrauch, die Minderungsmaßnahmen am Entstehungsort und den Umfang der Vorbehandlung beeinflusst wird. Nach Beurteilung von Fachleuten der technischen Arbeitsgruppe sind dennoch die folgenden Emissionswerte mit der Anwendung der BVT verbunden:

Parameter	BVT-assoziierte Werte (als Tagesmittelwerte):
CSB	30 – 125 mg/l <sup>(1)</sup>
AOX	< 1 mg/l <sup>(2)</sup>
Gesamtstickstoff	10 - 25 mg/l <sup>(3)</sup>
<p>(1) Das untere Ende dieses Bereiches wird bestimmt durch Werte von 30-45 mg/l für das Abwasser aus der Herstellung der kurzkettigen Olefine. Angaben für die kurzkettigen Olefine wurden aus TOC-Angaben extrapoliert und können auch rückgerechnet sein aus dem prozentualen Beitrag zu einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage.</p> <p>(2) Die meisten LVOC-Prozesse können einen AOX-Wert unter 1 mg/l erreichen. In einigen wenigen besonderen Fällen wie dem Chlorhydrinprozess ist ein Bereich von 1-5 mg/l AOX erreichbar. CEFIC behauptet, dass die Erfahrungen mit der Anwendung des AOX unzureichend sind und es nicht möglich ist, einen BVT-Wert abzuleiten. Falls EOX als Alternative zum AOX angewandt wird, sollte beachtet werden, dass sich die analytischen Methoden auf verschiedene Gruppen von halogenierten Kohlenwasserstoffen konzentrieren und keine allgemeingültige Korrelation zwischen AOX und EOX besteht, außer dass AOX &gt; oder &gt;&gt;EOX ist.</p> <p>(3) Der genaue Zahlenwert hängt von den angewandten Verfahren und der Art des biologischen Behandlungssystems ab (N-Entfernung).</p>	

Tabelle 6.4: BVT-Werte für Abwasser

## 6.6 Verminderung der Abfälle und Rückstände

Die im folgenden aufgeführten BVT für die Begrenzung der Abfall- und Rückstandsschadstoffe setzen die Optimierung der BVT für Umweltmanagement und Vermeidung/Verminderung als gegeben voraus (s. Abschnitte 6.2 und 6.3).

- BVT bzgl. **Katalysatoren** ist die Regenerierung / Wiederverwendung und nach Verbrauch die Rückgewinnung der enthaltenen Edelmetalle mit Deponierung des Katalysatorträgermaterials
- BVT für **verbrauchte Reinigungsmittel** ist, wenn möglich, die Regenerierung, ansonsten die Entsorgung auf Deponien oder die Verbrennung unter geeigneten Bedingungen in Abfallverbrennungsanlagen.
- BVT für **organische Prozessrückstände** ist möglichst die maximale Nutzung als Einsatzstoff oder als Brennstoff, andernfalls die Verbrennung unter geeigneten Bedingungen in Abfallverbrennungsanlagen.
- BVT für **verbrauchte Hilfsstoffe** ist möglichst die maximale Rückgewinnung oder Verwendung als Brennstoff, andernfalls die Verbrennung unter geeigneten Bedingungen in Abfallverbrennungsanlagen.



## 7 ILLUSTRATIVE PROCESS: LOWER OLEFINS

The lower olefins sub-sector is illustrated by the cracking process. The world-wide demand for lower olefins (ethylene, propylene, butenes and butadienes) is higher than any other chemical, but due to their high reactivity they are only found in very low concentrations in crude oil. It is therefore necessary to 'crack' saturated hydrocarbons into unsaturated hydrocarbons using the large-scale catalytic cracking or steam cracking processes.

### 7.1 General information

The Lower Olefins are a very important group of substances for the chemical industry and they are the primary feedstock for most plastics, polymers and man-made fibres. Olefins derivatives are to be found in clothing, household fabrics, carpets, cooking utensils, vehicle Verbindungen, aircraft, computers, paints, solvents, cosmetics and pharmaceuticals.

**Ethylene** is a very important building block for the organic chemical industry and its range of derivatives is shown in Figure 7.1. More than 50 % of ethylene is used in the production of polyethylene, but it is also particularly important in the production of polystyrene (via ethylbenzene and styrene), glycol (via ethylene oxide), vinyl acetate (via acetaldehyde and acetic acid) and PVC (via 1-2 dichloroethane and vinylchloride).

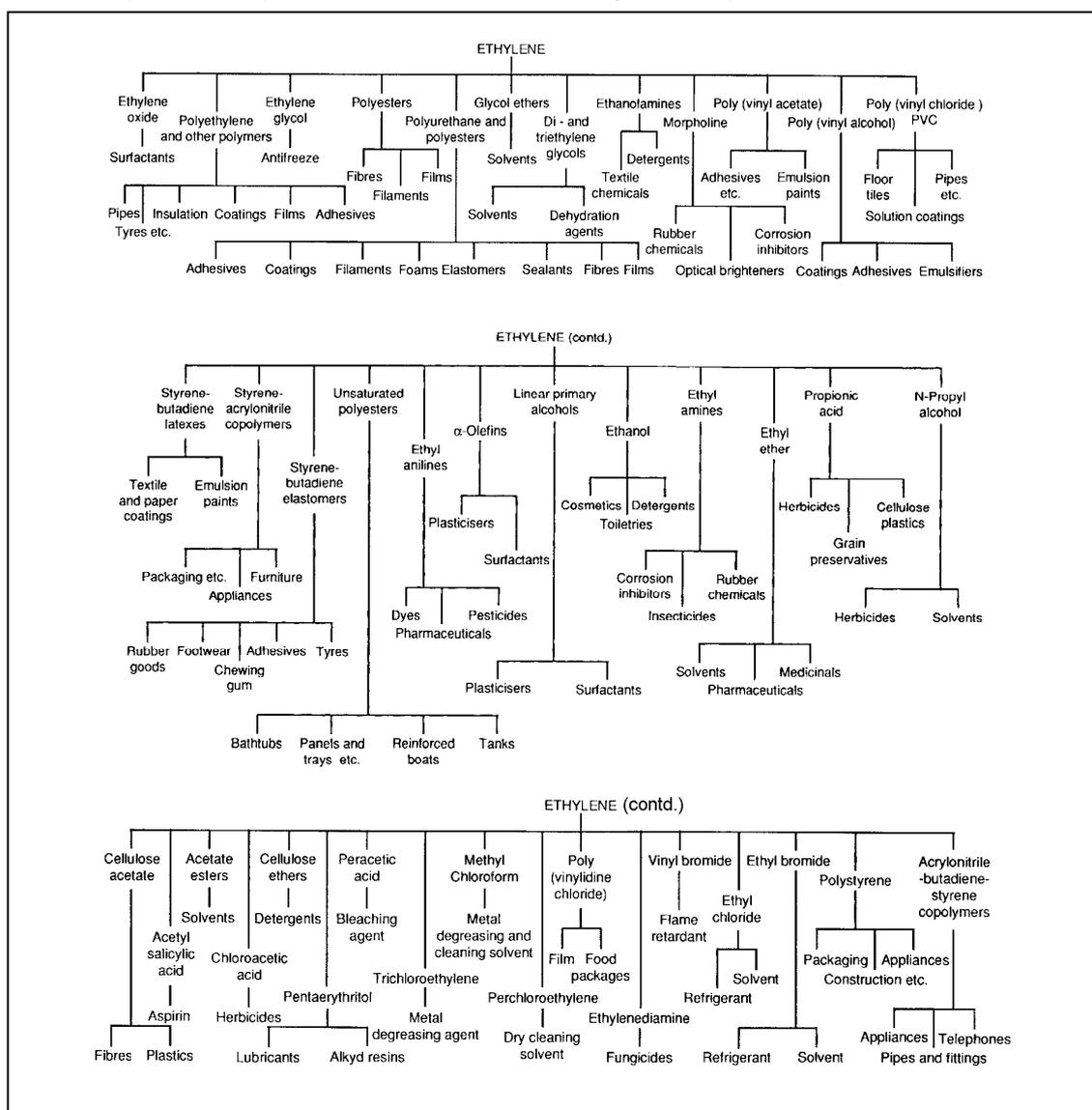


Figure 7.1: Uses of ethylene  
[EC DGXI, 1993 #8]

More than 50 % of **propylene** is used to produce polypropylene. Other important products include acrylic esters (via acrylic acid), phenol and acetone (via cumene), acrylonitrile fibres, butanol and ethylhexanol (via butyraldehyde), and glycol (via propylene oxide).

Some 47 % of **butadiene** is used to produce styrene/butadiene rubbers and latexes. A further 27 % is used for producing polybutadiene rubber, most notably EPDM (ethylene-propylene-diene monomer) rubber that is made via 1,4 hexadiene. It is also used for the production of adiponitrile – a precursor for nylon production.

### 7.1.1 Production capacity

The total nameplate production capacity of **ethylene** in European Union Member States is 20 million tonnes per year and this accounts for some 25 % of world supply. European ethylene production capacity has expanded by 5 million tonnes in the last 10 years, but only four new crackers were built during the period. The capacity increase has been largely achieved through the expansion and optimisation of existing Anlagen, and this is reflected in the capacity utilisation of 93 % [CEFIC APPE, 1998 #15]. Within the European Member States there are 50 crackers and these are located on 39 different sites (see Table 7.1).

**Propylene** capacity in Western Europe was 14.5 million tonnes in 1997, with an actual production of 12.6 million tonnes. Around 9.6 million tonnes was produced on steam crackers, with the balance being recovered from refinery streams. Generally, the growth of propylene derivatives has exceeded that of ethylene, resulting in a propylene market growth of 4.5 % per year in the last 10 years. The annual production of **butadiene** in Western Europe is 2 million tonnes and this represents a capacity utilisation of 85 %.

Over the next 5 years, ethylene is forecast to grow at around 2.4 % per year, with propylene demand predicted to increase at 3.9 % per year. This would lead to an imbalance between supply and demand for the two products, resulting in a possible shortfall in propylene supply.

### 7.1.2 Feedstocks

In Western Europe, liquid naphtha (from crude oil refining) is by far the most important raw material and accounts for 73 % of ethylene production. Other feedstocks are less significant in Western Europe, but ethylene is also produced from gas-oil (10 %), butane (6 %), ethane (5 %), propane (4 %) and other sources (2 %).

Liquid feeds predominate in Europe because they are relatively abundant and easy to transport. It is not essential to co-locate ethylene plants with a suitable source of feed and it is often an advantage to integrate with derivative plants since the total demand chain plays a critical part in the overall value of the business. Gas oil cracking may be undertaken where plants are located adjacent to and integrated with refineries.

Gas feedstocks are less used in Europe because they are rarely economically available. Ethane is extracted from natural gas by cryogenic liquefaction, and there are few locations in Europe where gas is sufficiently concentrated to allow economic recovery (z. B. with access to pipeline supplies from North Sea production fields). Ethane is also difficult to transport as it requires special refrigerated ships or high Druck pipeline systems. Some European plants have a degree of flexibility to process LPG (Liquefied Petroleum Gas), but this is limited by the different physical configurations of 'gas' and 'liquid' fed crackers.

In the USA, particularly on the Gulf Coast, most crackers use gas feedstocks rather than naphtha and enjoy both lower capital and operating costs. This advantage may be eroded by low oil prices and the increasing value of co-products, in particular propylene. USA labour and utility costs are also lower than in Europe, and there is a more established pipeline infrastructure allowing virtual 'freight-free' movement of olefins to the derivative plants.

Country	Location	Operator	Number of crackers	Capacity (kt/yr ethylene)
Austria	Schwechat	OMV	1	345
Belgium	Antwerp	FAO	3	1050
	Antwerp	BASF	1	670
The Netherlands	Geleen	DSM	2	1100
	Moerdijk	Shell	1	650
	Terneuzen	Dow	2	1100
Finland	Kulloo	Borealis	1	290
France	Berre	Montell/Elenac	1	420
	Carling	Elf Atochem	2	480
	Dunkerque	Copenor	1	350
	Feyzin	AP Feyzin	1	240
	Gonfreville	Elf Atochem	1	480
	Lacq	Elf Atochem	1	75
	Lavera	Naphtachimie	1	700
	ND Gravenchon	Exxon	1	400
Germany	Böhlen	BSL	1	464
	Burghausen	OMV	1	310
	Gelsenkirchen	Veba Oel	2	880
	Heide	RWE-DEA	1	86
	Köln-Worringen	Erdoelchemie	2	780
	Ludwigshafen	BASF	2	560
	Munchmunster	Veba Oel	1	280
	Wesseling	Elenac	2	860
Wesseling	RWE-DEA	2	480	
Greece	Thessaloniki	EKA	1	20 <sup>(3)</sup>
Italy	Brindisi	Polimeri Europa	1	360 <sup>(1)</sup>
	Gela	Enichem	1	250
	Priolo	Enichem	1	740
	Porto Marghera	Enichem	1	460
	Porto Torres	Enichem	1	250
Portugal	Sines	Borealis	1	340
Spain	Puertollano	Repsol	1	280
	Tarragona	Repsol	1	600
	Tarragona	Dow	1	530
Sweden	Stenungsund	Borealis	1	405 <sup>(2)</sup>
UK	Fawley	Exxon	1	120
	Grangemouth	BP Amoco	2	700
	Mossmorran	Exxon/Shell	1	720
	Wilton	Huntsman/ICI	1	865
<b>TOTAL EU</b>			<b>50</b>	<b>19690</b>
Norway			1	410
Switzerland			1	25
<b>TOTAL WESTERN EUROPE</b>			<b>52</b>	<b>20125</b>
Bulgaria			2	450
Croatia			1	70
Czech Republic			1	400
Hungary			1	300
Poland			1	360
Romania			1	200
Slovakia			1	200
Yugoslavia			1	200
<b>TOTAL APPE AFFILIATES</b>			<b>61</b>	<b>22305</b>
Note 1: Year 2000 capacity is 410 kpta [Federchimica, 2000 #123]				
Note 2: Year 2000 capacity is 610 kpta.				
Note 3: Ethylene plant of the Hellenic Petroleum Company was closed in 2000.				

**Table 7.1: Location of ethylene plants in the European Union and wider Europe [CEFIC APPE, 1998 #15]**

### 7.1.3 Economic factors

The European petrochemical industry accounts for 28 % of world turnover and olefin-based products form a significant proportion of this activity. It is one of the most important manufacturing sectors in the EU and has an estimated market capitalisation exceeding 15 billion Euro. The European Petrochemical industry directly employs around 20000 people, and production of the principal derivative products (plastics and polymers) employs a further 70000 people in Europe. The wider industry chain, including machine manufacturers and converters, is estimated to employ 1.1 million people [CEFIC, 1999 #43].

In recent years, the chemical industry in general has been the subject of major restructuring, resulting in increased segmental focus in areas such as specialities, life sciences, inorganics, and base Chemikalien. For lower olefins, despite some realignment of assets, only four new steam crackers have been built in the last decade, and more than 50 % of plants currently in operation are more than 25 years old. This position stems directly from the large investment costs for new plants, and the low margins in olefin production.

**Markets.** Lower Olefins are sold on chemical specification rather than their performance and so competition is geared heavily towards price. This promotes international trade but makes Europe potentially vulnerable to imports from sources using cheaper feedstocks (particularly gas) or where operating costs are lower. Producers in the USA, the Middle East and Asia are able to access at least one of these advantages and can therefore compete aggressively against European manufacturers. Whilst transportation costs for olefins are relatively high, those for first-derivative polymers are very low, making it attractive to import polymer product into Europe from anywhere in the world. In real terms, the cost of these products continues to fall as new producers compete for market share [CEFIC, 1999 #43]. Constant pressure is therefore exerted on the transfer price of olefins, and in order to remain competitive, producers must look to ways of reducing operating cost margins. In the absence of technological breakthrough, this can only be achieved by continuous operating cost Verbesserungs, often involving investment in new plant and equipment, and by ongoing pruning of the operating fixed costs.

Compared with other chemical sectors, lower olefins is characterised by an unusually high number of separate producers and this partly reflects the strategic desire of each country to have its own ethylene production source. No single company dominates the market in Europe, although there are a number of co-operative alliances and a number of long-distance ethylene pipelines across Europe that link otherwise remote producers and users. There may be sector rationalisation in the future because of the large number of producers and low profit margins.

**Investment costs.** Steam crackers are very large complex plants that involve significant investment costs. All crackers incorporate proprietary designs that are licensed from a small number of technology contractors in the USA and Europe. At a global level no more than 4 - 6 new crackers are announced in a year and this forces intense competition between contractors. Investment costs vary from region to region, influenced by the cost of construction labour, and the proximity to a developed infrastructure. In real terms, investment costs have fallen over the last decade because of increased scale, enhanced design and improved project execution. Table 7.2 shows investment costs for a world scale plant (600 kt/yr ethylene) built on a European green-field site.

Feedstock	Investment Cost (M Euro)	Unit Cost (Euro per tonne ethylene)
Ethane	540 - 600	900 - 1000
Naphtha	660 - 780	1100 - 1300
Gas-oil	720 - 850	1200 - 1400

**Table 7.2: Ethylene plant investment costs for different feedstocks**  
[CEFIC, 1999 #43]

At average cracker margins, investment in a green-field plant in Europe cannot return the capital costs. Investors therefore seek to capture other sources of value to achieve acceptable returns [CEFIC, 1999 #43] and this might involve:

- access to lower cost gas feedstocks (this is restricted to coastal locations, and is only viable when the gas can be considered to be ‘distressed’)
- co-location with other production units (to reduce overheads by sharing common services)
- investment in ‘brown-field’ sites (where infrastructure already exists).

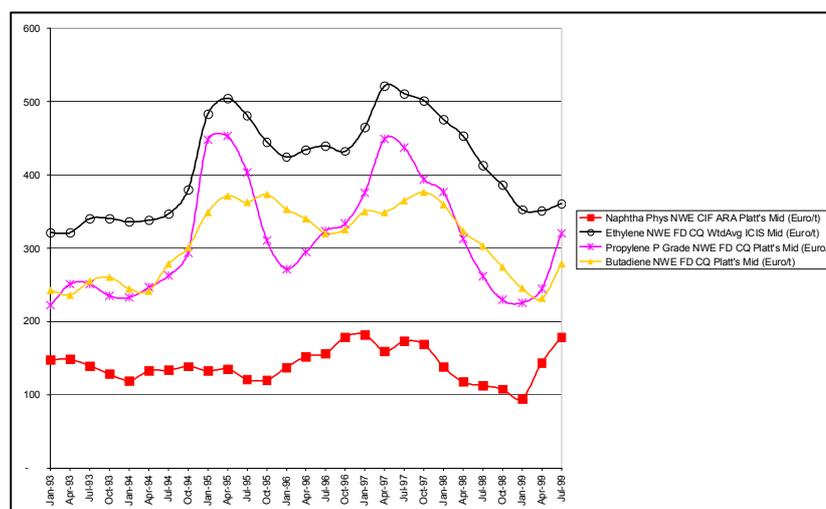
It is not possible to derive generic investment costs for brown-field sites since the scope of work is location specific. The ‘core’ cost of a cracker (usually referred to as ISBL - inside battery limits) might account for 60 - 65 % of the total green-field plant cost. Other costs will be incurred, such as increased provision for utility systems, but will depend on the amount of free space available in existing systems. The investment costs for the expansion of existing plants are even more difficult to define since there is need to consider factors of accessibility, physical plant layout and modifications to existing equipment. Furthermore, the commercial justification for an expansion is determined by unique factors (e.g. increased on-site product demand)

**Production costs.** The production costs of any process include variable costs (which are largely dependent on throughput), and fixed costs (such as operating labour, maintenance, and site overheads). To the cash cost ‘ex-works’ must be added the costs of freighting to the purchaser and of technical service and sales. The cash costs for lower olefins are shown in Table 7.3 for West European leader plants in 1997. The cost of feedstock accounts for most of the variable cost and therefore causes most of the cost fluctuation.

	<b>Butadiene</b>	<b>Ethylene</b>
<b>Capacity (Kt/yr)</b>	90	620
<b>Total Capital – replacement cost (£ million)</b>	45	393
<b>Net Variable Costs (including credit for by-products) (£/t)</b>	146	107
<b>Total Fixed Costs (£/t)</b>	27	30
	<b>CASH COST (£/t)</b>	
<b>Freight (£/t)</b>	24	12
	<b>173</b>	<b>137</b>

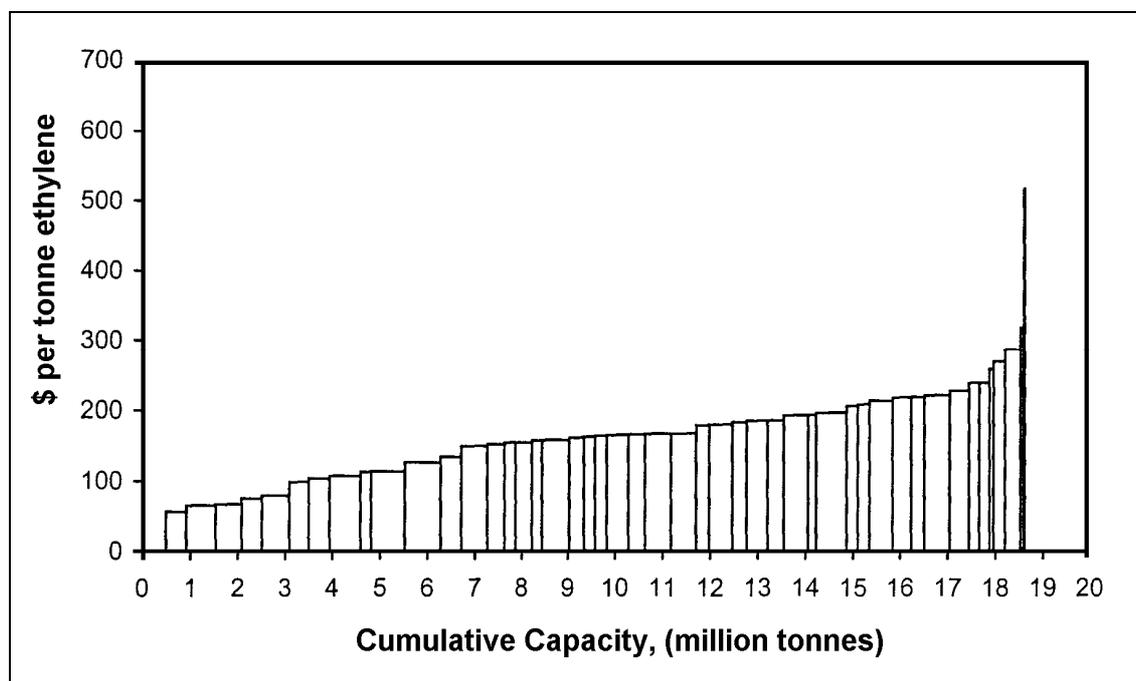
**Table 7.3: Cash costs of production for Lower Olefins - West European leader plants**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

**Price Sensitivity.** The prices of products and feedstocks are highly cyclical (Figure 7.2). The price of naphtha has fluctuated by 93 % over the period 1993 - 98 and this has resulted in product price fluctuations ranging from 63 % (for butadiene) to 104 % (for propylene).



**Figure 7.2: Price fluctuations of Lower Olefin feedstock and products**  
[CEFIC, 1999 #43]

**Profitability.** The profit element (margin) of an installation can be determined by its position on the production cost curve for the total industry. The price of product is determined by production costs in the least competitive plants. The cash cost curve for ethylene in Western Europe (Figure 7.3) has a shape that represents not only the different plant efficiencies and scale, but also different feedstock sources.

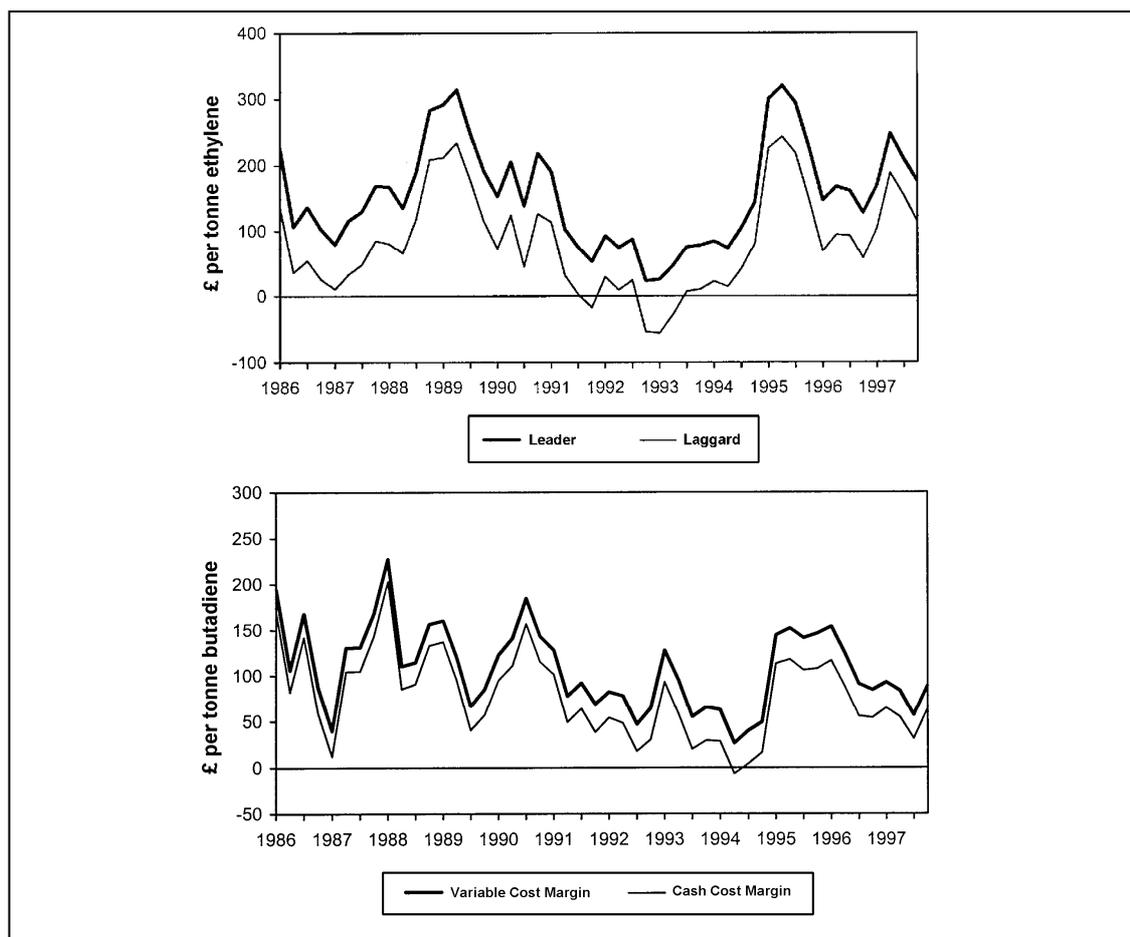


**Figure 7.3: Production costs curve for ethylene**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

The steepness of the cash cost curve is an indicator of the potential for a competitive producer to make profit. A simple indicator of the steepness of the cash cost curve is the difference between the cash costs of leader and laggard plants (broadly, the best 20 percent and the worst 20 percent of the regional cost curve). The difference between the best (leader) and worst (laggard) performing plants in Europe is estimated to result in a range of costs from £137 / tonne to £198 / tonne [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. The difference (£61 / tonne) appears to indicate a healthy industrial sector, but more detailed analysis suggests that when discounts and other factors are taken into account, the return on investment (ROI) in Europe has been below the cost of capital at around 7 % [CEFIC, 1999 #43].

Given that projects are usually only sanctioned when returns exceed a minimum capital charge of around 16.25 % per year (equivalent to 10 % per year for 10 years) it is unsurprising that few new crackers have been built in the last decade. Instead, producers have chosen to maintain their competitive position by extending the life of existing plants with investments in increased capacity and upgraded equipment. Some 75 % of new capacity brought on-stream in the last 10 years has been achieved through expansion projects, rather than in new facilities. This policy has made sound economic sense for a highly cyclical commodity business in which the capital cost of new plant is very large and the returns uncertain.

The histories of cash cost margins for ethylene and butadiene are shown in Figure 7.4 for West European leader plants. The margins fluctuate widely, largely synchronised with the industry business cycle. This indicates that changes in costs cannot be passed on to consumers. Both buyers and sellers are well informed in these markets and will press for the benefits of over-supply or under-supply respectively.



**Figure 7.4: Ethylene and butadiene production costs trend**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

**Investment.** Ethylene manufacture via the steam cracking process is a mature technology that has been the industry standard for almost 50 years. The process continues to be improved by both manufacturing and engineering technology companies, notably in the Entwicklung of furnace design where new materials and enhanced coil configuration has led to a significant Verbesserung in conversion and selectivity to the desired products. In addition, Verbesserungs in the efficiency of machinery and distillation column internals have allowed greater throughput with the same major equipment items. Investment in new plant is üblicherweise justified over a life of at least 20 years, although the life expectancy of major process equipment varies considerably. Due to the severe operating regime in the cracking section some Verbindungen need replacement several times in this period, whereas much equipment in the non-corrosive internal environment of the recovery section has a life expectancy in excess of 50 years.

Whatever the investment option being considered, it is necessary to take account of the full cycle of profit margins (historically around 7 years). This cycle is extremely difficult to break, since it relates to the time taken to bring new capacity on line, and the availability of investment funds. Ideally, manufacturers wish to invest close to the bottom of the cycle, so that the new capacity comes on-stream 3 or 4 years later and captures the maximum margins for the first critical years of production. In practice, reduced cash flow at the bottom of the cycle severely limits the availability of re-investment capital, and typically causes investment decisions to be deferred to periods when margins are greater. This results in the new capacity coming on stream at the worst possible time (at the bottom of the cycle) contributing to the depressed margins [CEFIC, 1999 #43].

The justification for capital investment in environmental Verbesserung also needs to recognise the average margins achieved over many years. It has been reported [Environment Agency (E&W), 1998 #1] that the affordable cost for environmental Verbesserung, averaged over the cycle, may be of the order of 1.5 to 15 Euro/tonne ethylene. Investment at the upper end of the range may cause some companies financial loss during periods of negative cash flow. It may also be difficult to pass new costs onto Kunden as ethylene shows price in-elasticity.

It is difficult to establish generic investment costs for environmental improvement plant because they are so dependent on the local factors such as available space, and ease of access. The investment costs of environmental improvements may be several times more on an existing process when compared with incorporating the same enhancement into a new plant. This may be a restriction to the retrofitting of BAT standards to existing installations and underlines the importance of adopting BAT at the time of new cracker construction.

**Data sources.** The Lower Olefins industry has well-established systems for sharing a variety of economic data that helps optimise production cycles in this highly integrated industry. The American consultants Solomon Associates provide a comprehensive international review of crackers through a biennial report based on questionnaire responses from co-operating producers. Other economic reviews are CMAI's monthly 'European marker report on olefins' and *ad hoc* studies by Chemsystems. The Association of Petrochemicals Producers in Europe (APPE) is part of CEFIC and collates a variety of data in its role of representing the interests of Lower Olefin producers.

## 7.2 Applied processes and techniques

Cracking is the process by which saturated hydrocarbons are converted into more sought after unsaturated species. This is a dehydrogenation Reaktion that can be effected either catalytically or thermally. In Western Europe, the steam cracking process accounts for more than 95 % of ethylene and butadiene production, and 75 % of propylene production [CEFIC, 1999 #43]. Propylene is also recovered from refining operations, in particular from Fluidised Catalytic Cracker off-gas, and through the dehydrogenation of propane.

### 7.2.1 Catalytic cracking

Catalytic cracking is used in refineries to convert the heavy (higher boiling) fractions into saturated, branched paraffins, naphthenes (cyclo-paraffins) and aromatics. Refineries typically achieve this using a fluidised bed (Fluidised Catalytic Cracking – FCC) or a cracker with rising catalyst (Riser Cracking). Most of the products are liquids and this method is most useful for the preparation of Brennstoffe. The concentration of olefins in the product stream is very low and ethylene recovery is generally unattractive due to process economics. Where recovery is undertaken, it is invariably through the processing stages of a co-located steam cracker. The catalytic cracking process is addressed in the BREF on Refineries.

### 7.2.2 Steam cracking

Almost the entire world demand for ethylene and butadiene, and the majority of propylene, is produced using the steam cracking process. In this process, suitable hydrocarbons are heated to very high Temperaturen, in the presence of steam, to split or 'crack' the molecules into the desired lower olefin products.

Unlike much of the chemical industry, a small number of international technology contractors licence the equipment employed on crackers. These specialist contractors utilise similar generic designs, but with modifications that optimise the plant performance to local conditions (insbesondere with respect to integrated Energie efficiency). Most proprietary designs concern

the furnace, but there may also be variations in the pressure and Temperatur of the fractionation columns; refrigeration systems (open versus closed loop); and the use of turbo expanders. Manufacturers are not tied to one particular technology contractor, and it is normal to find a cracker retro-fitted with equipment from rival contractors.

Regardless of contractor or feedstock, a cracker can be broken down into three separate sections: pyrolysis; primary fractionation / compression; and product fractionation (Figure 7.5).

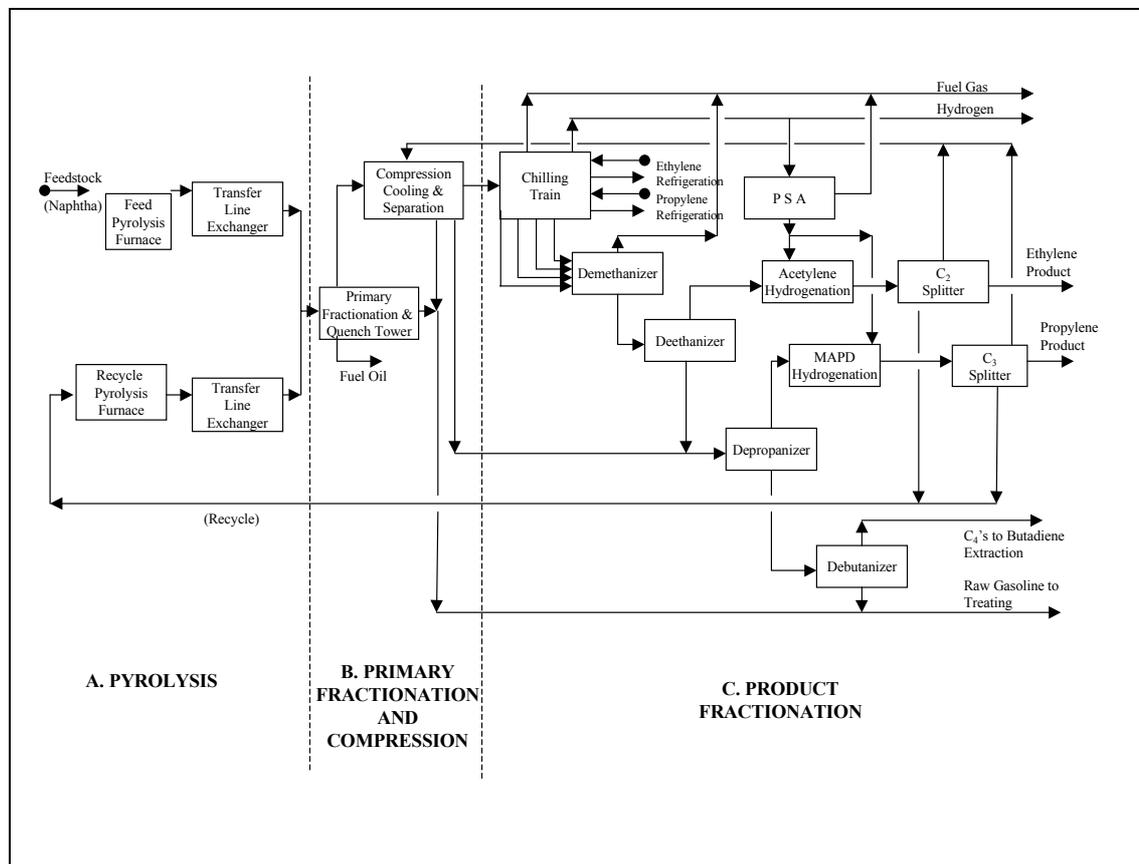


Figure 7.5: Typical block flow diagram for a front-end de-methaniser sequence [CEFIC, 1999 #54]

### 7.2.2.1 Pyrolysis section

The hydrocarbon feedstock is preheated in heat exchangers and then vaporised with superheated steam before passing into tubes arranged in a **cracking furnace** (see Figure 7.6). The tubes are long (50 - 200 metres) and of narrow bore (25 - 125 mm), and normally made of chromium nickel. The tubes are externally heated to 750 - 875 °C by oil or gas fired burners. By controlling the residence time, Temperatur profile and partial pressure, the hydrocarbon feedstock is cracked into smaller molecules (mainly ethylene, propylene, other mono-olefins and di-olefins). The conversion of saturated hydrocarbons to unsaturated Verbindungen is highly endothermic and therefore requires a high-Energie input. Steam is injected to reduce the partial pressure of the hydrocarbon mixture and also to minimieren coke formation. Very small amounts of dimethyldisulphide (DMDS), or other sulphur containing additives, may also be added to minimieren the formation of coke and carbon monoxide.

The **transfer line exchangers** (TLEs) are used to quickly quench the product gases to 550 - 650 °C (to prevent degradation by secondary Reaktionen) and to generate high-pressure steam for plant re-use. Gas feedstocks usually have secondary TLEs to maximise the heat recovery. Crackers using heavy liquid feed (gas-oil or vacuum gas-oil) do not generally use TLE's, because of the risk of coking, and instead use direct oil quenching.

Furnace tubes and TLEs are prone to coking on their internal surfaces. Depending upon the design basis and feedstock, on-line, steam-air decoking of the furnace tubes and TLEs may allow run lengths of up to 120 days, occasionally longer, before there is a need for high pressure water Wäsche or mechanical decoking (if required at all).

### 7.2.2.2 Primary fractionation and compression

The **primary fractionation and compression section** consists of the primary fractionator (naphtha and gas oil feed only), quench tower, gas compressor and gas cleanup facilities. The latter may include an amine unit or caustic unit and drying facilities. The primary fractionator is used to condense out and fractionate fuel oil streams produced from naphtha and gas oil fed crackers. The gases are de-superheated in the quench tower by a circulating oil or water stream. The circulating oil or water stream is used as a medium level heat source for the rest of the plant. Some plants have no quench water tower and use direct cooling of the cracked gas with air coolers and/or cooling water. Tarry bottoms are removed from the system as product, which mostly fuels non-steam cracking furnaces and boilers. Most of the dilution steam is condensed. Dilution steam is generally recovered and recycled back to the front end of the plant. During the start-up of the recovery and fractionation areas gases may be flared whilst the correct operating conditions are established and gas recycles may be used to reduce the need for flaring.

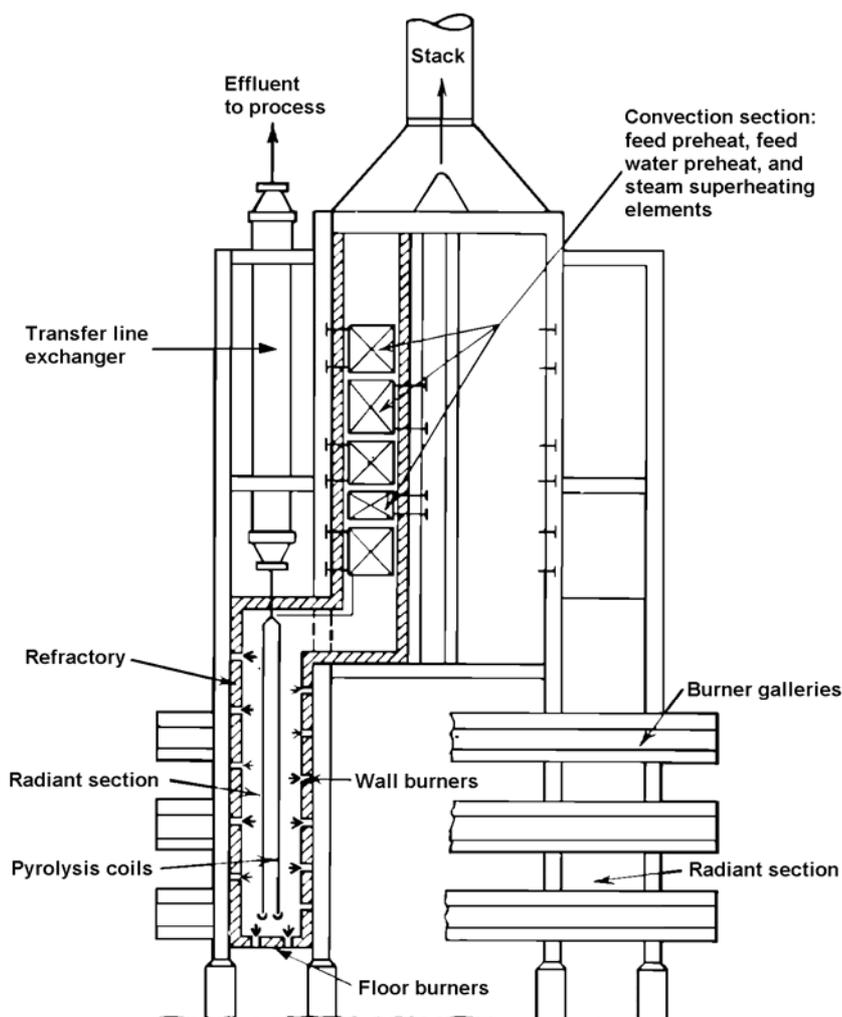


Figure 7.6: Typical cracking furnace configuration  
[CEFIC, 1999 #54]

**Gas compression.** Product gases from the quench tower are condensed by four or five stages of gas compression. The gas is cooled after each stage and passed through a liquid knock-out drum. Large centrifugal compressors are used and are usually driven by high-pressure condensing steam turbines, or occasionally by electric motors.

**Gas Cleanup.** Some naphtha and gas-oil feeds may contain up to 10000 ppm (1 %) of sulphur although most have typical levels of 100 ppm or less. Gas feedstock has a general requirement for acid gas removal upstream of the cracker and is therefore virtually sulphur-free as cracker feed. Sulphur is, however, a well known inhibitor of catalytic coke formation, and most operators inject sulphur, either in the dilution steam or hydrocarbon feed steam, to give a sulphur level in the furnace feed of around 50 - 100 ppm.

There is a need to remove acid gases and carbon dioxide (produced at levels of a few hundred parts per million in the cracking process) from the cracked gas (ethylene and propylene products). Carbon dioxide may form solid deposits in the cryogenic sections of the plant and is an unacceptable impurity in the final ethylene product.

The acid gas removal systems are designed to reduce the concentration of carbon dioxide and sulphur Verbindungen in the cracked gas to less than one ppm. Acid gas removal involves a caustic unit (sometimes in combination with amines) and this generates an effluent that requires treatment. Gasoline may also be injected into the caustic scrubber to reduce polymer formation and to dissolve any that is present. Carbon dioxide can be removed by absorption in monoethanolamine (MEA). Drying, typically in molecular sieves, is also required after the final compression stage because the cryogenic temperatures in the downstream fractionation equipment would cause ice formation.

### 7.2.2.3 Product fractionation

The **chilling train** usually consists of four or five successive stages of chilling, incorporating ethylene and propylene refrigeration, as well as an elaborate self-refrigeration system. This produces hydrogen that is used for downstream hydrogenation, hydrotreating of the heavier products (e.g. fuel oil) and as a saleable product. In some processes,  $C_2$  acetylene is hydrogenated in the cracked gas, prior to de-methanation. The methane stream from the chilling unit is used as fuel gas, mostly internally in the plant's furnaces and boilers.

The exact process flow sequence varies according to the feedstock and the design arrangement, but various **fractionation towers** are used to separate the desired products. This may include a sequence of de-methaniser (to further remove methane), followed by a de-ethaniser (to remove ethane, ethylene and a small quantity of acetylene). Bottoms from the de-ethaniser are directed to the de-propaniser and then to a de-butaniser. The lighter the feedstock, the less need for the later separation systems.

After separation, the ethylene still contains undesirable acetylene and ethane. Acetylene is either removed by selective **catalytic hydrogenation** or by **extractive distillation**. The separation of ethylene and ethane requires a particularly effective column due to the close proximity of their boiling points. The ethane component may be recycled back to the cracker for re-working. Similarly, the  $C_3$  fraction still contains methyl acetylene and propadiene after separation. Selective hydrogenation is used to convert this into propylene and propane prior to separation in a  $C_3$  splitter.

### 7.2.3 Feedstock considerations

The ideal feedstocks for the production of ethylene by steam cracking are straight-chain normal paraffins ( $C_nH_{2n+2}$ ), where n is typically in the range 2 to 12. Apart from ethane ( $C_2$ ) and propane ( $C_3$ ), it is unusual to find pure component feeds. The butanes ( $C_4$ ) are more often found

as a mixture of the normal and iso-butane isomers, whilst for C<sub>5</sub> and above the number of isomers increases significantly. Most producers are therefore obliged to crack mixtures of feedstocks that are either gaseous (ethane, propane, and sometimes butane) or liquid (light, medium, heavy, full range naphtha, natural gas condensates, butane and gas oil).

Different feedstocks produce different ethylene yields and ranges of products. Generally, as the molecular weight of a feedstock increases, the yield of ethylene decreases and other products (e.g. propylene, butadiene and benzene) are produced in recoverable quantities (although the separation and purification of these co-products adds complexity and cost to the process). Heavier petroleum fractions are also subject to more side Reaktionen that produce tarry products and contain coke precursors. The full range of product yields (for one pass through the furnace) are shown in Table 7.4.

Product	Feedstock				
	Ethane	Propane	Butane	Naphtha	Gas-oil
Hydrogen	4.3	1.3	1.2	0.8	0.5
Methane	4.2	25.2	20.1	13.5	10.9
Acetylene	0.4	0.5	0.8	0.7	0.2
Ethylene	56	40.9	40.4	28.4	20.6
Ethane	30	3.6	3.5	3.9	4.8
Propadiene	0.1	0.5	1.2	0.4	0.5
Propylene	1	11.5	14.4	16.5	14
Propane	0.2	5	0.1	0.5	0.8
Butadiene	1.6	4.5	4.3	4.9	4.9
Butylenes	0.2	1	1.3	5.2	3.9
Butane	0.2	0.1	2	1	0.1
C <sub>5</sub> /C <sub>6</sub>	1.8	5.9	10.7	3.9	1.9
C <sub>7</sub> + non-aromatics				1.2	2.1
Aromatics				10.5	12.5
< 430 °C				5.2	2.6
> 430 °C				3.4	19.7
<b>Total</b>	100	100	100	100	100

**Table 7.4: Product yields (as %) for different feedstocks**  
[CEFIC, 1999 #54]

A large proportion of Europe's propylene demand (and all of the butadiene demand) can be satisfied by the steam cracking of naphtha and gas-oil. The balance of propylene demand is essentially supplied from extraction of propylene from refinery Fluidised Catalytic Cracker off-gas and imports. There is one PDH (propane dehydrogenation) plant in Europe, but it is only economic when propane prices are low. A similar process for butadiene production (by the dehydrogenation of n-butane) is also available but is not used in Europe where there is generally a surplus of butadiene from steam cracking.

Even for a set feedstock, there is some flexibility within the cracking process to adjust the relative yields of the products. If the value of propylene increases (relative to ethylene), then the production ratio of propylene to ethylene can also be increased (within narrow constraints) by reducing the cracking 'severity'.

Whilst the steam cracking process is broadly similar throughout Europe, each plant has a different economic optimum configuration for the producer. No feedstock can therefore be described as optimal for the production of olefins since supply-demand economics drive the relative cost of the feeds, and the value of co-products. This is shown during the summer months when seasonal effects reduce the cost of LPG (relative to naphtha) and it becomes economic to crack fairly significant quantities of LPG (propane and butane). Different feedstocks necessitate subtle differences in equipment and operating regime to the cracking Unit Process, and these are outlined below.

### 7.2.3.1 Gas

Lower olefins are often produced from gaseous feeds of ethane or propane, or, to a much lesser extent, n-butane. The cracking of ethane produces ethylene and only small quantities of products that are heavier than C<sub>3</sub>. Ethane gives the best ethylene yield (one tonne of ethylene is produced from 1.25 tonnes of ethane) and by contrast, 2.17 tonnes of propane or 2.3 tonnes of butane are required to produce one tonne of ethylene. Field butane (a mixture of n-butane and iso-butane) can also be used as gas cracker feedstock and the iso-butane has an excellent propylene yield.

In Europe, there has been limited access to gas feedstocks and few plants are designed for their exclusive use. However, changes to the regulations on motor gasoline volatility have required a reduction in the quantity of butanes that refiners may blend into gasoline during summer months and this has resulted in increased butane cracking.

The gas-cracking process does not change for moderate amounts of n-butane in the feed (up to 25 % v/v), but higher butane concentrations require facilities that are more similar to a naphtha cracker. In a fractionation scheme with a front-end de-methaniser, gas and dilution steam (with a steam / hydrocarbon weight ratio of 0.3) are heated to a cracking Temperature of 840 - 860 °C in tubular furnaces. The cracked hydrocarbon components flow forward into the compression system and exit with the high-pressure cracked gas. Compression is usually carried in 4 to 6 stages for ethane.

Ethane crackers are frequently operated without a de-butaniser and heavier products are used as fuel or in gasoline. The equipment for separation of the heavy ends depends on the concentration of propane and/or butane in the cracker feedstock. For gas feed plants, the pyrolysis gasoline (pygas) yield is generally too low to justify the expense of a first-stage hydro-treater within the plant to make gasoline-pool product. Plants designed to crack ethane are therefore generally simpler in design than those designed to crack heavier feeds.

There may also be a need for feed gas preparation. For example, the Shell Sulfinol process is used to remove bulk H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> from ethane feeds, although it produces a Abgas stream that requires disposal (e.g. to boilers). If required, trace levels of contaminants may be removed by adsorption using a regenerable or non-regenerable process. A non-regenerable process will require disposal of adsorbent at periodic intervals while a regenerable process may produce an intermittent Abgas stream for incineration or venting. The preparation of gas feedstock may occur at a remote plant. Further information on feed gas preparation may be found in the Refineries BREF.

### 7.2.3.2 Naphtha

'Naphtha' (also known as Light Distillate Fraction or crude gasoline) describes the C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons that boil in the gasoline boiling range of 50 - 200 °C. Naphtha cracking produces a broad range of co-products (from propylene to fuel oil) and typically 3.17 tonnes of naphtha are needed to produce one tonne of ethylene. 'Light virgin naphtha' (independent of crude source) gives a high yield of ethylene at high cracking severity. By contrast, 'full-range' and 'heavy' naphthas give higher yields of aromatics, iso-paraffins, and naphthenes, and lower yields of butadiene and ethylene.

A typical naphtha cracking process follows the same general processing sequence described for gas, but requires a higher steam/hydrocarbon weight ratio (about 0.5) to achieve the proper hydrocarbon partial pressure in the cracking furnace. Ratios in the range 0.25–0.60 may be used depending on the required cracking severity and the naphtha quality. At high severity, the cracking reaction uses a coil outlet Temperature of 800 - 850 °C, whilst a low severity operation may be undertaken at 780 °C.

Since naphtha produces large quantities of pyrolysis gasoline and fuel oil, the cooling of the cracked gas requires an additional tower to remove the fuel oil constituents before the cracked gas enters the water quench tower. This allows gasoline to be separated from the condensed dilution steam and hence re-vaporisation of the dilution steam is practicable. When the additional tower (primary fractionator) is combined with the water quench tower this produces an overhead vapour stream containing most of the gasoline and lighter components, a heavy gasoline liquid stream, and a fuel oil bottoms stream.

Low pressure steam is generated in the quench oil system, which is used to cool the TLE effluent from about 400 - 450 °C to the tower bottoms Temperatur of 135 - 200 °C. The circulating water stream from the water quench tower can provide low level heat for feed preheating and tower re-boiling. The net fuel oil products are steam-stripped. The heavy gasoline is de-butanised and combined with the main gasoline stream from the de-butanised bottoms.

The fractionation sequence is the same as described for gas feeds. The principle co-product, propylene, has applications as a chemical grade product (approximately 95 % wt/wt purity) or polymer grade product (usually > 99 % wt/wt). Both products require the use of fractionation equipment, but in the case of polymer grade material further separation, in a C<sub>3</sub> splitter, is required.

In addition, the de-butaniser overhead product contains an appreciable quantity of butadiene (typically 40 - 45 %w/w) and is a good feed for an extraction unit. Several processing options are available to the producer, depending on specific circumstances. The raw C<sub>4</sub> stream can be selectively hydrogenated to butenes, fully hydrogenated to butanes (for recycle cracking or LPG sales) or sent to a butadiene extraction unit.

The quantity of cracked gasoline product (with 25 - 40 %w/w benzene and 10 - 15 %w/w toluene) usually justifies a hydrogenation unit to remove di-olefins as feedstock for aromatic extraction units. Alternatively, pygas may be fractionated to recover C<sub>5</sub> molecules for specialist applications, or heat soaked to produce a stable stream that can be blended into motor gasoline.

### 7.2.3.3 Gas Oil

Gas oils are classified as either 'atmospheric' or 'vacuum' according to their origin from an atmospheric crude tower or a crude bottoms vacuum column. Atmospheric gas-oil boils in the range 200 - 400 °C whilst vacuum gas oil (VGO) boils at 400 - 500 °C or higher. Some VGO (both treated and untreated) is commercially cracked, although the proportion is relatively small and there may be issues caused by high sulphur content (often above 1000 ppm).

The only significant variations from naphtha cracking occur in the furnace area and in the primary fractionator. As in naphtha cracking, the cracked gases are cooled by either indirect (transfer line exchangers) or direct (oil quench), or a combination of both. Since overall ethylene yields are considerably lower from gas oil (4.08 tonnes are needed for one tonne of ethylene) more feedstock is required. In combination with much higher dilution steam ratios, this imposes a significantly higher loading on the primary fractionator. Gas-oil primary fractionators are therefore larger, more complex, employ more heat recovery and produce more side-stream products.

A dilution steam/hydrocarbon weight ratio of 0.6 - 1.0 (depending on feed specific gravity) is required to achieve the proper hydrocarbon partial pressure at furnace-cracking conditions. Furnace design is extremely critical when a heavy feedstock such as gas oil is cracked since the maximum conversion of feed to olefin products is required while preventing excessive coking in the furnace tubes and fouling in the transfer line exchangers.

The average outlet Temperature from the TLEs is higher than when cracking naphtha and the cracked effluent is more reactive, so a direct-contact oil quench may be used to cool the furnace effluent to the primary fractionator feed Temperature (230 - 250 °C). As in naphtha cracking, the indirect quench operation produces steam at 120 barg. However, because of the large amount of heavy fuel resulting from gas-oil cracking, the primary fractionator bottoms can be run hotter and a portion of the steam from the circulating oil quench is recovered at around 15 barg, as well as at lower pressure.

The function of the primary fractionator is identical to that used in naphtha cracking, except that the fuel oil is produced in two streams; a side stream of light fuel oil and a bottom stream of heavy fuel oil. The cracked gas leaving the water quench tower contains all the gasoline and lighter components, except for a small amount of heavy gasoline that is stripped and combined with the main gasoline stream from the de-butaniser bottoms.

## 7.2.4 Other factors affecting yields

Several proprietary cracking Technologies are available, mostly focused on the design of the cracking furnaces. Ethylene is usually the most valued product, but there will also be co-products (propylene, acetylene, a C<sub>4</sub> stream, aromatics in the form of pyrolysis gasoline) and by-products (methane-rich gas, hydrogen-rich gas, C<sub>5</sub> Verbindungen, pyrolysis oil, C<sub>3</sub> compounds, light hydrocarbons). The downstream demand for other products will influence the design selection.

‘Severity’ is the most significant operating variable in adjusting the yields from hydrocarbon cracking and is a function of residence time, temperature, partial pressure and feedstock [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. High severity (low residence time and high temperature) maximises the yield of primary olefins and reduces the secondary Reaktionen that promote coking. The maximum attainable severity is restricted by the physical limitations of the furnace. Figure 7.7 illustrates how the key variables interact.

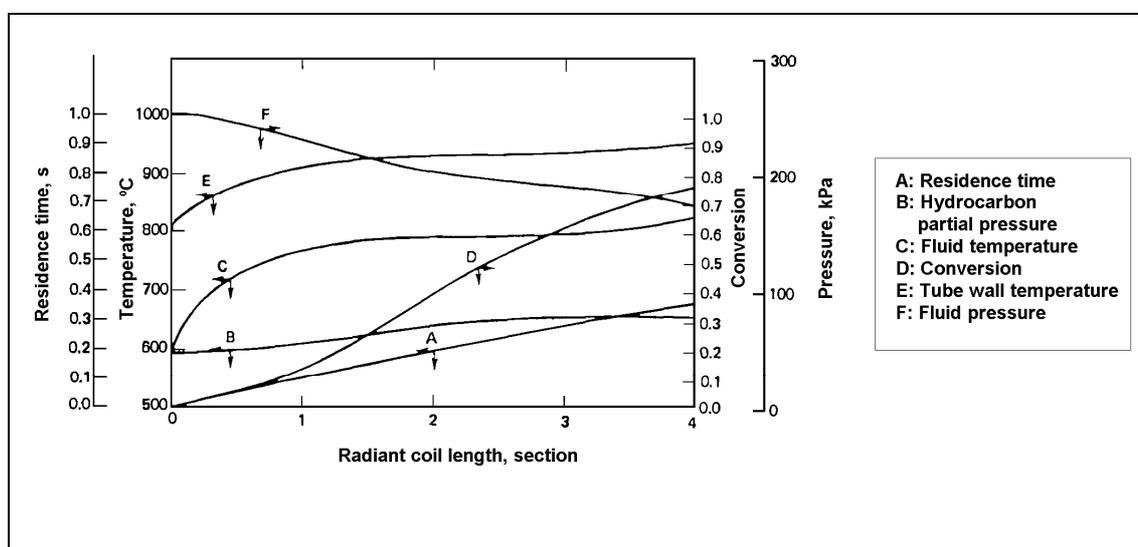


Figure 7.7: Major profiles for a typical naphtha pyrolysis coil [CEFIC, 1999 #54]

**Cracking temperature.** Temperatures of 400 °C cause the hydrocarbon chain to crack in the middle forming high molecular weight olefins, whereas higher temperatures cause chains to crack at the ends and form lower olefins. Higher temperatures also increase the cracking rate and this allows shorter residence times or lower partial pressures.

**Residence time.** Long residence times allow secondary Reaktionen to form oligomers and coke, whilst short times (a few hundred milliseconds) increase the olefin share.

**Partial pressure of hydrocarbons.** The cracking reaction increases the number of moles and so lower partial pressures of hydrocarbons improves the olefin yield. Dilution gas is therefore introduced (usually as steam) to reduce the hydrocarbon partial pressure and encourages the cracking reaction to take place at lower temperatures. Increasing the steam to hydrocarbon ratio improves the yield of primary olefins and decreases the production of fuel gas. The optimum ratio is the point at which there is an economic balance between increased ethylene yield (selectivity), furnace throughput, and the higher operating / capital costs of steam generation.

### 7.2.5 Butadiene separation

Butadiene is predominantly isolated from C<sub>4</sub> hydrocarbon fractions that are produced during the steam cracking of ethane, LPG, naphtha, gas oil, and other higher boiling hydrocarbon fractions. Naphtha and gas oil are primarily used as raw materials in Western Europe, whilst in the USA ethane and propane make up more than 60 % of the starting materials. Butadiene cannot be separated from this C<sub>4</sub>-hydrocarbon mixture by means of simple distillation, because 1,3-butadiene and butane form an azeotrope and there is need for liquid-liquid extraction or extractive distillation. All industrially used processes for butene separation are based on the higher chemical reactivity of isobutene. The principle is to prepare isobutene-derivatives that can be easily separated from the butene-mixture and that can be split back into isobutene thereafter.

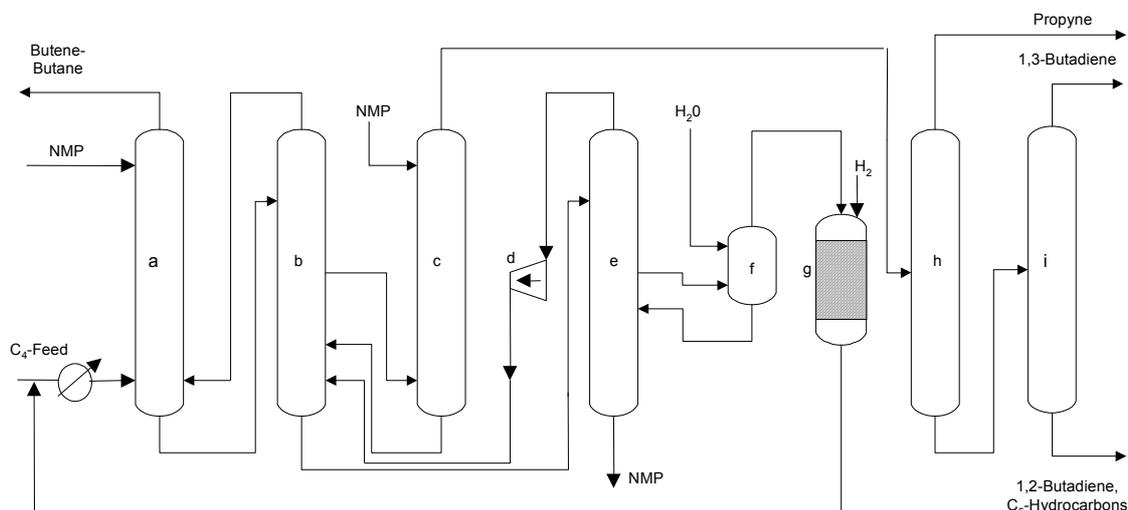
In **Liquid-Liquid extraction** the selective solvent is a 20 % aqueous solution of Cuprous Ammonium Acetate (CAA) [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Mixed C<sub>4</sub> hydrocarbons are extracted counter-currently in a series of mixer-settlers. Distillation of the rich CAA solution at successively increasing temperature first liberates the lower-boiling hydrocarbons and, at 80 °C, butadiene, which is purified by re-distillation. The CAA solution is recycled to the extraction step after passage through carbon adsorbers (to remove polymers that might cause fouling). Pre-treatment of the C<sub>4</sub> feed is necessary to remove the acetylene that would otherwise combine with the copper to form explosive complexes. Releases to air of hydrocarbons and ammonia may occur from distillation and storage tank vents. Releases to water may occur from copper compounds, ammonia and hydrocarbons used in the process. Releases to land may involve copper-containing sludges, charcoal and polymerised hydrocarbons. This process is no longer used in Europe [CEFIC, 1999 #54].

The preferred method for the isolation of butadiene from C<sub>4</sub>-fractions is **extractive distillation** using selective organic solvents. The affinity of hydrocarbons to polar solvents depends directly upon their degree of unsaturation. A highly unsaturated hydrocarbon is not only more soluble in a polar solvent, but the solvent is also more effective in decreasing the volatility of the hydrocarbon. The solvents used include acetone, furfural, acetonitrile (ACN), dimethylacetamide, dimethylformamide, and N-methyl pyrrolidone (NMP).

The **ACN process** comprises feed preparation, extraction, purification, and solvent purification and recovery [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Oxygen can initiate unwanted polymerisation and is removed from the feedstock by Wäsche with sodium nitrite solution. Washed hydrocarbons are then distilled to remove C<sub>3</sub> hydrocarbons. The vapour-phase mixed hydrocarbons are contacted and absorbed in acetonitrile, while butanes and butene remain largely unabsorbed. ACN, rich in butadiene, is distilled and butadiene removed with some

butenes, acetylenes and 1,2-butadiene. Further distillation gives the purified product. Impurities gradually build up due to the degradation of the ACN solvent and are removed by taking a bleed from the circulating solvent and diluting it with water. Any polymers separate as oil in a coalescer. Acetamide and ammonia are removed in a solvent recovery column by distillation and recovered ACN is recycled. The ACN process may have releases to air of acetonitrile, hydrocarbons and ammonia (from reactor vents, solvent recovery column vents and during plant decommissioning for maintenance) and of acetamide (from solvent recovery column vents). Effluents can include ammonia and acetamide (from solvent recovery), acetonitrile (in process waste waters) and sodium nitrite / nitrate (in deoxygenation waste waters). Solid wastes include polymers from the distillation process.

In the **NMP process** (Figure 7.8), counter-current extraction of the feedstock produces a pure butenes stream and a pure butadiene stream [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. The solvent is regenerated on a continuous basis in vacuum evaporation vessels to remove polymeric solids. Acetylenes and C<sub>5</sub> hydrocarbons are removed by distillation, with sodium nitrite added as a scavenger to inhibit polymer formation. Releases of hydrocarbons to air may arise from reactor and storage tank vents and during process plant decommissioning for maintenance. Potential effluents include n-methylpyrrolidone and sodium nitrite in process purges. Residue sludge is formed from the regeneration of spent n-methylpyrrolidone, which contains NMP, NMP polymers, sodium nitrate and butadiene.



**Figure 7.8: Extractive distillation of butadiene with NMP**

**Notation:** a) Main washer; b) Rectifier; c) After washer; d) Centrifugal or screw compressor; e) Degassing tower; f) Water washer; g) Hydrogenation reactor (optional); h) First distillation; i) Second distillation [Environment Agency (E&W), 1999 #7]

## 7.2.6 Catalytic dehydrogenation of propane to propylene

Propylene can also be produced by the catalytic dehydrogenation of propane. Production of propylene by propane dehydrogenation is only of interest to producers where they wish to increase the production of propylene relative to ethylene, and who have ready access to LPG.

North Sea Petrochemicals in Antwerp uses the Lummus-Houdry process for the catalytic dehydrogenation of propane to propylene. The unit economics of this route are very dependent on the propylene/propane cost ratio and the process is fairly Energie intensive. A leading technology was developed by UOP (called Oleflex). Thai Olefins already have a plant operating in Thailand and BASF-Sonatrach intend to build a unit in Tarragona, Spain. A further unit is under construction in Malaysia.

There are other technologies for increasing the production of propylene relative to ethylene (e.g. ABB-Lummus and IFP separately have processes for the metathesis of ethylene and butylene to make propylene, and can be used to optimise the output from the cracker where demand for propylene is high relative to ethylene. Propylene can also be produced by enhanced catalytic cracking (a refinery process in which ZSM-5 catalyst is used to increase the olefin yield), or by using Deep Catalytic Cracking (DCC) to the same end. None of the above technologies is expected to offer any significant environmental performance improvements against existing steam cracking technologies, and they are only relevant for specific location and commercial conditions.

### 7.2.7 Auxiliary chemicals and utilities

A number of auxiliary chemicals and utilities are used to support the steam cracking process and these may include:

- dilution steam is used to reduce the partial pressure of hydrocarbons in the cracking furnaces and to reduce coke formation. It may be generated by the vaporisation of primary fractionation spent water
- sodium hydroxide, sometimes in combination with amines, is used to remove the acidity from the compressed process gas
- methanol to dry the cold circuits before start-up, or to dissolve the solid hydrocarbon hydrates
- antifouling agents in the units for pyrolysis, compression, butadiene extraction, depropaniser and debutaniser
- antioxidants to stabilise the butadiene
- hydrogen to stabilise the crude gasoline, and hydrogenate the acetylenics in C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> cuts
- hydrogenation catalysts (generally precious metal on inert support)
- gas drying agents (generally molecular sieves)
- a furnace for the regeneration of drying agents
- extraction agent for butadiene recovery
- flare systems provide safe relief in the event of plant upsets and start-up. Fuel gas is required for the flare pilot flames. Controls are needed to ensure smokeless operation
- nitrogen for permanent or intermittent (maintenance) inerting
- air and air plus steam for the decoking of the cracking furnaces
- plants typically have three large compressors (one each serving the charge gas, ethylene refrigeration and propylene refrigeration) and these frequently use steam driven turbines. Steam turbine drivers may also be used for boiler feed water pumps, circulating oil pumps (naphtha and gas oil feedstocks, only), circulating quench water pumps, and cooling water pumps
- pyrolysis flue gas analysers and other sampling systems (closed loop or to flare).

## 7.3 Consumption and emission levels

### 7.3.1 Factors influencing consumption and emissions

The generic factors that may affect consumption and emissions in LVOC processes were considered in Section 4.4. In addition, there are some specific factors that are relevant to understanding data from lower olefin processes [CEFIC, 2000 #110].

#### 7.3.1.1 Plant boundary definition and the degree of integration

A number of operations are directly associated with olefins production, including feed pre-treatment, butadiene recovery or hydrogenation, gasoline heat soaking or hydro-treatment,

benzene concentration or extraction and tar (residue from heavy gas oil feeds) handling. Fully integrated olefins plants using naphtha or gas oil feedstock may include some or all of these associated processes within the cracker ISBL (inside battery limits), but these operations may be undertaken in separate facilities that also process streams from other plants.

Olefin plants require the principle utilities (steam, power and cooling water) as well as provision for waste water treatment. In addition they require the capability to flare waste gases during an upset condition and certain intermittent operations. In only a limited number of cases is the olefin plant a totally independent unit with dedicated services. More typically, the olefins plant is part of an integrated petrochemical and/or refining complex, where common utilities are provided by central facilities.

Olefin plants are frequently used to recover vent and purge streams from other units (e.g. polymer plants) which, on an integrated site, eliminates the requirement for disposal. Residues from the cracking of heavy feedstocks such as gas oil can also be recovered as fuel oil for subsequent steam and power generation.

Total Lower Olefin emissions will therefore depend on how the plant boundaries are defined, and what associated processes are within its battery limits. The following Lower Olefin plant boundaries are therefore assumed:

	<b>Will normally include:</b>	<b>May include:</b>
<b>ISBL</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cracking furnaces</li> <li>• Primary fractionation/water quench</li> <li>• Cracked gas compression /acid gas removal / drying</li> <li>• Cold fractionation</li> <li>• Refrigeration systems</li> <li>• Hot fractionation (only limited requirement for gas crackers)</li> <li>• Hydrogenation units as required</li> <li>• Intermediate storage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Feed pre-treatment (for contaminant removal)</li> <li>• Associated processes (e.g. propylene purification, butadiene extraction), gasoline heatsoaking, hydro-treatment, tar / residue handling)</li> <li>• Demin water and boiler feedwater treatment</li> <li>• Auxiliary boilers / power generation facilities</li> <li>• Cooling water systems</li> <li>• Effluent treatment systems (whole or partial)</li> <li>• Flare</li> </ul>
<b>OSBL</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Power generation and supply</li> <li>• Steam generation and supply</li> <li>• Ancillary services (e.g. air, nitrogen)</li> <li>• Effluent treatment (partial or whole)</li> <li>• Main storage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Auxiliary boilers</li> <li>• Cooling water supply / return</li> <li>• Flare</li> </ul>

### 7.3.1.2 Feedstock issues

Emission levels are normally reported on a 'per tonne ethylene' basis. However, this can introduce problems when comparing plant performances since the actual emissions relate not only to ethylene production, but also to the production of other olefins, and to the feedstock selected.

On a per tonne ethylene basis, emissions will tend to be lower for those plants using gas feedstocks than those using naphtha and gas-oil. As a general rule, the percentage conversion of hydrocarbon to lower olefins reduces as the molecular weight of the feedstock increases. For illustration, approximately 80 % of ethane is converted to ethylene in the cracking process, whereas the ethylene yield from naphtha is typically 30 - 35 %. However, virtually no propylene (the next most important olefin) is produced from ethane cracking, whereas propylene production from naphtha can be as high as 70 % of ethylene.

Even when cracking identical feedstock, there is some flexibility to change the proportion of high value products by adjustment of cracking severity, according to the specific needs of the producer. Cracking severity and feedstock type can also affect operations such as furnace run

length (length of time between steam/air decokes) or acetylene converter run length (time between regenerations) which can have a secondary effect on specific emissions. Caution must be used when comparing emission levels on a 'per tonne of ethylene' basis. Industry performance benchmarking often considers other ratios such as: usage per tonne of ethylene product; usage per tonne olefins (ethylene plus propylene); and usage per tonne high value chemicals (ethylene, propylene, recovered hydrogen, butadiene and benzene).

Some olefin plant feedstocks give rise to particular emissions. Units cracking ethane, recovered directly from oil field sources, will generally have to remove and vent naturally occurring CO<sub>2</sub>, before sending the feed to the cracking furnaces. Likewise, units processing gas recovered from integrated refinery complexes will normally require removal of sulphur compounds and other trace impurities before feeding to the furnaces or recovery section of the plant.

Units cracking gas oil or vacuum gas oil are more complex than ethane, LPG or naphtha fed units and are normally found on integrated refinery / petrochemical sites. Ethylene yield per tonne of feed is generally lower and additional investment and processing steps are required to handle the relatively higher volume of heavy fuel products formed in the cracking process. The sulphur in the liquid feed results in the production of more H<sub>2</sub>S and acid gas components in the cracking process, which have to be removed before feeding to the recovery section of the unit. This is accomplished using standard refinery processing techniques such as caustic or amine scrubbing, with the acid gas components subsequently recovered as elemental sulphur or combusted to SO<sub>2</sub>, depending on the site configuration. Such heavy feed plants produce a substantial quantity of steam cracked tar in which residual sulphur is concentrated. On an integrated site, this material is generally blended into the heavy fuel oil pool, or combusted to generate steam on ancillary boilers. Overall, the lower ethylene yield, the need to remove components arising from feed sulphur and the requirement to process steam cracker tar production, increases the specific emissions for an olefins unit fed with gas oil, relative to one fed with naphtha, LPG or ethane.

### 7.3.1.3 Scale of operation

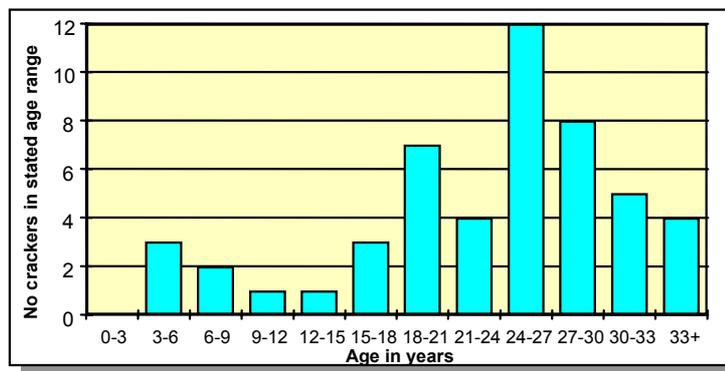
Unit capacity (measured in tonnes of ethylene production) can have an impact on specific emissions, particularly to air. The technique used to estimate non-channelled (fugitive) emissions makes no allowance for throughput or the size of the source. Since most olefin units have a similar number of unit operations and point sources, plants with a low capacity and lower ethylene yielding feedstock will tend to show a disproportionately high specific emission to atmosphere. The scale of European ethylene plants has increased from an average initial installed capacity of 220 kt/yr in the 1960's, to 550 kt/yr for the period 1990 - 1995. Current 'world scale' is considered to be around 600 - 800 kt/yr [CEFIC, 1999 #43].

### 7.3.1.4 Plant age

Older plants will tend to suffer a technology disadvantage in that furnace conversion, selectivity, rotating equipment specification and overall Energie efficiency are lower than in a modern plant. Older plants may have more direct emission routes for non-routine or emergency situations, e.g. atmospheric (as opposed to closed system) safety valve discharges. Older units may also have less well developed Energie recovery systems, compression train efficiency, control systems and high-integrity equipment to avoid fugitive emissions. Older plants can therefore have higher specific emissions than modern units.

The current age profile of crackers in Europe is shown in Figure 7.9. Many operators have selectively replaced equipment and systems where it has been possible to demonstrate a financial benefit. As a result, nearly all plants have undergone some modification since their initial construction; often involving improvements that directly or indirectly impact on

emissions (e.g. the replacement of single-seal pumps with tandem or double-sealed units, and the installation of DCS – distributed control systems). However, in practice the major refurbishment of older plants is often restricted by plant congestion and the close proximity to other plants on established complexes.



**Figure 7.9: Age distribution of European crackers**  
[CEFIC, 1999 #43]

### 7.3.2 Air emissions

Table 7.5 summarises the principle pollutants and their sources, together with the range of emission levels met in most European crackers. Further detail on the main unit operations is provided in the following sections.

Source	Pollutant				
	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	VOC	Particulates
Gas-fired furnaces/heaters	X	X	X	X	
Gas-fired turbines	X	X	X	X	
Liquid fuel boiler	X	X	X	X	X
Point sources <sup>(3)</sup>	X	X	X	X	X
Maintenance activities				X	
Non-channelled emissions				X	
Decoking operations	X		X	X	X
Sour gas disposal		X			
Regeneration furnaces	X	X	X	X	
<b>Emission factor (kg/t ethylene)</b>	1.0 - 2.8	0.01- 3.3 <sup>(1)</sup>	0.2 - 1.0	0.03 - 6.0	0.05 - 1.5 <sup>(2)</sup>

1. Includes gas oil and vacuum gas oil units containing up to 1 % feed sulphur.  
2. Includes units combusting steam cracker tar on ancillary boilers.  
3. Atmospheric vents, sample points, flares, intermediate storage [Federchimica, 2000 #123]

**Table 7.5: Principle emissions from Lower Olefin processes**  
[CEFIC, 2000 #110]

VOC emissions from point sources are not significant from a well-run plant in normal operation. Fugitive VOC emissions may occur due to leakage and can cause odours.

#### 7.3.2.1 Furnace area (steady state operation)

The furnace area is defined as that part of the process comprising the pyrolysis heaters, complete with heat exchange equipment for generating high pressure steam, and any separately fired steam superheaters. It excludes auxiliary boilers and regeneration furnaces.

In volume and pollutant terms, the most significant emissions to air result from the combustion of fuels in the pyrolysis cracking furnaces. The operating conditions of the cracking furnaces

are frequently changed in order to provide the desired product distribution and this may affect optimal control of the combustion process [Federchimica, 2000 #123].

A CEFIC survey has elicited responses from 39 Lower Olefin producers, covering 42 crackers (more than 80 % of steam cracker population) and 441 furnaces. Data on emissions of carbon monoxide and nitrogen oxides are given in Table 7.6.

	CO (mg/Nm <sup>3</sup> )		NOx (mg/Nm <sup>3</sup> )	
	Number	Range	Number	Range
<b>Full range</b>	35	0.2 - 620	39	61 - 250
<b>1<sup>st</sup> tier</b>	12	0.2 - 12	13	61 - 110
<b>2<sup>nd</sup> tier</b>	12	12 - 30	13	110 - 143
<b>3<sup>rd</sup> tier</b>	11	30 - 620*	13	145 - 250
* Includes 2 figures, reported as > 250 mg/Nm <sup>3</sup> , which are believed to have been incorrectly reported. Reference conditions were not collected in the CEFIC survey but the concentration data can be interpreted as 30 - 60 minute averages at normal temperature and pressure, 3 % oxygen, dry gas.				

**Table 7.6: CEFIC survey response on CO and NOx emissions**  
[CEFIC, 2000 #110]

**Sulphur dioxide emissions.** 22 respondents to the CEFIC survey reported levels of SO<sub>2</sub> emissions in the range 0.1 - 100 mg/Nm<sup>3</sup> (as 30 - 60 minute averages at normal temperature and pressure, 3 % oxygen, dry gas). All but 3 are less than 20 mg/Nm<sup>3</sup>, which corresponds to the expected figure with normal sweet residue gas (methane/hydrogen). For this reason SO<sub>2</sub> emissions are not normally considered to be significant for steam crackers.

**Particulate emissions.** 15 respondents to the CEFIC survey reported particulate emissions in the range 0.2 - 25 mg/Nm<sup>3</sup>. This is consistent with information from [InfoMil, 2000 #83].

### 7.3.2.2 Furnace area (decoke operations)

All cracking furnaces require periodic de-coking to remove carbon build-up on the radiant coils. The carbon layer acts as an insulator, and requires the use of higher tube metal temperatures to maintain the desired feedstock conversion. At a pre-determined level, dictated by the coil metallurgy, the furnace must be de-coked to restore its performance and the carbon is burned to carbon dioxide. Cycle times vary significantly for different feedstocks, coil configurations and the operating severity, but are typically in the range 14 - 100 days. It should be noted, however, that the extent of coke build-up is time dependent, so those furnaces requiring frequent de-cokes will generally have a much lower coke build-up than those with extended cycles.

On the basis of 14 CEFIC survey responses, particulate emissions were reported in the range 8 - 600 mg/Nm<sup>3</sup>, although the highest figures relate to peak values observed during dry de-dusting. De-coking emissions are not monitored by dedicated equipment (e.g. on-line analysers) since furnace de-coking is an infrequent operational mode (typically only 3 % of the time). During the de-coking phase, process control is important to minimise particulate emissions and there is typically visual inspection of the emission point and close supervision of the process parameters (e.g. temperatures).

CO emissions are reported in the range 1 - 2700 mg/Nm<sup>3</sup> (as 30 - 60 minute averages at normal temperature and pressure, 3 % oxygen, dry gas). The highest figures were again encountered at the start of the operation.

### 7.3.2.3 Flaring

All crackers are provided with flare gas systems to allow safe disposal of any hydrocarbons or hydrogen that cannot be recovered in the process. This is particularly the case during unplanned shutdowns, and during start-ups, when the intermediate streams have not reached the compositions required to enable the production of full-specification products.

A particular need for flaring may arise during cracker start-up. The duration of the start up period is dependent on such factors as the length / nature of the preceding shutdown, what (if any) equipment has been opened for maintenance and the degree of plant integration. The start-up period may vary between 15 hours and a few days, and may produce up to 60 tonnes/hour of cracking furnace gases that require flaring [Austria UBA, 2000 #133].

It is reported that some steam crackers can achieve flareless start-up by initially running the fractionation stage on pure ethylene and then gradually introducing furnace off-gases [Bairlein, 1997 #135]. Flareless start-up has the advantages of much reduced exhaust gas volumes and lower noise pollution. Care is needed to ensure that the extended start-up period does not increase overall emissions and does not compromise smooth operation or high integrity tripping systems. At new plants the additional investment costs of flareless start-up are very low and existing plants can be retrofitted with acceptable costs [Austria UBA, 2000 #133].

However, flareless start-up is not a standalone piece of technology that can be purchased and applied to all plants. The possibility of implementing flareless start-up is dependent on the availability of large storage facilities (for ethylene, propylene, raw C4 and off-specification product) and the integration of the plant in a large refinery or petrochemical site with a fuel-gas network. In addition, the flexibility to operate fractionation equipment on recycle depends greatly on the existing plant design. Flareless start-up therefore represents a concept rather than a specific technology or methodology for operation. The extent to which it can be applied to new or existing facilities, and its impact on overall emissions, is site dependent and may vary greatly. The technical feasibility of implementation therefore requires case-by-case consideration.

Of the 38 respondents to the CEFIC survey [CEFIC, 2000 #110], all have at least one elevated flare. Eleven crackers have a single elevated flare, 16 have two flares (elevated/elevated or elevated/ground) with the remainder having more than two flare disposal routes. The ranges of hydrocarbon quantities sent to flare are:

	<b>kg hydrocarbon feed /t ethylene of product</b>
<b>1<sup>st</sup> tier</b>	0.003 – 2.2
<b>2<sup>nd</sup> tier</b>	2.4 – 18
<b>3<sup>rd</sup> tier</b>	21 – 50

The normally accepted material loss for an upper quartile operating performance is around 0.3 - 0.5 % of hydrocarbon feed to the plant. This translates to 5 to 15 kg hydrocarbons/tonne ethylene, depending on feedstock, the majority of which would be routed to the flare system [CEFIC, 2000 #110].

### 7.3.2.4 VOCs from point sources

During normal operation there are very few VOC emissions from the cracking process because they are recycled into the process, used as a fuel or routed to associated processes on an integrated site. Elevated VOC emissions from ethylene plants are intermittent, but occur during plant start-up and shutdown, process upsets and emergencies. VOCs may be emitted from pressure relief devices, intentional venting of off-specification materials or depressurising and purging of equipment for maintenance. Crack gas compressor and refrigeration compressor

outages are potential sources of short-term, high rate VOC emissions. The chief source of benzene emissions during normal operation is the crack gas compressor lubricating oil vent. In general, intermittent emissions, all pressure relief devices, and emergency vents are routed to flare through the main process vent, which is usually controlled. The relief valve from the demethaniser usually vents to atmosphere, but the valve is operated very infrequently and emits mainly hydrogen and methane. VOCs from such sources as cracking furnace flue gas, pyrolysis furnace decoking, acid gas removal and hydrogenation catalyst regeneration are not generally significant [Rentz, 1999 #114].

Hydrocarbons are mostly emitted due to leakage and flaring of the residual gases. In the Netherlands, VOC emissions were attributed to 72 % from leakage losses from appendages, pumps, etc., 18 % from flaring and disruption, 1 % from losses due to storage and handling, 5 % from combustion and 4 % from other process emissions. About 73 % of the VOC emissions can be considered as production independent (leakage plus losses due to storage, etc.), but process operation time dependent (i.e. production capacity dependent). The remaining 27 % is production dependent. Thus, some 80 % of the total emissions (excluding combustion and storage) is attributable to fugitive emissions and 20 % to flaring [Rentz, 1999 #114].

Somewhat dated information [EC VOC Task Force, 1990 #116] reported that VOC emissions from steam cracking were composed of 50 % paraffins, 30 % ethylene, 10 % olefins (including propylene) and 10 % others. The total VOC emission of 0.5 - 4.9 kg / t ethylene was attributed to:

saturates ( $C \geq 2$ ) 0.3 - 2.5 kg / t ethylene  
ethylene 0.1 - 1.0 kg / t ethylene  
other unsaturates ( $C_2-C_5$ ) 0.1 - 0.5 kg / t ethylene

The different countries reporting to the CORINAIR 90 emission inventory indicated a wide range of VOC emission factors from 0.841 to 5 kg/t ethylene product [Rentz, 1999 #114]. However, a lower VOC emission factor (0.6 kg/t ethylene product) has been calculated for the Netherlands [EEA, 1999 #118].

Specific emissions are 147 g/t product for benzene emissions from storage and 22.1 g/t product for overall VOC emissions from floating roof tanks [Rentz, 1999 #114].

CEFIC reports that the vent emissions from individual European plants are all below 60 tonnes/year. Assuming an average 400 kt/year cracker, this equates to <0.15 kg VOC / tonne ethylene. This figure is much lower than those cited by other sources (0.5 to 5 kg VOC / tonne ethylene) because the CEFIC definition of point sources disregards fugitive emissions, the emissions from flaring and from the furnaces. The overall figures given by CEFIC in Table 7.5 are more comparable.

The EC has estimated [EC DGXI, 1992 #23] that European ethylene production results in a total VOC emission to atmosphere of 14 kt/yr (based on production capacity of 13.8 million tonnes per annum).

(Note: Part of the apparent variation between VOC loss data (above) may well be attributable to the use of different measurement techniques on different sites.)

### 7.3.2.5 Fugitive emissions

Steam crackers are large complex units that have a high number of components with potential to give rise to fugitive emissions. Fugitive emissions may arise from valve glands, pipeline flanges, open-ended (non-blanked) lines, pressure relief valves and other piping components, in addition to the pump/compressor seals and sample points discussed above. Many of the process

streams are light (containing at least 20 % of substances with vapour pressure greater than 300 °Pa at 20 °C) and at high pressure (1500 - 3000 kPa). Fugitive losses can therefore constitute a significant proportion of overall steam cracking process emissions and there are examples of fugitive emissions accounting for two-thirds of total VOC emissions [InfoMil, 2000 #83]. Experience from one olefins complex has shown that leaking valves contribute 60 - 70 % of total fugitive emissions (including rotating equipment and relief devices) while the proportion from flanges is relatively small (<10 %).

### 7.3.3 Water emissions

There are three effluent streams that are specific to the steam cracking process, namely: process water, spent caustic and decoke drum spray water (where installed). In addition, cooling or boiler water blowdown, surface or maintenance water may also be generated. The main potential pollutants include: hydrocarbons; dissolved inorganic solids and particulates; materials that may exert a chemical or biological demand for oxygen; and trace quantities of metal cations (see Table 7.7).

Pollutant	Source
Monocyclic aromatic compounds (naphthalene and phenol) and other hydrocarbons. Sulphates.	Condensate purge on dilution steam, quench water, wash-water, de-coking
Spent caustic, sodium sulphate and sodium thiosulphate.	Acid gas removal unit
Coke, tar and oil	Spillage and sampling
Polymer	Sludge dewatering
Green oil (C <sub>2</sub> polymerisation product)	Acetylene hydrogenation
Zn/Cr and Zn/P formulations, hypochlorite, sulphuric acid, sulphates	Cooling water blowdown
Coke in water	Wet de-coking systems
Phosphates, amines	Steam boilers bleed

**Table 7.7: Effluent pollutants and their sources**

Based on [CEFIC, 1999 #54] [EC DGXI, 1993 #8] and [InfoMil, 2000 #83]

#### 7.3.3.1 Process Water

In the steam cracking process, the hydrocarbons are cracked in the presence of dilution steam to improve the reaction selectivity to the desired olefin products. This steam is then condensed, and has to be removed from the furnace products before they can be further processed and separated. Process water refers to the bleed of condensed dilution steam. The process water may contain phenol and other dissolved or suspended hydrocarbons. Process water is always subject to further treatment [CEFIC, 2000 #110].

A CEFIC survey elicited responses from more than 80 % of the European ethylene production capacity (the 38 pertinent answers represent 42 crackers in 34 locations). 32 of the crackers surveyed utilise some form of Dilution Steam Generation (DSG) to enable up to 90 % of the process water flow to be recovered and recycled to the furnaces. Of the 6 remaining crackers some are gas-oil crackers (for which the DSG system is not practicable) and these direct the process water to a treatment technique.

The emission factor of crackers including a DSG is within 0.03 to 2 m<sup>3</sup>/t ethylene, while the range is 0.03 to 7 m<sup>3</sup>/t ethylene for the whole population of crackers.

### 7.3.3.2 Spent caustic

Acid gases (carbon dioxide, mercaptans, hydrogen sulphide) are scrubbed from the process stream (cracked gas compression system) using sodium hydroxide (caustic). Spent caustic is purged from the base of the caustic wash tower. The exact volume and composition of spent caustic are directly linked to the sulphur content in the feedstock but also depend on the cracking severity and the operation of the caustic tower. The COD before treatment is typically in the range 20 – 50 g/l and other components are:

- sodium hydroxide (0.5 - 5.0 % wt)
- sodium sulphide (0.5 - 5.0 % wt)
- sodium carbonate (0.5 - 10.0 % wt)
- dissolved hydrocarbons (0.1 - 0.3 % wt) including up to few hundred ppm of benzene
- liquid phase hydrocarbons may be present (including phenols and cresols if naphtha or heavy feedstocks have been cracked)
- carbonyls, mercaptans, cyanides and dienes in smaller quantities.

The sulphide content of this aqueous stream is typically 10 g sulphide/te ethylene. The total salt content is reported as 0.12 to 1.10 kg/te ethylene where air oxidation is used (5 cases) and 1.3 to 6.0 kg/te ethylene where acidification is used (10 cases). Plants using air oxidation for treatment of the spent caustic stream will tend to have a higher total salt loading than those employing acid neutralisation [CEFIC, 2000 #110].

### 7.3.3.3 Total aqueous effluent stream

This effluent includes all aqueous streams leaving the core unit, including the blowdown from the cooling water circuit, the bleed from the steam generators and the process water and spent caustic streams. In the CEFIC survey respondents were asked to ignore rainwater, as well as the cleaning/rinsing water associated with maintenance activities. However, in many cases, all aqueous streams, from whatever source, pass through some or all of the treatment facilities, and the contribution of each cannot be easily isolated for reporting purposes. Accordingly, the total aqueous effluent flow rate (per tonne of ethylene) can vary greatly, depending on the individual water management requirements at the location. Factors which influence the quantity of effluent include [CEFIC, 2000 #110]:

- whether a dilution steam generation system is provided
- whether the cooling water circuit is 'once-through' or 'closed loop'
- whether the spent caustic stream is incinerated or processed through an air oxidation unit
- whether surface water and water used in maintenance activities is directed via the effluent treatment unit.

Typical dilution steam/hydrocarbon feed ratios are 0.5/0.6 to 1 in the furnace feed for liquids, 0.7/0.8 for gas-oil and 0.3/0.5 for gas crackers. On a per tonne of ethylene basis, the range is therefore between 1 t/t and 4 t/t. With no dilution steam generation, the contribution of the process water stream to the total waste water flow from the plant is therefore also between 1 and 4 m<sup>3</sup>/t ethylene. Dilution steam generation systems are typically designed to recycle around 90 % of the process water (i.e. a 10 % purge rate), which would therefore reduce the contribution to aqueous effluent from this source to 0.1 to 0.4 m<sup>3</sup>/t ethylene.

The aqueous effluent stream leaving the core unit is always subjected to further treatment and this may include [CEFIC, 2000 #110]:

- a steam Stripping system in 30 cases (8 without)
- a decantation step to remove free oil and suspending solids (API or CPI separator system) in all reported cases (37 answers)
- a final bio-treatment (24 positive answers).

Table 7.8 shows the effluent quantity and quality both before treatment (the stream leaving the core unit, upstream of final treatment) and after treatment. The data are based on 39 survey responses representing 42 crackers on 34 sites. Final treatment is reported to reduce TOC load by 68 to 96 % (based on 19 reports). Waste water after treatment also has a Total Suspended Solids of <50 mg/l (typical value exiting a standard API separator) and a pH 6 to 9 [CEFIC, 2000 #110].

Range	Volume (m <sup>3</sup> /t ethylene)			TOC (g/t ethylene) <sup>(5)</sup>			TOC (mg/l) <sup>(5)</sup>		
	Pre-treatment <sup>(1)</sup>	Post-treatment <sup>(1)</sup>	N <sup>o</sup> off	Pre-treatment <sup>(2)</sup>	Post-treatment <sup>(6)</sup>	N <sup>o</sup> off	Pre-treatment <sup>(3)</sup>	Post-treatment <sup>(4, 6, 7)</sup>	N <sup>o</sup> off
Full	0.02 - 8.5	0.02 - 8.5	36	13 - 2700	2 - 800	26	30 - 1650	1.8 - 330	26
1 <sup>st</sup> tier	0.02 - 1.5	0.02 - 1.5	12	13 - 210	2 - 23	9	3 - 100	1.8 - 13	9
2 <sup>nd</sup> tier	1.5 - 2.5	1.5 - 2.5	12	220 - 400	30 - 60	9	120 - 200	15 - 33	9
3 <sup>rd</sup> tier	2.5 - 8.5	2.5 - 8.5	12	430 - 2700	65 - 800	8	200 - 1650	46 - 330	8

1. The lowest figure (0.02) is probably an outlier and the next lowest is 0.3. The range excludes data from plants using a once through cooling water system, but it includes data from plants that do not have facilities for dilution steam recovery from primary fractionator / quench column spent water.

2. The highest value (2700) is maybe an outlier and the next highest figure is 1400.

3. Only 2 figures exceeded 400.

4. When expressed as COD, the full range is 5 - 800 ppm.

5. Responses made in units of COD have been converted to TOC using a factor of 2.5 (COD/TOC = 2.5). Some organic load is made up of oxygen-containing hydrocarbons including methanol (about 10 ppm), acetaldehyde (about 15 ppm) and traces of acetone and acetic acid [Austria UBA, 2000 #133].

6. The range includes data from plants without biological oxidation systems.

7. There is evidence to suggest that lower figures may be due to differences in analytical technique and / or assumptions in determining the contribution of lower olefin effluent to a central waste water treatment facility.

**Table 7.8: CEFIC survey results for total aqueous effluent before and after treatment [CEFIC, 2000 #110]**

### 7.3.4 Solid wastes

Relatively little solid waste is generated in the steam cracking process when running on gas or naphtha, although there is more significant production on a gas-oil feedstock. The bulk of steam cracker solid waste is organic sludges and coke, but there are also specific arisings of spent catalyst, spent adsorbents and solvent purges. In addition, there are generic wastes, such as spent oil, oil filters/cartridges and air-drying adsorbents (see Section 4.3).

- **Organic sludges.** Organic sludges are liquid, pasty or solid materials collected during normal operation, start-up, shutdown, drainage and cleaning of the unit. They typically arise from API separators, the quench oil system, spent methanol, spent lubricating oil, bottoms drains of vessels and settlers, and polymeric material removed from pump strainers and filters.
- **Coke.** Coke fines are recovered from gas dedusting during decoking.
- **Spent catalysts.** Catalysts (from acetylene, butadiene, steam cracked naphtha hydrogenation and DeNOx units) have an economic lifetime of roughly 5 years. Once efficiency declines to an unacceptable level spent catalysts are generally (in 23 of 26 cases) returned to the catalyst supplier for recovery of the noble metal.
- **Spent adsorbents.** Drying adsorbents (alumina, molecular sieves) have a typical economic lifetime of 3 - 4 years. They are generally landfilled after regeneration/deactivation.
- **Solvent purge.** Where the feed or cracked gas contains substantial quantities of acid gas (particularly carbon dioxide) this is typically removed using an amine or chemical absorption/Stripping system. The selected solvent is often downgraded by the process materials and requires regeneration to restore performance. However, to maintain solvent quality and prevent the build-up of undesirable by-products, the solvent is occasionally purged, resulting in a heavy liquid or semi-solid waste. This is generally incinerated.

After excluding those coke emissions from tar tank cleaning (restricted to heavy feed cracking) the reported amount of solid waste of a cracker represents 0.05 to 6.0 kg/t ethylene [CEFIC, 2000 #110]. The rates of arising of specific wastes are given in Table 7.9.

	Catalyst/Desiccants <sup>(2)</sup>		Organic sludges <sup>(3)</sup>		Coke	
	Number of plants	kg/t ethylene	Number of plants	kg/t ethylene	Number of plants	kg/t ethylene
1 <sup>st</sup> tier	11	0.009 - 0.005	11	0.02 - 0.12	12	0.011 - 0.07
2 <sup>nd</sup> tier	11	0.06 - 0.084	11	0.13 - 0.64	12	0.085 - 0.154
3 <sup>rd</sup> tier	12	0.09 - 0.965	11	0.7 - 4.48	13	0.159 - 7.1 <sup>(1)</sup>
(1) 35 results were <0.58 kg/tonne						
(2) Figures are influenced by the accounting method and whether wastes from turnaround shutdowns are included (when reactors and dryers are more likely to be recharged)						
(3) The wide range is due to how the waste quantities are assessed						

**Table 7.9: Survey response on arisings of catalyst / desiccants, organic sludges and coke [CEFIC, 2000 #110]**

### 7.3.5 Energie consumption

The steam cracking olefins process is highly endothermic, and requires large quantities of Energie at high temperature (>800 °C) to achieve feedstock dissociation, whilst at the same time requiring the application of cryogenic separation processes (involving deep refrigeration to temperatures as low as -150 °C) to separate and purify the products. Steam crackers are therefore designed to be highly Energie-integrated units, recovering as much as possible of the Energie required to be input at the front-end of the process to convert to the work required for the separation processes. This is usually accomplished by raising high-pressure steam in the furnace area, which is then used to drive turbines for cracked gas compression and refrigeration systems.

Overall Energie utilisation of crackers is the most significant factor influencing the cost of conversion of the selected feedstock to the desired olefins products. This information is therefore commercially sensitive since it provides a key indicator to the performance of a given plant. CEFIC has collected Energie information from its members under a strict confidentiality agreement that allows anonymous analysis of the industry as a whole. Plant by plant comparison is extremely difficult, particularly for Energie consumption, where feedstock effects, site Energie integration, size and age of the unit are just some of the factors that influence performance. In addition, all forms of Energie (fuel burned directly or indirectly, steam imports/exports and electricity consumption/generation) must be taken into account to make meaningful comparisons.

Although CEFIC were unable to fully verify the Energie consumption and CO<sub>2</sub> release figures obtained by their survey, they have applied simple consistency checks to identify obvious data outliers, namely [CEFIC, 2000 #140]:

- The ratio {GJ per tonne ethylene / GJ per tonne olefins} gives a simple severity index of the cracker. All 42 figures are within 1.0 to 1.84, with 3 figures below 1.4 and 4 figures above 1.7.
- The ratios {GJ per tonne ethylene / tonnes CO<sub>2</sub> per tonne ethylene} reflects an emission factor of the Energie usage. All 42 figures are within 13.6 to 19.9, with 3 figures below 16.5 and 4 figures above 19.0.
- For each response, the ratios {GJ per tonne 'X' / tonne CO<sub>2</sub> per tonne 'X'} have been checked to ensure consistency.

A standardised approach has therefore been taken, using appropriate Energie conversion factors. The analysis has been undertaken against two parameters: per tonne of ethylene production, and

per tonne of high value (HV) chemical production (ethylene, propylene, butadiene, benzene and high purity hydrogen production). This Herangehensweise is commonly used in other industry benchmarking comparisons to recognise the large variation resulting from the selected feedstock. Table 7.10 shows that ethane is the most Energie efficient feedstock for ethylene production.

Feedstock	GJ/tonne ethylene	GJ/tonne HVCs
Ethane	15 - 25	12.5 - 21
Naphtha	25 - 40	14 - 22
Gas Oil	40 - 50	18 - 23

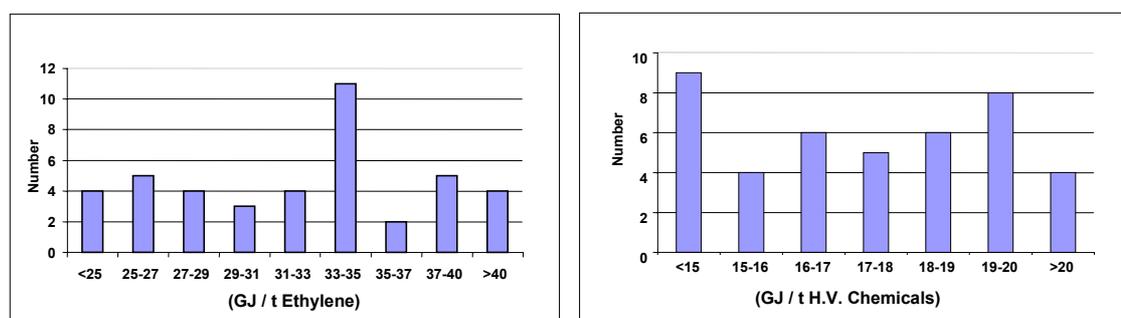
1 GJ (Giga Joule) =  $10^9$  Joules

**Table 7.10: Energy consumption with different feedstocks**  
[CEFIC, 2000 #110]

Energy consumption of butadiene plants is determined by the difficulty of the separation task (i.e. the high levels of reflux), and the choice of coolant (pressurised or liquid gas). Energy consumption also depends on the local situations such as the cost of electricity / steam and the ambient environmental conditions. The energy consumption may therefore range from 5.8 to 9.5 GJ per tonne of butadiene [CEFIC, 1999 #54].

### 7.3.5.1 Overall energy consumption

The overall energy consumption of crackers is shown in Figure 7.10 but since this takes no account of scale, age, location or feedstock, the absence of any clear correlation is understandable. However, the analysis shows how the energy consumption range reduces from <25 - >40 GJ/t, when expressed as 'per tonne of ethylene', to <15 - >20 GJ/t, when expressed as 'per tonne of total high value chemicals'. It is therefore important to recognise the multi-feed / multi-product nature of olefin plants and the potential for misleading comparisons against a single reference (e.g. ethylene production).



**Figure 7.10: Cracker energy consumption (per tonne of ethylene and high value (HV) products)**  
[CEFIC, 2000 #140]

### 7.3.5.2 Carbon dioxide emissions

CO<sub>2</sub> emissions are shown in Figure 7.11 taking into account the CO<sub>2</sub> emissions from the generation of power and steam imported to the plant. The majority of plants operate below 2.1 tonnes CO<sub>2</sub> per tonne ethylene and a considerable number of plants operate below 1.5 tonnes CO<sub>2</sub> per tonne ethylene. As in the overall analysis, the range narrows considerably when compared against HVCs with a median around 0.9 te CO<sub>2</sub>/t HVC, and a spread of <0.7 te CO<sub>2</sub>/t to >1.3 te CO<sub>2</sub>/t.

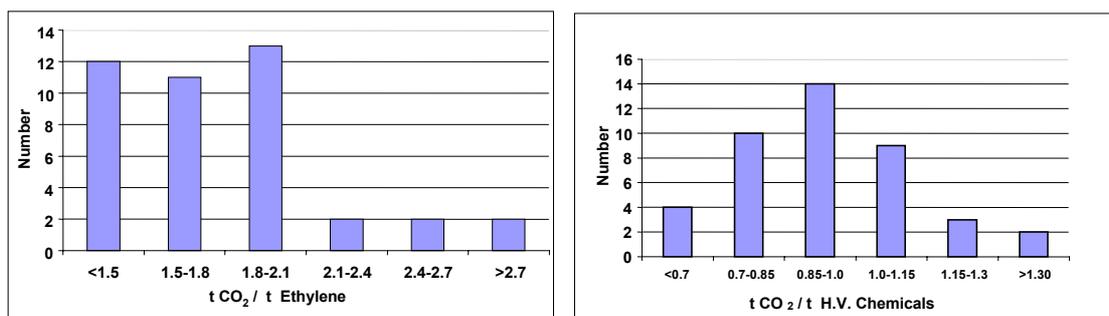


Figure 7.11: Carbon dioxide emissions (per tonne of ethylene and high value (HV) products) [CEFIC, 2000 #140]

### 7.3.5.3 Plant age

As an insight into the influence of plant age, Figure 7.12 compares the energy utilisation of crackers constructed prior to and since 1975. There is no clear correlation that older plants are necessarily less efficient than newer units, but this is more likely to be the consequence of ongoing re-investment in these units, principally to maintain a reasonably competitive position relative to ‘best-in-class’. Energy utilisation is the most significant factor in influencing conversion cost and so many producers have replaced furnaces, modified compressor sets, etc since the units were originally installed. Whilst most of these changes have been instigated by the need to increase capacity, they have also improved overall energy efficiency.

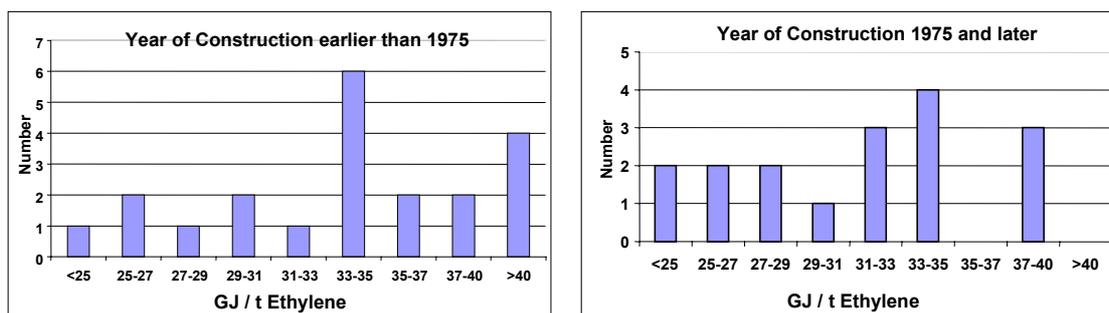


Figure 7.12: Energy consumption and plant age [CEFIC, 2000 #140]

### 7.3.5.4 Plant size

Figure 7.13 considers the possible impact of plant size by comparing the energy consumption of plants with less than and greater than 450 kt capacity (the median plant scale in Europe). Again, no clear correlation is possible, particularly for the larger units.

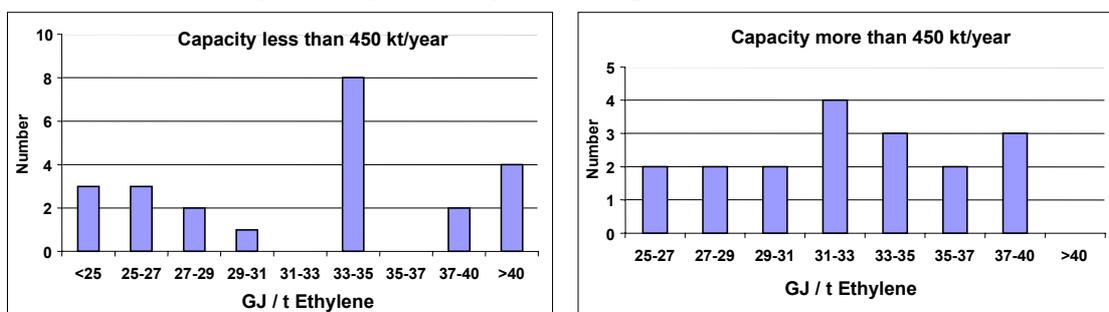


Figure 7.13: Energy consumption and plant size [CEFIC, 2000 #140]

Many factors influence the energy utilisation of olefin plants. Over the years, considerable improvements have been made in the energy efficiency of furnaces, rotating machinery and the separation processes, and there is evidence to suggest that the industry, as a whole, has responded to these developments by incorporating them in retrofits and major expansions. Indeed, very few plants are currently operating with the same capacity and equipment with which they originally commissioned. This process of continuous development has tended to maintain energy performance at a consistent level when considered on a per tonne HVC basis. The significant influence of energy utilisation in the cost of conversion also serves to provide the incentive for continuing this process.

### 7.3.6 Example plants

A number of Member States have submitted data on the environmental performance of their own lower olefin plants and this is summarised below together with World Bank data. The collection of this information has not been co-ordinated according to any pan-European protocol although there may have been protocols at Member State level. The data are presented in a variety of formats and should be seen as real-life examples of plant performance. Accurate interpretation of the data may require further information from the originating Member State.

#### 7.3.6.1 The Netherlands

Source	Type	Pollutant	Emission factor (kg/tonne of product)		
			Producer A	Producer B	Producer C
Furnaces	Combustion	NOx	0.3	1.05	0.27
		CO	0.008	3.4	0.62
		Particulates	unknown	0.4	unknown
Crackers and connected units	Point sources	VOC	0.007	0.001	0.040
		Benzene	-	-	-
	Fugitive	VOC	0.17	0.40	0.035
		Benzene	0.0003	-	0.0044

**Table 7.11: Air emissions from three Dutch steam crackers in 1998**  
[InfoMil, 2000 #83]

Source	Destination	Pollutant	Emission factor (kg/tonne of product)		
			Producer A	Producer B	Producer C
Alkaline oxidation	Public sewer (A)	Sulphate/		0.87	0.0002
	WWTP (B)	Thiosulphate	0.04	0.076	
	WWTP (C)	MAH	< 0.001	0.0004	n.a.
		PAH (naphthalene)	< 0.001	negligible	n.a.

**Table 7.12: Waste water emissions from three Dutch steam crackers in 1998**  
[InfoMil, 2000 #83]

Pollutant	Producer B		Producer C	
	Effluent concentration	Reduction efficiency (%)	Effluent concentration	Reduction efficiency (%)
MAC	0.2 µg/l	>99	Not known.	>99
PAC	1.6 µg/l	85	Not known	>99

**Table 7.13: Efficiency of central WWTP treating effluent from two Dutch crackers**  
[InfoMil, 2000 #83]

## 7.3.6.2 Germany

A German steam cracker with an ethylene capacity of 438 kt/yr is reported [UBA (Germany), 2000 #91] to have measured emissions (as half hour averages) of carbon monoxide (50 mg/m<sup>3</sup>), total carbon (10 mg/m<sup>3</sup>) and dust (2 mg/m<sup>3</sup>). Continuous measurement of sulphur dioxide gave 4.5 mg/m<sup>3</sup> and nitrogen dioxide 120 mg/m<sup>3</sup>. Emission and consumption data for two other German plants is given in Table 7.14.

Medium	Emission / consumption data	
	Plant 4 (Internal No. B1) <sup>(1)</sup>	Plant 4a (Internal No. B24) <sup>(2)</sup>
<b>Waste gas</b>	NOx 100 mg/m <sup>3</sup> (estimated value) CO10 mg/m <sup>3</sup> (estimated value). Total C 12 mg/m <sup>3</sup> (estimated value)	SO <sub>2</sub> 35 mg/m <sup>3</sup> . NOx 80 - 140 mg/m <sup>3</sup> (80 mg/m <sup>3</sup> with SCR, 5 mg/m <sup>3</sup> NH <sub>3</sub> ) CO 100 mg/m <sup>3</sup> Total C 10 mg/m <sup>3</sup> Dust 5 mg/m <sup>3</sup>
<b>Waste-water</b>	Tributary stream 1: Waste water (with no pre-treatment) = 40 m <sup>3</sup> /h with COD of 150 mg/l (0.12 kg/t) Tributary stream 2: Waste water (after pre treatment and before final treatment) = 8.5 m <sup>3</sup> /h with COD of 1000 mg/l (0.17 kg/t) Total waste water (i.e. sum of streams 1 and 2) before final treatment = 0.95 m <sup>3</sup> /t with COD of 300 mg/l (0.28 kg/t)	Process waste water <u>before treatment</u> : Amount = 170 m <sup>3</sup> /h (~ 2 m <sup>3</sup> /t product) COD < 500 mg/l (<1.0 kg/t) BOD < 200 mg/l (< 0.4 kg/t) Chloride <1000 mg/l (< 2.0 kg/t)
<b>Solid wastes</b>	Wastes for re-use: 48 tpa coke, crack oil and other sludge from the petrochemical plant (thermal combustion), 156 m <sup>3</sup> /a metal containing used catalysts (regeneration) Waste for combustion: 1.5 tpa organic polymers, 30 tpa lubricating oils, 20 tpa triethylerylglycol	<u>Further used</u> : 5 –20 tpa metal containing used catalysts (regeneration), every 2 to 5 years. <u>Removal in a combustion plant</u> : 1200 tpa sludge from API, 120 tpa distillation residue, 100 tpa sludge from tank cleaning, 60 tpa compressor condensate, 10 /a lubricating oils, 5 tpa methanol, 2 tpa polymers, 1 tpa glycol.
<b>Energy</b>	<u>Input</u> : Steam (at 105bar) 15 t/h, Steam (at 30bar) 10 t/h, Steam (at 5bar) 15 t/h Electric power 12MW. <u>Output</u> : Steam (at 5 bar) 5 t/h	<u>Output</u> : 100 t/h high pressure steam
<b>Auxiliary materials</b>	<u>Input</u> : 40 t/h process water, 10000 t/h cooling water, 5 t/h raw water, 1500 Nm <sup>3</sup> /h N <sub>2</sub> , 1500 Nm <sup>3</sup> /h regulating air, 1000 Nm <sup>3</sup> /h pressure air. <u>Output</u> : 10 t/h process water.	
Note 1: Production capacity: 550 kt/yr ethylene, 400 kt/yr propylene, 230 kt/yr C <sub>4</sub> hydrocarbons, 580 kt/yr gasoline, 150 kt/yr medium crack oil, 430 kt/yr heating gas.		
Note 2: Production capacity: 720 kt/yr ethylene		

**Table 7.14: Emission / consumption data for German steam crackers [UBA (Germany), 2000 #91]**

## 7.3.6.3 Sweden

A Swedish plant with a capacity of 400 kpta reports 1998 consumptions of 11750 TJ fuel, 310 GWh electricity and 1168 kt/yr feedstock (naphtha, propane and butane) for a total production of 1165 kt/yr ethylene, propene, MTBE and some heavier fractions [SEPA, 2000 #76]. Emissions and discharges were not available per production line, but total values are given in Table 7.15. Although not quantified, start-up and shutdown emissions were considered minor in relation to the emissions during the whole operation period. The facility is normally operated for five years between shutdown/maintenance periods.

	Total 1998 emission (tonnes) <sup>(2)</sup>	Specific emission (kg/tonne feedstock) <sup>(5)</sup>
VOC	573 <sup>(1)(4)</sup>	0.49
NOx	344 <sup>(3)</sup>	0.29
SO <sub>2</sub>	<1	
CO <sub>2</sub>	600000	1.05
Dust	25	0.02
Oil	1.8	0.0015
Phenol	0.019	1.6 x 10 <sup>-5</sup>
Total N	3.2	0.0027
Total P	0.45	0.00039

1. VOC estimated from trace gas measurements (SF<sub>6</sub>).  
2. Determined from measurement and calculation (all data from accredited laboratory)  
3. NOx Emission is less than half of the figure eleven years ago  
4. VOC emission is about 40 % of the figure in 1988.  
5. All but 3 kt of the feedstock converted to products (406 kt ethylene, 212 kt propene, 31 kt MTBE) so figures approximate very closely to 'per tonne of product'.

**Table 7.15: 1998 emissions from a Swedish ethylene cracker**  
[SEPA, 2000 #76]

### 7.3.6.4 World Bank

A typical naphtha cracker, producing 500 kt/yr ethylene, on a petrochemical complex may release 2500 tpa of alkenes (propylenes and alkenes). Boilers, process heaters, flares and other process equipment (e.g. catalyst regenerators) release particulates, CO, NOx (200 tpa), SOx (600 tpa). VOC emissions range from 0.6 - 10 kg/tonne ethylene (VOC composition is 75 % alkanes, 20 % unsaturated hydrocarbons, about half of which is ethylene, and 5 % aromatics). The waste water flow from this typical naphtha cracker would be 15 m<sup>3</sup>/hour containing BOD (100 mg/l), COD (1500 - 1600 mg/l), suspended solids (100 - 400 mg/l), oil & grease (30 - 600 mg/l), phenol (200 mg/l) and benzene (100 mg/l) [World Bank, 1998 #99].

## 7.4 Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind

Nur eine begrenzte Anzahl der Grundprozesse und Grundoperationen, die bei Steamcrackeranlagen zum Einsatz kommen, verursachen Emissionen, da der Umgang mit gefährlichen, entzündlichen und manchmal toxischen flüchtigen Kohlenwasserstoffen bei hohen Drücken die sichere Umschließung erforderlich macht. Vermeidungs- und Verminderungstechniken werden im Folgenden bei denjenigen Grundoperationen betrachtet, die Emissionen verursachen können [CEFIC, 2000 #111].

### 7.4.1 Alternative Prozesse

Die Firmen streben fortwährend danach, die Rohstoffbasis für Cracker durch Nutzung höher siedender Fraktionen als Einsatzmaterial zu erweitern (z.B. Rohöl oder Rückstandsöl); dies hat die Erforschung alternativer Prozesse vorangetrieben. Einige wenige davon werden kommerziell betrieben, aber mit Problemen bei der Nutzung von Nebenprodukten und durch hohe Betriebskosten. Beispielsweise haben UCC und Chiyoda einen auf Kureha Chem. Ind. Technology [Weissermel & Arpe, 1993 #59] basierenden „Advanced Cracking Reactor“ (ACR) entwickelt. Im ACR, einem keramikverstärkten Reaktor, können verschiedene schwere, auch schwefelhaltige Einsatzstoffe bei 2000 °C und 3,5 bar in Gegenwart von Dampf und Verbrennungsgasen von Prozessbrennstoffen gecrackt werden. Hierbei wird erheblich mehr Ethen erhalten (z.B. 38 Gew.% auf Naphthabasis) als mit herkömmlicher Technik.

Lurgi hat ebenfalls einen Prozess entwickelt, in dem auf 340 °C vorgewärmtes Rohöl gemeinsam mit Dampf in ein heißes Sandbett im Wirbelbettreaktor eingeblasen wird. Die Temperatur erreicht 1300-1550 °C innerhalb von 0,3-0,5 Sekunden. Der Sand wird kontinuierlich ausgeschleust und der Koks vor der Rückführung des Sandes in den Reaktor abgebrannt [Wells, 1991 #60].

Philips Petroleum verfügt über den „Triolefin“-Prozess für die Disproportionierung von Propen zu Ethen und Buten [Wells, 1991 #60]. Ein demethanisertes Propen/Propan-Gemisch reagiert bei 7 bar und 360-450 °C über einem Katalysator (auf der Basis von Molybdän-, Kobalt-Wolfram- oder Rheniumoxiden). Das Prozessgas wird fraktioniert, um Ethen und Buten zu gewinnen, mit Kreislaufführung von Propan. Die Propenumsetzung pro Durchgang beträgt ca. 40% und die Gesamtausbeute 95%.

Indien, Brasilien, Schweden und China haben Ethen durch die katalytische Wasserstoffabspaltung (Dehydratisierung) von Ethanol hergestellt (welches durch Fermentation aus Biomasse hergestellt werden kann) [Weissermel & Arpe, 1993 #59] [Wells, 1991 #60]. Hierbei wird Ethanoldampf bei 296-315 °C über ein Festbett aus aktiviertem Aluminium und phosphoriger Säure (oder aus Aluminium und Zinkoxid) geführt. Die Wärme für die endotherme Reaktion wird durch Kondensation von Dampf bereitgestellt. Eine sorgfältige Steuerung der Temperatur ist erforderlich, um die Bildung der Nebenprodukte Acetaldehyd und Ether zu minimieren. Prozessgase werden gequenchet, mit Wasser und dann mit Lauge gewaschen, anschließend getrocknet, verdichtet und mit Aktivkohle gereinigt. Bei diesem Prozess gibt es Probleme mit dem Abwasser. Die Gesamtausbeute beträgt 94%.

In Südafrika hat SASOL durch Kohlevergasung crackfähiges Einsatzmaterial gewonnen, und der Fischer-Tropsch-Prozess wird eingesetzt, um Ethen herzustellen [Wells, 1991 #60]. Der Ethenprozess verwendet einen aktivierten Eisenkatalysator in einem Wirbelbett mit Kreislaufführung bei 150-450 bar. Hierbei entstehen neben den leichten Olefinen und Benzin erhebliche Mengen an Methan. Dieses Verfahren ist nur wirtschaftlich, wenn billige Kohle verfügbar ist.

Die Metathese (Disproportionierung) von Olefinen kann genutzt werden, wenn die Nachfrage nach Propen schneller steigt als die nach Ethen. Die Metathese beinhaltet den Austausch von Alkylidengruppen zwischen zwei Olefinen. Das einfachste Beispiel ist die Reaktion von 2 Mol Propen unter Bildung von einem Mol Ethen und einem Mol Buten (hauptsächlich 2-Buten). Die Reaktionskatalysatoren basieren im allgemeinen auf Molybdän, Wolfram oder Rhenium. Durch den Metathese-Prozess können die Produktmengen an das nachgefragte Verhältnis angepasst werden [Austria UBA, 2000 #133].

### 7.4.2 Luftseitige Emission

Techniken zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung werden für die sechs in Tabelle 7.16 aufgeführten Emissionsquellen betrachtet. Soweit möglich, werden dabei die Kosten für die Anwendung der Vermeidungs- und Verminderungstechniken bei diesen Quellen angegeben, aber Verallgemeinerungen sind oft schwierig, da die Abschätzung von vielen anlagen- und standortspezifischen Faktoren abhängt.

Quelle	Stoff				
	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	VOC	Staub
Gasgefeuerte Öfen/ Dampfüberhitzer	X	X	X	X	
Entkokungsabgas	X	X	X	X	X
Abfackeln			X	X	X
Emissionen aus Punktquellen				X	
Diffuse Emissionen				X	
Entsorgung des Sauergases		X			

Tabelle 7.16: Hauptquellen und Zusammensetzung der luftseitigen Emissionen [CEFIC, 2000 #111]

### 7.4.2.1 Gasbefeuerte Öfen und Dampfüberhitzer

Viele der Techniken zur Emissionsvermeidung und –verminderung werden im BREF für Großfeuerungsanlagen dargestellt, aber die folgenden Abschnitte beschreiben ihre spezifische Anwendung bei der Herstellung kurzkettiger Olefine. Dabei ist zu beachten, dass sich die hier angegebenen Konzentrationswerte auf Normaldruck und –temperatur und 3% Sauerstoff im trockenen Verbrennungsabgas beziehen.

Die bedeutendsten luftseitigen Emissionen aus dem Crack-Prozess stammen aus der Verfeuerung von Brennstoffen in den Cracköfen und Dampfüberhitzern. Diese Einheiten werden normalerweise mit selbst gewonnenem Brenngas befeuert (einem intern erzeugten Rückstandsgas aus Methan und Wasserstoff, das aus der Trenneinheit des Crackers zurückgeführt wird). Die Zusammensetzung des Brenngases variiert in Abhängigkeit von Faktoren wie den Einsatzstoffen, der Verfügbarkeit von Erdgas und der Rückgewinnungsrate bei Wasserstoff oder Abgasen. Wasserstoff im Brenngas erhöht die Flammentemperatur; dies wiederum erhöht die Bildungsrate von NO<sub>x</sub> um bis zu 25%, verringert dagegen die Kohlendioxidemission. Werden die Vorzüge einer Wasserstoffgewinnung betrachtet, bedarf es hierzu des Verständnisses der Gesamtenergie- und -emissionsbilanz des Komplexes. Normalerweise wird ein Ersatz des Wasserstoff/Methan-Rückstandsgases durch Erdgas nicht erwogen, da die damit frei verfügbare Wasserstoff/Methan-Mischung dann andernorts als Brennstoff eingesetzt würde.

Alle Emissionen aus Cracköfen in die Luft können durch effiziente Konstruktion verringert werden. Moderne Öfen haben thermische Wirkungsgrade im Bereich 92-95% und nutzen umfangreiche Wärmerückgewinnungssysteme. Die Wärmerückgewinnung erfolgt durch Hochdruckdampferzeugungsanlagen (wobei der gewonnene Dampf zum Antreiben von Verdichterturbinen in den Trenneinheiten des Crackers genutzt wird) und durch Rückgewinnung der Abwärme aus Rauchgasen (für die Vorwärmung von Verbrennungsluft und Kesselspeisewasser).

Die Gestaltung der Anlage bei Steamcrackeröfen ist im allgemeinen eine Eigenkonstruktion, die durch eine der folgenden Anlagenbauer entwickelt wurde: ABB Lummus, Kellogg, Brown&Root, Stone&Webster, Linde und Technip. Keine Konstruktion ist für sich aus Umweltsicht den anderen überlegen, und die Wahl eines bestimmten Anbieters wird stärker durch die Installationskosten, die spezifischen Erfordernisse für die Handhabung der jeweiligen Einsatzstoffe und die Flexibilität beim Betreiben der Anlage beeinflusst. Es ist nicht ungewöhnlich, in der gleichen Steamcrackeranlage das Spaltofendesign von mehr als einem Anbieter zu haben.

Die starke Konkurrenz in dem Geschäftsfeld hat in den letzten zwei Jahrzehnten zu erheblichen Verbesserungen bei der Anlagenauslegung geführt, insbesondere in Hinblick auf die Umsetzung der Einsatzstoffe zu den gewünschten Olefinprodukten sowie im Bereich der Energieeffizienz und Betriebsleistung. Metallurgische und mechanische Verbesserungen ermöglichten die Einführung von sehr viel größeren Anlageneinheiten. Typische moderne Öfen sind in der Lage, 80-100 kt/a Ethen zu produzieren, verglichen mit lediglich 20-25 kt/a bei Einheiten aus den 1960ern. Sogar größere Einheiten mit einer Kapazität von 150-200 kt/a werden in neuen „Mega-Olefin“-Anlagen mit Kapazitäten von einer Million Tonnen Ethen pro Jahr und mehr errichtet.

Die hauptsächlichen Verbrennungsprodukte sind neben Kohlendioxid (das zusammen mit der Energieeffizienz in 7.4.5 betrachtet wird) NO<sub>x</sub>, CO, flüchtige organische Verbindungen (VOCs) und unter Umständen SO<sub>2</sub>. Zu den Faktoren, die die Gesamtemissionen beeinflussen, gehören:

- Betreiben von herkömmlichen Brennern (höchste NO<sub>x</sub>-Emission), NO<sub>x</sub>-armen Brennern oder SCR-DeNO<sub>x</sub>-Einheiten (niedrigste NO<sub>x</sub>-Emission)
- Einsatz von stark wasserstoffhaltigem Brenngas, Brenngas mit wechselnder Zusammensetzung und/oder flüssigen Brennstoffen (erhöht NO<sub>x</sub>)
- Steuerung der Verbrennung durch fortschrittliche (bevorzugt) oder herkömmliche Regelungssysteme (maximaler thermischer Wirkungsgrad und geringste CO-Emission)
- Ausschleusen von Gasströmen über die Öfen (zu bevorzugender Entsorgungsweg)
- Einsatz vorgewärmter Verbrennungsluft oder ausgenutzter Verbrennungsabgase aus Gasturbinen (verbesserter thermischer Wirkungsgrad, aber Erhöhung von NO<sub>x</sub>)
- Weitest mögliche Erniedrigung der Flammentemperatur (kann durch Injektion von Dampf oder Rückführung von Verbrennungsabgasen erfolgen, um NO<sub>x</sub> zu vermindern)
- Herunterregeln der Brenner (führt im allgemeinen zu erhöhtem NO<sub>x</sub>) .

### 7.4.2.1.1 Stickoxide

Das NO<sub>x</sub>-Niveau wird in erster Linie durch die Flammentemperatur bestimmt, die wiederum funktionell von der Brennertechnik abhängt sowie von der Brenngaszusammensetzung, der Ofengeometrie, dem Überschuss an Sauerstoff und in geringerem Maße von der Temperatur und Feuchtigkeit der Umgebungsluft. NO<sub>x</sub>-Gehalte bis zu 250 mg/Nm<sup>3</sup> Abgas können bei Einsatz konventioneller Brenner bei Verfeuerung von Erdgas erwartet werden (bei einem normalen Sauerstoffüberschuss von 3%).

Mit modernen NO<sub>x</sub>-armen Brennern (low NO<sub>x</sub> burners LNB) können NO<sub>x</sub>-Gehalte von 100-130 mg/Nm<sup>3</sup> erreicht werden [InfoMil, 2000 #83]. Extrem NO<sub>x</sub>-arme Brenner (ultra low NO<sub>x</sub> burners ULNB) nehmen für sich in Anspruch, in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Brennstoff und der erforderlichen Anpassungsfähigkeit des Brenners so niedrige Werte wie 75-100 mg/Nm<sup>3</sup> zu erreichen. LNB und ULNB nutzen die stufenweise Zugabe von Luft oder Brennstoff, um die Verweilzeit und die Spitztemperatur im Brenner zu senken und so die Bildung von NO<sub>x</sub> zu verringern. Bei Neuinstallation ist es wenig wahrscheinlich, dass sich mit der Forderung von NO<sub>x</sub>-armen Brennern unterschiedliche Kosten verbinden; diese Aggregate weisen eine ähnliche Leistung wie herkömmliche Brenner auf (erfordern aber mehr Wartung). Bei bestehenden Öfen machen die Geometrie und die Verwendung einer großen Anzahl von Seitenwandbrennern den Austausch durch LNB teuer und häufig undurchführbar, da er in der Regel auch Änderungen der Einhausung umfassen würde. Die meisten Betreiber von Crackern haben inzwischen Erfahrungen mit LNB, und die CEFIC-Erhebung nennt 13 Anlagen, die zu 100% LNB einsetzen. Weitere 13 haben LNB in einigen ihrer Öfen [CEFIC, 2000 #110]. Die Installationskosten für die Ausrüstung bestehender Anlagen mit LNB liegen demnach zwischen den Kosten eines einfachen Brenneraustausches und letztendlich den Kosten eines neuen Ofens.

Niedrigere NO<sub>x</sub>-Gehalte können durch die Anwendung der Selektiven Katalytischen Reduktion (Selective Catalytic Reduction, SCR) erreicht werden, die manchmal auch als De-NO<sub>x</sub>-Technik bezeichnet wird. SCR beinhaltet die Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und Wasser. Die Reaktion findet dadurch statt, dass das Ofenabgas und Ammoniak über einem geeigneten Katalysator, der in der Berührungsheizfläche oder dem Kamin der Öfen untergebracht ist, in Kontakt kommen. Dabei muss die Ammoniak einspritzung sorgfältig kontrolliert werden, um sicherzustellen, dass nur die stöchiometrische Menge eingespritzt wird, da jeder Überschuss zu Ammoniakemissionen führt. Mit SCR können NO<sub>x</sub>-Emissionen um bis zu 90% oder bei Erdgas bis auf ca. 20 mg/Nm<sup>3</sup> reduziert werden, bei einem NH<sub>3</sub>-Schlupf von weniger als 5 mg/Nm<sup>3</sup>. Es gibt jedoch viele Faktoren, die die Leistung beeinflussen. Die wichtigste Variable, die die NO<sub>x</sub>-Minderung beeinflusst, ist die Temperatur; für einen gegebenen Katalysator tritt die optimale Wirkung innerhalb von +/-10 °C der Auslegungstemperatur ein [USEPA, 1993#136]. Unterhalb dieser Temperatur verringert sich die Aktivität des Katalysators erheblich und ermöglicht damit den Schlupf von unreaktiertem Ammoniak. Ebenso wichtig ist, dass bei Temperaturen oberhalb von 450 °C Ammoniak selbst zu NO<sub>x</sub> oxidiert wird.

Typische Cracköfen sind so gestaltet, dass sie eine Spannbreite unterschiedlicher Einsatzstoffe verarbeiten können (z.B. Naphtha, Naphtha/C4-KW oder LPGs), bei unterschiedlichen Durchsatzmengen arbeiten (im Entkokungsmodus, im Bereitschaftsmodus unter Dampf und bei Kohlenwasserstoffbeaufschlagungen von 75-110% der Apparateauslegung) und eine gewisse Spannbreite bei der Brenngaszusammensetzung tolerieren. Bei Einsatz von wasserstoffreichem Brenngas (der normalen Brennstoffquelle für Steamcracker) liegen die angegebenen NO<sub>x</sub>-Werte im Abgas 15-50% höher als bei Erdgas [USEPA, 1993 #136]. All diese Faktoren beeinflussen die Temperatur des Katalysatorbettes und/oder die Gasgeschwindigkeit über dem Bett mit daraus folgender Leistungsminderung.

Es wurden moderne, dem Stand der Technik entsprechende Cracköfen mit SCR entwickelt, die nachweislich NO<sub>x</sub>-Emissionen von 60-80 mg/ Nm<sup>3</sup> erreichen mit einem Ammoniak-Schlupf von weniger als 5 mg/ Nm<sup>3</sup>. Es gibt jedoch Anzeichen dafür, dass im Laufe der Betriebszeit eines Ofens die Leistungsfähigkeit der SCR-Anlagen nachlässt, was zu höheren NO<sub>x</sub>-Emissionen und/oder höherem Ammoniak schlupf führt. Der auf Dauer erreichbare Wertebereich entspricht damit in etwa dem Ergebnis, das beim Einsatz extrem NO<sub>x</sub>-armer Brennertechnik erwartet wird. Der Einsatz von SCR erfordert darüber hinaus Einrichtungen, um die etlichen hundert Tonnen Ammoniak pro Jahr, die bei einem Steamcracker durchschnittlicher Größe für die NO<sub>x</sub>-Minderung benötigt werden, zu transportieren und zu handhaben.

Durch die CEFIC-Erhebung wurde festgestellt, dass es wegen der erforderlichen hohen Reaktionstemperatur keine Anwendungen von nicht-katalytischen (thermischen) De-NO<sub>x</sub>-Systemen (SNCR) bei

Steamcrackeranlagen gibt. Drei Anlagen haben jedoch Erfahrungen mit der Selektiven Katalytischen Reduktion (SCR), davon eine für den gesamten Crackofenbereich [CEFIC, 2000 #110].

In der CEFIC-Erhebung waren die fünf Cracker, für die die niedrigsten NO<sub>x</sub>-Emissionen angegeben wurden (61-87 mg/ Nm<sup>3</sup>), mit LNB, SCR oder einer Kombination von beidem ausgerüstet. Umgekehrt schlossen die fünf Spaltöfen mit den höchsten NO<sub>x</sub>-Emissionen (168-250 mg/ Nm<sup>3</sup>) zwei Anlagen ein, die vollständig, und zwei, die teilweise mit LNB ausgerüstet waren. NO<sub>x</sub>-arme Brenner garantieren als solche nicht immer niedrige NO<sub>x</sub>-Emissionen, und in vielen Fällen werden optimale Ergebnisse erst dann erreicht, wenn auch die Brennkammern verändert werden.

Tabelle 7.17 gibt die Kosten von NO<sub>x</sub>-Emissionsminderungstechniken in Cracköfen wieder. SCR ist ein relativ teurer Prozess, und die USEPA hat Installationskosten von 2,5 Mio. \$ für einen neuen Spaltofen mit einem mittelgroßen Modellofen mit 84 MMBTU/h (näherungsweise 40-50 kt/a Ethen) angesetzt. Der Einsatz von SCR erfordert mechanische Abzugsanlagen, was die Installationskosten für die Nachrüstung von bestehenden Öfen mit natürlichem Abzug erhöht. Für diesen Modellofen sind die Betriebskosten 121 k\$/a; dies ergibt jährliche Gesamtkosten von 452 k\$ [CEFIC, 2000 #111].

Technik	Erreichbare NO <sub>x</sub> Gehalte (mg/Nm <sup>3</sup> )	Zusätzliche Kosten <sup>(1) (3)</sup> (Mio. Euros)	Behandlungskosten <sup>(1)</sup> (Euro/Tonne NO <sub>x</sub> )
NO <sub>x</sub> -arme Brenner	100 - 130 <sup>(2)</sup>		
Extrem NO <sub>x</sub> -arme Brenner	75 - 100 <sup>(2)</sup>		
Katalytische de-NO <sub>x</sub> (SCR)	60 - 80 <sup>(4)</sup>	2,5	11000

(1) Kosten basieren auf Angaben in [USEPA, 1993 #136] und setzen 1\$=1€. Die Kosten wurden vom Basisjahr 1991 nicht hochgerechnet oder bezüglich der Größe der Öfen korrigiert, da letztere von vielen Parametern beeinflusst werden.  
 (2) Im Fall von LNB/ULNB kann ein erhöhter Wasserstoffgehalt im Brennstoff zu zusätzlichen NO<sub>x</sub>-Emissionen bis zu 25% führen.  
 (3) Für neue Öfen wird eine Grundausstattung mit LNB oder ULNB-Brennern ohne SCR angenommen. Für die nachträgliche Umrüstung werden konventionelle Brenner und kein SCR zugrunde gelegt.  
 (4) Die beste Wirkung, die in der Gesamtspanne der Betriebsbedingungen erreicht wird

**Tabelle 7.17: Kosten von NO<sub>x</sub>-Minderungstechniken für neue und für nachgerüstete bestehende Öfen [CEFIC, 2000 #111]**

#### 7.4.2.1.2 Kohlenmonoxid

Die CO-Emissionen korrelieren mit dem Sauerstoffgehalt im Abgas. Aus Effizienzgründen ist es wünschenswert, den Restsauerstoff so niedrig wie möglich zu halten, aber der CO-Gehalt steigt bei niedriger umgebender Sauerstoffkonzentration an. Niedrige CO-Emissionen und hohe Wirkungsgrade werden gleichzeitig erreicht, wenn eine fortschrittliche Verbrennungsregelung zu einer effizienten Brennstoffzugabe in gut ausgelegten Brennern und Brennkammern führt. Die fortschrittliche Regelung der Verbrennung ist gewöhnlich in einem Gesamtpaket zur Steuerung des Crackers enthalten, das den Durchsatz, den Crackgrad, den thermischen Wirkungsgrad und die Betriebsrandbedingungen abdeckt. In der Regel umfasst dies auch Messgeräte für Kohlenmonoxid und Sauerstoff im Verbrennungsabgas, die an die Vorrichtungen zur Verbrennungssteuerung (z.B. Regelung des Kaminzuges) angeschlossen sind. Mit einer fortschrittlichen Verbrennungsregelung können CO-Gehalte von 0-20 mg/m<sup>3</sup> erreicht werden. Die zusätzlichen Investitionskosten betragen 0,1-0,2 Millionen Euro [CEFIC, 2000 #111]. Da das CO-Messgerät mit der fortschrittlichen Verbrennungsregelung verknüpft ist, ist es schwierig, die Amortisation dieser Mehrkosten von dem erheblichen wirtschaftlichen Nutzen abzugrenzen, der aus der insgesamt verbesserten Regelung des Spaltofens erwächst.

#### 7.4.2.1.3 Flüchtige organische Verbindungen (VOCs)

Die Emissionen von VOCs aus Cracköfen sind vernachlässigbar. In einigen Fällen sind die Cracköfen darauf ausgelegt, Spülgasströme aus der Regeneration und/oder andere Abgase zu beseitigen, da die Verbrennung im Ofen eine effektivere Entsorgungsmethode darstellt als andere Optionen. Die Eliminationsleistung der Verbrennung beträgt nahezu 100%.

### 7.4.2.1.4 Schwefeldioxid

Die SO<sub>2</sub>-Emissionen aus gasbefeuerten Öfen sind gewöhnlich vernachlässigbar, da der Brennstoff vorwiegend ein rückgeführtes Gas oder Erdgas ist, die beide praktisch schwefelfrei sind.

### 7.4.2.2 Abgas aus der Entkokung

Während des Crack-Prozesses werden die Rohrschlangen des Ofens zunehmend durch Kohlenstoff verschmutzt. Die Öfen müssen deswegen in regelmäßigen Abständen entkocht werden; diese können zwischen 14 und 100 Tagen liegen, abhängig von den Einsatzstoffen, der Anlagenkonstruktion und dem gewünschten Crackgrad. Entkokungen werden gewöhnlich „on-line“ durchgeführt, indem der Ofen zur Wärmeerzeugung genutzt wird und Dampf oder Luft/Dampfmischungen durch die Rohrschlangen geleitet werden, um den Kohlenstoff zu Kohlendioxid zu verbrennen. Die Abluft kann abgeleitet werden in

- einer gemeinsamen Entkokungstrommel, die mehrere Öfen bedient und mit nasser Entstaubung (Wassersprühturm, Wasserwäscher) oder trockener Entstaubung (Zyklone, Sackfilter) ausgerüstet ist oder
- gesonderte Entkokungstrommeln für jeden Ofen, wie oben, oder
- eine Vorrichtung, um die Entkokungsluft/-dampfmischung in die Brennkammer zu führen (mit ausreichender Verweilzeit, um die vollständige Verbrennung der Kokspartikel sicherzustellen).

Die Errichtung eines Entkokungsbehälter mit Feststoffentfernung ist relativ unproblematisch, während die Verbindung zu einer Brennkammer zumindest Änderungen am Mauerwerk erfordert, möglicherweise auch die Neuordnung einiger Brenner. Mit jeder dieser Techniken können niedrige Staubgehalte erreicht werden.

Der Entkokungsvorgang ist die potentielle Hauptquelle für Staubemissionen. Die Messung kann schwierig sein, da der Vorgang diskontinuierlich ist (üblicherweise 3% der Betriebszeit) und sich das Ausmaß der potentiellen Emissionen vom Beginn des Entkokungszyklus (wo sie am höchsten sind) bis zum Ende (am niedrigsten) erheblich ändert. Wendet man die Messmethode der deutschen TA Luft an, könnte die erreichbare Staubkonzentration in der Abluft in Abhängigkeit von dem Entstaubungsgrad 10 mg/Nm<sup>3</sup> bei einem Tuchfilter (unter 10 mg/Nm<sup>3</sup> mit einem verbesserten Kompaktfilter) oder 5-75 mg/Nm<sup>3</sup> bei Elektrofiltern sein [EIPPCB, Draft #48]. In der Praxis führen jedoch der diskontinuierliche Anfall der Abluft und das Beschlagen/Verstopfen des Tuchfilters (aufgrund der großen Dampfmengen) gewöhnlich dazu, dass die Einheiten mit Zyklonen arbeiten und eine Emission von weniger als 50 mg/Nm<sup>3</sup> erreichen.

Während der Anfangsphase des Entkokungsprozesses können auch außergewöhnlich hohe Kohlenmonoxidkonzentrationen auftreten, da die Luftzufuhr sorgsam geregelt werden muss, um überhöhte Temperaturen zu vermeiden. Der Kohlenmonoxidgehalt wird jedoch während des Entkokungsvorgangs selten gemessen, da die Temperatur der Metallröhren und die Temperatur beim Austritt aus den Rohrschlangen die Regelparameter sind. Der Ofen ist bei typischer Gestaltung und typischen Einsatzstoffen annähernd 3% der Zeit im Entkokungsmodus, der damit zeitgewichtet nur eine geringe Erhöhung der durchschnittlichen Gesamtemission an Kohlenmonoxid mit sich bringt.

Die Entkokungsrate wird gemindert durch den Zusatz von Inhibitorchemikalien, die allgemein die katalytische Aktivität der Nickellegierungen im Rohrschlangenmaterial verringern. Im allgemeinen werden Inhibitoren auf Schwefelbasis wie Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid eingesetzt. In Entwicklung sind nicht-schwefelhaltige Inhibitoren, die bis jetzt aber noch nicht allgemein erprobt oder verfügbar sind.

Erzeugnisse zur Oberflächenbeschichtung bei Ofenrohrschlangen sind ebenfalls in Entwicklung und sind bei einer Anzahl weltweiter Produzenten einschließlich einiger in Europa in der Erprobung. Der Hauptnutzen von solchen Beschichtungen liegt darin, erhöhte Temperaturen am Austritt aus den Rohrschlangen (und damit eine verstärkte Umsetzung) während des Crackzyklus zu ermöglichen oder diesen Zyklus zu verlängern und so die unproduktive Betriebszeit des Ofens zu verringern.

### 7.4.2.3 Fackeln

Gas, das im Crackprozess entsteht und einen niedrigen Druck aufweist, wird in einem Restgassystem gesammelt und einer Fackel zugeführt und/oder mit geeigneten Mitteln zurückgewonnen, um als Brennstoffzusatz genutzt zu werden. Notfallsituationen können dazu führen, dass eine schnelle und sichere Entsorgung von Wasserstoff und allen Kohlenwasserstoffen dringend erforderlich ist, die nicht im Prozess zurückgehalten werden können. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Anlage unplanmäßig heruntergefahren wird. Fackeln dienen damit in erster Linie der Sicherheit. Bei der Mehrheit der Anlagen werden jedoch auch alle nicht spezifikationsgerechten Produkte oder Zwischenprodukte in das Fackelsystem geleitet, da es schwierig ist, diese hochflüchtigen oder gasförmigen Verbindungen für eine spätere Aufarbeitung zu lagern. Aus demselben Grund werden Crackerprodukte häufig direkt zu den weiterverarbeitenden Anlagen geleitet, ohne eine Zwischenlagerung zu durchlaufen.

Es gibt zwei Typen von Fackeln: Hoch- und Bodenfackeln. Die Wahl zwischen Boden- und Hochfackeln (oder einer Kombination von beiden) hängt von den Örtlichkeiten und der Nähe zu anderen Anlagen und Einrichtungen ab und erfordert insbesondere die Berücksichtigung der Auswirkung der Wärmeabstrahlung, der Lärmbelästigung und der Lichtemission auf die Nachbarschaft.

Im allgemeinen sind Bodenfackeln weniger belästigend und haben einen höheren Verbrennungswirkungsgrad (>99%) als Hochfackeln (>98%), sind aber in ihrer Kapazität begrenzt und selten für die Notfallentsorgung geeignet. Dies liegt daran, dass die Verbrennungsleistung von Bodenfackeln davon abhängt, dass eine hohe Temperatur an den Brennern aufrechterhalten wird; diese müssen deswegen schrittweise in Betrieb genommen werden, um die vollständige Zerstörung der Kohlenwasserstoffe sicherzustellen. Bodenfackeln sind deswegen bei der Bedienung und Wartung relativ kostspielig. Bodenfackeln werden für die Entsorgung von geringen Mengen kontinuierlich anfallender Restgase eingesetzt.

Im Gegensatz dazu sind Hochfackeln einfach im Aufbau und bieten einen sicheren Entsorgungsweg für Kohlenwasserstoffe, sind aber weithin sichtbar. Der Wirkungsgrad der Verbrennung wird durch Dampfeindüsung zur Unterstützung der Vermischung von Brennstoff und Luft verbessert; dies kann jedoch bei überhöhtem Dampfeinsatz zu Lärmbelästigungen führen.

Fackeln arbeiten notwendigerweise in einem sehr weiten Bereich unterschiedlicher Betriebsbedingungen. Die Durchflussraten reichen von sehr niedrig (<1% der Auslegung) - und können erhebliche Mengen an Inertgasen beinhalten (z.B. während der Durchführung von Wartungsarbeiten) - bis zur maximalen Beladung im Entlastungsfall (gewöhnlich etliche hundert Tonnen/Stunde). Über diesen sehr weiten Bereich von Betriebsbedingungen ist es schwierig, einen Wirkungsgrad für die Verbrennung zu bestimmen oder zu messen – mit der Ausnahme, die Bildung von Rauch sicher auszuschließen, wenn immer dies möglich ist. In einigen Ländern werden allgemein anerkannte Graustufenstandards (z.B. Ringelmann (BS 2742) 80%) benutzt, um beim Abfackeln das Ausmaß von Rußentwicklung zu definieren, ab dem die Überwachungsbehörde informiert werden muss. Das Abfackeln von leichten Kohlenwasserstoffen aus der Herstellung von kurzkettigen Olefinen verursacht normalerweise keine sichtbare Rauchbildung, insbesondere wenn es durch Dampf unterstützt wird.

Jeder Kohlenwasserstoffverlust durch Abfackeln bedeutet für den Betreiber einen potentiellen Wertverlust. Deswegen werden erhebliche Schritte unternommen, um das Abfackeln zu minimieren, sowohl durch Gestaltung und die Verlässlichkeit der Anlagenausrüstung als auch die Verwendung von hochverfügbaren Systemen zum Herunterfahren der Anlage im Notfall, um zu vermeiden, dass Material über die Fackel abgeleitet werden muss. Die Minimierung der Emissionen aus Fackeln betrifft deswegen zwei Hauptaspekte:

1. Minimierung von nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen, von Rauch und, wo möglich, von Lärm durch
  - Einsatz einer rauchfreien Fackelkonstruktion
  - Einsatz der Dampfeinblasung, um die Luft/Kohlenwasserstoff-Vermischung zu unterstützen (dies kann automatisiert im Verhältnis zu der Menge an abzufackelnden Kohlenwasserstoffen gesteuert werden)
  - Einsatz der Video- oder IR-Überwachung der Fackelspitze (oftmals mit befristeter Aufzeichnung, um die nachträgliche Analyse bei Ereignissen zu ermöglichen)

Hochfackeln können gewöhnlich bis zu etwa einem Drittel der maximalen Kapazität rauchlos betrieben werden. Der Dampf, der zum Aufrechterhalten dieser Leistung benötigt wird, sollte von einer sicheren Stelle wie z.B. einer zentralen Versorgung innerhalb des Anlagenkomplexes bezogen werden.

### 2. Minimierung der abzufackelnden Menge durch

- solide technische Auslegung mit hoher Verlässlichkeit der technischen Ausrüstung (die beispielsweise eine Konstruktion für den sicheren Einschluss des Kältemittelinventars im Falle einer Verdichterschnellabschaltung enthält)
- Einsatz von gut ausgebildeten, regelmäßig auf ihre Kompetenz überprüften Technikern und Ingenieuren
- Anwendung von bewährten Programmen für das Instandhaltungsmanagement und die Zustandskontrolle, um ein hohes Niveau der apparative Verfügbarkeit sicherzustellen (z.B. on-line-Zustandsüberwachung bei den großen Verdichtern)
- Einsatz von hochverfügbaren Schnellabschaltungssystemen, um die Möglichkeit von Fehlabschaltungen zu verringern und die Auswirkungen von echten Fehlfunktionen zu minimieren
- Einsatz von Systemen zur Fackelgasrückgewinnung, um Fackelgas in den Prozess oder in Brennstoffsysteme zurückzuführen (gewöhnlich nur bei kleinen Stoffmengen möglich)

Die Gestaltung der Anlagen hat sich weiterentwickelt, sodass ein Abfackeln beim Anfahren und die damit verbundene Belästigung der Öffentlichkeit weitgehend vermieden werden kann. Hierzu gehört der Einsatz von mehreren internen Rückführschleifen, um zu ermöglichen, dass verschiedene Ströme in den Ofenbereich oder in die Brennstoffsysteme zurückgeleitet werden, während sich die übergangsweisen Zusammensetzungen der Stoffströme dem Gleichgewicht nähern. Diese Vorgehensweise kann die Dauer bis zum Erreichen eines spezifikationsgerechten Betriebes oftmals verlängern und vermindert möglicherweise nicht immer die luftseitigen Gesamtemissionen. Zusätzliche Informationen zum Abfackeln werden in Annex III: Fackelsysteme geliefert.

#### 7.4.2.4 Emissionen aus Punktquellen

**Auslässe:** In modernen Anlagen werden alle möglichen Abgasströme des Prozesses in einem geschlossenen System gesammelt und in ein geeignetes Restgassystem geleitet. In wenigen Fällen kann jedoch selbst der durch das Restgassystem ausgeübte, sehr niedrige Gegendruck nicht hingenommen werden, und Abgasströme müssen aus Sicherheitsgründen direkt in die Atmosphäre abgelassen werden. Direkte Kohlenwasserstoffableitungen in die Atmosphäre sollten so weit wie praktisch möglich vermieden werden, aber wo dies nicht möglich ist, können VOC-Emissionen durch Techniken wie Flüssigkeitsabscheider (um Kohlenwasserstoffe zurückzugewinnen), Aktivkohleadsorption oder Abluftwäsche vermindert werden.

**Rotierende Maschinen:** Jede rotierende Maschine stellt durch die Dichtungen eine potentielle Emissionsquelle dar. Es ist allgemein gebräuchlich, Anordnungen von mechanischen Doppel- oder Tandemdichtungen in Bereichen einzusetzen, wo Stofffreisetzungen nicht nur eine Umweltgefährdung, sondern auch ein Sicherheitsrisiko darstellen. Dichtungen können für einen Zustrom von ungefährlichem Material in den Prozessstrom konzeptioniert sein oder für die sichere Ableitung von Kohlenwasserstoffen aus dem innenliegenden Zwischenraum des Dichtungssystems (gewöhnlich über das Restgassystem), während die außenliegende Dichtung sicherstellt, dass kein Material in die Atmosphäre übergeht. Für sehr große umlaufende Maschinen wie mehrstufige Radialverdichter werden Dichtungssysteme mit umlaufendem Öl oder Gas geliefert, mit Einbauten zur Rückgewinnung von verunreinigtem Dichtungsgas/-öl, das in den Prozess zurückgeführt wird.

**Probenahmestellen:** Probenahmestellen sind eine potentielle Quelle für luftseitige Emissionen. Durch den Einsatz von geschlossenen, automatisierten On-line-Probenahmeverfahren kann die Notwendigkeit verringert werden, den sicheren Einschluss zu durchbrechen, um Proben zu erhalten. Online-Analysegeräte nutzen kurzschleifige Probenahmeanordnungen, sodass die einzige Emission aus dem Ableiten der extrem geringen Menge herrührt, die in das Analysegerät eingespritzt wird (einige wenige Milliliter pro Stunde). Wo eine manuelle Probenahme erforderlich ist, können die Emissionen durch die Anwendung von geschlossenen Probeentnahmestellen minimiert werden, die die gleiche Technik wie bei der on-line-Probenahme anwenden, aber durch den Einsatz von Schnellkupplungen das Anschließen/Trennen eines passenden Probegefäßes ermöglichen.

**Zwischenlagerung.** Nur relativ wenige Tanks sind unter atmosphärischem Druck und müssen deswegen zu Fackeln entlüftet werden (z.B. Tagetanks für flüssige Einsatzstoffe wie Naphtha und einige benzinartige

Zwischenprodukte). Wo das gelagerte Material hohe Konzentrationen an toxischen Verbindungen wie Benzol enthält, können Gasrückgewinnungssysteme vorgesehen werden, um während des Beschicken und Entleeren die Rückgewinnung von verdrängten Dämpfen in einem weiteren Tank zu ermöglichen. Ein gutes Emissionsminderungsverfahren ist die Spülung/Überlagerung mit Stickstoff, um Atmungsverluste zu minimieren, häufig in Verbindung mit Abluftfiltern mit Aktivkohle (oder einem ähnlichem Material). Schwimmdachtanks finden sich normalerweise nicht in Ethenanlagen

#### 7.4.2.5 Flüchtige Emissionen

Flüchtige Emissionen können durch Einsatz der in Abschnitt 5.3.1.3 beschriebenen Techniken zur apparativen Gestaltung, Erfassung /Messung der flüchtigen Verluste und technischen Überwachung/Wartung minimiert werden.

#### 7.4.2.6 Entsorgung des Sauer-gases

Ist im Spalofenzufluss in geringer Konzentration Schwefel vorhanden, hemmt dies bekanntermaßen die Koks-bildung und verlängert damit die Betriebszyklen der Einheit. In manchen Fällen ist Schwefel bereits in dem bezogenen Einsatzmaterial enthalten, aber es ist auch allgemein verbreitet, Schwefel (gewöhnlich als Dimethyldisulfid oder Dimethylsulfid) bis zu ungefähr 100 ppm in den Ofenzufluss einzuspritzen. Kohlendioxid kann ebenfalls in niedrigen Konzentrationen im Zulauf vorhanden sein (besonders bei gasförmigen Ausgangsstoffen) und wird in jedem Fall im Steamcrackprozess gebildet.

Die im Ofen gebildeten sauren Gase müssen entfernt werden, bevor der gemischte gecrackte Gasstrom in die Endstufe(n) Verdichtung und Tieftemperaturtrennung eintritt; dies wird durch Wäsche mit Alkalilauge (manchmal mit vorhergehender Aminwäsche) erreicht. Die verbrauchte Alkalilauge (die Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat und Natriumsulfid enthält) kann nach Ansäuerung (Neutralisation) über den Abwasserweg entsorgt werden. Dabei kann jedoch ein schwefelwasserstoffhaltiger Gasstrom gebildet werden, wenn die verbrauchte Alkalilauge nicht vorher oxidiert oder der Schwefelwasserstoff nicht vorher aus der neutralisierten Mischung (in ein geschlossenes System) gestrippt wird. Verbrauchte Alkalilauge kann auch mittels Nassoxidation behandelt werden. Die Nassoxidation erzeugt ein Abwasser, das Sulfate (und einige Thiosulfate) enthält, und einen Abluftstrom, der in einer Nachverbrennung behandelt werden muss, um die Kohlenwasserstoffe zu vernichten, die in der Oxidationsstufe aus der verbrauchten Alkalilauge ausgetragen wurden.

Alternativ kann der Stoffstrom verbrannt werden, mit Freisetzung von SO<sub>2</sub>-Emissionen in die Luft. Bei flüssigem Einsatzmaterial mit einem Schwefelgehalt von 100 ppm kann bei der Verbrennung eine spezifische Emission von etwa 0,6 kg SO<sub>2</sub>/t Ethen erwartet werden. Die relativ geringe gebildete SO<sub>2</sub>-Menge rechtfertigt normalerweise nicht die Anschaffung einer speziellen Verbrennungsanlage für die verbrauchte Alkalilauge. Wenn jedoch eine geeignete Verbrennungsanlage bereits am Standort vorhanden ist, liefert sie einen alternativen Entsorgungsweg (insbesondere wenn aufgrund der örtlichen Gegebenheiten verschärfte Bedingungen an die Abwassereinleitung gestellt werden).

#### 7.4.2.7 Kosten

Tabelle 7.18 gibt die Emissionsfaktoren, Investitionskosten, Betriebskosten und Emissionsminderungsleistungen für drei Größenklassen von Steamcrackern wieder, die Ethen auf Naphthabasis herstellen. Die Werte werden für verschiedene Kombinationen von primären und sekundären Minderungsmaßnahmen angegeben.

Die primären Maßnahmen sind:

- A Grundlegende Verminderung der flüchtigen Emissionen (jährliche Messungen, Reparatur und Austauschen von Ventilen, Pumpe, Kompressoren, Druckentlastungsöffnungen und offen endenden Leitungen)
- B Verschärfte Verminderung der flüchtigen Emissionen (häufigere – halb- oder vierteljährliche – Messungen, Reparatur und Austauschen bei einem höheren Anteil an undichten Komponenten)
- C Strenge Verminderung der flüchtigen Emissionen (intensive Überwachung, Reparatur und Austausch - monatlich bei einem höheren Prozentsatz an undichten Komponenten – schließt die Messungen an Flanschen mit ein).

Die Sekundärmaßnahmen sind:

1. Minderung der diskontinuierlichen Emissionen mittels einer Fackel
2. Wie oben, plus Emissionsminderung bei Prozessabluft, Probenahmeleitungen und Prozessanalysegeräten durch Rohrverbindung mit Einsatzgasverdichter, Verbrennungskammer oder Aktivkohleadsorption.

Produktionskapazität des Dampf-crackers	Primäre Minderungsmaßnahmen	Sekundäre Minderungsmaßnahmen	NMVOC - Emission (g/t Produkt)	Investitionskosten (ECU) <sup>(2)</sup>	Betriebskosten (ECU/a)	Emissionsminderung (%)
<b>Kleine Anlage (150 kt/a Ethen)</b>	A	1	3575	0	0	0
	B	1	1415	0 <sup>(1)</sup>	190000	60
	B	2	893	330000	342800	75
	C	1	1247	0 <sup>(1)</sup>	600000	65
	C	2	725	330000	752800	80
<b>Mittlere Anlage (300 kt/a Ethen)</b>	A	1	3575	0	0	0
	B	1	1415	0 <sup>(1)</sup>	285000	60
	B	2	893	385000	563300	75
	C	1	1247	0 <sup>(1)</sup>	765000	65
	C	2	725	385000	1043300	80
<b>Große Anlage (600 kt/a Ethen)</b>	A	1	3575			
	B	1	1415	0 <sup>(1)</sup>	380000	60
	B	2	893	450000	887500	75
	C	1	1247	0 <sup>(1)</sup>	930000	65
	C	2	725	450000	1437500	80

1. Ausgehend von den Annahme, dass Investitionskosten für Prozessänderungen vernachlässigbar sind, wenn die technische Umstellung im Rahmen eines unabhängigen Technikwechsels erfolgt.  
 2. Alle Kostangaben umgerechnet auf den Wert von 1995. Kapazitäten und Volumenströme beziehen sich auf die Kategorie der Referenzinstallation.

Tabelle 7.18: Emissionsfaktoren, Investitionen, Betriebskosten und Emissionsminderung bei Steamcrackern [Rentz, 1999 #114]

### 7.4.3 Wasserseitige Emissionen

#### 7.4.3.1 Prozessabwasser

Die Systeme zur Prozessdampferzeugung werden dazu genutzt, den größten Teil des verunreinigten Kondensates aus den Öfen im Kreislauf zu führen. Diese Einheiten enthalten gewöhnlich eine Benzinwäsche, um schwere Kohlenwasserstoffe zu extrahieren, einen Koaleszenzabscheider/ Phasentrennung, einen Strippturm, um leichte Kohlenwasserstoffe zu entfernen, und eine Regenerationskolonne oder Regenerationsaustauscher, wo das partiell gereinigte Wasser wieder verdampft und in die Öfen zurückgeführt wird. Die Kohlenwasserstoffe, die in dem Prozess abgetrennt wurden, werden in der Produktionsanlage zurückgehalten und gehen mit ein in die Pyrolysebenzin- und/oder Heizölproduktströme. Prozessdampferzeugungssysteme können den Bedarf an Kesselspeisewasser in einer Anlage beträchtlich herabsetzen, da das Kondensat des „sauberen“ Dampfes, der für das Wiederverdampfen des Prozesswassers verbraucht wird, wiedergewonnen werden kann. Mit der Prozessdampferzeugung verbindet sich der zusätzliche Vorteil, dass die Menge an behandlungsbedürftigem Prozesswasser wesentlich verringert wird und zugleich die Kohlenwasserstoff- und Phenolfracht gesenkt wird.

Aus dem System wird regelmäßig ein Teilstrom oder eine Abschlammung ausgekreist (gewöhnlich 10% des gesamten Verdünnungsdampfstromes), um die Aufkonzentrierung von Verunreinigungen zu vermeiden. Die Behandlung des ausgekreisten Wassers umfasst eine pH-Anpassung (falls notwendig), weiterhin eine Ölabtrennung entweder in Riffelblech- oder API-Abscheidern und gegebenenfalls eine weitere Ölabscheidung durch Flotation mit Luft, bevor es in eine zentrale Abwasserbehandlungsanlage abgeleitet wird.

Bei älteren Anlagen ist es eher typisch, dass der gesamte im Prozess benötigte Verdünnungsdampf als Abwasser ausgeschleust wird, manchmal nach einem einfachen Strippen der leichten Kohlenwasserstoffe. Bei bestehenden

Crackern ist die Nachrüstung mit einem Prozessdampferzeugersystem extrem schwierig, da sie größere Änderungen an dem Energierückgewinnungssystem des Crackers erfordert. Die Installation eines Ölabscheiders ist bei einem bestehenden Cracker im allgemeinen problemlos.

### 7.4.3.2 Verbrauchte Alkalilauge

Die verbrauchte Alkalilauge kann wegen des Natriumsulfidgehaltes oder zur Kresolrückgewinnung vermarktet werden, aber häufiger ist eine Behandlung erforderlich, die eine Kombination der folgenden Schritte umfasst:

Vorbehandlung:

- Wäsche mit Lösemittel oder Flüssig-Flüssig-Extraktion für Polymere und Polymervorläufer
- Benzinabscheider und/oder Koaleszenzabscheider, um die freie flüssige Benzinphase zu entfernen (die dann in den Prozess zurückgeführt wird)
- Strippen mit Dampf oder Methan zur Entfernung und anschließenden Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen (einschließlich Benzol), auch wenn dies Schwefelwasserstoff und Mercaptane freisetzt, die eine Behandlung erfordern.

Hauptstufe (Oxidation):

- Die Neutralisation mit einer starken Säure (Schwefelsäure) oder mit Kohlendioxid setzt einen  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ -Gasstrom frei, der in einer Sauerstoffackel oder einer Abluftverbrennung verbrannt wird. Dies ist die einfachste Behandlung und ergibt Schwefeldioxid-emissionen von 60 bis 450 g  $\text{SO}_2$ /t Ethen (abhängig vom Schwefelgehalt des Einsatzmaterials). In einigen Fällen (6 in der CEFIC-Umfrage) kann das Schwefelwasserstoffabgas in einer Claus-Anlage zwecks Schwefelrückgewinnung verwertet werden. Dies führt dazu, dass keine Schwefeldioxidemissionen anfallen, ist aber nur möglich, wenn sich der Cracker in der Nähe einer Ö Raffinerie oder einer Erdgasbehandlungsanlage befindet. Der resultierende wässrige Strom enthält die Salze Natriumcarbonat, Natriumsulfat und in einigen Fällen, wenn die Oxidation unvollständig ist, geringe Mengen an Natriumthiosulfat und Natriumhydrogencarbonat.
- Die Neutralisation mit saurem Gas oder Rauchgas sondert die Phenole in einer aufschwimmenden Ölphase ab, zur weiteren Behandlung [EC DGXI, 1993 #8].
- Die Oxidation (katalytische oder nichtkatalytische Nassoxidation mit Luft oder Nassoxidation mit Ozon) oxidiert den enthaltenen Kohlenstoff und die enthaltenen Sulfide/Mercaptane vollständig vor der Neutralisationsstufe (und vermindert erheblich die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  oder beseitigt sie sogar vollständig). Die dadurch resultierende Sulfateinleitung ist unvermeidbar, da sie auf den Schwefelgehalt in den Rohstoffen zurückzuführen ist.

Nachbehandlung (Reinigung):

- Biologische Behandlung gemeinsam mit anderen Abwasserströmen des Standortes als Endstufe
- Chemische Oxidation (mit Wasserstoffperoxid)

Eine CEFIC-Erhebung erbrachte 36 Rückmeldungen zur Behandlung von verbrauchter Alkalilauge. Die Behandlung durch Ansäuerung wird in 13 Fällen angewendet und die (Nass)oxidation in 9 Fällen. Die Lösung wird in 5 Fällen vermarktet, und in 9 Fällen wird die Lösung in einer gemeinsamen Behandlung zusammen mit dem Abwasser aus anderen Produktionsanlagen behandelt [CEFIC, 2000 #110].

### 7.4.3.3 Aminwäsche

Schwersiedende Einsatzstoffe führen zu einer größeren Schwefelwasserstoff- und Mercaptanfracht, sodass es wirtschaftlicher ist, eine Wäsche mit einer Aminlösung vorzuschalten, um die erforderliche Menge an Alkalilauge zu verringern. Im Aminabsorber werden Mono- oder Diethanolamine verwandt, um den Schwefelwasserstoff in ein Salz umzuwandeln. Die verbrauchte Aminlösung kann wieder regeneriert werden, indem durch Dampfstrippen der Schwefelwasserstoff entfernt wird. Ein Teil der Ethanolamine wird durch Reaktion mit Kohlendioxid zu nicht regenerierbarem Salz umgesetzt, und die Salzkonzentration wird durch Ausschleusung eines Teilstroms begrenzt. Der Aminwäsche folgt gewöhnlich eine alkalische Wäsche, um das verbliebene Kohlendioxid und die verbliebenen Mercaptane zu entfernen [EC DGXI, 1993 #8].

### 7.4.3.4 Grünöl

Der C<sub>2</sub>-Überkopfstrom aus der Ethanabtrennung enthält Acetylen, das katalytisch zu Ethen und Ethan hydriert wird. Die Reaktion bildet jedoch auch ein als „Grünöl“ bekanntes C<sub>2</sub>-Polymerisationsprodukt, das in niedriger Konzentration mehrkernige Aromaten (z.B. Anthracen, Chrysen, Carbazol) enthält. Das Grünöl kann in den Prozess zurückgeführt werden (z.B. in die Erstfraktionierung zur Rückgewinnung als Heizölkomponente) oder direkt verbrannt werden, um Dampf/Energie zu gewinnen [EC DGXI, 1993 #8].

### 7.4.3.5 Andere Abwässer

Die Kreislaufführung von **Kühlwasser** kann den Wasserverbrauch und damit die Abwassermenge reduzieren. Kühlwässer sind vergleichsweise unbelastet, aber sie enthalten geringe Mengen an Öl, anorganischen Salzen, Hypochlorit und Schwefelsäure. Kühlwasserabläufe sollten getrennt abgeleitet werden, damit die Abwasserbehandlung nur im notwendigen Umfang ausgeübt wird [EC DGXI, 1993 #8].

**Abläufe** von versiegelten Flächen können Öl und Kohlenwasserstoffe enthalten, die eine Abtrennung erforderlich machen.

Abwässer können durch die **Lagerung und Verladung** entstehen. Dabei wird darauf geachtet, dass möglichst wenig verschüttet wird und vor der zentralen Endbehandlung Ölabscheider installiert sind.

### 7.4.4 Feste Abfälle

Im Allgemeinen führt der Steamcrackprozess nur zu geringen Mengen an festen Abfällen, hauptsächlich organische Schlämme, verbrauchte Katalysatoren, verbrauchte Trocknungsmittel und Koks. Jeder Abfall wird fallweise unterschiedlich behandelt und kann nach der Behandlung recycelt, zur Stoffgewinnung aufgearbeitet oder wieder eingesetzt werden. Alternativ dazu können die Abfälle verbrannt oder deponiert werden, im allgemeinen extern durch Fremdfirmen.

Molekularsieb-**Trocknungsmittel** und Acetylenhydrierungs**katalysatoren** können regeneriert und wieder eingesetzt werden, auch wenn sie letztendlich durch Deponierung entsorgt werden müssen.

Die CEFIC-Erhebung [CEFIC, 2000 #110] ergab, dass 27 der antwortenden Betreiber **organische Schlämme** durch Verbrennung entsorgen, 18 durch Deponierung, und die beiden Vorgehensweisen häufig kombiniert werden. Einige Abfälle werden auch extern durch spezialisierte Auftragsfirmen verarbeitet, zur Rückgewinnung von Leichtsiederfraktionen oder zu Zuschlagsstoffen bei Baumaterialien.

Der anfallende **Koks** ist unvermeidbar, da die Öfen regelmäßig entkocht werden müssen. Koks wird hauptsächlich durch Verbrennung beseitigt, aber einige Hersteller geben ihn auf eine Deponie, und einer ist in der Lage, den Koks in eine Coker-Konversionsanlage in einer benachbarten Raffinerie zu schicken.

### 7.4.5 Energie

Der Ausstoß an Kohlendioxid verändert sich mit dem Cracker-Brennstoffverbrauch, und dieser kann gegebenenfalls durch Wärmerückgewinnung optimiert werden. Die Emissionen werden auch durch die Art des Brennstoffs beeinflusst, aber hierbei ergeben sich kaum Modifikationsmöglichkeiten, weil er durch die gewünschten Produkte und das Niveau der Prozessintegration bestimmt wird [CEFIC, 2000 #111].

Verbesserungen bei der Energieausnutzung bedingen häufig einen Austausch oder eine größere Veränderung an technischen Schlüsselstellen wie den Öfen, Verdichtern und Destillationskolonnen. Die Entscheidung, solche Änderungen vorzunehmen, wird durch ökonomische Faktoren, sowohl Investitionskosten wie auch potentielle Einsparungen, begründet. Die Brennstoffkosten haben einen maßgeblichen Einfluss auf diese Entscheidungen [CEFIC, 1999 #54].

Anfang der 1970er Jahre führte der Anstieg der Rohölpreise sowohl bei den petrochemischen Einsatzstoffen als auch bei den Brennstoffen zu höheren Kosten und schuf ein zunehmend wettbewerbsorientiertes Umfeld. Dies trieb Verfahrensumstellungen voran, um die Olefinausbeuten zu erhöhen (durch Auslegung der Crackerfeuerung

auf eine selektivere Betriebsweise) und den Energieverbrauch der Ethenanlagen zu verringern. Über 60% der Senkung des Energiebedarfs seit den 1970ern wurde durch Verbesserungen bei den Crack- und Quenchstufen bewirkt; der verbleibende Anteil ist auf Verbesserungen der Rückgewinnungsstufe zurückzuführen. Einige bemerkenswerte Verbesserungen:

- Crackstufe
  - trennschärfere Rohrschlangen, die höhere Ethenausbeuten ergeben
  - verbesserte Durchlaufquenchkühler (transfer-line exchanger TLE) mit höherer Wärmerückgewinnung bei geringerem Druckverlust
  - erhöhter Gesamtwirkungsgrad des Brennstoffs (typisch 92 - 94 %)
  - Zweit-TLEs für Gasspaltanlagen
- Kühlung und Verdichtung des Spaltgases
  - höhere Verdampfertemperatur bei der Benzinfraktionierung
  - verbesserte Nutzung der nutzbaren Wärme von Quenchwasser
  - geringerer Druckabfall innerhalb der mehrstufigen Verdichter
  - Nutzung von Gasturbinenverbrennungsabgas als vorgewärmte Luft für die Spaltgaserhitzer
- Kaltfraktionierungs- und Kühlsysteme
  - Zusätzliche Entspannungsstufe bei der Gasentmethanisierung zur Optimierung der Zustromvorkühlung
  - Ergänzung mit Seitenrückverdampfern, um eine effektivere Kälterückgewinnung zu liefern
  - Einsatz von Großflächenwärmetauschern zur Verbesserung des Wärmeübergang
- Versorgungssysteme
  - Zusätzliche Gasturbine/ Elektrischer Generator
  - Optimierung der elektrischen Energie- und Dampfbilanz
  - Verbesserte Leistung von Verdichtern/Antrieben

#### 7.4.6 Schallreduzierung

Ethenanlagen enthalten Apparate, die Schall im Bereich oberhalb 85 dB(A) erzeugen. Dies sind die Brenner der Öfen und die großen Verdichter. Schallschutzmaßnahmen (z.B. Schalldämpfer für Brenner, Einhausung der Verdichter) können erforderlich sein, um den Schalldruckpegel insgesamt in den Bereich <85 dB(A) zu bringen. Andere Quellen für eine Schallentwicklung können hohe Durchströmungsgeschwindigkeiten in Rohrleitungen oder Vibrationen sein. In diesem Fall ist die Entdeckung der Schallquelle sehr schwierig und benötigt viel Sachverstand [Ullmann, 1998 #80].

### 7.5 Beste Verfügbare Techniken

Wie in Kapitel 6 erläutert, werden die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess festgelegt, indem die drei Ebenen der BVT in der folgenden Rangfolge betrachtet werden: Beispielprozess-BVT (soweit es sie gibt); Allgemeine BVT LVOC; und schließlich jegliche relevanten Querschnitts-BVT. Die folgenden Techniken sind BVT für den Beispielprozess der Herstellung von kurzkettigen Olefinen.

#### 7.5.1 Wahl des Herstellungsverfahrens

Der Steamcrackprozess ist zur Zeit das einzige verfügbare großtechnische Verfahren zur Produktion der ganzen Bandbreite von kurzkettigen Olefinen (Ethen, Propen und Butadien) und ist allgemein BVT. Dies schließt jedoch die Gewinnung von leichten Olefinen aus Raffinerieabgasen (gewöhnlich in kleinen Mengen) oder die Propenherstellung durch Dehydrierung von Propan nicht aus. Raffineriebürtige leichte Olefine werden zur weiteren Auftrennung ausnahmslos in Steamcracker eingespeist.

Es gibt viele Varianten, um die Anlagenkonfiguration an die Rohstoffwahl und an die Zielprodukte anzupassen, aber alle Steamcracker enthalten die folgenden gemeinsamen Komponenten:

- Einen Spaltofenbereich (in der geeignete Einsatzstoffe in der Gegenwart von Dampf gecrackt werden)
- Ein Vortrennungs- und Quenchsystem (in dem die schwersiedenden Kohlenwasserstoffe und Wasser entfernt werden)

- Einen Verdichtungsbereich (einschließlich Sauerstoffentfernung) und
- Einen Bereich Fraktionierung sowohl bei tiefen als auch gemäßigten Temperaturen (in der die verschiedenen Produkte abgetrennt und gereinigt werden)

Zu den Einsatzstoffen für den Steamcrackprozess gehören Ethan, Flüssiggase, Naphtha, Gasöl und Niederdruckgasöl. Der ausgewählte Einsatzstoff bestimmt weitgehend die Spannbreite und die Mengen an Ethen-Nebenprodukten (namentlich Propen, Butadien, Butene, Aromaten (Benzol, Toluol), Pyrolysebenzin und Heizöl). Es gibt jedoch erhebliche Unterschiede im Aufbau von Gas- und Flüssigcrackern, und es ist kaum möglich, mehr als eine begrenzte Menge an beispielsweise Flüssiggas in einer Anlage zu spalten, die für Naphtha ausgelegt wurde, und umgekehrt. Ethan ergibt die höchste Ethenausbeute, aber nur sehr niedrige Ausbeuten an verwertbaren Nebenprodukten.

Die Wahl des Einsatzmaterials wird durch viele Faktoren beeinflusst. Nur sehr wenige Cracker in Europa haben Zugang zu Ethan, das normalerweise aus Erdgas gewonnen wird. Naphtha ist leicht erhältlich und vergleichsweise einfach zu transportieren und versorgt so den allergrößten Teil der europäischen Steamcracker. Cracker für Gasöl und Niederdruckgasöl müssen mit einer Ö Raffinerie im Verbund stehen und liegen deswegen gewöhnlich räumlich zusammen. Es ist nicht möglich, ein BVT-Einsatzmaterial festzulegen, auch wenn die Emissionen von Anlagen, die gasförmiges Material verarbeiten, tendenziell niedriger sind als von Anlagen, die Naphtha oder Gasöl verarbeiten.

### 7.5.2 Auslegung der Anlage

Steamcracker sind gewöhnlich große Anlagen, die erhebliche Mengen an Energie verbrauchen (15 bis 50 GJ/t Ethen), um leicht entflammbare Kohlenwasserstoffe bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur zu verarbeiten. Die BVT für die Gestaltung von Steamcrackern umfasst die folgenden Elemente:

- Alle Apparate und Rohrleitungssysteme sind auf eine **hohe Dichtigkeit** und auf eine Minimierung flüchtiger Emissionen ausgelegt. Hierzu gehören dichtungslose oder mit Doppel-/Tandemdichtungen ausgerüstete Maschinen, verlustarme Stopfbuchsen, Einsatz von Spiraldichtungen und möglichst geringe Verwendung von Flanschverbindungen. Apparate, in denen mit Stoffen umgegangen wird, die bekanntermaßen ein gesundheitliches Risiko darstellen (z.B. Butadien und Benzol), müssen darauf ausgelegt sein, das Expositionsrisiko auf ein vertretbares Maß zu beschränken.
- Im Normalbetrieb gibt es keine **luftseitigen Auslässe für Kohlenwasserstoffe** (alle Entlüftungs- und Abzugsstellen für die Wartung der Apparate sind gedeckelt oder blindgeflanscht.)
- Es stehen mit **Fackeln** verbundene Kohlenwasserstoffsammelsystem(e) zur Verfügung, für die sichere Entsorgung von nicht spezifikationsgerechten und ausgeschleusten Gasströmen. Die Notwendigkeit zum Abfackeln kann durch die Wahl geeigneter apparativer Druckstufen minimiert werden. Die Fackelauslegung gestattet eine vollständige Verbrennung und den rauchfreien Betrieb über einen weiten Bereich von Lastzuständen.
- Hochgradig vernetzte **Energierückgewinnungssysteme**, die die mehrstufige, mit Hilfe einer fortschrittlichen Pinchanalyse vernetzte Energienutzung mit einschließen, um die Rückgewinnung zu maximieren und den Energieverbrauch zu reduzieren.
- Planung zur Verlängerung der Laufzeiten im Normalbetrieb zwischen den geplanten **Überholungen** (5-Jahres-Intervalle sind gebräuchlich). Die Überlegungen umfassen die grundsätzliche Herangehensweise für das Vorhalten von Ersatzteilen, die on-line-Zustandsüberwachung der apparativen Ausrüstung und Strategien für die Instandhaltung und die Betriebsweise.
- Umfassende automatisierte Systeme, die das **sichere Herunterfahren** der Anlage erlauben. Die Systeme sind häufig völlig redundant, können on-line auf die Funktionstüchtigkeit getestet werden und sind mit Notstromsystemen gegen externe Stromausfälle abgesichert.
- Es werden verschiedene Verfahren angewandt, um **Reststoffe** bereits am Entstehungsort durch die Rückführung und Wiederaufarbeitung von Stoffströmen zu **minimieren**; hierzu gehören die Inventare der zwecks Wartung außer Betrieb genommenen Apparaturen, die Rückgewinnung von nicht spezifikationsgerechten Strömen und die Ausstattung mit Prozessdampferzeugungssystemen, um die Abwassermenge zu minimieren.
- Es stehen **getrennte Kanalisationssysteme** zur Verfügung. Dies gestattet die wirksame Behandlung von Prozessabwässern und potentiell verunreinigten Wässern aus undichten Stellen und anderen Quellen vor der

gemeinsamen Einleitung mit den nicht verunreinigten Wasserströmen. Besondere Behandlungsanlagen werden für die Aufarbeitung der verbrauchten Alkalilauge benötigt. Die Kanalisation ist aus korrosionsfesten Materialien gefertigt und geschlossen, um Austräge von leichtflüchtigen Verbindungen zu vermeiden.

- Innerhalb des Steamcrackers werden Einrichtungen zur **Lagerung** der verschiedenen zwischenzeitlich anfallenden Ströme nur in sehr begrenztem Umfang bereitgestellt; die Gestaltung dieser Einrichtungen stimmt mit den oben beschriebenen Merkmalen überein. Die Lagerung der Einsatzstoffe und Produkte findet gewöhnlich außerhalb des Crackeranlagenbereiches statt.

### 7.5.3 Prozessregelung und -betrieb

Effiziente Prozessleitsysteme sind wichtig, um stabile Betriebsbedingungen bei hoher Ausbeute und gute Leistungen beim Umweltschutz sicherzustellen. Die BVT für die Prozessleitsysteme von Steamcrackprozessen beinhaltet die folgenden Elemente:

- Die fortschrittliche Steuerungs- und on-line-Optimierung wird in Steamcrackern umfassend eingesetzt. Die Anlagen benutzen multivariable Regelverfahren, die on-line-Analysegeräte, Kontrolle der Leistung und der Randbedingungen usw. mit einschließen, häufig mit on-line-Optimierung für die maximale wirtschaftliche Ausnutzung der Anlagenkapazität und -leistungsfähigkeit.
- Der umfassende Einsatz von kontinuierlichen Gasmessungen, Videoüberwachung und Überwachungen der technischen Funktionstüchtigkeit (wie z.B. on-line-Vibrationsmessungen) sorgen auch für ein frühzeitiges Erkennen von und Warnung vor ungewöhnlichen Bedingungen und ermöglichen damit, dass entsprechende Maßnahmen getroffen werden.
- Ein Umweltmanagementprogramm, das mindestens folgendes abdeckt:
  - Regelmäßige Inspektion und instrumentelle Überwachung, um Undichtigkeiten und flüchtige Emissionen in die Luft, das Wasser oder den Boden aufzuspüren, und geeignete Instandsetzungsprogramme (LDAR-Programm)
  - Umweltmessungen in der Umgebung
  - Gesundheitliche Überwachung des Betriebspersonals
  - Betriebsanweisungen, um mit nicht alltäglichen und anormalen Ereignissen umzugehen und so sicherzustellen, dass Austräge aus der Druckentlastung, Entleerung, Spülung und Reinigung von Apparaten vor der Freisetzung behandelt werden.

### 7.5.4 Luftseitige Emissionen

Die wichtigsten Maßnahmen zur Begrenzung der luftseitigen Emissionen basieren auf Rückführungs- und Wiederverwertungsverfahren; diese sind BVT. Anfallende Kohlenwasserstoffströme können als Brennstoff genutzt werden (für die Wärme- und Dampferzeugung), innerhalb der Anlage wieder aufgearbeitet oder zur Vermarktung rückgewonnen werden. In welchem Ausmaß diese Optionen angewendet werden, hängt an jedem Standort von den technischen und wirtschaftlichen Erwägungen ab.

#### 7.5.4.1 Spaltöfen

Cracköfen werden gewöhnlich mit Gas befeuert, wobei Erdgas oder, noch typischer, erzeugtes Rückstandsgas (eine Mischung von Methan und Wasserstoff) eingesetzt wird. Die SO<sub>2</sub>- und Staubemissionen sind extrem niedrig oder sogar vernachlässigbar, und die VOC-Emissionen werden durch die Anwendung einer geeigneten Verbrennungsregelung minimiert. Die unten angegebenen Konzentrationswerte sind als 30-60-Minuten-Mittelwerte bei Normaldruck und -temperatur und 3% Sauerstoff im trockenen Verbrennungsabgas zu verstehen. Die Begrenzung der **NO<sub>x</sub>-Emissionen** ist wichtig. Bei neuen Spaltöfen ist der Einsatz von extrem NO<sub>x</sub>-armen Brennern (ULNB) oder alternativ die Ausrüstung mit einer selektiven katalytischen DeNO<sub>x</sub>-Anlage (SCR) BVT. Für bestehende Öfen wird die Entscheidung bzgl. BVT davon abhängen, inwieweit der Einbau von ULNBs oder SCR unter Berücksichtigung der Gestaltung und der Anordnung der Anlage machbar ist.

Bei den Emissionen aus den Kaminen von Ethencrackern, die NO<sub>x</sub>-arme Brenner einsetzen, können (als Stundenmittelwert) 100 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (als NO<sub>2</sub>) erreicht werden, mit extrem NO<sub>x</sub>-armen Brennern sogar so niedrige Werte wie 75 mg/m<sup>3</sup>. Neue Anlagen, die mit katalytischer DeNO<sub>x</sub>-Technik ausgerüstet wurden,

können einen NO<sub>x</sub>-Emissionswert von 60 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> erreichen. Es wurde jedoch vermerkt, dass die katalytische DeNO<sub>x</sub>-Technik kostspielig ist, und der Emissionswert möglicherweise auch durch eine Kombination anderer Techniken erreichbar ist.

Durch das katalytische DeNO<sub>x</sub>-Verfahren können auch Ammoniakemissionen anfallen. In modernen Anlagen, die mit frischem Katalysator betrieben werden, sind die BVT-assozierten Ammoniakwerte (als Stundenmittelwerte) < 5 mg/m<sup>3</sup> bei hohen NO<sub>x</sub>-Minderungsraten (> 80 %). Die Katalysatoraktivität nimmt jedoch mit dem Alter ab, und es können dadurch höhere Ammoniakemissionen auftreten.

Die BVT gegen **Kohlenmonoxidemissionen** ist der Einsatz von fortschrittlichen Verbrennungsregelungssystemen unter Nutzung der Rückmeldungen von kontinuierlichen Rauchgasanalysegeräten, die gewöhnlich als Standardmaßnahme zusammen mit dem normalen Verbrennungsregelungssystem installiert werden.

Die **Kohlendioxidemissionen** hängen spezifisch mit dem gewählten Einsatzmaterial und der Zusammensetzung des Ofenbrenngases zusammen. Die Nutzung von wasserstoffhaltigem Restgas als Brennstoff kann die CO<sub>2</sub>-Emissionen aus dem Spaltofen vermindern. Dagegen muss jedoch auch der Nutzen in Betracht gezogen werden, der sich mit der Abtrennung des Wasserstoffes aus dem Restgas zum Einsatz in anderen Anwendungsbereichen verbindet.

Die BVT für gasbefeuerte Spaltöfen und Dampfüberhitzer ist:

- Moderne Auslegung der Brennkammer mit Einrichtungen für eine weitreichende Energierückgewinnung, die einen thermischen Wirkungsgrad von 92-95% ergibt
- Einsatz von schwefelfreiem Methan oder schwefelfreiem Methan/Wasserstoff-Gemisch als Brennstoff mit einer Verbrennungsregelung, um den Sauerstoffüberschuss auf einem Wert von 1-3% zu halten
- Die Minimierung von NO<sub>x</sub>-Emissionen durch Vermeidungstechniken wie LNB oder ULNB, möglicherweise in Kombination mit einer nachgeschalteten SCR.

BVT-assozierte Werte für gasbefeuerte Öfen werden in Tabelle 7.19 angegeben:

Schadstoff	Emissionswert (mg/Nm <sup>3</sup> )	Minderungsverfahren
Schwefeldioxid	Nicht relevant	Brennstoff enthält wenig oder keinen Schwefel
Staub	Nicht relevant	Reiner Brennstoff
NO <sub>x</sub> (als NO <sub>2</sub> )	75 - 100 60 - 80	Extrem NO <sub>x</sub> -arme Brenner SCR
CO	20	Fortschrittliche Verbrennungsregelung
CO <sub>2</sub>	-	Thermisch effizienter Ofen Wärme/Energieintegration
Konzentrationen als Mittelwerte über 30-60 Minuten bei Normaldruck und -temperatur, 3% Sauerstoff, trockenes Gas		

Tabelle 7.19: BVT-assozierte Werte für gasbefeuerte Öfen

### 7.5.4.2 Abluft des Entkokungsbehälters

Weil sich Öfen normalerweise nur 3% der Zeit im Entkokungsmodus befinden, ist der Einsatz von aufwendigen Entstaubungssystemen unangemessen. Es ist BVT, die Koksbildung durch Prozessoptimierung zu minimieren und die Emissionen durch den Einsatz von Trockenzyklonen or Nasswäschen zu vermindern. Alternativ kann die Entkokungsluft in die Brennkammer des Spaltofens zurückgeführt werden, wo dann eine ausreichende Verweilzeit die vollständige Verbrennung aller Kokspartikel gestattet. Damit kann ein Staubgehalt von weniger als 50 mg/Nm<sup>3</sup> (als Stundenmittelwert) erreicht werden.

### 7.5.4.3 Fackeln

Die übergreifenden BVT für das Abfackeln werden in Abschnitt 6 wiedergegeben. Bei Anlagen zur Herstellung kurzkettiger Olefine ist das Abfackeln während des Anfahrens so weit wie möglich zu vermeiden. Gemäß Beschreibung sind einige Anlagen in der Lage, ohne Fackelbetrieb anzufahren, aber dies wird nicht a

*priori* als BVT betrachtet. Als klassenbeste Betriebsleistung sind 5 bis 15 kg/t Ethen erreichbar, mit einem Verbrennungswirkungsgrad von 99% unter optimalen Bedingungen.

#### 7.5.4.4 Punktquellen

BVT ist die Erfassung und Ableitung von Punktquellen in ein geeignetes Restgassystem zur Wiedergewinnung als Brenngas oder zum Abfackeln.

Die BVT für Probenahmesysteme ist die Ausführung als geschlossener Kreislauf

Für drucklos betriebene Lagertanks, die toxische Verbindungen (z.B. Benzol) enthalten, ist BVT, mögliche Punktquellenemissionen durch die Ableitung der Tankentlüftungen in ein geschlossenes Rückgewinnungssystem innerhalb des Prozesses oder in ein Fackelsystem zu vermeiden.

#### 7.5.4.5 Sauergas

Saure Gase wie Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid werden aus dem gecrackten Gas durch Reaktion mit Natriumhydroxid (Alkalilauge) entfernt. In einigen Fällen wird zuerst eine Aminadsorption/-desorption angewandt, um große Mengen an saurem Gas herauszuholen, vor der abschließenden „Feinbehandlung“ mit Natriumhydroxid. Eine Emission von Sauergas kann auftreten, wenn die Anlage nicht fähig ist, die verbrauchte Alkalilauge aufzuarbeiten oder Nassoxidationsverfahren einzusetzen, um sie vor der Entsorgung als Abwasser zu behandeln.

Wenn die verbrauchte Alkalilauge mittels Ansäuern behandelt wird, entwickelt sich gasförmiger Schwefelwasserstoff, der entweder zu Schwefeldioxid verbrannt und in einer bestehenden nahegelegenen Clausanlage zu Schwefel umgesetzt wird.

#### 7.5.4.6 Flüchtige Emissionen

Die allgemeinen BVT, wie sie in Abschnitt 6.3 beschrieben werden, sind auf die Herstellung kurzketziger Olefine anwendbar. Die BVT für die technische Ausführung wird bei Crackanlagen durch das Anliegen beherrscht, den Emissionsstandards für kritische flüchtige Komponenten wie Benzol zu entsprechen.

### 7.5.5 Wasserseitige Emissionen

Die Hauptabwasserströme sind das Prozesswasser und die verbrauchte Alkalilauge. Zu den Hauptverunreinigungen gehören Kohlenwasserstoffe, gelöste anorganische Salze und Feststoffe. Die BVT für die Begrenzung der flüssigen Abgänge baut auf prozessintegrierten Maßnahmen auf. Wo möglich, werden Abwasserströme im Kreislauf geführt oder für eine maximale Stoffrückgewinnung weiter verarbeitet, bevor sie in einer zentralen Abwasseranlage behandelt werden.

#### 7.5.5.1 Prozesswasser

Es ist BVT, das Prozesswasser nach Verlassen der Crackstufe wieder aufzuarbeiten und nach geeigneter Behandlung und Verdampfung weitmöglichst in die Spaltöfen zurückzuführen. Gewöhnlich können etwa 90% des Prozesswassers im Kreislauf geführt werden, ausgenommen im Falle einiger schwersiedender Kohlenwasserstoffe als Einsatzmaterial.

Die Erzeugung von Prozessdampf (Verdünnungsdampf) ist BVT. Hierzu gehört die Extraktion des kondensierten Prozesswassers mit einer passenden Benzinfraktion, die Phasentrennung in einem Koaleszenzabscheider oder einer ähnlichen Einrichtung, das Dampfstrippen, um leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe zu entfernen, die dann im Prozess zurückgewonnen werden, und schließlich die Verdampfung, um das Wasser als Verdünnungsdampf in den Kreislauf zurückzubringen. Näherungsweise 10% des Wassers werden aus dem System ausgeschleust und der Endbehandlung zugeführt (siehe 7.5.5.3).

### 7.5.5.2 Verbrauchte Alkalilauge

Die verbrauchte Alkalilauge enthält Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumsulfid und andere anorganische Salze. Die Wahl der Behandlungsweise hängt stark von den örtlichen Gegebenheiten ab, sodass Folgendes BVT sein kann:

- Rückgewinnung für den unmittelbaren Verkauf, oder
- Behandlung durch Nassoxidation mit Luft, oder
- Ansäuern, um die Schwefelrückgewinnung zu ermöglichen (in einer Clausanlage), oder
- Ansäuern mit anschließender Verbrennung, oder
- Entsorgung über ein Fackelsystem für Sauer gas

### 7.5.5.3 Endbehandlung

Die BVT für die Abwasserendbehandlung umfasst die physikalische Phasentrennung (z.B. API-Abscheider, Riffelblechabscheider), gefolgt von einer abschließenden Behandlung (z.B. Oxidation mit Wasserstoffperoxyd oder biologische Behandlung). Die BVT-Werte für die letztendliche Belastung im Ablauf einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage werden in Tabelle 7.20 angegeben.

Schadstoff	BVT-assoziierte Werte <sup>(1)</sup> (mg/l) als Tagesmittelwerte
Abwassermenge	0,3 bis 0,5 t/t Ethen <sup>(2)</sup>
pH	7 - 8
CSB	30 - 45 <sup>(3) (4)</sup>
TOC	10 - 15 mg/l und 2 - 10 g/t Ethen <sup>(4)</sup>
Sulfidionen	0,6
Phosphat	1,5
Stickstoff	25
Phenole	0,15
Benzol	0,05
Gesamtkohlenwasserstoffgehalt	1,5
1. Ohne Kühlwasser, da dieses normalerweise nicht behandelt wird. 2. Möglicherweise sehr viel höhere Abwassermenge bei Schwersiedern als Einsatzmaterial 3. Die Werte gehen von einem CSB:TOC-Verhältnis von 3:1 aus. 4. Werte sind ggfs. rückgerechnet aus dem prozentualen Anteil bei der zentralen Abwasserbehandlungsanlage	

Tabelle 7.20: BVT-assoziierte Werte für den Ablauf einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage

### 7.5.6 Nebenprodukte und Abfälle

Es gibt im Crackprozess keine Nebenprodukte, die als kontinuierlich anfallender Abfallstrom entsorgt werden müssten. Deutlich über 50% der Ausgangsstoffe wird zu höherwertigen Produkten umgesetzt. Methan wird zwar durch den Prozess gebildet, aber intern als Brennstoff genutzt. Pyrolyseöl und -benzin können als Brennstoffe vermarktet werden.

Die BVT für feste Abfälle umfassen die folgenden Techniken:

- Organische Abfälle aus der Anlage, die regelmäßig anfallen (z.B. Schwerschlämme am Boden der API-Abscheider), werden verbrannt (z.B. durch spezialisierte Entsorgungsunternehmen)
- Verbrauchter Katalysator wird aufgearbeitet (z.B. durch den Zulieferer oder einen Aufarbeiter), um Edelmetalle zurückzugewinnen
- Koksabrieb, der während der Entkokung durch die Gasentstaubung abgeschieden wurde, wird in immobilisierter Form entsorgt (z.B. durch Verbrennung, Deponie)
- Verbrauchte Adsorbtionsmittel werden durch Deponierung oder Verbrennung entsorgt.

## 7.6 Emerging techniques

It is logical to consider possible advances in ethylene production processes in terms of developments based on conventional feedstocks and developments using new feedstocks [EEPC, 2000 #132].

### 7.6.1 Developments with conventional feedstocks

The recent key innovations that have already occurred in the production of ethylene may give some insight into the possible direction of future developments. A survey of recent trends [Hutcheson, 1995 #61] showed that between the late 1960's and late 1970's the price of oil (and hence feedstock) was the primary economic influence on the ethylene industry. Most process innovation involved changes to plant configuration to improve energy efficiency and flexibility of feedstock choice. This was followed, in the late 1970's to early 1990's, by innovation in micro-electronics that lead to the application of enhanced process control technologies. Innovation arose not only from producers, but also from contractors and equipment manufacturers.

More recently there has been production over-capacity and hence little demand for new plants. The main growth market for new plants has been in developing economies, particularly around the Pacific Rim, where the demand has been for cheap, well-proven equipment. The innovation emphasis in developed economies has switched to plant de-bottlenecking, operating cost reduction and environmental protection. Some recent advances include:

- use of gas turbines as power sources and using exhaust gases as furnace combustion air
- process optimisation systems (including monitoring and automation)
- systems to prevent emissions to atmosphere from de-coking
- silica and aluminised furnace tubing to reduce coking
- swaged tube designs to reduce the effects of tube fouling
- product recovery systems with higher energy efficiency and capacity
- steam stripping of benzene from waste water
- recycling of caustic stream
- removal of chromate from waste water
- split flow processes to improve the efficiency and capacity of oil separation
- variable speed motors to drive the cracked gas compressor
- modifications to tube geometry within the furnace
- increased furnace efficiency by use of more tubes and improved heat release from burners
- higher furnace operating temperature through improved tube metallurgy and manufacture
- burner enhancements to reduce NO<sub>x</sub>, CO and coke emissions
- improved compressor and turbine efficiency.

In the immediate future, it is expected that steam crackers will continue to dominate the production of ethylene and propylene, but major developments are expected as follows [Decroocq, 1997 #125]:

- there will be continued de-bottlenecking of existing units since modern crackers have capacities in the order of 500 kt/yr
- plants will seek to develop feedstock flexibility so that they can take advantage of (cheaper) feeds that they were not necessarily designed for. New feeds may include gas condensates and the less desirable refinery product streams (C<sub>4</sub> and heavier)
- the selectivity to the most useful products will be optimised – notably for propylene which has a more rapidly growing demand than ethylene. This may favour older crackers that are not yet modified to the high severity that is needed to maximise ethylene production.

In the longer term, other processes may challenge the dominance of steam cracking because they produce a more desirable balance of products. A strong competitor may be advanced short contact time fluid catalytic cracking (FCC). Advanced FCC is already a large source of propylene in the USA and Europe and, subject to process advances, might become an important

source of ethylene and C<sub>4</sub> and C<sub>5</sub> olefins [Decroocq, 1997 #125]. More olefins can be produced in the C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> and C<sub>5</sub> cuts from FCC units by adding small quantities of ZSM5 zeolite to the catalyst [Decroocq, 1997 #125].

BP in Grangemouth has a selective olefins recovery pilot plant to investigate the potential for non-cryogenic fractionation. The operation is based on the selective absorption of olefins into a circulating absorbent (that acts as a ligand). The absorbent is then regenerated by de-sorbing, and recovering, the olefins. The pilot plant can recover small quantities of ethylene but the economic and commercial viability of this technology is still being evaluated.

IFP and Gaz de France have been researching a steam cracking process that operates at very high temperature using ceramic furnaces.

### 7.6.2 Developments with new feedstocks

Thermal (steam) cracking is very energy consuming and the ‘holy grail’ is a process that enables the catalytic conversion of methane to Lower Olefins (also known as Gas to Olefins – GTO). Norsk-Hydro and UOP have co-patented a process for catalytic conversion but there has been no commercial application.

There is also a methanol to olefins process (MTO) which is under development. Many companies are looking at MTO and GTO but so far there has been no substantial cost or technology breakthrough to differentiate this against the best of the existing steam cracking technologies. When comparing emissions from such a process, the complete chain from gas field to ethylene needs to be considered and compared with the oil field to ethylene route.

A process route is also being developed for the autothermal cracking of gas feeds. In this process the partial oxidation over a catalyst produces heat to sustain the reaction. However, the route produces large quantities of CO, acid gas and organic acids that require separation and treatment, and so the process has no obvious economic or environmental benefit over existing steam cracking technologies.

A process has been developed by Geconcept Technology to combine the cryogenic natural gas liquid plant, the natural gas liquid fractionation plant and the ethylene plant into a single unit [Ameringer, 2000 #117]. By using the gas plant as a methane refrigeration system, it is claimed that the total refrigeration requirement of the ethylene plant is reduced by 60 – 80 %. The process also uses relatively pure methane from the gas plant residue gas to reflux the ethylene plant demethaniser and this reduces the pressure required to compress the cracked gas (from 500 to 250 psig) and reduces by over 50 % the number of pieces of equipment in the demethaniser section. This Herangehensweise also eliminates interconnecting pipelines between plants, enables the sharing of common offsite equipment and reduces overall manning levels.

## 8 ILLUSTRATIVE PROCESS: AROMATICS

### 8.1 General information

The term 'aromatics' is used to describe benzene, toluene, mixed xylenes, ortho-xylene, para-xylene, meta-xylene (commonly known as BTX). The BTX aromatics are produced from three main feedstocks: refinery reformates, steam cracker pyrolysis gasoline (pygas) and benzol from coal tar processing. The processes that produce the feedstocks for aromatic plants are not selective and produce a mix of aromatics that have to be separated and purified for the chemical market. However, the aromatics production routes often include some scope for the upgrading of products according to the market need (e.g. benzene and/or xylene from toluene, p-xylene from mixed xylenes). Aromatics production units may be physically located in either refinery or petrochemical complexes as there are close links to both activities.

The BTX produced as a coke oven by-product in steel production has a small production capacity and is covered in the Iron & Steel BREF [EIPPCB, 2000 #102] under 'Recovery of light oil from coke oven gas'.

#### 8.1.1 Benzene

Benzene ( $C_6H_6$ ) exists in the benzol produced from coke manufacture (at typically 70%), in pygas (30%) and in reformates (8%). Benzene is recovered from these sources by a variety of processes. In Europe, pygas treatment produces 55% of benzene, while 20% comes from reformat and a few percent from coal tar. The balance is obtained through chemical treatment of other aromatics, either by HDA (the hydro-dealkylation of  $C_7$  and  $C_8$  aromatics such as toluene and xylene) or TDP (toluene disproportionation). In the USA, where gas crackers are widely used, pygas (15%) is the secondary benzene source to reformat (50%). The balance of US capacity is produced through HDA and TDP [CEFIC, 2000 #77].

Some 50% of benzene production is used to produce styrene which is then converted into polystyrene, rubbers and alkyl benzene sulphonate (ABS). A further 21% of benzene production is used to produce cumene (and then phenol and acetone) and 13% of benzene is used in cyclohexane production (most importantly for adipic acid and Nylon). The fuller importance of benzene is shown in Figure 8.1.

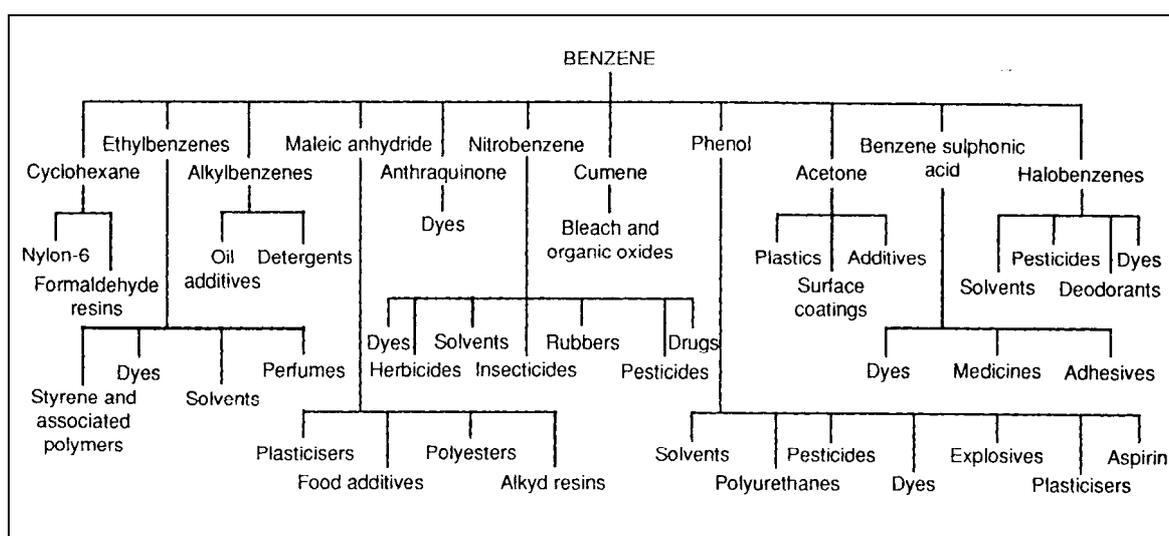


Figure 8.1: Uses of benzene  
[EC DGXI, 1993 #8]

### 8.1.2 Toluene

In Europe, pygas and reformat feedstocks each account for 50 % of toluene ( $C_7H_8$ ) production, while in the USA reformates predominate (85 %). Over 50 % of toluene production is used for the production of benzene (and xylene) by hydro-dealkylation or disproportionation. A major use of toluene is the production of phenol, a raw material for the production of caprolactam, which is, in turn, a raw material for the production of nylon, synthetic fibres and resins. A further 12 % of toluene production is used to make toluene diisocyanate (TDI) [CEFIC, 2000 #77]. Other uses are shown in Figure 8.2.

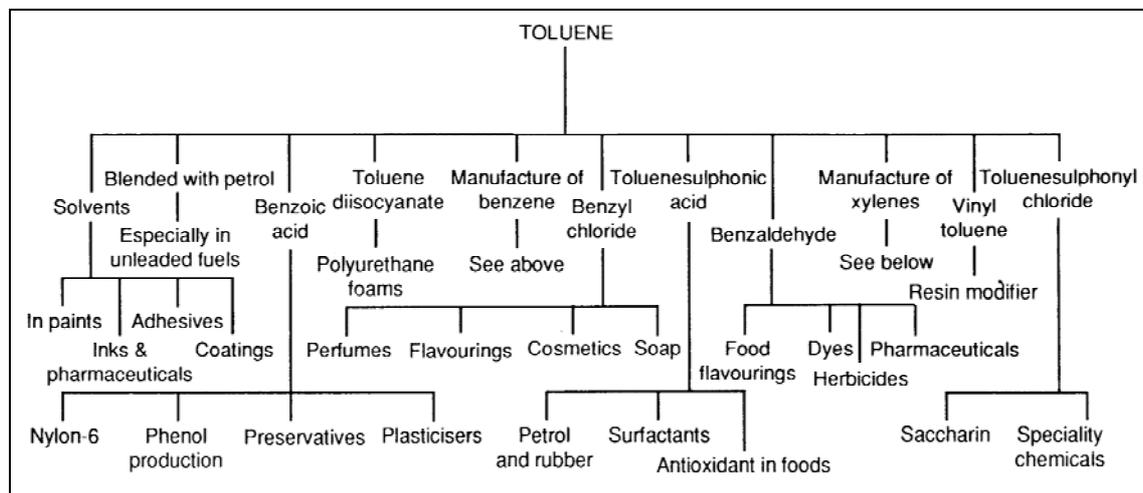


Figure 8.2: Uses of toluene  
[EC DGXI, 1993 #8]

### 8.1.3 Xylenes

In Europe and the USA reformat is the main source (85 – 90 %) of xylenes ( $C_8H_{10}$ ). Xylenes production normally focuses on para-xylene, but most producers also extract ortho-xylene product. Some producers also extract also meta-xylene. Ethylbenzene can be separated by super-fractionation before o-m-p xylene processing. The uses of xylenes are shown in Figure 8.3. Para-xylene is transformed into polyethylene terephthalate (PET) which is used mainly in the production of plastic bottles. Mixed xylenes are mainly used as solvents whilst ortho-xylene is used for phthalic anhydride.

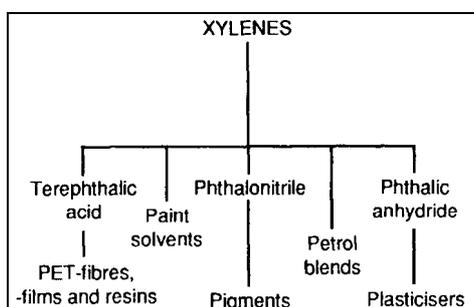


Figure 8.3: Uses of xylenes  
[EC DGXI, 1993 #8]

### 8.1.4 Cyclohexane

Some aromatics plants include a cyclohexane unit and, although not an aromatic substance, it is covered here due to the integrated nature of the cyclohexane process. It is produced from pure benzene.

### 8.1.5 Production capacity

Aromatics production is distributed across Europe as shown in Table 8.1 and Table 8.2.

Country	Benzene		Toluene		P xylene	
	N° of units	Nameplate capacity (kt/yr)	N° of Units	Nameplate capacity (kt/yr)	N° of units	Nameplate capacity (kt/yr)
Austria	1	30	1	5	-	-
Belgium	3	215	2	75	(Note 1)	(Note 1)
Finland	1	140 <sup>(2)</sup>	-	-	-	-
France	8	1030	3	105	1	130
Germany	16	2220	8	885	4	370
Italy	6	850	4	400	2	300
Netherlands	5	1630	1	250	1	500
Portugal	1	60	1	140	1	125
Spain	3	485	2	320	1	90
UK	9	1450	4	550	1	330
<b>Total</b>	<b>57</b>	<b>8100</b>	<b>28</b>	<b>2760</b>	<b>11</b>	<b>1850</b>

Note 1: One new unit (of 420 kt/yr) will start up in 2000  
Note 2: Capacity now 110 kt/yr

**Table 8.1: European aromatic production sites [CEFIC, 2000 #77] as amended by TWG comments**

Country	Location	Benzene	Toluene	p-xylene
Austria	Schwechat	X	X	
Belgium	Antwerp	X	X	
Finland	Porvoo	X		
France	Berre	X	X	
	Carling	X		
	Dunkerque	X		
	Feyzin	X	X	
	Gonfreville	X	X	X
	Lavera	X		
Germany	Böhlen	X		
	Burghausen	X		
	Gelsenkirchen	X		X
	Godorf	X	X	X
	Heide	X	X	
	Köln-Worringen	X	X	
	Lingen	X		
	Ludwigshafen	X		
	Schwedt	X	X	X
	Wesseling	X	X	X
Italy	Mantova		X	
	Porto Marghera	X	X	
	Porto Torres	X	X	
	Priolo	X	X	X
	Sarroch	X		X
Netherlands	Geleen	X		
	Botlek	X	X	X
	Terneuzen	X		
Portugal	Oporto	X	X	X
Spain	Algeciras	X	X	X
	La Rabida	X		
	Puertollano	X		
UK	Grangemouth	X		
	Middlesborough	X		
	Stanlow	X	X	
	Wilton	X	X	X

**Table 8.2: Location of EU aromatics plants [CEFIC, 2000 #77]**

### 8.1.6 Economics

The West European aromatics industry is a large business and in 1998 production amounted to over 10 Mt (with a value of \$2.3 billion).

**Production rates.** In 1997, the global benzene market was approximately 28 Mtpa with an annual production of 6.5 Mt in Western Europe, 8 Mt in the USA and 4 Mt in Japan. In 1997 the EU annual production rates of other aromatics were: toluene (2.6 Mt), o-xylene (0.7 Mt), p-xylene 1.4 (Mt) and cyclohexane (1.1 Mt). Aromatics are liquid hydrocarbons at ambient temperature and can be readily imported from distant countries. Although there is reduced aromatics production in the Far East, the US Gulf and Arabic Gulf production is accessible to Europe.

**Growth.** Between 1988 and 1997, European benzene production grew by an average of 1.5 % per year, with a particularly sharp increase during 1993 to 1995. A major factor on Europe's future production of benzene is the EU Auto-Oil Directive. Aromatics are present in gasoline to increase the octane content but, as of 01/01/2000, the Directive has required the benzene concentration to be reduced from <5 % (it was typically <3 % anyway) to <1 %. This will cause EU benzene production to increase (by between 0.5 and 1 Mtpa) and this may affect the supply-demand balance. There is low forecasted growth of the EU benzene production capacity between 1998 - 2003 and it will be mainly driven by the need to recover benzene from upstream feedstocks in response to the Auto-Oil directive. The growth rates of other aromatics are very weak. Only para-xylene has shown significant increased demand and this is due to the growing use of PET (polyethylene terephthalate) for packaging [CEFIC, 2000 #77].

**Market prices.** The aromatics market is complex as it concerns six main products (benzene, toluene, mixed xylenes, o-xylene, p-xylene, cyclohexane) that are produced from very different processes and feedstocks. The market prices of aromatics products are linked to each other, and also depend on the crude oil cost, the naphtha price and the US\$ exchange rate. Prices also vary with the season since light cracker feedstocks (e.g. LPG) are used more in summer and they produce fewer aromatics than heavier feedstocks. As a consequence, the markets are highly volatile and a small extra supply can produce a considerable price depression (and *vice versa*).

Figure 8.4 and Figure 8.5 show the volatility of European spot prices for benzene and para-xylene, and also their overall trends of reducing price.

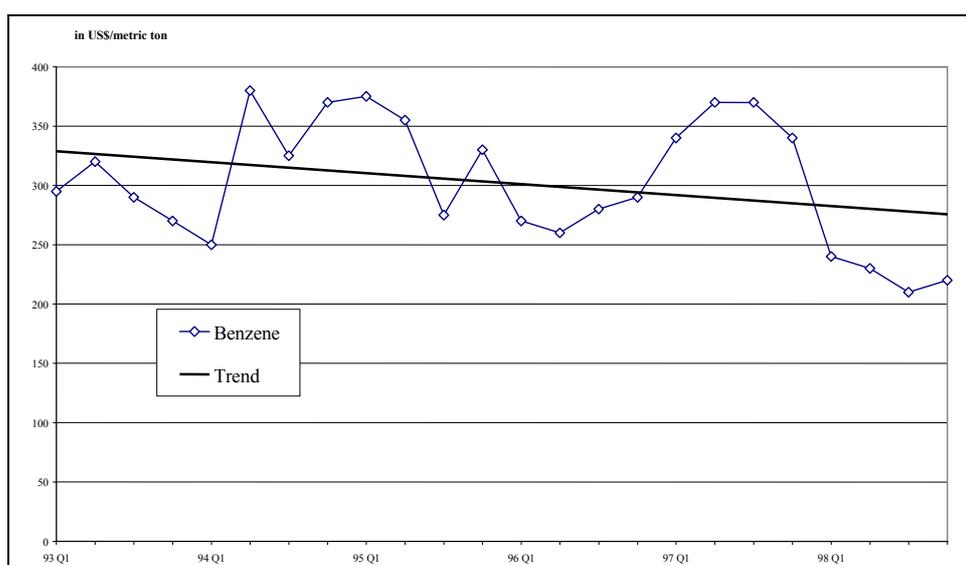
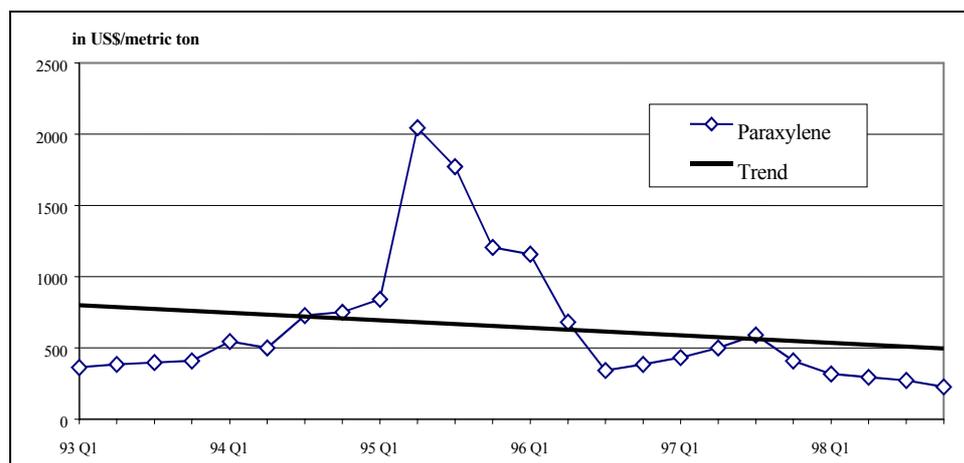


Figure 8.4: Price trend for European spot prices of benzene (1993 - 1998)  
[CEFIC, 2000 #77]



**Figure 8.5: Price trend for European spot prices of paraxylene (1993 - 1998)**  
[CEFIC, 2000 #77]

Other aromatics and feedstocks have had high price volatility over the period 1993 - 99 and Table 8.3 shows how the cost indices have varied relative to the average price for each chemical.

Chemical	Relative maximum price (date)	Relative minimum price (date)
Naphtha	133 (Q3-96)	63 (Q1-99)
Benzene	130 (Q4-94)	72 (Q1-99)
Toluene	131 (Q4-99)	77 (Q1-99)
p-xylene	183 (Q4-95)	58 (Q1-99)
Pygas	127 (Q3-93)	69 (Q1-99)

**Table 8.3: Aromatics cost indices 1993 - 99**  
[CEFIC, 2000 #77]

**Profitability.** It is difficult to analyse the profitability of BTX production due to the range of different processes and feedstocks, but computer models can be used to quantify theoretical production economics. Chemical Market Associates Inc (CMAI) has two models that cover the profitability of benzene and toluene production from reformat and pygas, and these are used to produce confidential economic surveys for sale to subscribers.

A CEFIC summary [CEFIC, 2000 #77] of CMAI's October 1998 'Petrochemical model' considers a typical unit taking 540 kt/yr of pygas to produce 160 kt/yr of benzene, 80 kt/yr of toluene and 300 kt/yr of raffinate. On the basis of an Investment Cost of 80 M€ and Production Costs of 30 €/t, the operating margin was 2.12 M€/year. Since the margin pays for depreciation, interest on invested capital (12 M€/year on capital of 80 M€) and shareholder dividend, the facility was operating at a loss. Another study by ChemSystems in Q1/Q2 1999 showed that the extraction of benzene from pygas by the leader plant for Extractive Distillation would just cover its Production Costs and plant depreciation (excluding financial costs).

A CEFIC summary [CEFIC, 2000 #77] of a ChemSystems report on the profitability of xylenes production identifies a large spread between the leader and laggard plants in Q2 1997. The leader had a total production cash cost of €210 / tonne p-xylene and the laggard €495 / tonne p-xylene. This compares with a p-xylene market price of €390/tonne.

These economic analyses demonstrate that the markets for aromatics are highly volatile, with a general surplus of production and depressed demand. This makes it difficult to forecast long-term market prices, profitability and investment Planung. However, new technologies such as conversion of LPG into aromatics may make new investment a realistic prospect.

## 8.2 Applied processes and techniques

There are a large variety of plant configurations for the production of aromatics and these range from simple systems for the sole production of benzene, to complicated plants producing the whole range of aromatics. Except in some particular cases, benzene production units also co-produce toluene and xylene (which may be separated for sale as pure products or upgraded to benzene).

The choice of production process is a strategic decision that depends on the feedstock availability and cost, and the demand for aromatic products. The composition of pygas and reformat feedstocks can be influenced to some extent by adjusting the operating conditions and feedstock quality of the steam crackers and reformer, but aromatics always remain secondary products of the processes to produce olefins and gasoline. Pygas and reformat are never supplied as pure cuts but, once aromatics have been extracted, the remainder of the feedstock (i.e. the C<sub>5</sub> cut and C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> non-aromatic cut 'Raffinate') can realise value in the car gasoline pool of refineries or can be recycled as feedstock to steam cracking plants.

Such are the variations of feedstock and desired products that each aromatic plant has an almost unique configuration. However, aromatics production from a petrochemical feedstock will utilise some, or all, of a set of closely connected and integrated unit processes that allow the separation of aromatics (from non-aromatics), the isolation of pure products, and the chemical conversion to more beneficial products.

**Separation and isolation of aromatics.** The isolation of pure benzene from its feedstock is complex as it forms azeotropes with many C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub> and C<sub>8</sub> alkanes. The azeotropes can be broken using the sophisticated physical separation processes that are shown in Table 8.4. These processes are typically operated at pressures below 10 bar and temperatures below 220 °C, but may necessitate the purification and recycle of an extraction solvent. In practice the most widely applied methods are solvent extraction followed by distillation.

Unit operation	Separation problem	Requirement for basic / economic operation
Azeotropic distillation	BTX separation from pygas	High aromatic content (>90 %)
Extractive distillation	BTX separation from pygas	Medium aromatic content (>65 – 90 %)
Liquid-liquid extraction	BTX separation from reformat gasoline	Lower aromatic content (20 – 65 %)
Crystallisation by freezing	Isolation of p-xylene from m/p mixtures	Distillative pre-separation of o-xylene and ethylbenzene from C <sub>8</sub> aromatic fractions
Adsorption on solids	Isolation of p-xylene from C <sub>8</sub> aromatic fractions	Continuous, reversible and selective adsorption
Complex with BF <sub>3</sub> /HF	Isolation of meta-xylene from xylene mixture	Selective complexation.

**Table 8.4: Typical unit operations for aromatic recovery**  
[Weissermel & Arpe, 1993 #59] [Federchimica, 2000 #122]

**Azeotropic distillation** is not a widely used unit operation, but it involves the addition of strongly polar auxiliary agents (alcohols, ketones, water) facilitates the removal of alkanes and cycloalkanes. An assumption for the use of azeotropic distillation is that the fractions are narrow cuts, from which the non-aromatics are removed. Acetone is added to recover the benzene fraction, whilst methanol is used in the case of the toluene or xylene fraction. The acetone or methanol is extracted with water, recovered by distillation and recycled to the azeotrope column [Austria UBA, 2000 #129].

Just as in the azeotropic distillation single, narrow-cut fractions are used for **extractive distillation**. The aromatic fraction is fed into the middle of the column, whereas the selective solvent is fed at the top. The non-aromatics leave the column at the top and the solvent with the

aromatics is removed from the lower part. The bottom product, a mixture of the solvent and the pure aromatic, is separated in a distillation column from the solvent. Compared to the azeotropic distillation, where the auxiliary substance acts on the non-aromatic fraction, in extractive distillation the auxiliary agents act on the aromatic fraction and decrease its volatility [Austria UBA, 2000 #129].

Many different solvents and mixtures are used in commercial **liquid-liquid extraction** processes. The numerous modifications of liquid-liquid extraction are all characterised by counter-current operations. Normally an extraction column is used, where the mixture to be separated is fed in the middle of the column and the solvent is fed at the top of the column. The non-aromatics leave the column at the top, whereas the aromatics with the solvent are removed from the bottom. To improve the separation, part of the purified aromatics fraction is recirculated to the bottom of the extractor to force the non-aromatics completely from the extract. In a further step the extract has to be separated in the aromatics and the solvent. Two different possibilities are available for this separation: direct distillation (often with a steam strip) or the re-extraction of the aromatics from the selective solvent with a light hydrocarbon such as pentane (the aromatics are freed from the solvent by a simple distillation and this method saves the expensive extractant and is energetically favourable). The major difference between liquid-liquid extraction and extractive distillation is that in liquid-liquid extraction the extracting solvent must be polar so that at all stages a readily separable two liquid phase system is retained [Austria UBA, 2000 #129].

The liquid-liquid and the extractive distillation process use selective solvents, which solve the aromatics fraction better than the non-aromatics fraction. Increasing polarity of the solvent increases its selectivity, but decreases its capacity. Solvent residuals in the raffinate (non-aromatics fraction) have to be separated and recycled. The separation of the C<sub>8</sub> fraction (mainly consisting of o-, m-, p-xylene and ethylbenzene) is very difficult and may use techniques such as crystallisation or adsorption on solids.

**Crystallisation** can only be used when o-xylene and ethylbenzene have been separated from the mixture since they can form eutectic systems with p-xylene. In the first step the high-boiling o-xylene is removed in a distillation column from the ethylbenzene/m-xylene/p-xylene mixture. In the further step ethylbenzene is separated by distillation. An intermediate fraction of m-xylene/p-xylene with a ratio of 2 : 1 remains. This fraction must be carefully dried to remove the water. For this Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub> are used and the water content of the mixture is approximately 100 ppm after the drying. This water free mixture is then cooled to temperatures between -20 and -75 °C and the p-xylene deposits on the cold walls. Then p-xylene is scraped from the cold walls by scrape chillers and removed as a crystal sludge. The crystal sludge is separated in a crystal cake and a filtrate by using filters or centrifuges. After the first stage of this process the crystal cake contains about 70 % of p-xylene. p-xylene of 99.5 % purity can be obtained by using a series of melting and crystallisation processes [Austria UBA, 2000 #129].

The separation of p-xylene can be also achieved by **adsorption on solids** that have a surface and the pore structure with an adsorption specificity for p-xylene. Two different processes have commercial application. In the Aromax process, p-xylene is selectively adsorbed on modified zeolites (molecular sieves) from the liquid phase at 200 °C and 15 bar. The Parex process uses porous solid adsorbents at 120 to 175 °C in the liquid phase and the desorption is performed by washing with toluene or p-diethylbenzene [Austria UBA, 2000 #129].

**Chemical conversion.** The initial product streams can be converted into more beneficial products by using such techniques as:

- toluene to benzene by hydrodealkylation (THD or HDA)
- toluene to benzene and xylene by toluene disproportionation (TDP)
- xylene and/or m-xylene to p-xylene by isomerisation.

These processes are operated at pressures below 30 bar and temperatures below 400 °C although THD temperatures can be as high as 750 °C, and pressures up to 60 bar.

Most of the aromatic processes are built and designed by technology providers which are typically internationally based and have been developed using the current best available techniques. The process designs do not normally incorporate venting to atmosphere. Another important aspect of most of these processes is that they are typically designed and integrated with adjacent operating units and processes. In the chemical plants or refinery complexes, integration allows for common use of utilities, by-product handling and common facilities such as flare systems and waste water treatment.

Many different configurations and integration with adjacent facilities are possible. In order to simplify this situation, CEFIC have proposed that there are three typical aromatic plant configurations [CEFIC, 2000 #113]:

<b>Plant configuration</b>	<b>Basic unit operations</b>
A. Integrated olefins complex and BT (Benzene/Toluene) or BTX (BT & Xylenes)	Dienes hydrogenation, distillation, extraction or extractive distillation for benzene recovery, hydrodealkylation plant
B. Integrated refinery complex and BT (Benzene/Toluene) or BTX (BT & Xylenes)	Distillation, extraction for benzene recovery, clay treating, p-xylene recovery, toluene or xylene isomerisation
C. Polyester complex based on PX (p-xylene)	Feed washing, distillation, p-xylene recovery (adsorption or crystallisation), xylene isomerisation.

As an indication of the complexity of aromatics processes, there are in excess of 70 process licences and over 20 licensors, each with different feedstocks and process characteristics to suit local conditions [CEFIC, 2000 #78]. A summary of typical processes for the production of aromatics is given in Table 8.5.

Process	Aim of process	Process conditions				Other characteristics
		Pressure (bar)	Temp (°C)	Catalyst (or solvent*)	Reaction component	
<b>1. Refining processes:</b>						
Hydrogenation of pygas	Hydrogenation of diolefins and desulphurisation	40 – 60	200 – 250	Co, Mo, Ni, Pd	H <sub>2</sub>	Two-stage process
Benzole pressure refining	Hydrogenation of coke oven benzole	20 – 50	350	Co, Mo	H <sub>2</sub>	Reduction of sulphur to below 0.5 ppm; removal of unsaturated hydrocarbons, which hamper the production of benzene by distillation
Cyclar (UOP)	Aromatics from LPG's	2 - 10	475 - 650	Zeolite		Upgrades well-head gases to aromatics
<b>2. Dealkylation processes:</b>						
Houdry Litol	Production of benzene from toluene	50	600	Co, Mo	H <sub>2</sub>	Hydrogenation of unsaturated compounds; hydro-cracking of non-aromatic; desulphurisation, dealkylation & dehydrogenation of naphthenes lead to higher benzene yields
Houdry, dealkylation (HDA)		45	max. 750	-	H <sub>2</sub>	Benzene yield up to 99 %
THDA (UOP)	Benzene from toluene by thermal route	30 - 100	550 - 800	none		Lower conversion than catalytic route
<b>3. Isomerisation processes:</b>						
Octafining	Increasing the proportion of p-xylene	10 - 30	425 – 480	Pt/Zeolite	H <sub>2</sub>	Comparable with Isomar (UOP), Isoforming (Exxon) and Isarom (IFP) processes
MAHI (Mobil)	p-xylene from mixed xylenes	Vapour phase		ZSM-5 catalyst		
<b>4. Transalkylation:</b>						
Arco	Production of benzene and C <sub>8</sub> aromatics from toluene	2	480 – 520	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	--	Fluidised-bed process in the gas phase
Tatoray		10 - 50	350 – 530	Zeolite	H <sub>2</sub>	Adiabatic process
Mobil LTD		46	260 - 315	Zeolite	--	Service life of catalyst around 1.5 years
<b>5. Extraction processes:</b>						
Udex process	Extraction of aromatics	5 - 8	130 – 150	Diethylene glycol*		Ratio of solvent : crude aromatic = 6 – 8 : 1
Sulfolane process		2	100	Sulfolane*		Ratio of solvent : crude aromatic = 3 – 6 : 1
Arosolvan process		1	20 - 40	N-methyl-pyrrolidone*		Ratio of solvent : crude aromatic = 4 – 5 : 1
IFP process		1	20 - 30	Dimethyl-sulfoxide*		Ratio of solvent : crude aromatic = 3 – 5 : 1
Morphylex process		1	180-200	N-formyl-morpholine*		Ratio of solvent : crude aromatic = 5 – 6 : 1
Carom (UOP)		1	120	Tetraethylene glycol ('Carom concentrate')		Ratio of solvent : crude aromatic = 3 : 1
Glitsch GT-BTX	Bx/toluene from cat reformer feedstock	1	120	Dimethylsulphoxide solvent		Ratio of solvent : crude aromatic = 2.5 : 1
<b>6. Extractive distillation:</b>						
Distapex process	Production of aromatics	1	≤ 170	N-methyl-pyrrolidone*		Ratio of solvent : crude aromatic = 2.5 - 4 : 1
Morphylane process		2	180 - 200	N-formyl-morpholine*		Ratio of solvent : crude aromatic = 3 : 1
<b>7. Crystallisation processes:</b>						
Amoco process	Production of p-xylene	Atmos.	-55 to -65	--	--	Two-stage melt crystallisation
<b>8. Adsorption:</b>						
Parex(UOP)	p-xylene from mixed xylenes	Liquid phase	120 - 175	Molecular sieves in 'moving bed'		97 % p-x recovery

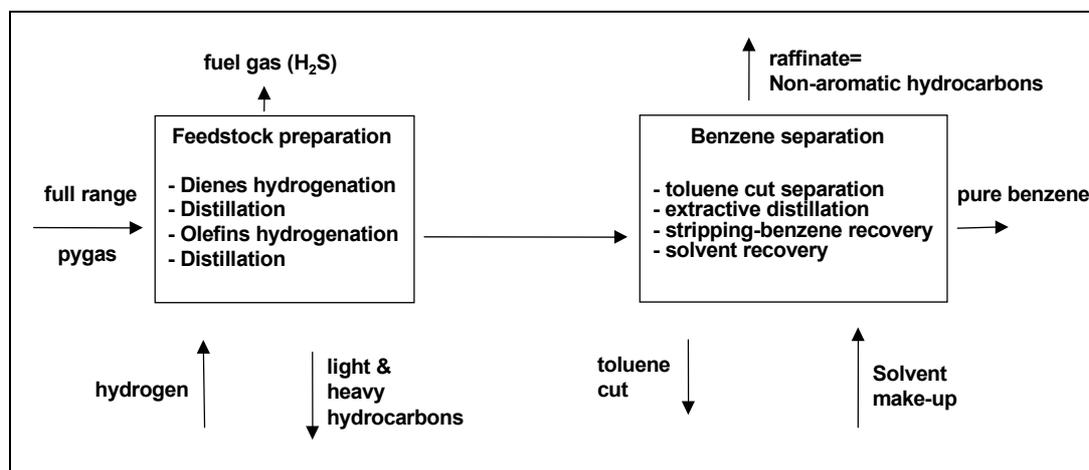
**Table 8.5: Summary of typical processes for the production of aromatics**  
Based on [Stadelhofer, #115]

As it is difficult to give definitive process descriptions the following sections give generic descriptions of processes based on pygas and reformat feeds.

### 8.2.1 Benzene from pygas

An excellent source of BTX-aromatics is the pyrolysis gasoline (pygas) that is produced, in addition to ethylene, by the high-temperature, short-residence time cracking of paraffin gases, naphthas, gas oils or other hydrocarbons. According to the cracking severity, the pygas contains typically 20 – 40 % benzene, 16 – 20 % toluene, 10 – 13 % higher aromatics (e.g. ethyl benzene, styrene, xylenes), with a balance of non-aromatic hydrocarbons (mainly olefins and di-olefins) [CEFIC, 2000 #78].

A generic production process is shown in Figure 8.6. The first step of the process (Platfining) typically consists of ‘feedstock preparation’ in a two-stage hydrogenation unit to remove the unsaturated molecules (olefins and di-olefins) and compounds containing sulphur, nitrogen and oxygen. The first stage uses moderate temperature to selectively treat the di-olefins and is followed by a distillation step to remove the lights and heavies. The second, higher temperature, hydrogenation stage (typically 300 °C) simultaneously de-sulphurises the feedstock and hydrogenates the mono-olefins. The resulting product, after lights and heavies removal, contains typically 40 % benzene and 20 % toluene.



**Figure 8.6: Benzene production from pygas using extractive distillation**  
[CEFIC, 2000 #78]

The second step (‘Benzene separation’) isolates the single aromatic components. The toluene cut is first freed from the feedstock. The non-aromatics and benzene are then separated by extractive distillation or by liquid-liquid extraction. The solvents are highly polar substances that demonstrate a high affinity to benzene. The choice of solvent is the key cost factor since better solvents are needed in lower quantities, use less energy, and require smaller equipment. Commonly used solvents are given in Table 8.5.

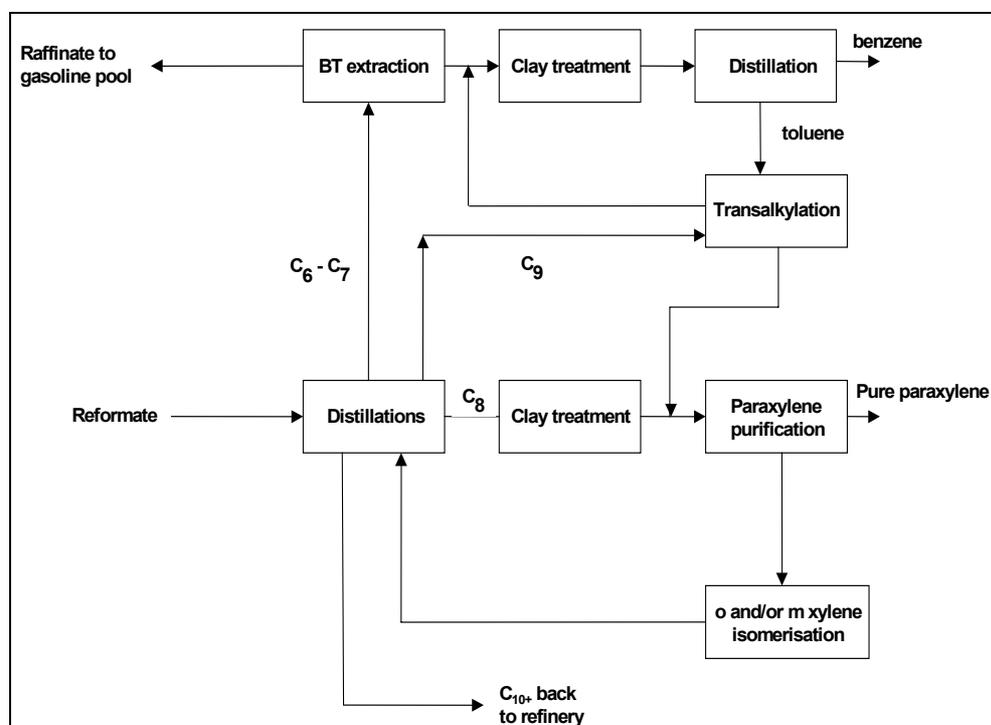
### 8.2.2 Benzene and toluene from reformat or pygas

The pygas process (above) can also be used to produce pure benzene and toluene from pygas or from the reformat BT (benzene / toluene) cut of a refinery Platformer. The process can be applied, provided that:

- a narrow benzene and toluene cut is distilled at the feedstock preparation step
- the cut is directly treated by liquid-liquid extraction or extractive distillation, where benzene and toluene are simultaneously extracted by the solvent
- pure benzene and toluene are distilled from the product recovered from the top of the solvent stripper.

### 8.2.3 Benzene and para-xylene from reformate

Reformate is produced in refineries by the hydrotreatment of naphtha (to remove sulphur and nitrogen) followed by catalytic reforming (to optimise aromatics generation) and so this process is covered in the Refineries BREF. As shown in Figure 8.7, the resulting reformate is separated by distillation into three aromatic cuts ( $C_7$ ,  $C_8$  and  $C_{9/10}$ ) for use as feedstocks inside the aromatics plant.



**Figure 8.7: Production of benzene and para-xylene from reformate**  
[CEFIC, 2000 #78]

The  $C_6$ - $C_7$  cut is treated by liquid-liquid extraction or extractive distillation to produce pure benzene and toluene cuts. The remaining non-aromatics (raffinate) are recycled to the refinery or to a steam cracking plant.

The  $C_8$  cut is used as the source of para-xylene. The xylene isomers have similar boiling points (138 - 144 °C) and so it is not possible to separate para-xylene by distillation. Separation is therefore effected by adsorption (often in a continuous circulating bed) or crystallisation (taking advantage of the different melting points of para-xylene and the other xylene isomers). Once depleted of para-xylene, the mixed isomer stream may undergo isomerisation to convert the ortho and meta isomers into additional para-xylene.

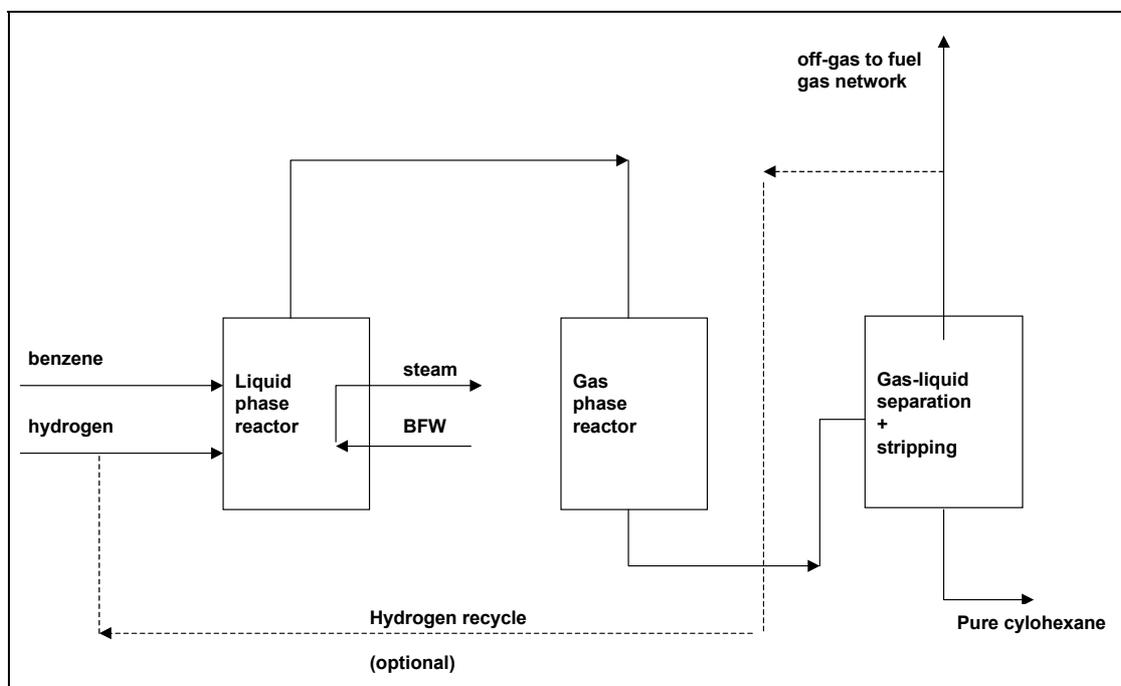
The  $C_9$ / $C_{10}$  cut is mixed with the toluene cut and undergoes a transalkylation to yield mixed xylenes (for recycle to the para-xylene separation step) and benzene (for purification in the distillation unit).

This standard process configuration can be modified to meet particular market needs, for example:

- toluene (and the depleted xylenes cut) can undergo hydro-dealkylation to generate additional benzene (by subsequent distillation)
- toluene may undergo disproportionation to produce more valuable benzene and xylenes
- pure o-xylene may be distilled and sold as marketable product
- the xylenes cut can be sold or shipped as feedstock for o-m-p xylene production plants
- pure m-xylene may be extracted and sold as a marketable product.

### 8.2.4 Cyclohexane

The boiling points of benzene, cyclohexane and their azeotrope are similar, so it is not possible to effect separation by distillation. Hence, in the hydrogenation of benzene to cyclohexane it is necessary to avoid a mixed product stream by reacting all of the benzene. The hydrogenation is carried out initially in a liquid phase (in the presence of a solid or dissolved nickel catalyst) and then gas phase catalytic hydrogenation to convert the remaining benzene. The pure cyclohexane is obtained after degassing the dissolved gases through a light stripping operation.



**Figure 8.8: Cyclohexane production**  
[CEFIC, 2000 #78]

### 8.2.5 Auxiliary chemicals

A number of auxiliary chemicals are used in the processes described above.

- hydrogen to prepare the feedstocks (olefins and di-olefins conversion), to convert higher aromatics into benzene by HDA, and to convert benzene into cyclohexane
- hydrogenation catalyst (for liquid or gas phase Reaktionen)
- other catalysts (for disproportionation, isomerisation)
- adsorbents (for xylene separation)
- clay (for olefins removal)
- solvents (for benzene extraction and para-xylene extraction)
- fuel gas (consumed and produced)
- nitrogen (for inerting, blanketing)
- process water (to improve the benzene extraction solvent performances)
- steam (flare, ejectors)
- process chemicals (e.g. inhibitors, stabilisers).

### 8.2.6 Integrated environment protection units

An aromatics plant is generally installed either inside a refinery, or a petrochemical complex, and it takes advantage of the environmental infrastructure, and particularly [CEFIC, 2000 #78]:

- the re-use of the depleted cuts (once the desirable substances have been extracted) as components of car gasoline or as feedstocks for steam cracking plants
- the re-use, in a complete fuel gas network, of the lightest products, such as the hydrogenation reaction vents. A Dutch plant has used a Linhoff exercise (pinch technology) to exploit all possibilities for optimised heat exchange and heat recovery [InfoMil, 2000 #83]
- the utilities generation
- the H<sub>2</sub>S removal from off-gas
- the energy saving management techniques
- the flare network
- the central waste water treatment plant
- the bulk storage of aromatics in either [EC DGXI, 1990 #16]:
  - double seal floating roof tanks, or in fixed roof tanks incorporating an internal floating roof with high integrity seals
  - fixed roof tanks which, for a given product or intermediate, have interconnected vapour spaces and vapour recovery or absorption at a single vent
- the loading or discharging of aromatics (or aromatics-rich streams) from road tankers, rail tankers, ships and barges use closed vent systems (which include the vehicle itself). The vapours are connected to either a vapour recovery unit, burner or flare system. Where feasible, road and rail tankers are bottom-loaded [EC DGXI, 1990 #16].

## 8.3 Consumption and emission levels

Emissions from aromatics plants are to a large extent due to the use of utilities (e.g. heat, power, steam, cooling water) needed by the aromatics separation processes. A relatively minor component of the emissions are related to the core process but there may be arisings due to the elimination of certain impurities, inherent waste streams generated during processing and emissions from equipment. Some chemical Reaktionen take place at high pressures and temperatures, but these are inherent to the processes. There are no particular process parameters that lead to a higher than normal emission patterns.

### 8.3.1 Factors influencing consumption and emissions

Demand for aromatic products varies regionally and the resulting differences in process configuration make it difficult to describe the consumption and emission levels from aromatics plants. A comparison between production units can only be made if the factors in plant performance are understood and taken into account. The local factors include the definition of the emission basis, the measurement technique, plant location and unit capacity / age (all previously explained in Section 4.4).

Two significant factors for aromatics plants are the definition of plant boundaries and the degree of integration with upstream and downstream processes. Plants are usually described in terms of equipment and process units inside battery limits (ISBL) and outside battery limits (OSBL). But aromatics plants are complicated because they involve several different processing steps (each with their own boundaries) that may be located in different parts of a chemical or refinery complex.

Systems such as waste water treatment and flares are typically optimised over a complete chemical complex. Integration with other process units may allow the waste streams to be recovered more efficiently or utilised by other processes within the chemical or refinery complex in the most profitable manner. Vent streams, sometimes containing large concentrations of hydrogen or other valuable components, are typically recovered and re-used within the adjacent refinery or chemical plant.

Emission levels are generally reported ‘per tonne of BTX’ but this can be a simplistic basis as the different process configurations use different feedstocks (with different starting contents of aromatics) and have widely different process complexity. Account is to be taken of the mass of other product streams that are produced within the plant (e.g. paraxylene and mixed xylenes).

### 8.3.2 Energy and raw material consumption

As with emissions, the complexity and different products produced in an aromatics complex will affect the energy consumption. In addition to the local factors described earlier, the energy consumption will depend on the aromatics content of the feedstock, the extent of heat integration and the technology. The aromatics production processes can be exothermic, in the case of hydrotreating, or energy intensive, in the case of distillation processing steps. There are many opportunities in a typical plant configuration to optimise heat recovery and usage. These opportunities are typically exploited in the early design stage of new plants or are implemented as small projects within operating plants. The economics of implementing such optimisation projects can depend highly on the plant location, age of the unit, extent of integration with other processes and plant size.

Table 8.6 gives consumption and production data ranges for the three generic process configurations.

	Process configuration		
	Benzene from pygas <sup>(1)</sup>	Benzene from HDA of TX cuts <sup>(2)</sup>	Reformat plant <sup>(3)</sup>
<b>1. Consumption (per tonne of feedstock)</b>			
Fuel gas	3 <sup>(4)</sup> - 35 kg	Net production 8.0 GJ <sup>(5)</sup>	3 - 10 kg
Steam (t)	0.5 - 1	<0.1	0.5 - 1.5
Electricity (MWh)	<0.07	<0.07	<0.07
<b>2. Production (tonnes of product per tonne of feedstock)</b>			
Benzene	0.2 - 0.35	0.83	0.12 - 0.24 <sup>(6)</sup>
Toluene	-	-	0 - 0.30 <sup>(7)</sup>
Paraxylene	-	-	0.23 - 0.48
Orthoxylene	-	-	0 - 0.25 <sup>(8)</sup>
1. Based on a reference unit with fractionation, hydrogenation and extraction steps (liquid-liquid extraction or extractive distillation) but excluding the treatment of the TX and heavier cuts (C <sub>7</sub> + cut). 2. Based on a reference unit with the hydrodealkylation of TX cuts, the further removal of light and heavy products and the pure benzene recovery. 3. Based on a reference plant fed by aromatic-rich cut reformat and producing pure benzene, pure toluene (or toluene disproportionation), pure p-xylene, and pure o-xylene (or o-xylene isomerisation) but excludes naphtha platforming. 4. May be zero as some units have no heating furnaces. 5. Although the process consumes 2.0 GJ of fuel gas per tonne of feedstock it also produces 10.0 GJ/t of feedstock giving a fuel gas excess (net) of 8.0 GJ/t feedstock. 6. Larger outputs possible using extensive toluene hydrodealkylation instead of toluene disproportionation or toluene transalkylation. 7. The maximum does not correspond to a usual configuration of aromatics plants. Usually, all or part of the toluene is upgraded into mixed xylenes and/or benzene. 8. The configuration ‘maximise orthoxylene/minimise paraxylene’ is unlikely as the paraxylene market need is much larger than the orthoxylene need.			

**Table 8.6: Typical consumption and production performances from aromatics processes [CEFIC, 2000 #113]**

### 8.3.3 Air emissions

Table 8.7 shows the possible air emissions from aromatics plants.

Source	Substance				
	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO / CO <sub>2</sub>	VOC	Particulates
Gas-fired heaters	X	X	X	X	
Point sources	X	X	X	X	X
Maintenance activities				X	
Non-channelled emission				X	
Regeneration furnaces	X	X	X	X	

**Table 8.7: Emission sources and substances from various aromatics plants**  
[CEFIC, 2000 #113]

**Hydrogenation Reaktionen:** The continuous vents from hydrogenations (pygas hydro-stabilisation, cyclohexane reaction) may contain hydrogen sulphide (from the feedstock de-sulphurisation), methane and hydrogen. The off-gas is normally discharged to a fuel gas network to recover calorific value. When necessary, for example under emergency conditions, the off-gas may be flared giving emissions of CO, NO<sub>x</sub>, VOC and particulates, depending on the gas composition, as well as the flare type, size and load.

**Dealkylation Reaktionen.** The dealkylation off-gases can be separated in a hydrogen purification unit to produce hydrogen (for recycle) and methane (for use as a fuel gas) [EC DGXI, 1993 #8].

**Combustion emissions:** The heating furnaces will give rise to the following combustion gases:

- *Sulphur dioxide.* The fuel gas contains sulphur compounds that are converted into sulphur dioxide by fuel firing.
- *Nitrogen oxides.* All combustion processes cause nitrogen oxides, especially the gas motors in the hydrogen compression unit.
- *Flare stack releases.* These emissions result from combustion processes under less control than furnaces. Incomplete combustion in flares may result in higher emissions of hydrocarbons and soot.

Combustion emissions are quantified in Table 8.8 for three typical process configurations.

	Process configuration		
	Benzene from pygas <sup>(1)</sup>	Benzene from HDA of TX cuts <sup>(2)</sup>	Reformate plant <sup>(3)</sup>
NO <sub>x</sub>	0 <sup>(4)</sup> - 0.056	<0.1	<0.06 - 0.123
SO <sub>2</sub>	0 <sup>(4)</sup> - 0.5	usually negligible	0.146
Particulates	0.0025		0.008

1. Based on a reference unit with fractionation, hydrogenation and extraction steps (liquid-liquid extraction or extractive distillation) but excluding the treatment of the TX and heavier cuts (C<sub>7</sub> + cut).
2. Based on a reference unit with the hydrodealkylation of TX cuts, the further removal of light and heavy products and the pure benzene recovery.
3. Based on a reference plant fed by aromatic-rich cut reformat and producing pure benzene, pure toluene (or toluene disproportionation), pure p-xylene, and pure o-xylene (or o-xylene isomerisation) but excludes naphtha platforming.
4. May be zero as some units have no heating furnaces.

**Table 8.8: Combustion emissions to air from aromatics processes (in kg/t feedstock)**  
[CEFIC, 2000 #113] [Federchimica, 2000 #122]

**Volatile Organic Compounds (VOCs):** There are not usually continuous VOC emission sources on aromatics plants, although some plants may use vacuum systems that have a continuous air emission. Most VOC emissions are normally from fugitives (e.g. valve, flange

and pump seal leaks) and from non-routine operations (maintenance, inspection). However, due to lower operating temperatures and pressures, the fugitive emissions from some aromatics processes are considerably less than in other LVOC processes where higher temperatures and pressures are employed. The quantification of fugitives is dependent on the calculation method, but CEFIC experts consider that a release of 50 t/year of hydrocarbons (including benzene) is a plausible order of magnitude for non-routine emissions from a typical aromatics installation [CEFIC, 2000 #113]. VOCs may arise from small leaks in the cooling unit as ethylene, propylene and/or propane can be used as coolant fluids in the p-xylene crystallisation unit.

VOCs may also arise from storage tank breathing losses and displacement of tanks for raw materials, intermediate products and final products. The VOCs may be aromatics (benzene, toluene), saturated aliphatics (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) or other aliphatics (C<sub>2</sub>–C<sub>10</sub>) [EIPPCB, 2000 #102].

Table 8.9 gives performance data for two plants in the Netherlands.

Plant	Emission source	Emission type	Pollutant	Emission factor (kg/tonne of BTX product)
<b>Dutch Process A (BTX from aromatic mixture)</b>	Flare release/ flue gases/ gas motors	Point	SO <sub>2</sub>	0.53
			NO <sub>x</sub>	0.86 <sup>(1)</sup>
	Tanks	Point	VOC	0.05 <sup>(2)</sup>
	Various	Fugitive	VOC	0.15 <sup>(3)</sup>
Methane			0.09	
<b>Dutch Process B (benzene from pygas)</b>	Desulphurising	Point source	SO <sub>2</sub>	0
	Furnaces	Combustion	NO <sub>x</sub>	0.013
			CO	0
			VOC	0.0008
	Process	Point source	VOC	0
			Fugitive	Benzene
		Toluene		0.004
		Pentanes		0.004
		VOC saturated C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>		0.0005
		VOC aliphatic C <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>		0.0018
Total Aromatics	0.017			
Total VOC	0.030			
1. Circa 90 % of NO <sub>x</sub> is from gas motors and another (undefined) part from the flare. Neither of these sources are included in the CEFIC data and this may explain any differences. 2. Composition is 6 % benzene, 40 % toluene. 3. Composition is 10 % benzene, 7 % toluene				

**Table 8.9: Emissions to air**  
[InfoMil, 2000 #83]

### 8.3.4 Water emissions

Water may be used in the process to recover small amounts of solvent remaining in the raffinate streams, and stripping steam is used in stripping columns to separate heavy aromatics from the solvent. Process water within aromatics plants is generally operated in closed-loops. Water input, as either steam or water, is sometimes required to account for losses to raffinate and product streams.

In aromatics processes there is generally little or no continuous waste water stream, but the exact quantity depends on the plant configuration. The main waste water source is process water recovered from condensates of the steam jet vacuum pumps and overhead accumulators of certain distillation towers (due to the water content of the feedstock or water added to improve extraction efficiency). These streams contain small quantities of dissolved hydrocarbons and are generally drained to a central treatment facility. Waste water containing sulphide and COD may also arise from any caustic scrubbers. The only other arisings are

unintentional spillages, purge of cooling water, rainwater, equipment wash-water, which may contain extraction solvents and aromatics. Water generated by tank drainage and process upsets may contain aromatics. Waste water containing hydrocarbons may be collected separately, settled and steam stripped prior to biological treatment. CEFIC report that effluents typically contain 1 ppm benzene after treatment by such methods [CEFIC, 2000 #113].

Table 8.10 gives actual performance data for two processes in The Netherlands. In the case of Process A, a central WWTP reduces the benzene level by an estimated 99.8 %. In Process B, the central WWTP reduces aromatics by >99 % (to 0.2 µg/l) and COD by 60 % (to 20 mg/l).

<b>Process A: BTX from aromatic mixture</b>				
<b>Source</b>	<b>Destination</b>	<b>Pollutant</b>	<b>Emission factor (kg/tonne of product)</b>	<b>Waste water flow (m<sup>3</sup>/t of product)</b>
Waste water from process drains/polluted and non polluted areas	Central WWTP (externally)	Benzene	0.003	0.5
		Toluene	0.001	
		COD	0.087	
		N-Kjeldahl	0.0009	
<b>Process B: Benzene from pygas</b>				
<b>Source</b>	<b>Destination</b>	<b>Pollutant</b>	<b>Emission factor (kg/tonne of product)</b>	<b>Concentration (kg/m<sup>3</sup>)</b>
Caustic scrubber	Spent caustic oxidiser then to WWTP	Sulphide COD	0.075 not known.	0.8

**Table 8.10: Emissions to water from two Dutch aromatics processes**  
[InfoMil, 2000 #83]

### 8.3.5 Wastes

The different types of solid wastes are usually treated and disposed of by third parties away from the aromatics complex. There is no production of hazardous waste during normal operation and virtually all the feedstock is recovered into valuable products, or as fuel gas. The major solid waste categories are:

- **Catalysts** - from the liquid or gas phase hydrogenation of olefins/diolefins and sulphur. Typical lifetime of 2 to 5 years. Spent catalysts are typically processed by a reclaimer, often the catalyst supplier himself, to separate the valuable metal for re-use from an inert support usually disposed of via landfill. Catalysts used in Toluene Disproportionation or Xylene isomerisation can have lifetimes up to 10 years.
- **Clay** - from olefins removal and typically having a lifetime of 6 months to 2 years. Clay is typically processed via landfill or incineration for disposal.
- **Adsorbents** - from xylenes separations and typically consisting of alumina or molecular sieves which can have a lifetime as low as 3 to 4 years, but typically more like 10 years. Adsorbents are typically disposed of via landfill.
- **Sludge / solid polymerisation material** - recovered from process equipment during maintenance activities. It is typically incinerated offsite but can be used on-site as a fuel source. Solvent regeneration is typically used in many aromatics complexes to remove a more concentrated stream of sludge from the process. This reduces solvent losses to the environment.
- **Oil contaminated materials and oily sludges** (from solvents, bio-treatment and water filtration) are incinerated under carefully controlled conditions, with associated heat recovery.

Table 8.11 gives actual data on waste arisings from two processes in The Netherlands.

	Source	Destination	Emission factor (kg/tonne of product)
<b>Process A (BTX from aromatic mixture)</b>	Catalysts	Recycled via supplier	0.05
	Clay from clay treaters:	Re-use after regeneration	0.03
	Desiccant material	Re-use after regeneration	0.01
	Inert balls	Re-use after regeneration	0.02
	Activated carbon	Incineration	0.01
	Filter cloth, etc.	Incineration	0.01
			Total 0.14
<b>Process B: (benzene from pygas)</b>	Reactor catalyst	Supplier	0.037

**Table 8.11: Waste arisings from two Dutch aromatics processes**  
[InfoMil, 2000 #83]

Solid waste arisings from the production of benzene via crude oil are reported to be 15.6 kg/t of benzene product [Austria UBA, 2000 #129].

## 8.4 Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind

### 8.4.1 Luftseitige Emissionen

#### 8.4.1.1 Emissionen aus der Verbrennung

Alle Betriebseinrichtungen, mit denen Aromaten gewonnen oder hergestellt werden, benötigen Energie, um die Einsatzstoffe in die Zielprodukte aufzutrennen oder umzuwandeln. Die benötigte Energie wird gewöhnlich durch Verbrennen von Gas (Erdgas oder Brenngas) oder von Heizöl gewonnen, das aus der Raffinerie oder dem petrochemischen Komplex stammt; dies führt zu Emissionen, hauptsächlich von CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO und Staub.

- Die CO<sub>2</sub>-Emissionen hängen in erster Linie mit dem Energieverbrauch zusammen. Die Energiekosten sind ein wesentlicher Bestandteil der Produktionskosten, so dass es in Raffinerien und petrochemischen Komplexen standardmäßig Praxis ist, den Energieverbrauch zu minimieren.
- Die SO<sub>2</sub>-Emissionen hängen direkt mit dem Schwefelgehalt des Brenngases/Heizöls zusammen. Die Emissionen können direkt gemessen und gesteuert werden oder indirekt durch die Messung des Schwefelgehaltes des Brennstoffes.
- Die NO<sub>x</sub>-Emissionen hängen von der Art des Heizöls, von der Brenngaszusammensetzung, den Betriebstemperaturen und der apparativen Ausführung ab. Die NO<sub>x</sub>-Emissionen können durch apparative Verbesserungen wie dem Einsatz von NO<sub>x</sub>-armen Brennern vermindert werden.
- CO-Emissionen sind relativ gering und treten hauptsächlich bei unzureichend geregelten Verbrennungsprozessen auf. Der Restsauerstoffgehalt wird häufig überwacht, um eine effektive Betriebsweise der befeuerten Erhitzer sicherzustellen.
- Die Staubemission ist eine Funktion der Brennstoffqualität, der technischen Betriebsweise und der Brennerauslegung.

#### 8.4.1.2 VOC-Emissionen aus Punktquellen

VOC-Emissionen aus Punktquellen können von Druckentlastungs-/Sicherheitsventilen, Probenahmestellen, atmosphärischen Entlüftungen und Atemventilen von Tanks/Lagerbehältern ausgehen. Ergänzend zu den allgemeinen Techniken können die folgenden Techniken eingesetzt werden, um Emissionen zu vermindern oder zu beseitigen:

- Entlastungsventile von Prozessbehältern und Entlüftungen, die zur Druckentlastung und zum Spülen von Apparaten in Notfällen und vor/nach Wartungsarbeiten gebraucht werden, werden gewöhnlich an ein Fackelsystem oder ein Rückgewinnungssystem für Dämpfe angeschlossen

- Geschlossene Ablasssysteme werden eingesetzt, um die luftseitige Emission von Aromaten zu verringern, insbesondere bei Systemen mit >1 Gew% Benzol oder einem Gesamtaromatengehalt von >25 Gew%.
- Die Gesamtkohlenwasserstoffemissionen werden selten kontinuierlich mit in-line-Prozessanalysegeräten überwacht, weil es keine kontinuierlichen Prozessabgase gibt.

**Lagerung.** Pyrolysebenzin und Reformat werden als Einsatzstoffe im allgemeinen per Pipeline aus vorgelagerten Verfahrensschritten direkt in die Produktionseinrichtungen oder in Zwischenlager geliefert. Das Fassungsvermögen der Zwischenlager wird häufig möglichst klein gehalten, um die Emissionen und den Umgang mit großen Einsatzmengen zu beschränken. Die Tanks können auch im „running-gauge“-Modus („laufend angepasster Füllstandspegel“; gleiche Zufuhr- und Abgaberaten) betrieben werden, um die Füllstandsschwankungen zu begrenzen. Aromatische Produkte werden üblicherweise unter Atmosphärendruck in Tanks gelagert, die der Umgebungstemperatur ausgesetzt sind. Manchmal wird Stickstoff für eine inerte Überlagerung eingesetzt. Zur Minimierung der Emissionen können Tanks mit einer inneren Schwimmdecke verwendet werden.

**Be- und Entladen.** Während der Be- und Entladung von Tankschiffen, Eisenbahnkesselwagen oder Tanklastwagen können Aromaten aus den Rohrverbindungen emittieren, wenn diese nicht vor der Abkupplung restentleert werden. Gewöhnlich sind Vorrichtungen eingebaut, die das Durchspülen der Kupplungen und Verbindungen in Aromatenrückgewinnungs- oder Fackelsysteme gestatten. Einige Einrichtungen für den Abtransport von Aromaten per Lastwagen, Eisenbahn oder Schiff sind mit Rückführungssystemen für Dämpfe ausgerüstet, um sämtliche Aromaten aus gasförmigen Emissionen während des Verladevorgangs zurückzugewinnen. Sehr leistungsfähige Dämpferückgewinnungsanlagen (die eine Kombination von physikalischen Prozessen wie Adsorption, Absorption und Kondensation einsetzen) sind in der Lage, die Benzolemissionen auf weniger als 5 mg/Nm<sup>3</sup> (als Tagesmittelwert bei gleichmäßigem Anlagenbetrieb) zu verringern [EC DGXI, 1990 #16].

Die in zwei holländischen Aromatenanlagen verwendeten speziellen Techniken umfassen [InfoMil, 2000 #83]:

- Schwefelhaltige Verbrennungsgase werden in einer naheliegenden Raffinerie durch Waschen mit Aminlösungen behandelt
- NO<sub>x</sub>-arme Brenner in den Öfen
- Die optimierte Regelung der Verbrennungsprozesse und der Einsatz von Brenngasen aus der Raffinerie und von Erdgas führen zu einer sehr niedrigen Russbildung
- Die Fackelbelastung wird auf einem Minimum gehalten, und es gibt ein System zur Fackelgasrückgewinnung (auch wenn darauf geachtet werden muss, ein Auskristallisieren von Aromaten im System zu vermeiden)
- Die Lagertanks haben doppelte Randabdichtungen (Schwimmdachtanks) und innere Schwimmdecken (Festdachtanks mit Leichtsiederprodukten), um die atmosphärischen Emissionen zu begrenzen.

### 8.4.1.3 Flüchtige VOC-Emissionen

Die flüchtigen Emissionen können minimiert werden, indem die apparative Gestaltung, die Abschätzung/Messung flüchtiger Austrittsverluste und die Verfahren für die Überwachung/Wartung der technischen Ausrüstung angewendet werden, wie sie in 5.3.1.3 beschrieben werden. Darüber hinaus sind die Pumpen und Verdichter mit mechanischen Doppeldichtungen oder einer prozessverträglichen Sperrflüssigkeit oder einer verstärkten mechanischen Dichtungstechnik (z.B. Einfachdichtung mit Leckagegassammelanschluss, die niedrige Leckraten erreicht) ausgerüstet, wenn die Fluide einen Gehalt von mehr als 1 Gew% an Benzol oder 25 Gew% an Aromaten haben.

Die spezifischen technischen Maßnahmen, die in zwei holländischen Aromatenanlagen angewandt werden, sind Doppeldichtungen bei Pumpen (wenn erforderlich), das Auswechseln von leckanfälligen Flanschen/Geräten/Ventilen und verbesserte Dichtungen bei Kompressoren [InfoMil, 2000 #83].

Angesichts des niedrigen Niveaus der VOC-Emissionen werden kontinuierliche Messungen in Aromatenanlagen nur in geringem Maße durchgeführt. Kontinuierliche Gasdetektoren werden gegebenenfalls eingesetzt, um das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen in der Umgebungsluft aufzuspüren (und so Störfällen vorzubeugen), aber sie spielen bei der Quantifizierung der Emissionen keine Rolle. Die Detektoren sind normalerweise darauf kalibriert, bei 20% der unteren Explosionsgrenze von Benzol zu alarmieren.

### 8.4.2 Wasserseitige Emissionen

Wasser spielt bei der Hydrierung von Pyrolysebenzin und bei der Gewinnung von Benzol und anderen Aromaten eine Rolle. Es ist kennzeichnend, dass Wasser, das innerhalb der Prozesseinheiten gebraucht wird, kontrolliert in geschlossenen Kreisläufen gefahren wird. Das gesamte gebildete **Prozessabwasser** wird behandelt, bevor es den Werkstandort verlässt. Eine biologische Behandlung inklusive Stickstoffelimination folgt der Behandlung oder Stoffrückgewinnung in Ölabscheidern vor Ort. Die in diesen Prozessen gewonnenen Kohlenwasserstoffgemische werden normalerweise in das Brennstoffsystem zurückgeführt oder, abhängig von der Komplexität der Anlagenkonfiguration, in benachbarten Prozessen aufgearbeitet.

**Regenwasser**, das am Standort gesammelt wird, wird normalerweise in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage (ZABA) des Standortes behandelt. Es werden gegebenenfalls auch Rückhaltevorrichtungen für starke Regenniederschläge und Löschwasser eingerichtet und Vorrichtungen installiert, die Analysen vor der Einleitung in den Vorfluter ermöglichen.

**Kühlwässer** können möglicherweise verunreinigt werden, sodass die Kühlwassersysteme in der Regel als geschlossene Kreisläufe gestaltet werden. Um Undichtigkeiten in Wärmeaustauschern zu vermeiden, werden als vorbeugende Maßnahmen geeignete metallische Werkstoffe verwendet und die Qualität des Kühlwassers überwacht.

Die Inspektion und Reparatur der Abwasserkanalisationssysteme wird durch die oberirdische Anordnung der Rohre und Pumpen und/oder durch das Verlegen der Rohre in begehbaren Stollen erleichtert. Solche Maßnahmen können bei neuen Anlagen problemlos eingesetzt werden, sind aber als nachträgliche Anpassung bei bestehenden Standorten nicht immer durchführbar.

Bei einigen Systemen wird Abwasser, das Aromaten in hohen Konzentrationen enthält, in einem Sammelsystem für ölhaltiges Wasser behandelt. Dieses System gestattet die Trennung von Wasser und Kohlenwasserstoffphase. Die Kohlenwasserstoffphase wird zurückgewonnen und anschließend wieder in Anlagen umgesetzt, die Schwesieder verarbeiten, beispielsweise in einem Koker. Die Wasserphase wird der ZABA zugeführt.

In Abhängigkeit von der Anlagenkonfiguration und den gebildeten Prozessabwässern kann eine gesonderte Einrichtung betrieben werden, in der ausschließlich Abwasserströme behandelt werden, die hohe Konzentrationen an Benzol und anderen aromatischen Verbindungen enthalten. In diesem Verfahren wird das Benzol und die Aromaten aufkonzentriert, für eine anschließende Rückgewinnung oder Verarbeitung entweder extern oder am Standort. Das aufgearbeitete Wasser wird dann der ZABA zugeleitet oder in den Raffinerieprozess zurückgeführt.

Das Abwasser von Speichertanks wird in gewöhnlichen ZABAs behandelt. Die Tankverrohrung ist so konzipiert, dass Lecks vorgebeugt wird und die Inspektion und Wartung erleichtert wird. Das von den Tanklagern abgeleitete Abwasser kann in Vorbehandlungsanlagen wie API-Abscheidern vor Ort aufbereitet werden, bevor es in die biologische ZABA weitergeleitet wird.

Die Überwachung und Kontrolle der wasserseitigen Emissionen wird in erster Linie über die Beprobung durchgeführt. Hierzu sind entsprechende Einrichtungen für repräsentative Probenahmen erforderlich. Es gibt viele Methoden, die zur Messung des Gehalts an Öl oder Aromaten (einschließlich der Bestimmung spezifischer Bestandteile wie Benzol) angewandt werden können.

Zu den speziellen Techniken, die in zwei holländischen Aromatanlagen angewandt werden, gehört folgendes [InfoMil, 2000 #83]:

- Die Einrichtungen sind auf Betonboden gesetzt, und austretende Flüssigkeiten werden in die ZABA geleitet
- Die zentrale Abwasserbehandlung umfasst API-Abscheider, Entspannungsflotation und biologische Behandlung
- Aktivkohlefilter hinter der Aromatanlage, um die an die Kläranlage abgegebene Höchstfracht zu begrenzen („peak shaving“: „Abrasierer der Peaks/Spitzen“)
- Rückführung von Abwasserströmen in die Aromatanlage oder in die Raffinerie

- Beseitigung von Kühlwasserleitungen ins Abwassersystem
- Behandlung von Abwasser aus alkalischen Wäschern in einer Oxidationsanlage für verbrauchte Alkalilauge und anschließende Ableitung in die ZABA
- Stichproben der Abwasserströme werden zweimal täglich genommen, und für den BTX-Nachweis ist ein on-line-Analysegerät vorhanden.

### 8.4.3 Feste Abfälle

Die hauptsächlich angewandten Verfahren zur Verringerung oder Minimierung von festen Abfällen sind [CEFIC, 2000 #112]:

- Reduzierung am Entstehungsort
- Verwertung von ölartigen Abfällen
- Verwertung von nicht ölartigen Materialien
- Gute Betriebsführung – z.B. dass festgelegte Inspektionsabläufe sicherstellen, dass es keine Versickerungen in den Boden oder das Grundwasser gibt.

### 8.4.4 Prozessspezifische Techniken

In Ergänzung zu den oben beschriebenen Techniken setzen einige Aromatenprozesse die im folgenden umrissenen Techniken ein.

#### 8.4.4.1 Pyrolysebenzinanlagen

##### 8.4.4.1.1 Benzin-Hydrotreater

**Luftseitige Emissionen:** Bei normalen Betriebsbedingungen sollte es möglich sein, das erzeugte Brenngas direkt in das Brenngassystem einzuspeisen, wodurch die Fackelemissionen reduziert werden. Wenn die Hydrierreaktoren entspannt oder heruntergefahren werden müssen (z.B. für die regelmäßige Katalysatorregeneration), können die Fackelemissionen minimiert werden, indem zunächst der Reaktordruck in das Brenngassystem entspannt wird und anschließend durch Entlüftung zur Fackel auf Umgebungsdruck gebracht wird. Manchmal wird auch eine Verdichtung des Entlüftungsgases eingesetzt, um einige oder alle der in das Fackelsystem abgelassenen Kohlenwasserstoffe vollständig zurückzugewinnen.

In Anlagen, in denen Heizöl als Brennstoff in den Regenerieröfen eingesetzt wird, können die Brenner NO<sub>x</sub>-arm ausgeführt werden. Werden kontinuierlich arbeitende Messgeräte für die Sauerstoffbestimmung im Verbrennungsabgas eingesetzt, unterstützt dies die Verbrennungsoptimierung; der Einsatz ist bei nur zwischenzeitlich auftretenden Betriebszuständen wie der Regeneration nicht immer gerechtfertigt, aber es gehört dann zur guten betrieblichen Praxis, die Bedingungen durch gelegentliche Beprobung des Verbrennungsabgases zu überprüfen.

Wegen der schwerwiegenden Auswirkungen, die eine Exposition mit benzolhaltigen Stoffströmen hat, sollte die gesamte Routinekohlenwasserstoffbeprobung mit Probenahmegeräten mit geschlossenen Probenahmeschleifen durchgeführt werden. Die Probenbomben werden an Rohrleitungssystemen angebracht, die so konstruiert sind, dass der Kohlenwasserstoffstrom zurück in den Prozess gespült werden kann, bevor die Probenbombe abgetrennt wird. Die Verwendung von Schnellanschlüssen für das Anschließen der Probenbombe vermindert die Freisetzung von Kohlenwasserstoffen.

**Wasserseitige Emissionen:** Die wasserseitigen Kohlenwasserstoffemissionen aus der Benzin-Hydrotreater-Anlage werden durch die Verwendung von Phasenstandskontrollsystemen in Kohlenwasserstoffbehältern minimiert, bei denen Wasser fortlaufend aus dem Prozess abgezogen wird. Bei der manuellen stoßweisen Ableitung von Prozesswasser werden Phasenstandsanzeiger auch dafür gebraucht, um sicherzustellen, dass die Kohlenwasserstoff/Wasser-Grenzfläche immer innerhalb des Behälters gehalten wird. Die Regulierung des Phasenstandes sollte stets durch Tiefstandalarmierung mit automatischer Abschaltung begleitet werden.

**Fester Abfall:** Der verbrauchte Hydrierkatalysator wird regelmäßig aus den Reaktoren entfernt und normalerweise an den Katalysatorhersteller zurückgegeben, zur Rückgewinnung der im Katalysator enthaltenen

Wertmetalle (normalerweise Nickel oder Palladium). Dies hat wirtschaftliche Gründe und gleichzeitig Vorteile für die Umwelt. Das inerte Katalysatorträgermaterial wird auf eine Deponie geschickt.

### 8.4.4.1.2 Benzol-Mittelsiederfraktion/Hydrierungsstufe/Benzolextraktionsanlagen

**Luftseitige Emissionen:** Der/die Reaktor(en) der zweiten Hydrierungsstufe erfordern eine regelmäßige Regenerierung, um die Katalysatoraktivität wiederherzustellen. Hierbei gehört es zur guten Praxis, das Regenerierabgas vor der Ableitung in die Atmosphäre durch die Verbrennungskammern der Regenerieröfen zu leiten.

Die Anlage kann wie bei der Benzinhydrierung mit geschlossenen Ableitungssystemen ausgerüstet werden, um (aufzuarbeitende) Kohlenwasserstoffsops zu sammeln, und geschlossene Probenahmesysteme können für die Routinekohlenwasserstoffbeprobung eingesetzt werden. Alle Pumpen mit benzolhaltigem Stoffinventar können mit mechanischen Doppeldichtungen ausgerüstet oder dichtungslos sein, um flüchtige Emissionen zu vermindern. Leichtsieder aus der zweiten Hydrierungsstufe können den Fackeln oder besser dem Brenngas zugeführt werden.

Obwohl die Anlage abschließend durch Druckentlastungsventile (die gewöhnlich in ein Fackelsystem entlüften) gegen Überdruckentwicklung abgesichert ist, gehört es zur üblichen Praxis in Benzolanlagen, hochverfügbare Wärmeabschaltungssysteme zu installieren. Diese Systeme unterbrechen im Falle eines Druckanstiegs in den Apparaten die Wärmezufuhr zu den Destillationskolonnen. Dies verringert die Emissionen über die Fackeln.

**Wasserseitige Emissionen:** In den Extraktionsanlagen, die mit Unterdruck gefahren werden, wird dieser gewöhnlich durch Vakuumpumpen aufrechterhalten. Die Vakuumringpumpen benutzen als Sperrflüssigkeit Extraktionsmittel, um Benzol aus der Abluft zurückzugewinnen, und verringern hierdurch die luft- und wasserseitigen Emissionen. Die Inertgase werden (über eine Tauchung, um Lösemittel zu entfernen) in die Atmosphäre abgelassen oder abgefackelt. Während des An- und Abfahrens können Zwischenprodukte und das Stoffinventar der Prozessanlagen in die Einsatzstofflagerung für eine spätere Aufarbeitung zurückgeführt werden.

**Feste Abfälle:** Ähnlich wie bei der Benzinhydrotreater-Anlage kann der verbrauchte Katalysator der zweiten Hydrierungsstufe an den Zulieferer für die Wiedergewinnung des aktiven Metalls zurückgegeben werden, bevor das Katalysatorträgermaterial auf eine Deponie geschickt wird. Bei der in regelmäßigen Abständen durchgeführten Regenerierung des Extraktionsmittels fällt ein Schlamm an, der gesammelt und an eine spezialisierte Entsorgungsfirma zur Verbrennung gegeben wird.

### 8.4.4.2 Toluolhydrodealkylierung (HDA)

Das HDA-Verfahren ist eine Gasphasenhydrierung von Toluol/Xylol-reichen Schnitten, die mit oder ohne Katalysator bei hohen Temperaturen (bis zu 750 °C) und Drücken (bis zu 60 bar) durchgeführt wird und bei der C7- und/oder C8-Aromaten zu Benzol und Methan umgesetzt werden. Diese Verfahrensbedingungen erfordern eine sehr hochwertige Apparatechnik, um Undichtigkeiten oder andere Störfälle zu vermeiden, was gleichzeitig positive Auswirkungen für den Umweltschutz hat. Dieser zweifache Nutzen gilt auch für andere Umsetzungsprozesse in den Aromatenanlagen, die unter erschwerten Verfahrensbedingungen betrieben werden, wie die Toluoldisproportionierung oder die meta-Xylol-Isomerisierung.

**Luftseitige Emissionen:** Abgesehen vom Verbrennungsabgas gibt es im HDA-Prozess keine kontinuierlichen Punktquellen von luftseitigen Emissionen, da alle Prozessentlüftungen direkt in den Brenngasverbund gehen. Dieses Brenngas wird in den meisten Fällen an andere Verbraucher abgegeben, in einigen Fällen dagegen in den HDA-Prozessöfen wieder eingesetzt. Wenn die Wasserstoffbilanz und die wirtschaftlichen Bedingungen dies rechtfertigen, können die Reaktionsabluftströme (im wesentlichen ein Methan-Wasserstoff-Gemisch) aufgetrennt werden in ein wasserstoffreiches Gas (das in die Reaktion zurückgeführt wird) und ein methanreiches Gas (das mit in das Brenngassystem eingeht oder in die Wasserstoffherstellung geleitet wird). Die Auftrennung kann mit verschiedenen Techniken bewerkstelligt werden (z.B. Druckwechseladsorption), und die Verfahrenswahl hängt von den spezifischen Betriebsbedingungen und wirtschaftlichen Rahmenbedingungen der Anlage ab.

HDA-Anlagen nutzen gewöhnlich gemeinsame Fackelsysteme, an die die Notauslässe (z.B. Abgaben aus Sicherheitsventilen) angeschlossen sind. Ergänzend zu den allgemeinen Maßnahmen zur Verminderung der abgefackelten Mengen und zur Verbesserung des Ausbrandes wird die in den Fackelverbund abgegebene Stoffmenge durch Wartungs- und Zuverlässigkeitsprüfungsprogramme reduziert, die Betriebsstörungen und Fehlabschaltungen vermeiden.

Die Rauchgasemissionen werden durch Energiesparmaßnahmen wie Wärmerückgewinnung vermindert sowie durch die Verringerung des Luftüberschusses durch die einwandfrei durchgeführte Verbrennungsüberwachung und -regelung. SO<sub>2</sub>-Emissionen sind gewöhnlich kein Thema, außer in besonderen Fällen (hoher Schwefelwasserstoffgehalt im Brenngas oder Einsatz von flüssigen Brennstoffen). Die NO<sub>x</sub>-Emissionen der Öfen können durch NO<sub>x</sub>-arme Brenner reduziert werden. Es gehört zur guten Praxis, die großen Mengen überschüssigen Brenngases zu verwerten, obwohl die Verwertungsmöglichkeit gewöhnlich vom Standort abhängt.

**Wasserseitige Emissionen:** Die HDA-Reaktion bildet kein Wasser (oder nur in Spuren), und es wird auch kein Wasser kontinuierlich aus der Einheit abgezogen. Anfallstellen für größere Wassermengen sind Wartungsarbeiten oder Arbeiten bei Betriebsstörungen (Reinigung, Austrittsverluste, Abspritzen) und Niederschlagswasser.

**Feste Abfälle:** Bei der katalysierten HDA ist der verbrauchte Katalysator (gewöhnlich Chromoxid auf Aluminium) der einzige spezielle feste Abfall. Dieser Abfall wird normalerweise deponiert, gewöhnlich nach Rückgewinnung des Chroms.

**Energie:** Das HDA-Verfahren erzeugt großen Mengen an methanreichem Brenngas, das wieder genutzt werden kann.

#### 8.4.4.3 Reformanlagen

Reformanlagen sind die komplexesten Aromatenproduktionsanlagen. In Abhängigkeit von der Gestaltung der Anlage gibt es die Möglichkeit, verschiedene Kombinationen von Endprodukten herzustellen, wie Benzol plus Para-Xylol oder Toluol und/oder Ortho-Xylol. Die einzigen besonderen Techniken, die in diesen Anlagen eingesetzt werden, sind:

**Bleicherdebehandlung:** Damit werden die Olefin- und Diolefinverbindungen entfernt, die ansonsten zur Bildung von Polymeren führen könnten, welche Anlagenteile zusetzen oder die Katalysatoren belegen würden. Der Verbrauch an Bleicherde hängt weitgehend vom Bromindex der Einsatzstoffe ab. Ein typisches Reformat hat einen Bromindex von 100, was zu einem Bleicherdeverbrauch von 1 Tonne pro 10.000 Mt Einsatzmaterial führt. Die Bleicherde kann mit Dampf gereinigt werden, um die aromatischen Bestandteile zu entfernen (und anschließend deponiert zu werden), oder in einer Abfallverbrennung gründlicher von organischen Stoffen befreit werden (um einen Wiedereinsatz in Anwendungen wie dem Straßenbau zu ermöglichen) [InfoMil, 2000 #83].

**Orthoxylolabtrennung:** Reines Ortho-Xylol wird ebenso wie eine Meta-+Para-Xylol-Fraktion durch gewöhnliche Destillation aus den Xylolgemischen abgetrennt. Die Standardtechniken für die Optimierung der Betriebsbedingungen zur Energieeinsparung und für die Erhöhung der Produktgewinnung sind anwendbar.

**Paraxylolabtrennung:** Zwei Hauptverfahren werden in industriellem Maßstab angewandt, die zum einen die Kristallisation, zum anderen die selektive Adsorption einsetzen. Beide Verfahren finden Anwendung, auch wenn die meisten neueren Anlagen die Adsorption bevorzugen. Im Kristallisationsverfahren sind luftseitige Emissionen im wesentlichen mit flüchtigen Emissionen und dem möglichen Austreten von Kühlmitteln (Ethen, Propen, Kohlendioxid) verbunden. In dem Adsorptionsverfahren fallen verbrauchte Adsorptionsmittel zur Entsorgung durch Abfallverbrennung an. Abwasser fällt bei keinem der beiden Prozesse an.

### 8.4.4.4 Cyclohexananlagen

Für die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan werden sowohl Dampf- als auch Flüssigphasenverfahren eingesetzt. Der Dampfphasenprozess verwendet einen metallischen Festbettkatalysator mit Platin oder Nickel, der nur selten ersetzt werden muss. Der Flüssigphasenprozess verwendet entweder Raney-Nickel oder einen löslichen Nickelkatalysator, was zu einer geringen Katalysatorabfallmenge führt (einige Tonnen pro Jahr), die gewöhnlich extern aufgearbeitet wird, um das Wertmetall zurückzugewinnen. Eine speziellere Maßnahme bei diesen Prozessen ist die Rückgewinnung der freigesetzten Reaktionswärme (z.B. Dampferzeugung für Heizzwecke), weil die Benzolhydrierung sehr stark exotherm ist.

Der bei der Reaktion anfallende Gasstrom wird in einem Brenngassystem wieder genutzt oder gelegentlich abgefackelt, womit sich keine luftseitigen Emissionen ergeben. Der Prozess wird ohne Wasser geführt, und es gibt keine anderen Abwässer als Leckverluste und Spülwässer bei Wartungsvorarbeiten. Diese werden in eine zentrale Abwasserbehandlungsanlage abgeführt.

## 8.5 Beste Verfügbare Techniken

Wie in Kapitel 6 erläutert, werden die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess festgelegt, indem die drei Ebenen der BVT in der folgenden Rangfolge betrachtet werden: Beispielprozess-BVT (soweit es sie gibt); Allgemeine BVT LVOC; und schließlich jegliche relevanten Querschnitts-BVT. Die folgenden Techniken sind BVT für den Beispielprozess der Aromatenproduktion.

### 8.5.1 Wahl des Herstellungsverfahrens

Da die Wahl des Verfahrens so stark von den verfügbaren Ausgangsstoffen und den Zielprodukten abhängt, ist es nicht möglich, einen BVT-Prozess zu benennen.

### 8.5.2 Luftseitige Emissionen

Anlagen zur Herstellung von Aromaten sind ziemlich energieintensiv, und obwohl der Energieverbrauch immer noch im wesentlichen von den Kosten bestimmt wird, nimmt die Tendenz immer stärker zu, in moderne Anlagenauslegungen energetische Vernetzungen einzubauen. Die energetische Vernetzung erstreckt sich sowohl auf die Aromatenanlage als auch die umgebenden Anlagen und umfasst ebenfalls die effiziente Erzeugung von Energie und Betriebsmitteln als Teil des Energievernetzungsprogrammes. Dies wird gemeinhin als BVT akzeptiert, weil es die Hauptursache einer Form der Luftverschmutzung angeht, nämlich der Emissionen aus Verbrennungsprozessen.

Normalerweise ist die einzige direkte Quelle von Verbrennungsabgasen bei der Aromatenverarbeitung der Einsatz befeuerter Prozesserhitzer. Bei neuen Verbrennungsöfen ist der Einsatz von extrem NO<sub>x</sub>-armen Brennern (ULNB) oder, als Alternative bei größeren Öfen, von einem katalytischen DeNO<sub>x</sub>(SCR)-System BVT. Bei bestehenden Anlagen wird die BVT-Festlegung davon abhängen, inwieweit der Einbau von ULNBs oder SCR in Anbetracht der Anlagenauslegung, -größe und -anordnung machbar ist.

Es ist BVT, die VOC-Emissionen im Planungsstadium zu minimieren, und aufgrund der toxischen Eigenschaften von Benzol sind besonders strenge Minderungsmaßnahmen erforderlich. BVT ist eine geeignete Auswahl oder Kombination der folgenden Techniken:

- Es ist BVT, die im Normalfall anfallenden Prozessabgase und über Sicherheitsventile abgegebenen Gase Gasrückgewinnungssystemen oder, wenn dies nicht möglich ist, Fackeln zuzuführen.
- Es ist BVT, Probenahmesysteme mit geschlossener Schleife einzusetzen - zur Minimierung der Bedienerexposition und zur Minimierung der Emissionen, die während des Spülens vor der Probenahme auftreten. Die besten geschlossenen Probenahmesysteme führen die Probenahmeschleife wieder in den Prozess zurück.

- Es ist BVT, „Heat-off“-Regelungen zur Unterbrechung der Wärmezufuhr und zum schnellen und sicheren Herunterfahren der Anlagen zu verwenden, um die Entgasung bei Betriebsstörungen möglichst gering zu halten.
- Bei Anlagenteilen, in denen sich Kohlenwasserstoffe befinden - insbesondere wenn diese >1 Gew% Benzol oder >25 Gew% Aromaten enthalten -, ist es BVT, zum Entleeren und Entlüften vor der Wartung geschlossene Rohrleitungssysteme zu verwenden. Im Idealfall wird eine Dauerverrohrung verwendet, um das Expositionsrisiko bei Öffnung der Behältnisse zu minimieren.
- In Systemen, in denen der Prozessstrom >1 Gew% Benzol oder insgesamt >25 Gew% Aromaten enthält, ist die Verwendung von Spaltrohrmotorpumpen BVT oder, wo diese nicht einsetzbar sind, von Einzelgleitringdichtungen mit Gassammelanschluss oder von mechanischen Doppeldichtungen oder von magnetgekuppelten Pumpen.
- Wenn flüchtige Emissionen von besonderer Bedeutung sind (z.B. aus Arbeitsschutzgründen), ist der Einsatz von Faltenbalgdichtungen und Stopfbuchsen oder von hochwirksam abdichtenden Dichtungsmaterialien (z.B. Kohlenstofffasern) BVT gegen diffuse Verluste bei Spindeldurchführungen an Handventilen oder Regelschiebern.
- BVT für Kompressoren sind mechanische Doppeldichtungen oder eine prozessverträgliche Sperrflüssigkeit oder eine Gasdichtung oder ein Einsatz dichtungsfreier Modelle

BVT für die Hydrierungsabgase ist die Verbrennung in einer Verbrennungsanlage mit Wärmerückgewinnung. Soweit ein Bedarf an oder ein Absatzmarkt für reinen Wasserstoff besteht, ist bei den Abgasen der Dealkylierung der Wasserstoff abzutrennen und das Methan als Brennstoff zu nutzen.

BVT für die Lagerung großer Mengen von Aromaten ist [EC DGXI, 1990 #16]:

- Entweder Schwimmdachtanks mit Doppelrandabdichtung (nicht bei gefährlichen Aromaten wie Benzol) oder Festdachtanks mit einer inneren Schwimmdecke mit hochwirksamer Randabdichtung
- oder Festdachtanks, deren Brüdenräume für ein gegebenes Produkt oder Zwischenprodukt miteinander verbunden sind, mit einem gemeinsamen Auslass mit Dampfrückgewinnung oder -adsorption.

BVT für das Be- und Entladen von Aromaten (oder aromatenreichen Stoffströmen) bei Straßentankzügen, Eisenbahnkesselwagen, Schiffen und Lastkähnen ist die Verwendung von geschlossenen Abgassystemen (die das Fahrzeug selbst mit einschließen) und, wo machbar, Bodenbefüllung von Tanklastwagen/Eisenbahnkesselwagen. BVT für die entwickelten Dämpfe ist der Anschluss entweder an eine Dämpferückgewinnungsanlage oder an ein Brenner- oder Fackelsystem.

### 8.5.3 Wasserseitige Emissionen

Die BVT stellen eine geeignete Auswahl oder Kombination unter anderem aus den folgenden Techniken dar:

- Verringerung der anfallenden Abwassermenge und verstärkte Wiederverwendung des Abwassers.
- Gewinnung von Kohlenwasserstoffen (z. B. durch Dampfstrippen), Rückführung der Kohlenwasserstoffe in Brennstoff- oder andere Rückgewinnungssysteme und biologische Behandlung der Wasserphase (nach der Ölabscheidung)

Bei der Herstellung von Aromaten fällt gewöhnlich nur wenig Abwasser an. BVT ist, die anfallende Abwassermenge zu minimieren und das Abwasser weitmöglichst wieder einzusetzen.

Liegen nach der gründlichen Anwendung von Vermeidungs- und Verminderungstechniken immer noch hohe Kohlenwasserstoffkonzentrationen vor, ist für die Produktionsanlage verlassende Abwasser die Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen z. B. durch Dampfstrippen BVT. Für die zurückgewonnenen Kohlenwasserstoffe ist die Rückführung in Brennstoff- oder andere Rückgewinnungssysteme in angeschlossenen Prozessen innerhalb des Produktionskomplexes BVT. BVT für die Wasserphase ist die Ausschleusung über einen Ölabscheider (um Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten, die aus der Produktionsanlage gelangt sind), gefolgt von einer biologischen Abwasserbehandlung.

### 8.5.4 Abfälle

BVT für verbrauchte Katalysatoren ist die Rückgewinnung und Wiederverwendung des in den verbrauchten Katalysatoren enthaltenen Edelmetalls und die Entsorgung von Katalysatorträgermaterial durch Deponierung.

BVT für ölhaltige Schlämme ist die Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen, mit angeschlossener Wärmerückgewinnung. Für die Entsorgung verbrauchter Bleicherdeadsorptionsmittel ist sowohl die Deponierung als auch die Verbrennung in Abfallverbrennungsanlagen BVT.

Die Bleicherde-Adsorptionsmittel benötigen vor einer Deponierung gegebenenfalls eine Vorbehandlung zur Verringerung des Gehalts an organischen Stoffen.

### 8.6 Emerging techniques

The information exchange exercise has not identified any emerging techniques for this illustrative process.

## 9 ILLUSTRATIVE PROCESS: ETHYLENE OXIDE & ETHYLENE GLYCOLS

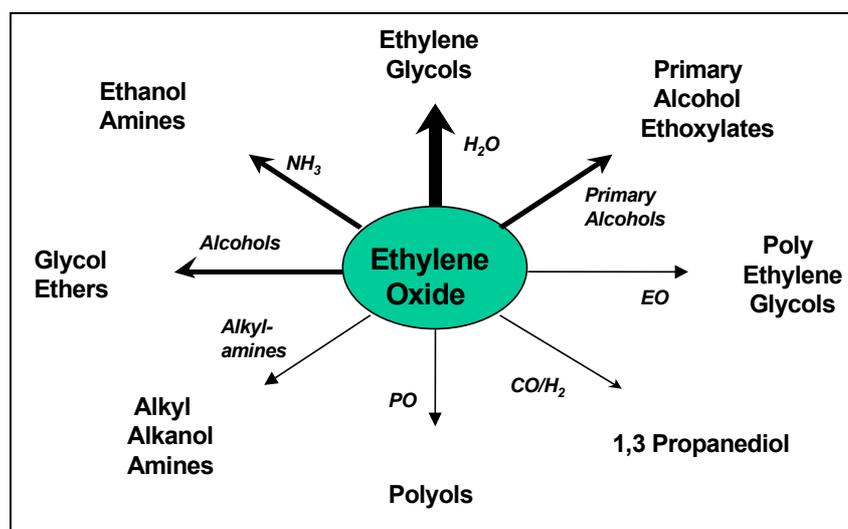
Although ethylene oxide (EO) and ethylene glycols (EG) can be produced separately, nearly all European installations produce a mix of the products on integrated plants. It is therefore logical to consider the products together in this section.

### 9.1 General information

Ethylene oxide is a key chemical intermediate to the manufacture of many important products. Most ethylene oxide product is converted into glycols, detergent ethoxylates, ethanol amines, glycol ethers and polyols (Figure 9.1). A very small portion of EO production is employed directly as a sterilising agent and as a fumigation chemical.

EO is toxic and a human carcinogen. The vapour is a strong irritant of the eyes and respiratory system. EO gas can decompose explosively, even without being mixed with air or an inert gas. Liquid EO polymerises easily in the presence of alkalis, mineral acids, metal chlorides, metal oxides, iron, aluminium or tin. These properties necessitate special arrangements for storage and handling.

Industrial production of EO started in 1937 with a Union Carbide process based on ethylene and air. In 1958, oxygen (rather than air) processes were introduced by Shell Development Company, and most European EO plants are now based on pure oxygen feedstock [CEFIC, 1999 #66].



**Figure 9.1: Ethylene oxide derivatives**  
[CEFIC, 1999 #66]

**Ethylene glycols** are produced by reacting EO with water. About 40 % of European EO production is converted into glycols, although globally the figure is about 70 % [CEFIC, 1999 #66]. The main product is mono ethylene glycol (MEG), but di ethylene glycol (DEG) and tri ethylene glycol (TEG) are also produced. MEG is mainly used for the manufacture of polyester fibres and polyethylene terephthalate (PET), and some as antifreeze in cooling systems (e.g. of motor vehicles). DEG is used in the fibre industry and as tobacco humectant and TEG is used in the manufacture of cellophane for food packaging. DEG and TEG are both used for gas drying.

Liquid EG causes slight eye irritation and can cause skin irritation with repeated contact. It is a stable, non-corrosive liquid and very hygroscopic.

### 9.1.1 Production capacity

The total European production capacity of EO (ex reactor) is about 3400 kt/yr, of which 2500 kt/yr is produced at the EU's 14 production sites (Table 9.1). North America, with 27 sites, has a production capacity of 5200 kt/yr, while Eastern Europe, with 4 sites, has a production capacity of 260 kt/yr [CEFIC, 1999 #66].

Country	Company	Location	EO Capacity (ex reactor) kt/yr
Belgium	BASF	Antwerp	350
	Ineos	Antwerp	350
France	BP Chemicals	Lavera	200
Germany	BASF	Ludwigshafen	200
	Clariant	Gendorf	160
	Erdölchemie	Köln	220
	RWE/DEA	Marl	150
Italy	Enichem	Gela	40
	Enichem	Priolo	30
Netherlands	Dow	Terneuzen	150
	Shell	Moerdijk	250
Spain	La Seda	Tarragona	100
Sweden	Akzo Nobel	Stenungsund	75
UK	UCC	Wilton	300
<b>TOTAL</b>			<b>2500</b>

**Table 9.1: European ethylene oxide production sites**  
[CEFIC, 1999 #66]

### 9.1.2 Economic factors

EO has an extensive list of applications with main outlets in the European polyester and surfactants industry. Despite rationalisation of the European chemical industry over recent years there have been no new EO/MEG facilities built. This indicates the extent of competition with other regions in the world [CEFIC, 1999 #66].

EO/MEG are sold on chemical specification rather than performance-in-use and competition is therefore based heavily on price. MEG is a product that is easy to transport and this allows global trade. Europe is potentially vulnerable to imports from sources (e.g. the Middle East and Asia) where feedstock is cheap (mainly gas) and/or overheads are lower.

The market is global and exerts a constant pressure on the price of EO/MEG. Producers are pushed to reduce their production costs by continuous improvements and optimisation, or to reduce their margins. The prices for products and feedstocks are highly cyclical, mainly depending on global economic trends, often influenced by non-European factors.

**Production costs.** As with other processes, the cash cost of production includes variable costs (which are largely dependent on throughput) and fixed costs (such as operating labour, maintenance costs, and site overheads). Table 9.2 shows the cash costs for EO and EG for West European leader plants in 1997. The cost of feedstock is a dominant element in the cash costs, and accounts for most of the variable cost in EO / EG production. Product costs will therefore fluctuate significantly with the price of ethylene feedstock.

	Ethylene oxide	Ethylene glycol
Capacity (kt/yr)	225	186
Total Capital Cost (i.e. plant replacement cost) (£ million)	107	93
Net Variable Costs (including credit for by-products) (£/t)	329	252
Total Fixed Costs (£/t)	29	36
<b>CASH COST (£/t)</b>	<b>358</b>	<b>288</b>
Freight (£/t)	25	21

**Table 9.2: Cash costs of production for ethylene oxide and ethylene glycols**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

**Profitability.** The cost curve for the total industry in which a plant competes is an important determinant in margin / profit, since commodity price is set by plants at the less competitive end of the cost curve. The steepness of the cash cost curve is an indicator of the potential for a competitive producer to make profit. A simple indicator of the steepness of the cash cost curve is the difference between the cash costs of leader and laggard plants (broadly, the best 20 percent and the worst 20 percent respectively of the regional cost curve). Cash costs for West European plants in 1997 are shown in Table 9.3.

	Leader	Laggard	Difference
	£/tonne	£/tonne	£/tonne
<b>Ethylene Oxide</b>	358	415	57
<b>Ethylene Glycol</b>	288	378	90

**Table 9.3: Difference between leader and laggard cash costs**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

Cash cost margin histories for EO and EG shown in Figure 9.2 for West European leader plants. The shape of the curve represents differences in plant efficiency and scale, and also different feedstock sources. The margins fluctuate widely, largely synchronised with the industry business cycle. This indicates that changes in costs cannot be passed on to consumers. Both buyers and sellers are well informed in these markets and press for the benefits of over-supply or under-supply respectively.

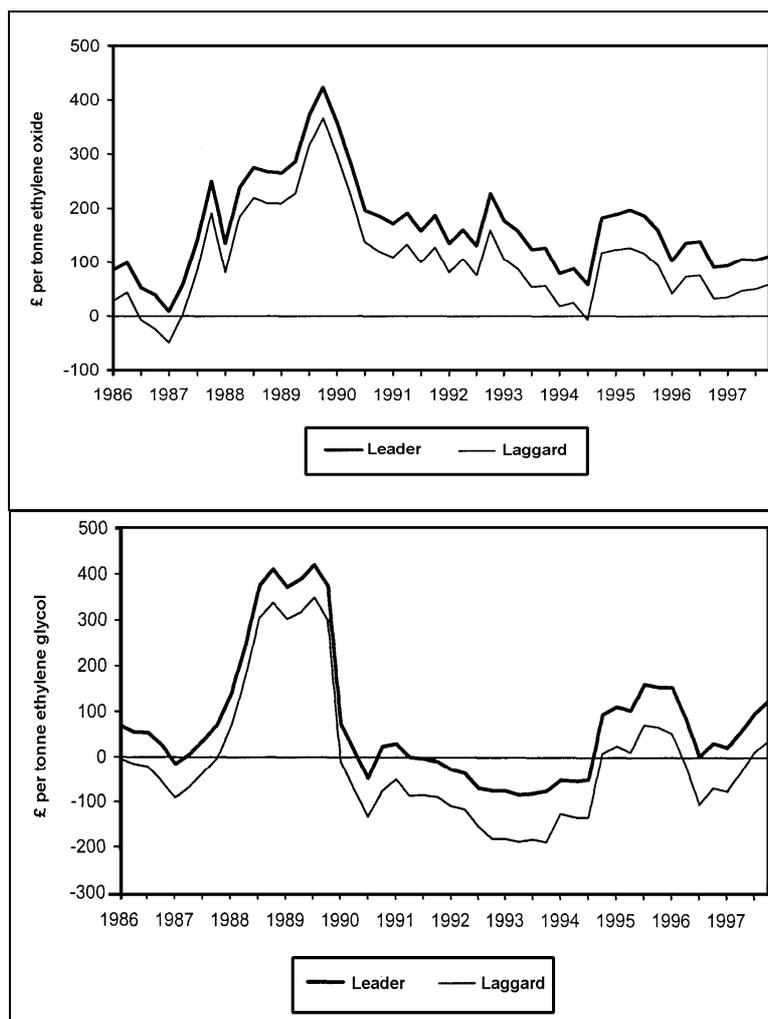
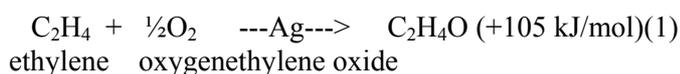


Figure 9.2: Ethylene oxide and ethylene glycol cash cost margin curve  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

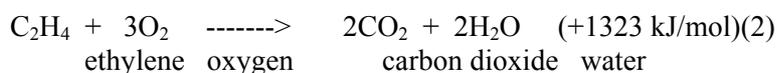
## 9.2 Applied processes and techniques

### 9.2.1 Process chemistry

**Ethylene oxide (EO)** is formed by reacting gaseous ethylene and oxygen over a solid, silver containing catalyst. The exothermic reaction is carried out at elevated temperature (200 - 300 °C) and pressure (15 - 25 bar) with a residence time of one second [CEFIC, 1999 #66]. Very small amounts of acetaldehyde and formaldehyde may also be produced [Meyers, 1986 #74].

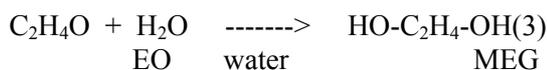


The main by-products are carbon dioxide and water, which result from the highly exothermic, full oxidation of ethylene. Some EO product may also be oxidised to carbon dioxide and water.

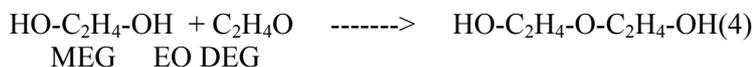


The ratio between the above two reactions defines the selectivity of the process (i.e. the amount of EO produced per amount of ethylene consumed), and is mainly determined by the type of catalyst used. The selectivity to EO is 65 – 75 % (for the air process) or 70 – 80 % (oxygen process) at an ethylene conversion of 8 – 10 % [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

**Mono ethylene glycol (MEG)** is formed by the hydrolysis of EO with water at elevated temperature and pressure (150 - 250 °C, 30 - 40 barg). In commercial units the crude glycols mixture typically contains between 70 and 95 % wt of MEG.



The main co-product in the MEG manufacturing process is **di ethylene glycol (DEG)**, which is formed by the reaction of MEG with EO.



The DEG can react further again with EO (ethoxylation) to form **tri ethylene glycol (TEG)** and heavier glycols.



## 9.2.2 Production sequence

EO / EG plants can be designed for the production of:

- A. Glycols only (without high purity EO recovery)
- B. High purity EO only with a minimum production of unavoidable glycols
- C. A product mix of high purity EO and glycols on an integrated plant.

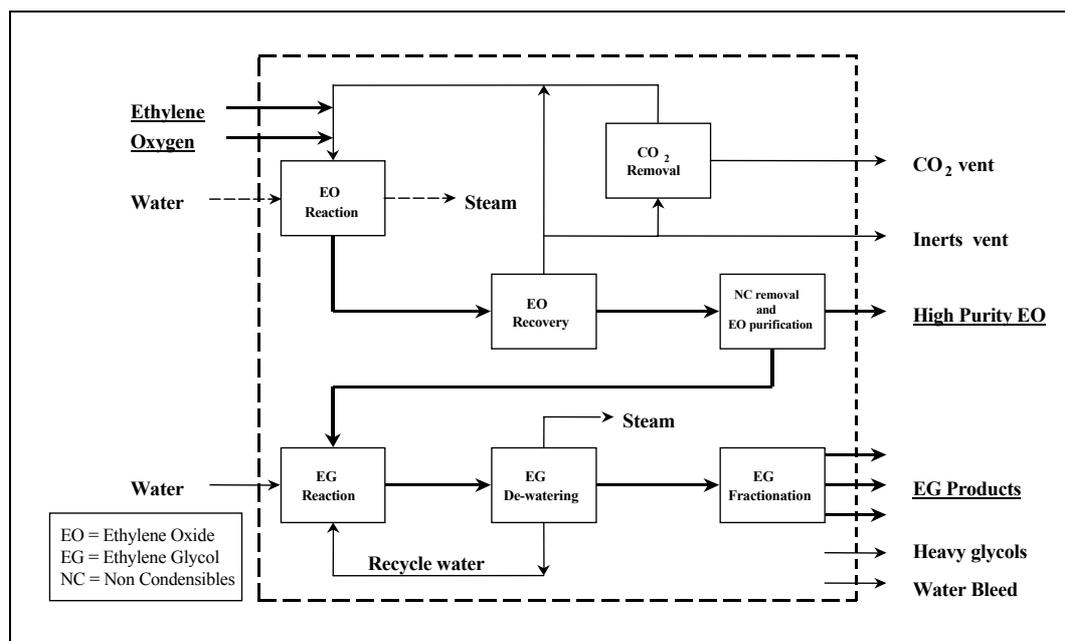
In practice, the third configuration is usually adopted because:

- MEG is the most important outlet for EO
- the hazardous nature of EO makes it easier to transport EG
- the EO process intrinsically forms glycols, which require work-up
- it provides efficient heat integration of the exothermic EO and energy consuming EG stages (the reaction of EO and water to make glycols is exothermic but the glycol plant is a net consumer due to the large heat demand of the evaporation and distillation stages).

Although there are a number of different EO/EG manufacturing process licensors, the process technologies are broadly similar and the unit operations can be grouped into four sections [CEFIC, 1999 #67]:

- Section 1: EO reaction, EO recovery and carbon dioxide removal
- Section 2: Non condensables removal and EO purification
- Section 3: Glycols reaction and de-watering
- Section 4: Glycols purification

These are shown schematically in Figure 9.3 for an oxygen process.



**Figure 9.3: Schematic ethylene oxide / ethylene glycol process with pure oxygen feed [CEFIC, 1999 #67]**

### 9.2.2.1 EO reaction, EO recovery and carbon removal

#### Ethylene oxide reaction

Feedstock ethylene is typically received by pipeline from a steam cracker. The oxygen can be provided by air (in an air-based process), but most modern processes are based on pure oxygen supplied by pipeline from an air separation unit (ASU).

The reaction between ethylene and oxygen is carried out in a multi-tubular, fixed bed type reactor, with a silver oxide catalyst in the tubes and a coolant on the shell side. The heat generated by the exothermic reactions is removed by the coolant, and is recovered by producing steam. The steam is used as a heating medium in various sections of the plant.

A large gas flow is circulated continuously through the EO reactors. Reaction products (EO, carbon dioxide and water) are removed from the circulating gas while unconverted oxygen and ethylene are recycled back to the reactor. There is fire and explosion risk with heterogeneously catalysed direct oxidation processes and the recycle gas therefore contains a diluent (e.g. methane) which allows operation at excess oxygen levels without causing a flammable mixture. A small amount of an organic chlorinated compound (typically ethylchloride or dichloroethane) is added to the recycle gas for catalyst performance control, and the chloride will end up in various product and effluent streams, partly as inorganic chloride (e.g. NaCl).

A vent stream is taken from the recycle gas in order to reduce the build-up of inerts like ethane, argon and nitrogen, impurities present in the ethylene and oxygen feedstocks. The inerts vent is typically used as fuel gas and burned (e.g. in a cracker furnace or steam boiler). Make-up ethylene, oxygen and diluent are added to the recycle gas loop.

#### EO recovery

EO is recovered from the gaseous reactor effluent by absorption in water. The aqueous EO solution from the absorber is concentrated in a stripper. The top stream of the stripper is a concentrated EO/water mixture that is routed to a section for non-condensables removal and EO purification. The bottom stream of the stripper is an EO free water stream that is cooled and returned to the EO absorber.



### 9.2.2.2 Non condensables removal and EO purification

The overhead stream of the EO stripper (EO/water mixture) is partially condensed and routed to a unit for removing traces of carbon dioxide, ethylene and other non condensables. The non condensables are routed back to the recycle gas loop while the purified EO/water mixture is routed to a unit for high purity EO recovery and/or to the glycols reactor.

Most plants in Europe have an EO purification unit in which high purity EO is recovered via distillation from the EO/water mixture that results after non-condensables removal. The EO product typically is chilled and routed to storage. The water is either recycled to the EO recovery section or routed to the glycols unit.

EO is a gas at ambient temperatures and is generally stored under a nitrogen blanket at approximately 10 °C, although it can be stored at ambient temperatures and elevated pressures. Vent gases from EO storage and other EO containing vent gases are typically routed to atmosphere via an absorber that recovers the EO and recycles it to the process. If not used immediately on site, EO is normally shipped in railroad tank cars that are loaded directly from plant storage tanks. The transfer generally occurs at about 350 kPa nitrogen pressure [Rentz, 1999 #114].

### 9.2.2.3 Glycols reaction and de-watering

Glycols are manufactured by feeding a mixture of EO and water to a reactor that is operated at an elevated temperature of typically 150 - 250 °C. Under these conditions reaction rates are fast and no catalyst is required. Sufficient residence time is provided to react all EO to full conversion. A reactor pressure of 30 - 40 barg is typically applied to avoid vaporisation of the EO. The reactor feed contains an excess of water in order to limit the adiabatic temperature rise and to enhance the selectivity to MEG. Typically the glycol products consist of 70 - 95 %w/w MEG, with the remainder being DEG and some TEG. All (100 %) of the EO feed is converted into glycols (either MEG, DEG, TEG or heavy glycols) although some of the heavy glycols may be subsequently incinerated.

The product stream from the glycols reactor contains the various glycol products and the excess of water. The excess water is removed by multiple effect evaporation with subsequent vacuum distillation and, after heat exchange, is recycled back to the glycols reactor. A bleed is taken from the water recycle to reduce the build-up of impurities. Low-pressure steam generated in this section is used as heating medium at various locations in the plant.

### 9.2.2.4 Glycols purification

The water depleted crude glycol stream is fractionated in a number of vacuum columns to recover the individual glycol products at high purity level. The glycol products are cooled and routed to storage. The bottom stream from the last vacuum column contains the heavier glycols and can be sold for further glycols recovery or sent for disposal (e.g. incineration).

## 9.2.3 Associated equipment and chemicals

A number of environment protection units and devices are typically integrated in EO/EG units, viz. [CEFIC, 1999 #67]:

- heat recovery from the EO reaction (reactor, off-gas)
- re-use of the water generated by the EO reaction for the glycols manufacture
- spent catalyst external treatment, for recovery of silver
- water scrubbing of EO containing vents
- multiple effect evaporation of the process water used for the glycols reaction
- heat recovery from the EG reaction
- site heat integration
- noise abatement devices.

The following auxiliary chemicals / process materials are typically used in the EO/EG manufacturing process [CEFIC, 1999 #67]:

- EO catalyst
- methane (used as diluent to increase the EO reactor flammable limit)
- ethyl chloride or dichloroethane (to prevent total oxidation of the ethylene)
- potassium carbonate solution (for carbon dioxide removal)
- sodium hydroxide (for pH control in the EO recovery section)
- antifoam agent
- nitrogen (for purging and inerting).

## 9.2.4 Other production routes

### 9.2.4.1 Ethylene oxide

Prior to development of the direct oxidation process, the **chlorohydrin route** was used for EO oxide production. This costly, two stage process involves the liquid phase reaction between ethylene and hypochlorous acid to form an ethylene chlorohydrin intermediate, followed by conversion to EO with hydrated lime. The EO selectivity is about 80 % [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. Most of the chlorine is lost as unusable calcium chloride by-product. The use of transition metal chlorides as catalysts in the oxidation step also generates chlorinated by-products (such as EDC and chlorex) and these must be separated from the waste water (e.g. using rectification, stripping or extraction) before the biodegradable compounds are oxidised in a biological unit [CEFIC, 1999 #17]. Due to the high cost of chemical feedstocks (especially chlorine) and the considerable effluent load, this route was displaced by direct oxidation. The chlorohydrin route is still used for the industrial-scale preparation of propylene oxide, but rarely for EO.

Since the ethylene feedstock is expensive and 20 – 30 % is lost by destructive oxidation, there is constant research and development of catalyst selectivity. Improved selectivity brings not only higher EO yields, but also less heat generation. In turn, lower heat of reaction increases catalyst lifetime and increases ethylene conversion.

Due to its high fundamental selectivity, silver cannot be surpassed as the catalyst, but the catalyst support and the silver crystals can be optimised [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. There have been proposals to use primary alkali metal salt co-catalysts with silver to increase the EO selectivity to over 80 % (and 94 % in the case of Rb/Cs) [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. Alkali metal salts (e.g. caesium) have also been used in the regeneration of silver catalyst to extend catalyst life [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

### 9.2.4.2 Ethylene glycols

Ethylene glycol can also be produced by glycolysis. Ethylene oxide is fed into ethylene glycols at 120 – 150 °C under slight excess pressure and in the presence of an alkaline catalyst [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

Ethylene glycols are the major derivative of ethylene oxide so process development is aimed at:

- a. improving selectivity of the current EO route through the avoidance of total oxidation, minimisation of by-product formation, reduction of energy costs and prolongation of catalyst life
- b. developing new indirect routes based on ethylene. Routes include Ethylene Acetoxylation (ethylene is oxidised in the presence of acetic acid to glycol mono and di-acetates and then hydrolysed to EG) and Indirect Hydrolysis (EO is reacted with carbon dioxide to form an ethylene carbonate intermediate, which is then hydrolysed to EG and carbon dioxide)

- c. direct synthesis without the expensive EO intermediate. These may be based on ethylene, ethane or C<sub>1</sub> compounds (Synthesis gas, methanol, formaldehyde).

## 9.3 Consumption and emission levels

Much of the data on consumption and emission levels derives from CEFIC [CEFIC, 2000 #103], and they have used the following definitions / assumptions:

- ‘effluent streams’ are waste streams before treatment
- ‘emissions’ are streams that are discharged to the environment
- to facilitate data comparison between different plants, consumption and emission data are standardised in units per tonne of EO product (specified as EO produced in the EO reactor), or in units per tonne of EO equivalent fed to the glycol unit
- for confidentiality reasons, effluent stream data are anonymous and are presented in the form of two ranges: ‘All plants’ is the range within which all EU EO/EG plants are currently operating; and ‘Lowest 50 %’ is the operating range of those 50 % of plants with the lowest emission levels.

### 9.3.1 Raw material and energy consumption

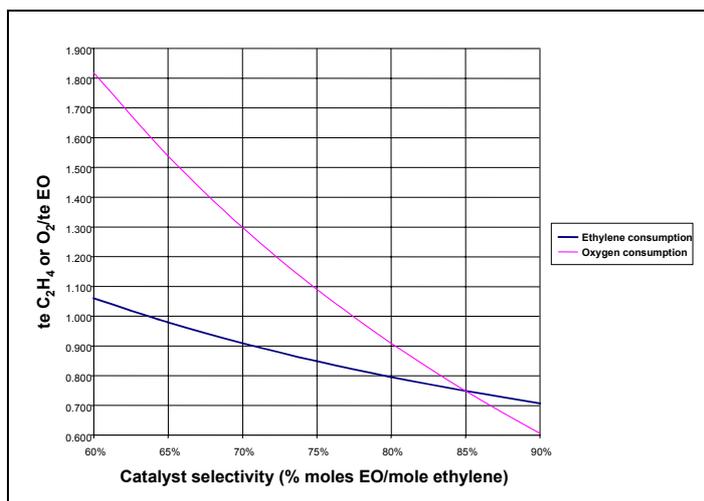
#### 9.3.1.1 Influence of catalyst selectivity

The selectivity of the EO catalyst used in the process can have a significant impact on raw material and energy consumption, and also on the production of gaseous and liquid effluents, by-products and wastes.

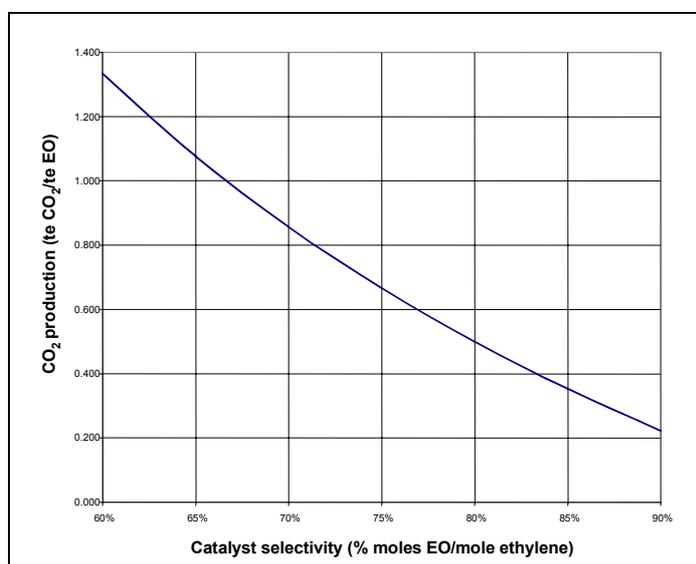
Catalyst selectivity, expressed as the number of moles of EO produced per mole of ethylene consumed, is a measure of the reactor performance and it shows how efficiently ethylene is used by the catalyst. Since ethylene costs dominate the production cost of EO (some 80 % of costs) and profitability is linked closely to ethylene prices, catalyst selectivity is a very important issue to the EO business.

Significant advances have been made in silver-based catalysts since Lefort’s original discovery in 1931, but silver remains the only known metal that can catalyse the oxidation of ethylene to EO with a commercially viable selectivity. Catalyst selectivities have improved from 50 % to around 80 %. This has been achieved by optimising the support materials and silver distribution, and by the use of promoters and moderators.

The importance of catalyst selectivity is shown in Figure 9.5 (its impact on raw material consumption) and in Figure 9.6 (its impact on the formation of carbon dioxide by-product).



**Figure 9.5: Impact of catalyst selectivity on raw material consumption**  
[CEFIC, 2000 #103]

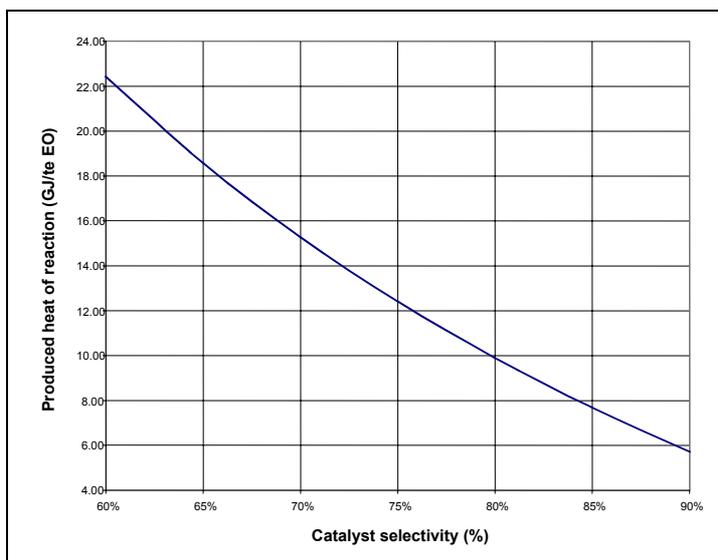


**Figure 9.6: Impact of catalyst selectivity on carbon dioxide production**  
[CEFIC, 2000 #103]

Commercially available silver-based catalysts can be divided into two main categories and depending on overall economics (e.g. ethylene pricing, catalyst costs, site aspects) either type can be selected.

- the **high selectivity** catalysts have a higher initial selectivity, but they age relatively quickly and have to be changed more frequently (when selectivity falls below a critical level)
- the **high activity** catalysts have a lower initial selectivity, but have a longer life span as selectivity decline is slower and produces more heat (but also more carbon dioxide).

The amount of heat produced by the chemical reactions (epoxidation and combustion) is also determined by catalyst selectivity. The heat of reaction is used to generate medium pressure steam, usually for use as a heating medium on the process or site. Figure 9.7 shows that a lower catalyst selectivity involves a higher level of heat release and hence steam generation.



**Figure 9.7: Impact of catalyst selectivity on ‘heat of reaction’ produced [CEFIC, 2000 #103]**

The overall process heat balance (utilities steam import vs. medium pressure steam credits) is strongly dependant on such factors as the level of heat integration, design/technology and site situation. The process balance between reaction selectivity and steam production will be therefore decided by local circumstances.

### 9.3.1.2 Raw materials consumption

EO / EG production has two main raw materials in ethylene and oxygen (or atmospheric air). CEFIC advise [CEFIC, 2000 #103] that the unit costs and specific consumption of raw materials are kept confidential by producers because of their impact on competitiveness, and so only typical ranges are given in Table 9.4.

		Oxygen-based process	Air-based process
Ethylene	Selectivity (%)	75 - 85	70 - 80
	Consumption (kg ethylene/t EO ex reactor)	750 - 850	800 - 900
Oxygen	Consumption (kg oxygen/t EO ex reactor)	750 - 1100	

**Table 9.4: Raw materials consumption of ethylene oxide / ethylene glycols processes [CEFIC, 2000 #103]**

### 9.3.1.3 Energy consumption

The EO / EG process is both a consumer and a producer of energy. The EO section is typically a net energy producer and this is used to generate steam. The steam production depends on the EO catalyst selectivity, which in turn depends on the type and age of catalyst operating conditions.

The EG section is a net consumer of energy. A multi-effect evaporator system can be used in the glycols de-watering section to reduce energy consumption. Furthermore, the heat released in the glycols reactor is used to reduce energy consumption at glycols de-watering.

Catalyst selectivity and the relative sizes of the EO and EG sections influence the overall energy balance of the unit and define if a plant is a net steam importer or exporter. A low catalyst

selectivity gives a higher level of reaction heat release and steam generation in the EO reactor section, and thus a relatively low level of energy import (but a relatively large volume of carbon dioxide is formed). Conversely, a high catalyst selectivity involves a relatively high level of energy import.

Apart from generating steam, the process also generates a number of gaseous and liquid effluent streams that may be recovered as fuel for furnaces, power plants or steam boilers. Optimisation of the energy balance is therefore typically on a site-integrated basis. Since each European plant has different characteristics, it is difficult to give a meaningful range of energy consumption figures. Even when they are available, care is required in interpretation since lower energy consumption could mean that a plant is converting more ethylene into carbon dioxide. When comparing the air and oxygen processes, the energy consumption for the oxygen separation should be considered to ensure completeness.

### 9.3.2 Air emissions

In many cases, the gaseous effluent stream is flared, oxidised (thermally or catalytically), or sent to a boiler or a power plant, together with other streams, making it difficult to establish the true contribution of the effluent stream to the overall emission. The horizontal BREFs on waste water / waste gas treatment, and incineration may provide additional insight to the consequent emissions. Emissions from vents combustion have therefore been excluded from the data below.

A rather dated report [EC VOC Task Force, 1990 #116] gives average VOC arisings (prior to treatment) from ethylene oxide plants as 20.5 kg/t ethylene oxide product. In air-based plants VOCs mainly arise from the secondary absorber vent and the fractionating tower vent, whilst in oxygen-based plants the main sources are the absorber vent and the carbon dioxide absorption system. A comparison of VOC arisings is given in Table 9.5.

	Air-based plants	Oxygen-based plants
Ethane (kg/t EO product)	6	3
Ethylene (kg/t EO product)	92	0.1 - 2.5
Ethylene oxide (kg/t EO product)	1	0.5

**Table 9.5: VOC arisings from ethylene oxide plants**  
[EC VOC Task Force, 1990 #116]

#### 9.3.2.1 Vent from carbon dioxide removal unit

In the oxygen-based process, the overhead stream of the carbon dioxide stripper contains carbon dioxide and small amounts of ethylene, methane and EO. It is treated by physical treatment (enrichment for recycling of valuable substances), or by thermal or catalytic oxidation. The resulting stream is essentially pure carbon dioxide (and water) containing traces of hydrocarbons (methane and/or ethylene), and where possible is sold to a customer. More often the treated stream is vented to atmosphere. Effluent and emission levels are given in Table 9.6.

Parameter	Effluent stream pre treatment		Emission post treatment	
	All units	Lowest 50 % of units	All units	Lowest 50 % of units
Ethylene (kg/t EO ex reactor)	0.1 to 2			
Methane (kg/t EO ex reactor)	0 to 1			
Ethylene + methane (kg/t EO ex reactor)	0.4 to 3	0.4 to 1	0* to 3.1	0* to 0.2

\* In the case of treatment by oxidation the emissions are considered to be zero

**Table 9.6: Carbon dioxide removal vent before and after treatment**  
[CEFIC, 2000 #103]

### 9.3.2.2 Inerts vent

The inerts purged from the gas loop form a large stream in the case of the air-based process but are minor when the oxygen-based process is used. In the oxygen based process, the inerts vent consists mainly of hydrocarbons. Small amounts of ethylene dichloride, which is used in small quantities to modify the oxidation reaction, are also [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. This stream is treated by flaring or passes to the fuel gas network for combustion. The effluent and emission contents are given in Table 9.7.

	Effluent stream pre-treatment		Emission post-treatment	
	All units	Lowest 50 % of units	All units	Lowest 50 % of units
Total vent flow (kg/t EO ex reactor)	2.5 to 120			
Hydrocarbon content (% wt)	30 to 80			
Hydrocarbon load (kg/t EO ex reactor)	2 to 36	2 to 10	0* to 16	0*
* In the case of treatment by oxidation the emissions are considered to be zero				

**Table 9.7: Inerts vent before and after treatment**  
[CEFIC, 2000 #103]

### 9.3.2.3 VOCs from cooling towers

In some plants, the water used to absorb EO is cooled down in a cooling tower. As this water contains some traces of organics, the air from the cooling tower contains VOCs (between 0.015 to 0.6 kg VOC/t EO ex-reactor [CEFIC, 2000 #103]). There is no direct treatment of the gas stream leaving the cooling tower and cooling tower vapours are vented to atmosphere. VOC emissions are instead reduced by improving the stripping of the absorbing water. The final emission to atmosphere is <0.6 kg VOC/t EO ex reactor (and usually less than 0.03). However, this emission quantification is difficult because the VOC content in the air stream is close, or even below the detection limit, and the organics content in the absorbing water shows only little variation from the inlet to the outlet of the cooling tower.

### 9.3.2.4 Scrubber off-gas

The water scrubber that recovers EO from process streams has an overhead stream of nitrogen that contains some EO. This stream is vented to atmosphere. The range of EO loads for all units is 0.1 to 40 ppm wt, and the lowest 50 % of units contain 0.1 to 3 ppm wt [CEFIC, 2000 #103].

### 9.3.2.5 Storage tanks

Losses from storage tanks are assumed to occur only because of displacement during filling operations. In the absence of specific emission prevention / abatement, storage and loading are reported to generate 2.6 kg EO/t product [Rentz, 1999 #114].

### 9.3.2.6 Fugitive / non-channelled emissions

Fugitive / non-channelled emissions of EO and EG will arise from the process, but they are difficult to quantify and no data is provided. They will arise from non-channelled emission points, reactor analyser vents and from maintenance activities. The fugitive emissions of EO tend to be extremely low, because much attention is paid the minimisation of occupational exposure. Fugitive emissions for an average ethylene oxide plants have been estimated to range from 148 to 188 kg/day [EC VOC Task Force, 1990 #116].

### 9.3.3 Water emissions

In many cases, the aqueous effluent streams are treated in central facilities together with other streams, and this makes it difficult to establish the true contribution to the overall emission. CEFIC have assumed that, on the basis of the high biodegradability of glycols, then bio-treatment will reduce the organic load by at least 90 %.

**Effluent from ethylene oxide recovery section.** Combined glycols and/or salt streams arise from the EO recovery section. This stream is either in large volume with a low organics content, or a small volume highly concentrated stream. High concentration streams are either sold as a by-product or incinerated, but low concentration streams require effluent treatment. The low concentration stream prior to treatment may have a flow rate in the range of 200 - 2300 kg/t EO ex reactor, and a Total Organic Carbon content of 0.3 to 2 % wt (1 - 20 kg TOC/t EO ex reactor) [CEFIC, 2000 #103]. The stream is preferably treated by a concentration stage to produce a concentrated organic phase that can be sold or incinerated. Alternatively the stream can be mixed with other effluents and biologically treated (with an assumed minimum efficiency of 90 %) prior to discharge to a water body:

**Process effluents.** The total plant effluent stream is generated at a rate of 450 - 1100 kg/t EO ex reactor and has a Total Organic Carbon (TOC) content of 200 - 4000 ppm wt [CEFIC, 2000 #103]. The specific TOC content is 0.1 to 4 kg TOC/t EO ex reactor (for all units) and 0.1 - 0.22 kg TOC/t EO ex reactor (for the lowest 50 % of units) [CEFIC, 2000 #103]. The stream is mixed with other streams and treated biologically (with an assumed minimum efficiency of 90 %). The final emissions may contain 0.01 - 0.4 kg TOC/t EO ex reactor (all units) and 0.01 to 0.022 (for the lowest 50 % of units) [CEFIC, 2000 #103].

**Discontinuous waste water.** The rinsing of process equipment, for example prior to maintenance, creates a weak stream of hydrocarbons. The number of cleaning operations is highly dependent on the maintenance regime and the frequency of discharge may range from ten per year to once every five years. This stream is typically directed to a central waste water plant for biological treatment.

### 9.3.4 By-products and wastes

**Effluent from ethylene oxide recovery section.** Any stream concentrated in hydrocarbons can be either sold as a by-product, or incinerated as a waste. The rate of arising is in the range 0.5 - 10 kg/t EO ex reactor, and the typical hydrocarbon content is 40 % wt TOC.

**Heavy glycols.** The last column of the glycols separation unit generates a bottom stream of heavy glycols (oligomers) at the rate of 2 - 100 kg/t EO (2 - 5 kg/t EO for the lowest 50 % of units). The stream is usually sold to customers, but may be incinerated.

**Spent catalyst.** The EO catalyst loses its efficiency over the time and it is periodically changed (typically every 1 to 4 years). The rate of generation is 0.12 - 0.8 kg/t EO (0.12 - 0.3 kg/t EO for the lowest 50 % of units). The catalyst is sent to reclaimers for recovery of the metallic silver content. The inert, inorganic support for the catalyst requires landfilling once the silver has been recovered.

### 9.3.5 Example plants

In Table 9.8 to Table 9.12 there is information on specific EO/EG plants within Member States. The collection of this information has not been co-ordinated according to any pan-European protocol although there may have been protocols at Member State level. The data are presented

in a variety of formats and should be seen as real-life examples of plant performance. Accurate interpretation of the data may require further information from the originating Member State.

	<b>Plant 7, Internal No.47</b>	<b>Plant 8, Internal No.B11</b>	<b>Plant 9, Internal No.B4</b>
<b>Production capacity</b>	200 kt/yr EO	160 kt/yr EO	300 kt/yr EO
<b>Waste gas</b>	Maximum emission concentrations as 1/2 h averages. Methane: 250 mg/m <sup>3</sup> . Ethylene: 115 mg/m <sup>3</sup> . EG: 30 mg/m <sup>3</sup> . EO: 5 mg/m <sup>3</sup> . Catalytic waste gas treatment (90 %)	Measured emissions (1/2 h - average). Methane: max. 280 mg/m <sup>3</sup> (0.08 kg/t). Ethylene max. 200 mg/m <sup>3</sup> (0.1 kg/t). EO: max. 1 mg/m <sup>3</sup>	Measured emissions (1/2 h - average): NOx max. 500 mg/m <sup>3</sup> . CO max. 100 mg/m <sup>3</sup> . Ethylene max. 11 mg/m <sup>3</sup> . Formaldehyde max. 5 mg/m <sup>3</sup> .
<b>Waste water</b>		<u>Raw data:</u> COD = 1.2 kg/t EO Amount of waste water: 1.34 m <sup>3</sup> /t. COD: 500 – 1500 mg/l	<u>Stream 1: Raw data:</u> COD 3600 mg/l (1.9 kg/t). <u>After final treatment:</u> amount = 0.53 m <sup>3</sup> /t with COD < 0.18 kg/t <u>Stream 2: Raw data:</u> COD 6180 mg/l (2 kg/t). <u>After final treatment:</u> amount=0.32m <sup>3</sup> /h, COD <0.2 kg/t.
<b>Solid wastes</b>		4 kg/t Product (distillation residues)	120 tpa used catalyst with Ag-components (recycling). 0.15 tpa used catalyst with Pd-components (recycling). 3 tpa reaction and distillation residuals (combustion). 3.5 tpa used catalyst (chemical and physical recycling).
<b>Energy</b>		Steam input: 3 – 4 t /t product	<u>Input:</u> 3.2 MW electric power. 20 t/h 15 bar steam. 90 t/h 5 bar steam. 8 kg/h heating gas

**Table 9.8: Emissions from ethylene oxide plants in Germany [UBA (Germany), 2000 #91]**

Source	Type	Pollutant	Producer A (250 kt/yr) Emission factor (kg/tonne EO)	Producer B (250 kt/yr) Emission factor (kg/tonne product)
<b>EO purification</b>	Point source	EO	0.001	0.038
		Ethylene	0.3	0.14
		Methane	0.25	1.3
		Total NMVOC	0.3 (excl methane)	0.18 (excl. methane)
<b>EO plant</b>	Fugitive	EO	0.01	0.001
		Ethylene	0.003	0.03
		Methane	0.004	0.006
		Total NMVOC	0.03	0.03
<b>EG plant</b>	Point source	Ethylene	None	0.006
		Acetaldehyde		0.0014
<b>EG plant</b>	Fugitive	None	None	None
<b>Furnaces</b>	Flue gases	NOx	None	
		CO		
		VOC		0.11

**Table 9.9: Emissions to air in 1998 from two ethylene oxide plants in The Netherlands [InfoMil, 2000 #83]**

Source	Destination	Pollutant	Emission factor (kg/tonne of product)
Producer A EO + EG plant	Public sewer	glycol	1.7
Producer B EO plant	WWTP	TOC	0.05
Producer B EG plant (stripped process water)	WWTP	TOC	0.2

Table 9.10: Emissions to water in 1998 from two ethylene oxide plants in The Netherlands  
[InfoMil, 2000 #83]

Pollutant	Effluent concentration (mg/l)	Reduction efficiency (%)
Aromatics	< 0.1 mg/l	> 95 % (typical 99 %)
TOC	25 mg / l	60 – 70 %

Note: Central waste water treatment facility treats effluents other than from the EO/EG plant.

Table 9.11: Efficiency of central waste water treatment plant in Dutch plant  
[InfoMil, 2000 #83]

Source (Producer B only)	Destination	Type of hazardous waste	Emission / generation factor (kg/tonne of product)
EO reactors	External regeneration	Catalyst	0.14
Glycol Purification	Basic material for external industry	Liquid with heavy glycols and salts	0.03
Glycols plant	Liquid organics		0.0002

Table 9.12: By-product / waste generation by Producer B in The Netherlands  
[InfoMil, 2000 #83]

A Swedish EO plant has an annual capacity of 80000 tonnes. In 1998, 66200 tonnes were produced from 53650 tonnes of ethylene and 58157 tonnes of oxygen. The 1998 VOC emission was 1.6 tonnes, although several tonnes are estimated to have been lost to the atmosphere through incidents and fugitives. The VOC emission equates to >0.03 kg VOC / tonne feedstock. A nearby gas producer uses part of the carbon dioxide by-product and 16566 tonnes were released in 1998. The EG plant has an annual capacity of 22000 tonnes and 2273 tonnes were produced in 1998. The 1998 glycol emission to water was 6.0 tonnes and this equates to 2.3 tonnes of TOC [SEPA, 2000 #76].

## 9.4 Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind

Dieser Abschnitt beschreibt verschiedene Prinzipien für die Gestaltung neuer EO/EG- Anlagen sowie Betriebs-, Minderungs- und Behandlungstechniken, die die Umweltverträglichkeit bestehender Anlagen verbessern können. Daneben gibt es auch eine Reihe nichttechnischer Faktoren, die die Wahl der BVT bei EO/EG-Anlagen beeinflussen und im folgenden diskutiert werden.

### 9.4.1 Grundsätze der Prozessgestaltung

#### 9.4.1.1 Ethylenoxid-Herstellungsprozess

Die Herstellung von Ethylenoxid (EO) hat seit dem ursprünglichen Verfahrensweg über Ethylenchlorhydrin erhebliche Fortschritte gemacht. In den 1930ern wurde ein Herstellungsverfahren entwickelt, das auf der katalytischen partiellen Oxidation von Ethen basiert; dieses Verfahren der direkten Oxidation ist sowohl aus Produktions- als auch Umweltsicht überlegen. Alle EO-Anlagen in der EU nutzen inzwischen das Direktoxidationsverfahren, entweder mit Luft oder Reinsauerstoff.

Das Luft-Oxidationsverfahren bringt einen höheren Verbrauch an Ethen, eine stärkere CO<sub>2</sub>-Erzeugung und größere Abgasmengen mit sich. Der Sauerstoffprozess benötigt den Einsatz von reinem Sauerstoff, zu dessen Herstellung Energie benötigt wird, aber er erlaubt die Rückgewinnung von reinem Kohlendioxid, das (z.B. als Inertgas) wiedergenutzt oder verkauft werden kann.

Die erste Generation von Anlagen in der EU verwendete Luft, aber viele dieser Anlagen wurden ersetzt durch oder umgewandelt in Anlagen, die Reinsauerstoff nutzen. Alle neu errichteten EO-Anlagen setzen reinen Sauerstoff ein, da dies wirtschaftlich attraktiver ist. Die zusätzlichen Kosten durch den Verbrauch von Reinsauerstoff werden mehr als ausgeglichen durch den verminderten Etheneinsatz und den niedrigeren erforderlichen Kapitaleinsatz pro Tonne Produkt.

### 9.4.1.2 Ethylenglykol-Herstellungsprozess

Da der EG-Herstellungsprozess auf der Hydrolysereaktion von EO basiert, wird Wasser in größerem Überschuss eingesetzt, anschließend abgetrennt und in die EO-Hydrolysestufe zurückgeführt. MEG, DEG und schwerere Glykole werden gleichzeitig gebildet, wobei der relative Anteil vom Wasserüberschuss abhängt. Ein höheres Wasser-EO-Verhältnis führt zu einer niedrigeren Koproduktion von schwereren Glykolen, erfordert jedoch mehr Energie für die Glykolentwässerung. Das wirtschaftliche Optimum hängt von den lokalen Bedingungen ab.

### 9.4.1.3 Lagerungseinrichtungen

Als vorbeugende Sicherheitsmaßnahmen werden Ethen und Sauerstoff üblicherweise außerhalb der EO/EG-Einheit gelagert und per Rohrleitung dem Prozess zugeführt. EO wird gemeinhin in Druckbehältern unter Stickstoff gelagert und kann gekühlt werden. Der Stickstoff dient als Verdünnung, um die Dampfphase außerhalb der Explosionsgrenzen zu halten. Abgase aus den Tanks werden üblicherweise einer wässrigen Wäsche zugeführt, die die nahezu 100%ige Rückgewinnung von EO sicherstellt. EG und die schwereren Glykole werden in drucklosen Behältern gelagert, da Glykole einen niedrigeren Dampfdruck haben und Emissionen in die Luft vernachlässigbar sind.

### 9.4.1.4 EO-Beladungseinrichtungen

Einrichtungen zum Befüllen von Tanklastwagen oder Eisenbahnkesselwagen mit EO sind üblicherweise mit Gaspendingssystemen ausgerüstet, um die Freisetzung von EO-haltigen Abluftströmen zu minimieren. Alternativ werden EO-haltige Abluftströme einer geeigneten Behandlung wie z.B. der Wäsche mit Wasser unterworfen, um EO-Emissionen in die Atmosphäre zu verhindern. Emissionen von EO durch Ladevorgänge werden weitgehend vermieden, indem die relevanten Rohr- und Kupplungsverbindungsstücke vor der Abkupplung sorgfältig gespült werden. Abluft aus Spülvorgängen wird anschließend behandelt (normalerweise durch Wäsche mit Wasser), um das EO zurückzugewinnen.

Die Gestaltung und der Betrieb von Einrichtungen zur EO-Lagerung und -Verladung ist darauf ausgerichtet, das Risiko von Explosionen und außer Kontrolle geratenden Reaktionen, die die EO-Behälter in Mitleidenschaft ziehen könnten, zu minimieren; diese Maßnahmen haben gleichermaßen auch einen großen Nutzen für die Umwelt. Dabei ist ein wichtiger Maßnahmenbereich, den Zutritt von Luft zu verhindern, die eine explosive Gasmischung mit EO bilden könnte, oder andere Verunreinigungen zu verhindern, die mit EO reagieren können oder durchgehende EO-Reaktionen katalysieren könnten.

## 9.4.2 Verbrauch an Einsatzstoffen

Die hauptsächlichen Ausgangsstoffe, die im EO/EG Prozess eingesetzt werden, sind Ethen und Sauerstoff (entweder rein oder als Luft). Die begrenzte Selektivität des EO-Katalysators ist bei weitem der wichtigste Grund dafür, dass der Rohstoffverbrauch höher ist als der stöchiometrische Verbrauch. Bei der Verbesserung der Katalysatorleistung konnten erhebliche Fortschritte erzielt werden, die zu einer Verringerung des Verlustes an Rohstoffen um mehr als 50% führten, und die Anstrengungen werden, hauptsächlich aus wirtschaftlichen Beweggründen, weiterhin fortgesetzt.

Die Selektivität des Katalysators nimmt mit der Zeit ab, was zu einem erhöhten Rohstoffverbrauch pro Tonne hergestelltem EO führt. Konzeptionell könnte durch einen häufigeren Austausch des Katalysators ein niedrigerer Rohstoffverbrauch über die Lebenszeit des Katalysators erreicht werden. Der durch die höhere Katalysatorselektivität erzielte Nutzen ist jedoch abzuwägen gegen die Kosten des neuen Katalysators, die Kosten für das Einbringen des neuen Katalysators und den Produktionsverlust durch den Stillstand während des Katalysatoraustausches. Ein häufigerer Ersatz des Katalysators würde auch zu höheren Mengen an verbrauchtem Katalysator führen.

Untergeordnete Rohstoffverluste entstehen (zumindest im sauerstoffbasierten Prozess) durch die Notwendigkeit, Inertbestandteile wie Argon und Ethan aus dem Rücklaufgas auszuschleusen. Für die Rückgewinnung von Ethen aus den Inertgasströmen existieren Techniken (z.B. Abtrennung mit Membranen, Adsorption/Desorption), aber die Anwendung dieser Techniken muss immer auch wirtschaftlich machbar sein, z.B. wegen des kleinen betroffenen Abgasvolumens oder der niedrigen Ethenkonzentration (in luftbasierten Anlagen).

Auch durch die Verbrennung von (möglicherweise salzhaltigen) Strömen mit schweren Glykolen können Kohlenwasserstoffverluste auftreten. Solche Verluste können durch die maximale Ausschöpfung der Glykolrückgewinnung vor der Verbrennung minimiert werden (möglicherweise auch durch Dritte). Andere Kohlenwasserstoffverluste wie über den Abwasserpfad oder aus Reinigungsvorgängen sind relativ gering im Vergleich zu den oben genannten Verlusten.

### 9.4.3 Verbrauch an Betriebsmitteln

Die hauptsächlichsten Betriebsmittel, die in EO/EG-Anlagen verbraucht werden, sind Elektrizität und Dampf; sie stellen normalerweise auch einen beträchtlichen Anteil an den Produktionskosten.

Die wechselseitige Beziehung zwischen der Selektivität des EO-Katalysators und der Wärmebilanz bedeutet, dass in den EO-Reaktoren umso weniger Dampf erzeugt wird, je effizienter der Katalysator ist. Die Energiebilanz der Anlage hängt auch von der relativen Größe der EO- und EG-Sektion ab. Wenn die EO/EG-Einheit ein Nettodampfexporteur ist, kommt dem Weg, diese Energie im Komplex wieder zu nutzen, größte Bedeutung zu. Bis zu einem gewissen Ausmaß kann die EO/EG-Einheit die Rolle einer Dampferzeugungsanlage für den Standort spielen, und dies kann dem Einsatz selektiverer Katalysatoren im Wege stehen, die nur eine geringere Dampfabgabe ermöglichen würden.

Innerhalb der EO/EG-Kernanlage wird der Dampfverbrauch hauptsächlich durch Destillationen bedingt, manchmal auch durch Turbinen, die die Gasverdichter antreiben. Die Methoden zur Minimierung des Dampfverbrauchs bei der Destillation sind allgemein bekannt, wenn es darum geht, neue Anlagen auszulegen. Bei bestehenden Destillationskolonnen können Verfahren zur Erneuerung der Böden und Füllkörperpackung angewandt werden; technische Maßnahmen, die sich häufig in geringem Maße auf den Dampfverbrauch auswirken, werden hauptsächlich für die Beseitigung von Kapazitätsengpässen eingesetzt.

Der größte Stromverbraucher einer EO/EG-Einheit ist der Verdichter für das rückgeführte Gas (Sauerstoffprozess) oder die Luft (Luftprozess), wenn nicht Dampfturbinen eingesetzt werden. Um den Energieverbrauch der Verdichter zu verringern, sind die üblichen Methoden anwendbar (unter anderem effiziente Auslegung, Reduzierung von Druckverlusten, insbesondere beim Katalysatorbett durch Verwendung eines geeigneten Trägers). Einige kleinere Verbesserungen können auch durch den Einsatz von Gasdichtungen erreicht werden.

### 9.4.4 Luftseitige Emissionen

Nahezu sämtliche organisch belastete Abgasströme von EO/EG-Anlagen können auf den folgenden Wegen vermieden, verwertet, zurückgeführt oder verbrannt werden.

#### 9.4.4.1 Kohlendioxid-Abgas

Kohlendioxid entsteht als Nebenprodukt bei der Herstellung von EO und muss aus dem System entfernt werden, um eine Aufkonzentrierung zu verhindern. Kohlendioxid wird entfernt durch Absorption in heißer Carbonatlösung. Anschließend wird das Kohlendioxid durch Druckerniedrigung und Wärmezufuhr aus der

Carbonatlösung gestrippt. Der gasförmige Strom über Kopf aus dem Kohlendioxid-Stripper wird in die Luft abgelassen, (falls notwendig) nach partieller Wasserkondensation. Der Abgasstrom setzt sich hauptsächlich aus Kohlendioxid und Wasser zusammen, enthält aber auch geringfügige Mengen an Ethen und Methan.

Der Kohlendioxid-Strom kann minimiert werden durch [CEFIC, 2000 #104]:

- Verringerung der Kohlendioxidbildung durch die Weiterentwicklung von EO-Katalysatoren
- Verkauf von Kohlendioxid als kommerzielles Nebenprodukt (nur, wenn geeignete Ausschleusungsmöglichkeiten für den behandelten Stoffstrom bestehen)

Der Kohlendioxid-Strom kann behandelt werden durch [CEFIC, 2000 #104]:

- Rückgewinnung von Ethen und Methan aus der konzentrierten Carbonatlösung vor dem Ausstrippen des Kohlendioxid. Entspannungsverdampfer („Flasher“) können einen erheblichen Anteil des absorbierten Ethen und Methan aus der Carbonatlösung zurückgewinnen, vor der Kohlendioxidabtrennung im Kohlendioxid-Stripper. Das Überkopfprodukt des Verdampfers kann in den Prozess zurückgeführt werden.
- Entfernung von Ethen und Methan aus dem Kohlendioxid-Abgas. Sowohl die thermische als auch die katalytische Nachverbrennung sind Techniken zur Beseitigung von Ethen und Methan, da sie die gesamten VOC zu ungefähr 90% zerstören. Nach der Behandlung wird der Abgasstrom entweder in die Atmosphäre abgeleitet oder für die weitere Verwendung zurückgewonnen (wobei der Abnehmer des Kohlendioxids möglicherweise eine weitergehende Reinigung durchführt).

### 9.4.4.2 Inertabgas

Aus dem Rückführgas wird ein Teil ausgeschleust, um die Anreicherung von Inertgasen zu verringern; dieses Abgas wird nach Behandlung in die Luft abgelassen. Im sauerstoffbasierten Prozess besteht das Abgas hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen (Ethen, Methan etc.) und Inertgasen (vorwiegend Stickstoff und Argon aus Verunreinigungen des eingesetzten Ethen und Sauerstoff), aber die exakte Art und Zusammensetzung hängen von dem genutzten Inertgas ab.

Die Techniken zur Behandlung des Inertabgases beinhalten [CEFIC, 2000 #104]:

- Durch den Kohlenwasserstoffgehalt wird das Inertabgas zum Brennstoff aufgewertet, sodass es häufig als Brenngas in Dampfkesselanlagen am Standort genutzt wird. In diesen Fällen sind die bedeutendsten potentiellen Emissionen NO<sub>x</sub> und CO, vorwiegend abhängig von der Brennertechnik (NO<sub>x</sub>-arme Brenner) und der Verbrennungsregelung (fortschrittliche Regelsysteme). Die Nutzung des Inertabgases als Brenngas ist generell BVT.
- Ist das Inertabgas als Brennstoff von geringem Wert, wird der Abgasstrom allgemein einem gewöhnlichen Fackelsystem zugeführt. Bodenfackeln weisen bei der Verbrennung einen höheren Wirkungsgrad auf als Hochfackeln, haben aber eine niedrigere Kapazität. Hochfackeln haben die Schallentwicklung und das sichtbare Licht als Nachteile.

Im luftbasierten Prozess wird dem Prozess über die Frischluft eine große Menge Stickstoff zugeführt. Ein Teil des Rückführgases wird einem zweiten EO-Reaktor zugeführt, um das anwesende Ethen umzusetzen, und das erzeugte EO wird durch Absorption in Wasser abgetrennt. Es ist wahrscheinlich, dass das Abgas Ethen in der Größenordnung von Prozentbruchteilen enthält, das durch katalytische Nachverbrennung entfernt werden kann. Zusätzlich zur Zerstörung des Ethens wird Wärme erzeugt, die die in einer Expansionsturbine rückgewinnbare Energie erhöht. Die verbleibenden Gase (hauptsächlich Stickstoff und Kohlendioxid) werden in die Atmosphäre abgegeben.

### 9.4.4.3 VOC aus offenen Kühltürmen

In EO-Einheiten wird das im Reaktor erzeugte EO in einem Absorber oder Wäscher in Wasser absorbiert. Die resultierende EO-Lösung wird gestrippt, gekühlt und dem Absorber wieder zugeführt. Die Kühlung kann durch geschlossene oder offene Kühltürme erreicht werden. Offene Kühltürme sind im allgemeinen wirksamer, insbesondere bei heißem Klima, aber sie führen zum Austrag von VOC in niedriger Konzentration und zu dem mechanischen Mitreißen von Verbindungen mit geringer Flüchtigkeit. Bei bestehenden Anlagen kann die

Anwendung von Verringerungsmaßnahmen die VOC-Emissionen aus offenen Kühlsystemen stark reduzieren. Diese Techniken schließen ein [CEFIC, 2000 #104]:

- Verringerung des VOC-Gehaltes im Bodenablauf des EO-Strippers durch
  - teilweise Nutzung des heißen Bodenablaufs in anderen Wärmetauschern oder Rückverdampfern des Prozesses im Rahmen eines Energienutzungskonzeptes
  - Verbesserung der Betriebsbedingungen und der Überwachung der Fahrweise des EO-Strippers, um sicherzustellen, dass das gesamte EO ausgestrippt wird; Ausrüstung mit online-Prozessanalysegeräten, um zu kontrollieren, ob das gesamte EO ausgestrippt wird; Ausrüstung mit entsprechenden Sicherungssystemen, um unbeabsichtigtem EO-Schlupf vorzubeugen.
  - Minimierung des Gehaltes an organischen Verbindungen im Kreislaufwasser durch vorgelagerte Vermeidungsmaßnahmen und durch die Optimierung von Quenchsystemen
- Schließung von offenen Kühltürmen. Die Umwandlung von offenen in geschlossene Kühltürme bringt durch die Änderungen in der Wasserbilanz erhebliche Veränderungen des Prozesses in der EO-Einheit und den angeschlossenen Systemen (z.B. Glykolrückgewinnung) mit sich. Als Folge der Schließung von Kühltürmen wird eine VOC-Teilmenge zu anderen Emissionspunkten geleitet, um dort gesondert behandelt zu werden. Die Kosten für die Schließung von offenen Kühltürmen hängen davon ab, ob zusätzliche Wasserkühler benötigt werden (was bei heißerem Klima wahrscheinlicher ist). Kühler benötigen viel Energie, erfordern eine sorgfältige Handhabung und sind wartungsintensiv, sodass der Nutzen für die Umwelt und die wirtschaftlichen Kosten gegeneinander abzuwägen sind.

#### 9.4.4.4 VOC in der Abluft von Wäschern

EO-haltige Abgasströme können aus vielen Quellen im Prozess stammen, wie: Verdampfungsstufen in der EO-Rückgewinnungseinheit, die EO-Reinigungseinheit, Prozessanalysegeräte und Sicherheitsventile. Sie können auch aus angeschlossenen Einrichtungen stammen, wie den EO-Lager- oder Pufferbehältern, und aus EO-Beladungs- und Entladungsvorgängen. Neben EO enthalten diese Abgase kennzeichnenderweise nichtkondensierbare Gase wie Argon, Ethan, Ethen, Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff und/oder Stickstoff.

Die Techniken zur Minimierung des EO-Stromes umfassen [CEFIC, 2000 #104]:

- Die meisten der einzelnen Prozessabgasströme enthalten zusätzlich zum EO wertvolle Inhaltsstoffe (Ethen, Methan). Die Abgasströme werden üblicherweise einem Wäscher zugeführt, der bei dem geringstmöglichen Druck gefahren wird, sodass ihm alle Abgase zugeleitet werden können. EO wird durch Absorption in Wasser zurückgewonnen und in den Prozess wieder zurückgeführt. Der Überkopfstrom des Strippers wird verdichtet und ebenfalls in den Prozess zurückgeführt, sodass weder Abwasser noch Emissionen in die Atmosphäre anfallen.
- Einige EO-haltige Abluftströme enthalten keine anderen Wertstoffe (z.B. Abluftströme aus der EO-Lagerung und aus EO-Be- und Entladungsvorgängen bestehen hauptsächlich aus Stickstoff). Solche Abluftströme werden üblicherweise nach Behandlung in die Atmosphäre abgelassen. Zu den Techniken zur Minimierung dieser Ströme gehört, die EO-Tanks mit Druckausgleichsleitungen auszustatten und Gaspindelungssysteme bei EO-Abfüll- und Entleerungsvorgängen einzurichten.

Die Techniken zur Behandlung des EO-Stromes umfassen [CEFIC, 2000 #104]:

- EO-haltige Abluftströme, bei denen die Rückführung in den Prozess nicht interessant ist, werden üblicherweise durch Wäsche mit Wasser behandelt. Dort wo es die Anlagenkonfiguration ermöglicht, kann das rückgewonnene EO in den Prozess zurückgeführt oder sonst biologisch behandelt werden, während die verbleibenden Inertgase (üblicherweise Stickstoff) in die Atmosphäre abgelassen werden.
- Wenn kein Abluftverdichtungssystem verfügbar ist, um diejenigen Abluftströme in den Prozess zurückzuführen, die nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe enthalten, können solche Abluftströme auch in eine Fackel oder Verbrennung geschickt werden.

### 9.4.4.5 Flüchtige Emissionen

Neben den üblichen Quellen wie (Regelungs)ventilen, Pumpen und Flanschen trägt auch die EO-Anlage selbst potentiell zu den diffusen Emissionen bei, da flüchtige organische Kohlenwasserstoffe in relativ großen Mengen und bei erhöhtem Druck vorliegen. Die freigesetzten VOC setzen sich überwiegend aus EO, Ethen und Methan zusammen (wenn Methan zur Verdünnung in der Kreislaufgasschleife eingesetzt wird).

Die Schwellengrenzwerte für EO in der Umgebungsluft sind wegen seiner toxischen und karzinogenen Wirkung sehr niedrig (in der Größenordnung von 1 ppm). Aus arbeitsmedizinischen Gründen wurden durch die Industrie umfassende Maßnahmen ergriffen, um EO-Freisetzung, einschließlich der diffusen, zu verhindern oder sie zu einem frühen Zeitpunkt zu erkennen, sodass umgehend Gegenmaßnahmen ergriffen werden können. Zusätzlich zu den in 5.3.1.3 beschriebenen allgemeinen Techniken können die spezifischen Techniken zur Minimierung diffuser Emissionen folgendes beinhalten [CEFIC, 2000 #104] [SEPA, 2000 #76]:

- Sorgfältige Materialauswahl für Dichtungen, O-Ringe, Flanschdichtungen usw. mit EO-Kontakt
- Einsatz von Doppeldichtungen oder Tandemdichtungen in EO-führenden Pumpen oder Verwendung von Rohrgehäuserpumpen oder magnetgekuppelten Pumpen.
- Installation von empfindlichen EO-Detektionssystemen für die kontinuierliche Messung der Qualität der Umgebungsluft (diese Systeme weisen auch Ethen nach).
- Anbringen von Metallstreifen um Flansche, mit einem aus der Isolierung herausragenden Auslassrohr, das regelmäßig in Hinblick auf EO-Freisetzung überwacht wird.
- Überwachungsmaßnahmen bei der Belegschaft der EO-Anlage zur Erkennung von EO-Expositionen (da Exposition gleichzeitig Emission bedeutet)

### 9.4.4.6 Lagerung

Bei den meisten Betrieben werden verdrängte Dämpfe aus dem Befüllen von Tankwagen und Lagertanks entweder in den Prozess zurückgeführt oder vor Verbrennung oder Abfackeln einem Wäscher zugeführt. Wenn die Dämpfe gewaschen werden, wird die abgeleitete Flüssigkeit dem Desorber zur Ethylenoxidrückgewinnung zugeführt. Wenn eine dieser Minderungsstrategien angewandt wird, ist anzunehmen, dass die Emissionen von Ethylenoxid aus der Lagerung und dem Beladen nahezu Null sind. Dagegen gibt ein Hersteller eine Ethylenoxidemission von 39 t/a aus der Lagerung und dem Verladen an, bei Einsatz eines alkalischen Wäschers zur Emissionsminderung. In der Theorie sind Nullemissionen bei der Lagerung und beim Verladen erreichbar, wenn die Emissionsminderung bei der Oxidation mit Luft durch Rückführung oder Wäscher plus Verbrennung oder Abfackeln und bei der Oxidation mit Sauerstoff durch wässrige Wäsche durchgeführt wird [Rentz, 1999#114].

Eine ziemlich überholte Kostenangabe für die VOC-Minderung mittels katalytischer Verbrennung ist 333 Kanadische \$/ Tonne VOC (bei 98% Minderungsleistung) [EC VOC Task Force, 1990 #116].

## 9.4.5 Wasserseitige Emissionen

### 9.4.5.1 Mutterlauge aus der EO-Rückgewinnungsstufe

Wo Wasser als Absorptionsmittel in der EO-Rückgewinnungsstufe eingesetzt wird, wird EO teilweise zu EG hydrolysiert. Dabei wird ein Teilstrom ausgeschleust, um die Anreicherung von Glykolen zu verringern. In diesem Strom sind organische Verbindungen aufkonzentriert, vorwiegend Monoethylenglykol, Diethylenglykol und höhere EG, aber auch in geringeren Konzentrationen organische Salze.

Die Glykolbildung in der EO-Rückgewinnungsstufe kann zu einem gewissen Maß verringert werden, indem die Temperatur- und/oder die Verweilzeitbedingungen des EO-haltigen Absorbens modifiziert werden. Der Ablauf kann auch in eine Glykolanlage geleitet werden (falls verfügbar) oder in eine spezielle Anlage zur Rückgewinnung (des größten Teils) der Glykole und (teilweisen) Rückführung von Wasser in den Prozess.

Der Abwasserstrom kann in einer biologischen Behandlungsanlage behandelt werden, da im Abwasser enthaltenes EO biologisch leicht abgebaut wird. Selbst ohne diesen schnellen biologischen Abbau wird EO

durch Hydrolyse schnell zersetzt (unter neutralen Bedingungen hat EO in Abhängigkeit von der Temperatur eine Halbwertszeit von 8-15 Tagen, die unter sauren oder alkalischen Bedingungen weiter verkürzt wird).

#### 9.4.5.2 Gesamtabwasser

Das vereinte Gesamtabwasser der Produktionsanlage kann durch ähnliche Techniken wie die oben beschriebenen verringert werden. Der Abwasserstrom kann wieder direkt in einer biologischen Behandlungsanlage behandelt werden.

#### 9.4.6 Abfälle

##### 9.4.6.1 Verbrauchter Katalysator

Der Katalysator in den EO-Reaktoren verliert sukzessive seine Aktivität und Selektivität und wird in periodischen Abständen ausgetauscht. Der verbrauchte EO-Katalysator besteht im Grunde aus feinverteiltem metallischen Silber auf einem festen Träger (z.B. Aluminium). Der Verbrauch hängt sehr viel vom eingesetzten Katalysatortyp (hohe Aktivität oder hohe Selektivität) und von örtlichen wirtschaftlichen Gegebenheiten (z.B. Ethenpreis) ab.

Theoretisch könnte der Verbrauch an EO-Katalysator (als t/t produziertes EO) verringert werden, indem die Standzeit des Katalysators vor dem Austausch mit einem frischen Ansatz verlängert wird. Der alternde Katalysator verliert jedoch sukzessive seine Selektivität, bis schließlich der weitere Einsatz des Katalysators nicht mehr gerechtfertigt ist. Die abnehmende Selektivität bringt auch einen Anstieg der Kohlendioxidzeugung mit sich, ein weiterer Umweltfaktor, der gegen den verlängerten Einsatz des Katalysators spricht. Es ist zu erwarten, dass der Katalysatorverbrauch weiterhin abnimmt, da die Arbeiten bei der Weiterentwicklung der Katalysatoren Fortschritte bei der Katalysatordeaktivierungsrate und damit bei der Lebenszeit der Katalysatoren mit sich bringen. Verbrauchter EO-Katalysator wird zu einem externen Aufarbeiter geschickt, zur Rückgewinnung des wertvollen Silbers. Nach der Silberaufarbeitung muss der inerte Träger entsorgt werden.

##### 9.4.6.2 Schwere Glykole - Flüssige Rückstände

Kuppelprodukte im MEG-Herstellungsprozess sind - in abnehmenden Mengen – Diethylenglykol (DEG), Triethylenglykol (TEG) und schwerere Glykole. Die einzelnen Glykolprodukte werden durch eine anschließende Fraktionierung gewonnen. Der Bodenstrom der letzten Kolonne der Glykoldestillationseinheit enthält die höher siedenden Ethylenglykole (schwere Glykole). Die Zusammensetzung dieses Stromes hängt davon ab, in welchem Ausmaß die niedriger siedenden Glykolprodukte abgetrennt wurden. Typische Verbindungen sind Diethylenglykol, Tetraethylenglykol und höhere Ethylenglykole.

Der relative Anteil an schweren Glykolen, die in der Glykoleinheit gebildet werden, kann zu einem gewissen Grade beeinflusst werden, indem das Wasser-EO-Verhältnis im Zustrom zum Glykolreaktor variiert wird. Ein höheres Wasser : EO-Verhältnis ergibt eine niedrigere Koproduktion von schwereren Glykolen, erfordert aber andererseits mehr Energie für die Glykolentwässerung. Die Kuppelprodukte DEG und TEG werden gewöhnlich vermarktet, deswegen ist eine Verringerung der produzierten Menge an schwereren Glykolen nicht immer wünschenswert. Es gab einige Anstrengungen, die Bildung von Nebenprodukten durch Einsatz eines Katalysators bei der Glykolreaktion zu unterdrücken, aber diese neue Technik hat noch nicht wirtschaftliche Bedeutung erreicht.

Der Stoffstrom kann entweder als solcher verkauft oder fraktioniert werden, um reine vermarktbar Glykole zu erhalten. BVT ist, entweder diesen Stoffstrom zu verkaufen oder die Glykole weitestgehend zurückzugewinnen, um die zu entsorgende Menge zu minimieren.

##### 9.4.6.3 Flüssiger Rückstand aus der EO-Rückgewinnungseinheit

Die konzentrierte organische Fraktion, die nach der Entwässerung des flüssigen Ablaufes aus der EO-Rückgewinnung erhalten wird, kann destilliert werden, um den Wertstoff Glykole zu erhalten sowie einen

schweren salzhaltigen Rückstand (entweder zum Verkauf oder zur Verbrennung). Der Stoffstrom kann auch ohne Destillation verkauft werden.

### 9.5 Beste Verfügbare Techniken

Wie in Kapitel 6 erläutert, werden die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess festgelegt, indem die drei Ebenen der BVT in der folgenden Rangfolge betrachtet werden: Beispielprozess-BVT (soweit es sie gibt); Allgemeine BVT LVOC; und schließlich jegliche relevanten Querschnitts-BVT. Die folgenden Techniken sind BVT für den Beispielprozess der Ethylenoxid-/Ethylen glykolherstellung.

#### 9.5.1 Wahl des Herstellungsverfahrens

**Ethylenoxidprozess:** BVT für die Produktion von Ethylenoxid ist die direkte Oxidation von Ethen durch reinen Sauerstoff, wegen des niedrigeren Ethenverbrauchs und der geringeren Abgaserzeugung. Der Umbau einer bestehenden luftbasierten Einheit auf Reinsauerstoffzufuhr ist eine wesentliche Änderung, die hohe Investitionskosten mit sich bringt, und ist gegebenenfalls nicht BVT.

**Ethylen glykolprozess:** Der Prozess basiert auf der Hydrolyse von EO. BVT ist die Optimierung der Reaktionsbedingungen, um die Produktion der werthaltigen Glykole zu maximieren und gleichzeitig den Energieverbrauch (hauptsächlich Dampf) zu vermindern.

#### 9.5.2 Verbrauch von Einsatzstoffen und Energie

Es ist schwierig, BVT-Werte für den Energieverbrauch in EO/EG-Anlagen abzuleiten, da sie sehr stark abhängig sind von den Möglichkeiten am Standort, Energie abzugeben (oder abzunehmen), sowie vom Produktmix (EO/EG-Verhältnis) der Einheit.

Der Verbrauch an Einsatzstoffen und die Abnahme/Abgabe von Energie hängt hauptsächlich von der Selektivität des EO-Katalysators ab. Eine höhere Selektivität des Katalysators führt zu einem geringeren Verbrauch an Einsatzstoffen, aber auch zu einer höheren Energiezufuhr (oder zu einer niedrigeren Energieabgabe, abhängig von der relativen Größe der EO- und der EG-Einheit der Anlage), weil weniger Energie aus der Verbrennung des Ethens gewonnen werden kann. Die Nutzeffekte, die aus dem reduzierten Verbrauch an Einsatzstoffen resultieren, überwiegen jedoch die Nachteile der erhöhten Energiezufuhr. Dies bedeutet, dass es nicht notwendigerweise BVT sein muss, die niedrigste Energieabnahme (oder höchste Energieabgabe) aufzuweisen.

Es ist BVT, die Prozessselektivität durch den Einsatz wirksamer Oxidationskatalysatoren zu maximieren sowie durch die Optimierung der Prozessparameter innerhalb der Begrenzungen, die durch die Auslegung der Anlage, die Standortbedingungen und die Wirtschaftlichkeit vorgegeben sind, und/oder einen Abnehmer für das erzeugte Kohlendioxid zu finden.

BVT ist die Optimierung der Wärmeintegration intern zwischen den EO- und EG-Produktionseinheiten und extern zwischen dem EO/EG-Komplex und dem umgebenden Betrieb.

#### 9.5.3 Gestaltung der Anlage

Die chemischen Eigenschaften von EO bringen es mit sich, dass es unterschiedliche Techniken gibt, die in der Industrie empfohlen werden, um Stofffreisetzungen und damit die EO-Exposition am Arbeitsplatz zu verhindern. Die Anwendung dieser Techniken führt zu einer sehr niedrigen Freisetzung von EO in die Umgebung und ist auch BVT für den Umweltschutz.

BVT für die bei Normalbetrieb anfallenden Abluftströme, die organische Verbindungen enthalten, ist die Anbindung an ein Rückgewinnungssystem oder eine Abluftbehandlung (z.B. Brenngasverbund, Fackel, Wäscher), um eine Emission  $<5 \text{ mg EO/Nm}^3$  zu erreichen. Solch eine Anbindung wäre nicht geeignet für Abluftströme aus Notfallentlastungen, die die Umweltschutzeinrichtungen aufgrund des großen Volumenstromes überlasten würden.

Zusätzlich zu den allgemeinen BVT, die im Abschnitt 6.3 beschrieben werden, ist die besondere Berücksichtigung der folgenden Komponenten BVT für die Vermeidung von diffusen Emissionen aus der EO/EG-Produktion:

- Hochwertige Dichtungssysteme für Pumpen, Kompressoren und Ventile
- Auswahl des richtigen Materialtyps für O-Ringe und Dichtelemente
- Weitestmögliche Verringerung der Anzahl an Flanschverbindungen

Indirektkühlung ist BVT für das EO-abgereicherte Absorptionswasser (EO-freies Wasser aus dem EO-Strippersumpf). In den Fällen, wo die Kühlung in offenen Kühltürmen ausgeführt wird, ist es BVT, die VOC-Emissionen durch Mittel wie die weitestmögliche Verringerung des Gehaltes an organischen Verbindungen im EO-abgereicherten Absorptionswasser zu reduzieren.

Hinsichtlich der BVT, die die Einrichtungen zur Lagerung und Verladung betreffen, wird auf Abschnitt 6.3 hingewiesen. Für die Lagerung und Verladung von EO soll Konstruktionen besondere Beachtung geschenkt werden, die:

- Jeglichen Eintritt von Luft oder von Verunreinigungen vermeiden, die voraussichtlich auf gefährliche Weise mit EO reagieren
- Undichtigkeiten und die durch Undichtigkeiten verursachte Verunreinigung von Boden/Wasser vermeiden
- Ein Gaspendingssystem bei der Beladung von Tanklastwagen oder Eisenbahnkesselwagen, um gasförmige Ströme zu minimieren, die die weitere Behandlung z.B. durch wässrige Wäsche erfordern

#### 9.5.4 Luftseitige Emissionen

##### Kohlendioxid-Abgas

Die BVT für das Kohlendioxid-Abgas ist die Minimierung der Bildung von Kohlendioxid, Methan und Ethen durch:

- Minimierung der Kohlendioxidbildung bei der Reaktion durch Anwendung wirksamerer Oxidationskatalysatoren
- Entfernung von Methan und Ethen aus der konzentrierten Carbonatlösung, bevor diese Lösung in einen Kohlendioxidstripper geleitet wird
- Entfernung von Methan und Ethen aus dem Kohlendioxid-Abgas mittels einer thermischen oder katalytischen Nachverbrennungseinheit.

Wo möglich, ist es auch BVT, das Kohlendioxid als Verkaufsprodukt rückzugewinnen.

##### Inert-Abgas

BVT für das Inert-Abgas im **Oxidationsprozess** ist die Überführung in ein Brenngassystem zur Energienutzung z.B. in einer Dampfkesselanlage. Bei Betrieben mit Energieüberschuss und ohne Abnehmer für die energetische Nutzung kann das Abfackeln BVT für das Inert-Abgas sein. Unter optimalen Bedingungen können Brenngas- oder Fackelsysteme normalerweise die EO-Emissionswerte auf  $<1 \text{ mg EO/Nm}^3$  (als Stundenmittelwert) senken.

BVT für den Inertgasüberschuss, der die EO-Rückgewinnung im **Luftprozess** verlässt, ist die Überführung in einen zweiten Oxidationsreaktor (um den Hauptteil des verbliebenen Ethen in EO umzuwandeln), gefolgt durch einen zweiten Absorber (der EO als wässrige Lösung zurückhält); der verbleibende Inertabgasstrom wird in die Atmosphäre freigesetzt.

##### EO-haltige Abgase

BVT für EO-haltige Abluft ist:

- bei Abluftströmen mit niedrigem Gehalt an Methan und Ethen die Abluftwäsche mit Wasser und anschließende Ableitung des Überkopfstromes des Wäschers in die Atmosphäre
- Für Abluftströme mit einem merklichen Gehalt an Methan und Ethen die Abluftwäsche mit Wasser, dazu die Komprimierung des Überkopfstromes des Wäschers zur Rückführung in den Prozess. Der Einsatz der Verdichtung und Rückführung (womit keine Emissionen in die Atmosphäre anfallen) muss durch eine einzelfallbezogene Kosten/Nutzen-Analyse begründet sein.
- Minimierungstechniken wie Druckausgleichs- und Gaspindelungssysteme bei der Lagerung und Abfüllung

BVT für die anderen kleinen Abluftströme, die bei einigen Anlagen vorkommen, ist die Ableitung entweder in ein Brenngassystem oder in ein gemeinsames Fackelsystem für die vollständige Zerstörung der organischen Verbindungen.

Die BVT für flüchtige Emissionen ist eine Begleiterscheinung der Minimierung der EO-Exposition am Arbeitsplatz. Diese zeigt sich in der Beachtung von Schwellengrenzwerten in der Umgebungsluft von weniger als 1 ppm EO ( $1,8 \text{ mg/Nm}^3$ ) für eine Exposition von 8 Stunden/Tag. Die Maßnahmen zur Verringerung der flüchtigen Emissionen werden allgemein im Abschnitt 6.3 abgedeckt.

### 9.5.5 Wasserseitige Emissionen

Es ist BVT, die folgenden verunreinigten Abwasserströme in eine Behandlungsanlage zu leiten:

- Gesamtabwasser (gesamte EO/EG-Einheit)
- Sperrwasser von Pumpen, soweit es nicht in den Prozess zurückgeführt wird
- Reinigungswasser aus Wartungsarbeiten

BVT für die Verminderung der Menge und/oder des Organikgehaltes des Abwassers kann die Aufkonzentrierung von Teilströmen mit Gewinnung einer organischen Schwersiederfraktion sein (zum Verkauf oder zur Verbrennung).

BVT für das verunreinigte Abwasser ist die Ableitung in eine zentrale oder externe biologische Abwasserbehandlungsanlage, um von der guten biologischen Abbaubarkeit der organischen Verunreinigungen (hauptsächlich Glykole) zu profitieren. Die Anwendung der BVT ermöglicht es, einen Emissionswert von 10-15 g TOC/t EO ex-Reaktor zu erreichen (mit einer angenommenen Abbaurrate von 90% für den organischen Gesamtgehalt).

### 9.5.6 Nebenprodukte und Abfälle

**Ethylenoxidprozess:** BVT ist die Minimierung der Bildung von Nebenprodukten durch Optimierung der Oxidationsreaktionsbedingungen. BVT in Bezug auf Kohlendioxid als Nebenprodukt des EO-Produktionsprozesses ist die Minimierung der Bildung durch den Einsatz wirksamerer Katalysatoren oder der Verkauf oder die Wiedernutzung (nach Reinigung), in Abhängigkeit von den örtlichen Gegebenheiten. BVT für das andere Hauptnebenprodukt (Ethylenglykol) ist die Rückgewinnung oder der Verkauf.

BVT für den verbrauchten EO-Katalysator ist die Optimierung der Katalysatorlebenszeit und anschließend die Rückgewinnung des enthaltenen Silber unter Hinterlassung eines inerten Trägermaterials zur geeigneten Entsorgung (z.B. Deponierung).

**Ethylenglykolprozess:** BVT für die schweren Glykole als Nebenprodukte ist die Minimierung der Bildung durch die Optimierung der Hydrolysebedingungen (z.B. Wasserüberschuss) oder die Rückgewinnung/der Verkauf.

## 9.6 Techniken in Entwicklung

Die einzige Technik in Entwicklung, die bei dem durchgeführten Informationsaustausch erkannt wurde, ist, dass die Membranbehandlung von Abwasser getestet worden ist [SEPA, 2000 #76].

## 10 ILLUSTRATIVE PROCESS: FORMALDEHYDE

### 10.1 General information

**Properties.** Formaldehyde occurs naturally and is an essential intermediate in mammalian cell metabolism. It is released to the atmosphere as a result of combustion and decomposition of organic materials. Formaldehyde gas is a strong irritant of the eyes, nose and mucous membranes at very low concentrations. Operational practices have therefore been developed to limit the occupational exposure of workers. Formaldehyde is toxic and a suspected carcinogenic at high concentrations, but the strong irritating effect means that human exposure to high concentrations is self-limiting. Formaldehyde poses a moderate fire risk and is explosive in air in the range 7 - 72 %v/v [Ullmann, 1998 #80]. Formaldehyde is soluble in water and most organic solvents.

**Uses.** Formaldehyde (CH<sub>2</sub>O) is an important organic base chemical and is widely used for the manufacture of numerous products; either as 100 % polymers of formaldehyde or a reaction product together with other chemicals. Formaldehyde is used to produce [CEFIC, 2000 #81]:

- a huge variety of resins from the reaction of formaldehyde with phenol, urea, melamine, furfuryl alcohol or resorcinol. Resins products are used as adhesives, bonding agents, glues, paints, coatings, insulators and sealants
- formaldehyde is one of the feedstocks in the production of MDI (methyl diisocyanate) used to produce polyurethanes (for foams, synthetic leather, and engineering plastics)
- polyoxymethylene is a 100 % formaldehyde polymer used as an engineering plastic (e.g. for ski bindings, toothed wheels, kitchen articles)
- water-soluble paints and coatings use formaldehyde polyols
- hydraulic fluids & lubricants based on polyol-esters are used in the aircraft industries
- pharmaceuticals, food and feed use formaldehyde intermediates (e.g. provitamine B3)
- chelating agents such as EDTA and NTA are used in agricultural products, detergents, soaps, cleaners, food industry, mining industry, metal plating, pulp and paper, and textiles.

**Production capacity.** The total European production capacity for formaldehyde is 3100 kt/yr (Table 10.1). This compares with a production capacity in North America of 2000 kt/yr and 1800 kt/yr in the Far East. In 1998, the EU countries produced 2500 kt (i.e. 83 % of capacity). European production has grown at 3 % per year over the last ten years and is expected to grow by a further 2 % per year over the coming years [CEFIC, 2000 #81].

Country	N° of industrial units	Production capacity (kt/yr as 100 % product)
Austria	1	110 <sup>(1)</sup>
Belgium	6	160
Denmark	1	40
Finland	2	60
France	5	140
Greece	1	< 10
Netherlands	6	325
Germany	11	1030
Italy	14	510
Portugal	3	50
Spain	7	240
Sweden	3	150
UK	8	200
<b>Total EU</b>	<b>68</b>	<b>3020</b>
Norway	2	70
Switzerland	1	< 10
<b>Total Western Europe</b>	<b>71</b>	<b>3100</b>

1. Austria reports that the plant now has an annual capacity of 91 kilo tonnes.

**Table 10.1: European formaldehyde production capacity**  
[CEFIC, 2000 #81]

**Economics.** Formaldehyde manufacturing costs depend on the size and location of the plant and whether the plant is integrated into a chemical manufacturing complex. Investment costs depend on the plant size and the choice of technology. Energy costs are usually low as the exothermic process produces export steam and there is only the cost of electricity consumption. The cost of formaldehyde production is dominated by the price of methanol feedstock and so the prices of the two chemicals are closely linked. Methanol prices are driven by demand factors, such as MTBE consumption in gasoline, and international supply capability. In 1995, a global imbalance between supply and demand caused European prices of methanol to surge (Table 10.2). Methanol prices do not necessarily follow the petrochemical business cycle, so formaldehyde process economics show some decoupling from the petrochemical industry.

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
<b>Quarter 1</b>	210	290	225	200	285	815	225	288	330
<b>Quarter 2</b>	210	350	215	190	320	270	225	344	250
<b>Quarter 3</b>	210	285	170	190	440	250	225	330	205
<b>Quarter 4</b>	235	240	170	220	675	225	247	330	195
<b>Average</b>	216	291	195	200	430	390	231	323	245

**Table 10.2: Methanol contract prices in north-west Europe (DM/t)**

Source Platts in [CEFIC, 2000 #81]

It has been estimated [Environment Agency (E&W), 1998 #1] that, in 1997, a typical West European plant producing 50 kt/yr of 37 % formaldehyde had a capital cost of £11M. With variable costs of £38/tonne (the cost of methanol, minus a small credit for steam) and fixed costs of £20/tonne, the cash cost of production was around £60 per tonne. A typical cash cost margin on formaldehyde is around £20 - 35 per tonne (of 37 % solution). Much of the formaldehyde consumption is in integrated downstream units or on long-term contracts, so transfer prices depend upon negotiation in each circumstance. Large-scale purchasers of formaldehyde often agree a price formula that includes the price of methanol.

CEFIC have estimated [CEFIC, 2000 #81] that if a medium sized formaldehyde plant directly employs 10 - 20 people, then the 70 European plants account for 1000 employees. To this must be added the indirect manpower needed for administration, maintenance and technical support.

## 10.2 Applied processes and techniques

Historically, propane, butane, ethylene, propylene, butylene and ethers have all been used as starting materials for formaldehyde manufacture but none are used today [Wells, 1991 #60]. Today, formaldehyde is produced from methanol, either by catalytic oxidation under air deficiency ('silver process') or air excess ('oxide process'). There are further options to design the silver process for either total or partial methanol conversion. European formaldehyde production capacity is split roughly equally between the silver and oxide routes.

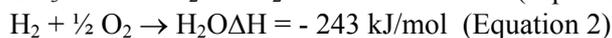
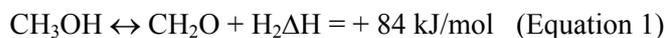
Methanol is the main raw material for both process routes and is either produced on-site or imported (by ship, barge, rail or road tank). Because of its flammability methanol, is stored in tanks at atmospheric pressure under air or nitrogen. The only other auxiliary raw materials are:

- air used to oxidise the methanol (in both processes)
- demineralised process water to absorb formaldehyde (this leaves with the commercial product) and to generate steam
- optionally, very small quantities of sodium hydroxide are injected in the absorption step of the oxide process and leave with the commercial product.

Formaldehyde is offered commercially as 37–50 % aqueous solutions ('formalin'). The various concentrations of formaldehyde product are stored in tanks under atmospheric pressure.

### 10.2.1 Silver process (with total methanol conversion)

The silver process is an oxidative dehydrogenation of methanol with air over a crystalline silver catalyst. In the initial step, methanol is dehydrogenated (Equation 1) and there is a secondary combustion of hydrogen (Equation 2) resulting in the overall reaction shown in Equation 3.



The process for total methanol conversion consists of four main unit operations, namely: methanol vaporisation, catalytic methanol conversion to formaldehyde, formaldehyde absorption and emission control (as shown in Figure 10.1).

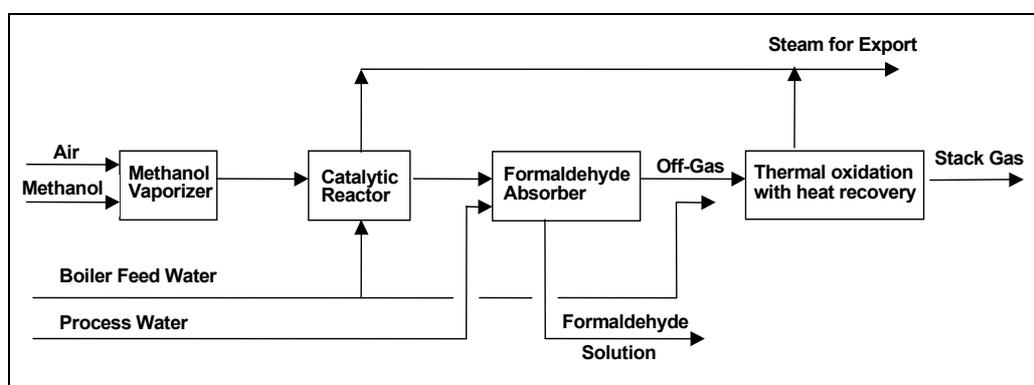


Figure 10.1: Schematic of silver process  
[CEFIC, 2000 #82]

#### 10.2.1.1 Methanol vaporisation

Methanol is fed into the bottom of a vaporiser column and diluted by a methanol/water mixture. The methanol/water mixture is heated and passes to the top of the vaporiser column together with water from the scrubber on top of the absorption column. The heat required to evaporate the methanol/water mixture is provided by heat exchangers that are linked to the absorption and catalytic conversion system. Overall the feed to the vaporiser column is about 40 % water and 60 % methanol.

Fresh process air enters the bottom of the vaporiser column and passes counter-current to the descending liquid methanol/water mixture. A gaseous mixture of methanol in air is formed by the actions of stripping and vaporisation. The methanol-rich gas mixture contains enough methanol, nitrogen and water to be safely above the upper explosion limit. After passing through a de-mister, the gaseous mixture is superheated with steam in order to avoid any partial condensation above the silver catalyst bed.

#### 10.2.1.2 Catalytic methanol conversion

The catalytic reactor contains a silver catalyst bed with layers of silver crystals of a defined range of particle sizes supported on a perforated tray. The catalyst lifetime, typically 3 to 9 months, is influenced by a number of operating conditions. Depleted catalyst can be completely recycled. Immediately below the catalyst bed is a water boiler that produces steam and

simultaneously cools the hot reaction gases to a temperature corresponding to that of the pressurised steam. An additional gas cooler rapidly reduces the reaction gas temperature to about 85 °C.

In order to minimise the over-oxidation of methanol and the decomposition of formaldehyde to carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen, the residence time is very short (<0.1 seconds). The reaction occurs at slightly elevated pressure and temperatures of 650–700 °C. Water is injected to regulate the reaction temperature and extend catalyst life. Plants producing higher concentrations of formaldehyde cannot inject water to regulate temperature because of dilution of the final product and the temperature is instead controlled by the air/methanol ratio. Traces of methyl formate and formic acid are also formed but the side-reactions are minimised by the use of rapid cooling. The process is operated above the upper explosion limit (in contrast to the oxide process). The yield of formaldehyde is within the range 87 to 90 mol% and is highly temperature dependent. Methanol conversion and formaldehyde selectivity are optimised by the careful selection and control of temperature, catalyst, methanol/oxygen ratio, water addition and reaction gas quenching.

### 10.2.1.3 Formaldehyde absorption

The cooled reaction gas enters a multi-stage packed absorption column and is contacted counter-current with aqueous formaldehyde solutions whose concentrations decrease from stage to stage. The excess heat from the first absorption circuit is often used to preheat the methanol/water feed in the methanol evaporation column in a recuperative heat exchanger. In the final absorption stage, the gas is scrubbed counter-current with de-mineralised water. The concentration in the first absorption stage can be controlled at a concentration of 40 – 60 % w/w formaldehyde as required by the final product specification. The product formaldehyde contains up to 1.5 %w/w methanol and this acts as a stabiliser to prevent polymerisation.

### 10.2.1.4 Emission control

The reaction off-gas contains about 18 – 23 % hydrogen and has a calorific value that makes it suitable for thermal incineration with energy recovery, either in a dedicated thermal oxidiser, a gas engine (with the production of electricity) or a conventional boiler (see 10.4.5.1).

## 10.2.2 Silver process (with partial methanol conversion)

The silver process may also be operated to give partial (about 80 %) methanol conversion using methanol with only small amounts of water (Figure 10.2). The reaction over the silver catalyst takes place at the slightly lower temperature of 590 - 650 °C but again with methanol significantly above the upper explosion limit. The main difference is that the process solution from the absorber contains excess methanol and is fed to a vacuum distillation column where methanol is separated off and recycled to the vaporiser. At the bottom of the distillation column a product is obtained with about 62 % formaldehyde and up to 1.5 % methanol. The off-gas from the process is combusted to generate steam (about 1.5 t steam / t formaldehyde) either in a dedicated incinerator or in a power plant.

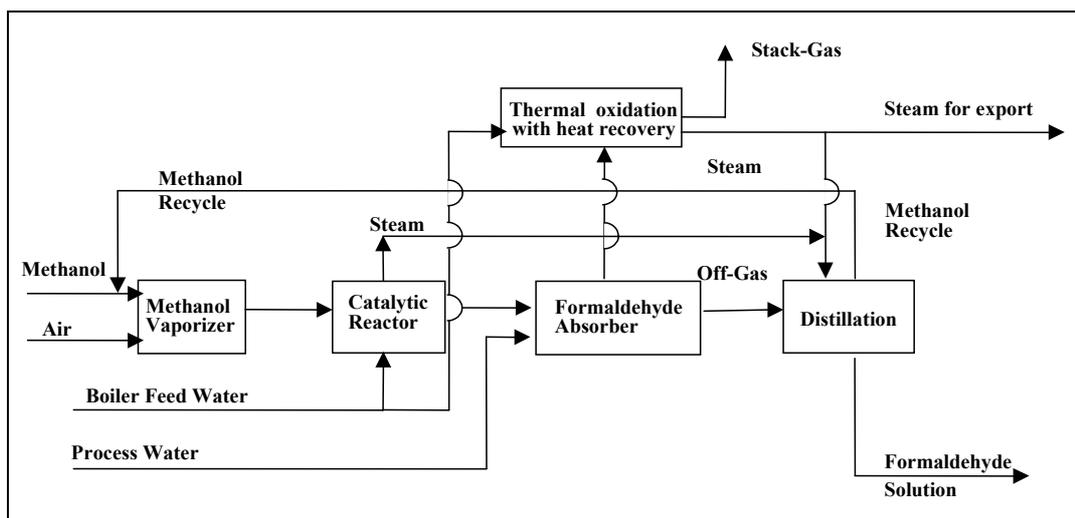


Figure 10.2: Schematic of partial methanol conversion in the silver process [CEFIC, 2000 #82]

### 10.2.3 Oxide process

In the oxide ('Formox') process the formation of formaldehyde is accomplished by the direct oxidation of methanol with excess air over a metal oxide catalyst according to the formula:



The process gives a high yield of formaldehyde on a single pass, and also a methanol conversion above 99 mol%, making the recovery of methanol from the final product unnecessary. The actual formaldehyde yield is in the range of 91 - 94 mol% of the theoretical. The process can be divided into four unit operations (as shown in Figure 10.3): methanol vaporisation, catalytic conversion of methanol to formaldehyde, formaldehyde absorption, and catalytic incineration of emissions.

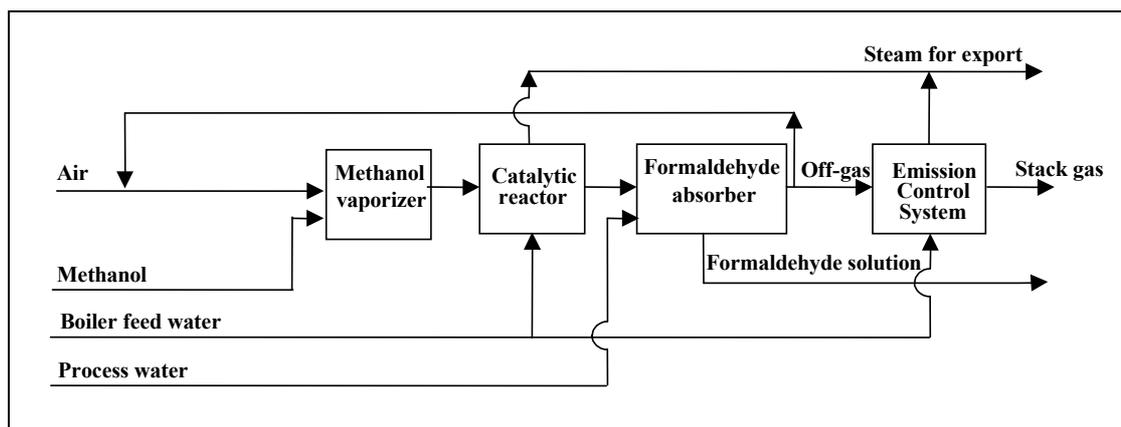


Figure 10.3: Schematic of oxide process [CEFIC, 2000 #82]

#### 10.2.3.1 Methanol vaporisation

Fresh air is mixed with recycled gas from the absorption tower and fed to the vaporiser / pre-heater. Pure methanol is flash-vaporised into the gas stream, most often using heat generated in

the process. The methanol-to-air ratio is controlled to maintain a safe and accurate feed of the desired oxidation atmosphere. A high content of methanol is possible, as the recycle gas is high in nitrogen, thereby ensuring an atmosphere with excess air and below the lower explosion limit (in contrast to the silver process which is operated above the upper explosion limit).

### 10.2.3.2 Catalytic conversion of methanol to formaldehyde

The methanol oxidation is an exothermic reaction that takes place over a solid oxide catalyst at atmospheric pressure and 300 - 400 °C. The catalyst is an intimate mixture of ferric molybdate and molybdenum trioxide, but performance may be enhanced by small amounts of other metal oxides. Chromium oxide promoters are no longer used in Europe for catalyst enhancement because of the carcinogenic nature. The catalyst is simultaneously regenerated with atmospheric oxygen and has a typical lifetime of 10 - 18 months.

The gas mixture entering the reactor tubes is preheated by heat transfer fluid (HTF). The HTF system may be molten salt or a boiling HTF (in which case the system functions as a thermosiphon through the reactor shell / steam generator and there is no need for forced circulation).

As the gas reaches the catalyst, the reaction starts and heat is evolved. The reaction by-products are very small amounts of dimethyl ether, carbon monoxide, and formic acid. To promote good heat transfer, the upper part (and sometimes the lower part) of the tubes are loaded with inert rings. HTF fills the reactor shell and removes the heat of reaction. Before the reaction gas enters the absorption tower, the gas is heat exchanged to reduce the inlet gas temperature to the absorber and to produce steam.

### 10.2.3.3 Formaldehyde absorption

The cooled reaction gas enters the bottom of an absorption tower that consists of several different sections to obtain maximum absorption efficiency. Process water is fed to the top of the absorber and flows counter-current to the gas flow at a rate that depends on the desired formaldehyde concentration of the final product. The heat of absorption is removed by both internal and external cooling. Part of the heat is utilised in the process in order to optimise the energy utilisation in the plant.

Dependent on application, formaldehyde solutions of 37 – 60 % w/w are produced. As the conversion of methanol is highly efficient, the levels of methanol in formaldehyde product can be as low as 0.2 - 0.3 %w/w. As with all formaldehyde processes, the methanol content can be further reduced by distillation (with the methanol being recycled to the reactor).

The off-gas from the absorber contains traces of un-reacted methanol, carbon monoxide, dimethyl ether and formaldehyde. Part of the off-gas stream is recycled to the process and the rest is sent to a catalytic incinerator.

### 10.2.3.4 Catalytic incineration of emissions

The absorber exhaust gas is not directly combustible in an incinerator as the oxide process is a full oxidation reaction and the waste gases have a low concentration of organics. The exhaust gas is therefore oxidised over a catalytic bed of noble-metal catalyst. The exothermic reaction can produce steam in an integrated steam generator and also preheats the absorber off-gas before it enters the incinerator (see 10.4.5.1). The profitability of producing steam is checked on a case-by-case basis.

## 10.3 Consumption and emission levels

### 10.3.1 Raw materials and energy

All the formaldehyde process routes are net producers of steam due to the exothermic reaction. There is a strong link between the consumption of methanol and the rate of steam production. The main losses of methanol are from over-oxidation reactions (that produce carbon monoxide and carbon dioxide) but these reactions are far more exothermic than the reaction producing formaldehyde. Therefore, when more methanol is combusted to carbon monoxide and/or carbon dioxide, more heat is generated and more steam is produced, but the methanol yield is lower [CEFIC, 2000 #87]. This trade-off is shown in Table 10.3 for the production of 1 tonne of 100 % formaldehyde by different routes.

	Silver process-Total methanol conversion	Silver process - Partial methanol conversion	Oxide process
<b>Methanol yield (%)</b>	87 - 90	87 - 90	91 - 94
<b>Methanol consumption (kg / tonne of 100 % formaldehyde)</b>	1185 - 1226	1185 - 1226	1135 - 1170
<b>Net steam export (tonnes / tonne of 100 % formaldehyde)</b>	2.6 <sup>(1)</sup>	0.4	2.0
<b>Electricity consumption (inc. off-gas combustion) (kWh / tonne of 100 % formaldehyde)</b>	100	100	200 - 225

Note 1: Roughly 45 % of this figure is due to off-gas combustion

**Table 10.3: Trade-off between yield, steam export and electricity consumption [CEFIC, 2000 #87]**

The silver process typically consumes more methanol than the oxide process. The significance of this difference will depend on the methanol price and is partly off-set by the higher rate of steam production. In terms of energy use, the silver process has moderate electricity consumption, because the process operates close to atmospheric pressure and the smaller gas volumes allow the use of smaller blowers. Electricity consumption in the oxide process is higher because the process gas is methanol lean and the air content of the circulating gas is higher which results in higher gas volumes.

### 10.3.2 Air emissions

In the **silver process** the primary source of formaldehyde process emissions is the purging of gases from the secondary absorber. The product fractionator (distillation column) is another possible formaldehyde emission source, but most producers feed the fractionator gases to the absorber before venting. Formaldehyde emissions also occur during plant start-up, but start-up events are minimised because formaldehyde plants are normally continuously operated at design conditions to achieve highest yields. This reduces the shut-down / start-up costs and minimises the formic acid concentration in formaldehyde storage tanks. Various start-up procedures are used, but the reaction gases are routed to the absorption column. The reactor feed rate varies as the start-up proceeds. Initially, the reactor produces mainly CO and water vapour, but as the temperature rises, the formaldehyde yield increases, increasing the amount of formaldehyde in the vent-gas [Rentz, 1999 #114].

The **oxide process** operates below the explosive limit of methanol with an excess of air resulting in stable reactor conditions during start-up and so venting is not required and there are no intermittent start-up emissions. Formaldehyde process emissions result from venting gases from the product absorber. The emission composition and flow rates are affected by the percentage of absorber gas recycled. By recycling a portion of the oxygen-lean vent gas, the

oxygen concentration in the reactor feed mixture can be reduced, making it possible for the concentration of methanol to be increased without forming an explosive mixture. This reduces the volume of reaction gases and thus reduces the emission rate of formaldehyde from the absorber [Rentz, 1999 #114].

For both the silver and oxide processes, the off-gas from the formaldehyde absorption column is the only continuous waste gas stream. Its composition before and after treatment (thermal or catalytic incineration) is given in Table 10.4.

		Silver process	Oxide process
<b>Before Treatment</b>	Gas volume (Nm <sup>3</sup> /t 100 % formaldehyde)	1500 - 1700	2300 - 2400
	Nitrogen & argon (% v/v)	65 - 75	91 - 93 %
	Hydrogen (% v/v)	18 - 23	-
	Oxygen (% v/v)	-	5 - 7
	Carbon dioxide (% v/v)	4	-
	Formaldehyde	0.04 - 1.6 kg/t formaldehyde	150 - 700 mg/Nm <sup>3</sup> (9 % of all VOCs)
	Methanol (kg/t formaldehyde)	6 - 8	500 - 2000 (18 % of all VOCs)
	Carbon monoxide	10 - 14 kg/t formaldehyde	10 - 20000 <sup>(1)</sup> mg/Nm <sup>3</sup>
	Dimethyl ether (DME)		6 - 10000 (73 % of all VOCs)
	Other components	Water, methyl formate	Carbon dioxide
<b>After Treatment (2)</b>	Gas volume (Nm <sup>3</sup> dry basis/t 100 % formaldehyde)	2200	2300 - 2400
	CO (mg/Nm <sup>3</sup> )	50 - 150	20 - 50
	CO (kg / tonne 100 % formaldehyde)	0.1 - 0.3	0.05 to 0.1
	NOx (as NO <sub>2</sub> )	150 - 200 mg /Nm <sup>3</sup> 0.3 - 0.45 kg per tonne 100 % formaldehyde	Virtually none (max. 50 mg/m <sup>3</sup> )
	Formaldehyde		0.0004 kg/t product. 0.15 mg/m <sup>3</sup> (TA Luft limit value is <5 mg/Nm <sup>3</sup> )
	Dimethyl ether (DME)		<50 mg/Nm <sup>3</sup>
	Methanol		<15 mg/Nm <sup>3</sup>
	VOC as total carbon		0.6 mg/m <sup>3</sup> 0.0016 kg/t product
Dust		0.2 mg/m <sup>3</sup> , 0.0005 kg/t	
General: CEFIC data does not quote reference conditions for gas concentrations but assumed to be on a dry basis at normal temperature and pressure. Sampling intervals and oxygen concentration after oxidation are unknown.			
(1) High CO content may be an indication of catalyst poisoning. Although the figure is extreme, the emission control system (e.g. incinerator) may have to handle it.			
(2) Treatment is thermally in the case of the Silver process and catalytically in the case of the Oxide process.			

**Table 10.4: Waste air streams before and after treatment**

[CEFIC, 2000 #87] [EC VOC Task Force, 1990 #116] [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [UBA (Germany), 2000 #91]

Further emissions may arise from storage breathing and fugitives. Emission data is given in Table 10.5 and for Dutch and Swedish formaldehyde plants in Table 10.6 and Table 10.7.

	Emission factor from storage vents (g/t product)	
	Prior to treatment	After treatment
Storage – silver process	30	3 (with scrubber) 0.6 (with thermal oxidation)
Storage –oxide process	30	3 (with scrubber)
Handling – both processes	10	0.4 (vapour recovery)

**Table 10.5: VOC emissions from formaldehyde storage and handling [Rentz, 1999 #114]**

	Source	Type	Emission factor (kg/tonne of product)		Concentration (mg/Nm <sup>3</sup> )	
Silver Process	Thermal incinerator	Point (combustion)	CO <sub>2</sub>	108		
			CO	0.070		
			NO <sub>x</sub>	0.043 <sup>(3)</sup>		
	Storage, loading / unloading	Point	CH <sub>2</sub> O	0 or 0.007		
	Various sources (flanges, pumps)	Fugitives of formaldehyde, methanol, hot oil <sup>(2)</sup>	CH <sub>2</sub> O	0.25		
			MeOH	0.31		
Oxide Process	Catalytic incinerator	Point (combustion)	CH <sub>2</sub> O	0.0028	CH <sub>2</sub> O	3.2
			MeOH	0.0017	MeOH	2.0
			DME	0.0022	DME	2.5
	Various sources, (flanges, pumps)	Fugitive emissions of formaldehyde, methanol, hot oil <sup>(1,2)</sup>	CH <sub>2</sub> O	0.0006		
			MeOH	0.0007		
		DME	2 x 10 <sup>-6</sup>			
		hot oil	4 x 10 <sup>-6</sup>			

(1) Fugitive emissions are measured based on emission factors and now show much lower levels (3 to 80 times). The calculation of fugitive emissions by emission factors gives rather exaggerated results.

(2) Fugitive emissions are relatively independent of throughput so figures expressed in kg per tonne production have little significance. The figures given are based on 100 kt/yr capacity.

(3) NO<sub>x</sub> emission is much lower than the CEFIC data, probably due to low combustion temperatures in the thermal incinerator.

**Table 10.6: Air emissions from Dutch formaldehyde plants [InfoMil, 2000 #83]**

Variable	Emission in 1998 (tonnes)	Specific emission (kg/tonne feedstock) *
VOC	11	0.11
CO	25	0.25
TOC	7.7	0.08

\* Based on methanol consumption of 101000 tonnes

**Table 10.7: Emissions from a Swedish formaldehyde plant in 1998 [SEPA, 2000 #76]**

The lean gas from an Austrian formaldehyde plant (silver process) has a calorific value of approximately 2000 kJ/m<sup>3</sup>. Approximately 2/3 of the produced lean gas is used for the production of electricity in gas engines. The rest is used for steam production in two steam boilers.

The combustion of the lean gas in the gas engines produces electrical energy (2.352 kW at an electrical efficiency 34 %). The exhaust gas of these gas engines is led to catalytic converters to oxidise the CO of the exhaust gas. Steam boilers use the waste heat of the gas engines exhaust to produce 1300 kg/h steam at 10 bar (855 kW). Further energy is recovered by preheating the boiler feed water with the cooling water of the gas engines (12 000 kg/h, Δ T = 60 °C, 835 kW). The remaining energy is lost via the mixture cooler, oil- and water cooler and by radiation of the engines. The overall energy utilisation is 57 – 67 % and the heat utilisation is 23 – 33 %. Due to the low combustion temperatures the formation of NO<sub>x</sub> is low. The amount of CO and un-

burnt H<sub>2</sub> in the exhaust gases is reduced due to the use of catalytic converters. The emission limits and the actual emissions of the gas engines can be found in line 2 of Table 10.8. The costs for the power plant, the steam storage tank and the additional waste heat boiler have been approximately 3.63 million Euro.

The rest of the lean gas (approximately 1/3), which is not used for electricity production in the gas engines is used for steam production in two flame tube boilers. The emission limits and the current emission levels of these two steam boilers are also presented in Table 10.8 (line 3 and 4). The influence of the use natural gas as additional fuel in the steam boilers can also be seen in this Table. Natural gas addition produces higher NO<sub>x</sub> but lower CO emissions (see line 3 of Table 10.8) [Austria UBA, 1999 #64].

Source	CO		NO <sub>x</sub>		Total carbon		Dust	
	Limit	Actual	Limit	Actual	Limit	Actual	Limit	Actual
Gas engine <sup>(1)</sup>	150	55	100	12	-	10		
Steam boiler 3 <sup>(2)(3)</sup>	100	<2	200	21	20	<2	10	<2
Steam boiler 2 <sup>(2)(4)</sup>	100	79	200	4	20	<2	10	

All values as ½ hour mean values in mg/m<sup>3</sup>  
 Note 1: Oxygen content 5 Vol%, dry exhaust gas at normal state (0 °C and 1013 mbar)  
 Note 2: Oxygen content 3 Vol%, dry exhaust gas at normal state (0 °C, 1013 mbar)  
 Note 3: On feed of natural gas (126 - 128 m<sup>3</sup>/h) and lean-gas (4578 - 4825 m<sup>3</sup>/h). Boiler 3 built in 1998.  
 Note 4: On feed of natural gas (1 - 2 m<sup>3</sup>/h) and lean-gas (2800 - 3600 m<sup>3</sup>/h). Boiler 2 built in 1962.

**Table 10.8: Air emissions from gas engines and steam boilers on an Austrian formaldehyde plant [Austria UBA, 1999 #64]**

Table 10.9 gives a summary of emission factors (derived from a literature search) for formaldehyde plants and demonstrates the impact of some techniques.

	NMVOC (g/t product)	VOC (g/t product)
<b>Oxide process</b>		
Absorber – prior to treatment	470	
Absorber – thermal oxidation	0.9	
Fugitives - uncontrolled	470 g/h	
Fugitives – quarterly I/M of pumps and valves	220 g/h	
Fugitives – monthly I/M of pumps and valves	130 g/h	
Fugitives – monthly I/M of pumps and valves and use of mechanical seal pumps and rupture disks	63 g/h	
Start-up		0
Overall	3000 - 5000	8000
<b>Silver process</b>		
Absorber – prior to treatment	380	
Absorber – thermal incinerator	7.6	
Absorber – flare	76	
Product fractionator - uncontrolled	330	50
Product fractionator - recycling to absorber	0	
Product fractionator - water scrubber	17	
Fugitives – uncontrolled	700 g/h	
Fugitives – quarterly I/M of pumps and valves	300 g/h	
Fugitives – monthly I/M of pumps and valves	220 g/h	
Fugitives – monthly I/M of pumps and valves and use of mechanical seal pumps and rupture disks	63 g/h	
Start-up	100	100
Overall	3000 - 5000	6500

Note: The fugitive emissions will depend not only on the Inspection and Maintenance (I/M) routine, but also factors such as the plant status, the quality of the equipment used, the products handled, and the efficiency of the leak repair.

**Table 10.9: Review of air emission factors for formaldehyde plants [Rentz, 1999 #114]**

### 10.3.3 Water emissions

Under routine operating conditions, the silver and oxide processes do not produce any significant continuous liquid waste streams. Effluents may arise from spills, vessel wash-water and contaminated condensate (boiler purges and cooling water blowdown that are contaminated by upset conditions such as equipment failure). Many of these streams can be reworked into the process to dilute the formaldehyde product.

A German oxide plant is reported [UBA (Germany), 2000 #91] to have untreated effluent with a COD of 8720 mg/l (0.5 kg COD/tonne product). Biological treatment reduces the COD to 100 mg/l, (0.008 kg COD/tonne product) in a waste water volume of 0.07 m<sup>3</sup>/tonne product.

### 10.3.4 Wastes

There is negligible formation of solid wastes in the silver and oxide processes under normal operating conditions. Almost all of the spent catalyst from reactors and off-gas oxidation can be regenerated and as a result there are minimal catalyst wastes for disposal. A small build-up of solid para-formaldehyde may occur (principally at cold spots in equipment and pipes) and is removed during maintenance activities. Filters may also be used in the purification of formaldehyde product and this generates spent. In the oxide process the heat transfer fluid is periodically checked and in rare cases changed. Spent fluid is most frequently sent to a reclaimer (for recycling) or incineration.

Waste arisings from Dutch and German formaldehyde plants are given in Table 10.10.

Source	Destination	Emission factor (kg/tonne product)	
		The Netherlands	Germany
Reactor catalyst (Silver)	Recycling	0.04 – 0.1	
Reactor catalyst (Fe/Mo Oxide on carrier)	Recycling	0.06	0.01
Catalyst from off-gas incinerator (Pt on carrier)	Recycling	0.002 <sup>(1)</sup>	
Oil/ filters	Disposal	0.06	0.5082
Domestic, sewer sludge	Disposal	-	

(1) CEFIC give a figure of 0.015 kg/t 100 %, with the spent platinum catalyst being recycled.

**Table 10.10: Waste arisings from Dutch and German formaldehyde plants**  
[InfoMil, 2000 #83] [UBA (Germany), 2000 #91]

## 10.4 Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind

### 10.4.1 Verfahrensweg

Die Auswahl des Prozesses kann von verschiedenen örtlichen Faktoren abhängen wie dem Methanolverbrauch und -preis, der Produktionskapazität der Anlage, der physischen Anlagengröße, dem Stromverbrauch, der Dampferzeugung und dem Preis und der Lebenszeit des Katalysators. Tabelle 10.11 liefert einen vereinfachten Vergleich mit einigen der Hauptunterschiede zwischen dem Silber- und dem Oxidprozess.

Faktor	Silberprozess	Oxidprozess
Rohmaterial		Geringerer Methanolverbrauch (da vollständige Umsetzung von Methanol)
Produkte	Hergestelltes Formaldehyd enthält mehr Methanol, aber weniger oder kein Natriumhydroxid	Hergestelltes Formaldehyd enthält geringe Mengen an Natriumhydroxyd, aber weniger Methanol
Energie	Erzeugung von Dampf und geringerer Stromverbrauch (1)	Geringere Dampferzeugung und höherer Stromverbrauch
Ausbeute	87-90%	91-94% Niedrige Reaktionstemperatur, deswegen hohe Selektivität
Reaktionsbedingungen		Niedrigere Temperatur Großer Luftüberschuss, deswegen größere Anlagenaggregate und mehr Abluft
Sonstige	Kleinere Anlage	Abluft nicht autotherm verbrennbar
(1) Es gibt Anlagen ohne externen Strombezug als Ergebnis einer maximierten internen Erzeugung [Österreich UBA, 1999 #64]		

**Tabelle 10.11: Vergleich des Silber- und Oxidprozesses**

Der Silberprozess (mit vollständiger Umsetzung) und der Oxidprozess haben beide Vorteile und Nachteile. Es wurden keine Beispiele für die Umstellung bestehender Produktionseinheiten vom Silber- auf den Oxidprozess (oder umgekehrt) angegeben, so dass es wichtig ist, von Beginn an den geeignetsten Verfahrensweg zu wählen. Die Verfahrenswahl wird daher durch die Bedeutung der oben angegebenen Faktoren vor Ort entschieden.

Selbst der Silberprozess (mit partieller Umsetzung), der zunächst den Eindruck erweckt, aufgrund seiner niedrigeren Konversionsrate nur ein begrenztes Einsatzfeld zu haben, ist dort ein geschätzter Verfahrensweg, wo hoch konzentrierte Formaldehydlösungen (über 60%) gefragt sind (z.B. für den Einsatz bei der Herstellung von Folgeprodukten). Hierfür wird in diesen Fällen mit der (aufgrund des Wärmebedarfs für die Abtrennung und Rückführung des Methanols) niedrigeren Dampferzeugung ein akzeptabler Preis bezahlt.

Wenn Nachfrage nach einem niedrigen Methanolgehalt in der Formaldehydlösung (unter 0,5 Gew.%) besteht, wird man den Oxidprozess und den Silberprozess mit partieller Methanolumsetzung bevorzugen. Ein niedriger Methanolgehalt kann auch mit dem Silberprozess (mit vollständiger Umsetzung) erreicht werden, wenn zusätzliche Aggregate eingesetzt werden.

### 10.4.2 Technische Gestaltung

Wandeffekte im Reaktor können für eine unbefriedigende Produktselektivität verantwortlich sein und sind ein wichtiger Faktor bei der Reaktorgestaltung. Bei optimiertem Durchsatz und optimierter Reaktionstemperatur steigt die Formaldehyd-Produktionskapazität proportional zum Durchmesser des Reaktors. Der größte bekannte Reaktor (BASF in Deutschland) hat einen Durchmesser von 3,2 Metern und eine Produktionskapazität von 72 kt/a (bezogen auf 100% Formaldehyd) [Ullmann, 1998 #80].

Eine bedeutende Quelle für flüchtige Verluste können Flansche sein, und um solche Verluste zu minimieren, wurde in einer europäischen Anlage eine 50m-Absorptionskolonne in einem Stück (d.h. flanschlos) errichtet, die den Wartungsbedarf und die diffusen Verluste vermindert (Quelle: CEFIC-Untergruppensitzung 26.01.2000).

Die Prozessaggregate sind darauf ausgelegt, entweder oberhalb oder unterhalb des Explosionsbereiches betrieben zu werden, jedoch auch durch Entlastungsvorrichtungen wie Berstscheiben und Druckentlastungsventile geschützt. Diese Vorrichtungen erfordern regelmäßige Inspektion und regelmäßigen Austausch.

Formaldehydlösungen greifen unlegierten Stahl an, sodass sämtliche technische Anlagenteile mit Formaldehydkontakt aus korrosionsfester Legierung (z.B. rostfreiem Stahl) gefertigt sein müssen. Rohrleitungen für den Transport von Wasser oder Gasen müssen aus Legierungen hergestellt sein, die keine metallische Vergiftung des Silberkatalysators bewirken [Ullmann, 1998 #80].

### 10.4.3 Verbrauch an Einsatzstoffen

Methanol- und/oder Formaldehydverluste treten im Prozess durch sonstige luftseitige Auslässe, durch das Spülen der Prozesseinheit und durch unbeabsichtigtes Verschütten auf, aber die Hauptverluste sind durch die Selektivität der Reaktion bedingt. Die Selektivität der Bildungsreaktion von Formaldehyd hängt von eng miteinander verbundenen Faktoren ab, nämlich:

- Katalysator: Art, Alter, Aktivität/Selektivität
- Betriebsbedingungen: Temperatur, Gasvolumenstrom und -zusammensetzung
- Reaktorauslegung: Leistungsfähigkeit bei der Wärmeübertragung, mechanische Auslegung

Der Katalysator austausch erfordert das vollständige Herunterfahren der Reaktoren, beim Silberprozess für 12 Stunden (alle 3 bis 9 Monate) und beim Oxidprozess für 3-4 Tage (alle 10 bis 18 Monate), so dass diese Operation im Rahmen eines festen Zeitplanes ausgeführt wird. Durch Forschung und Entwicklung wurden wesentliche Verbesserungen der Selektivität, der Aktivität, der Lebenszeit und der strukturellen Stabilität der Katalysatoren erreicht. Im Allgemeinen ergeben gute Katalysatoren eine verbesserte Ausbeute, Produktionskapazität und Produktqualität, haben eine vertretbare Lebenszeit und weisen ein gutes Preis/Leistungsverhältnis auf.

### 10.4.4 Verbrauch an Betriebsmitteln

Die beiden hauptsächlichen Betriebsmittel bei der Formaldehydproduktion sind Strom und Dampf, und ihr Verbrauch ist direkt gekoppelt mit der Selektivität des Prozesses. Die Prozessselektivität ist wiederum eine Funktion des Kohlenstoffverlustes (als Kohlenmonoxid und Kohlendioxid) in den Reaktoren. Je niedriger der Kohlenstoffverlust, desto höher die Selektivität (d.h. es wird weniger Methanol benötigt für die Produktion einer Tonne Formaldehyd). Die vollständige Oxidation von Kohlenstoff ist jedoch (verglichen mit den Reaktionen, die Formaldehyd bilden) sehr exotherm, sodass bei hohem Kohlenstoffverlust mehr Dampf erzeugt wird. Ein schwacher Katalysator bewirkt demzufolge eine hohe Dampfproduktion, ist aber nachteilig für den Methanolverbrauch.

Da alle Formaldehydeinheiten mehr Dampf erzeugen, als sie selbst verbrauchen, ist es wichtig, dass es auf Standortebene ein effizientes Energiemanagement gibt. Solange der Industriestandort in der Lage ist, den durch die Formaldehydeinheit gelieferten Überschussdampf zu verbrauchen, kann der Dampfüberschuss durch Wärmerückgewinnungsmaßnahmen bei den heißen Prozessströmen maximiert werden.

Das Prozessluftgebläse ist der bedeutendste Stromverbraucher in einer Formaldehydeinheit. Zur Verringerung des Energieverbrauches des Gebläses werden die üblichen Wege eingeschlagen, d.h. Art und leistungsfähige Auslegung des Gebläses, Verminderung von Druckverlusten (insbesondere über dem Katalysatorbett) und Rückführung des Prozessgases (im speziellen Fall des Oxidprozesses).

Die Energieeffizienz der Formaldehydproduktion kann auch dadurch verbessert werden, dass das Schwachgas genutzt wird, um Strom in Gasmotoren und Dampf in Dampfkesseln zu erzeugen. Eine vollständigere Beschreibung dieser Technik wird in Abschnitt 10.3.2 und in [Austria UBA, 1999 #64] gegeben.

### 10.4.5 Luftseitige Emissionen

#### 10.4.5.1 Reaktionsabgas

Nachdem das Formaldehyd aus dem Reaktionsgas absorbiert worden ist, verbleibt ein feuchtes Abgas, das niedrige Mengen an VOC (Methanol, Formaldehyd) enthält. Weitere typische Bestandteile sind Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff und Sauerstoff im Falle des Oxidprozesses beziehungsweise Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff und Wasserstoff im Falle des Silberprozesses. Das Abgas wird verbrannt, um Emissionen in die Luft zu vermeiden und den Brennwert zu nutzen, aber die Art der Verbrennung hängt von seinem Heizwert ab.

Im Silberprozess hat das Abgas einen hohen Heizwert (typisch sind  $2200 \text{ kJ/Nm}^3$  oder  $4700 \text{ MJ/t}$  100% Formaldehyd), da es überschüssigen Wasserstoff enthält. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass der Silberprozess mit Luftunterschuss betrieben wird, was zu freiem Wasserstoff führt, der aus der Methanoldehydrierungsreaktion stammt. Das Abgas ist deswegen gut geeignet für die thermische Verwertung durch Verbrennung. Die Verbrennung kann in einer gesonderten, speziell dafür ausgelegten thermischen Nachverbrennungsanlage mit Dampferzeugung oder in einer zentralen Dampfkesselanlage stattfinden. Table 10.4 gibt die Emissionsminderungsleistung einer gesonderten thermischen Nachverbrennungsanlage wieder. Die thermische Abluftverbrennung hat einen geschätzten Wirkungsgrad von 99,8% [InfoMil, 2000 #83]. Die Abluft enthält nach der Verbrennung Stickstoff, Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickoxide.

Beim **Oxidprozess** hat das Abgas einen niedrigen Heizwert (typisch sind  $5000 \text{ kJ/Nm}^3$  oder  $1100 \text{ MJ/t}$  100% Formaldehyd). Abgas aus dem Oxidprozess kann zwar in einer vorhandenen zentralen Dampfkesselanlage verbrannt werden, dies vermindert jedoch tendenziell die Dampferzeugungskapazität. Eine effizientere Verbrennung wird durch die katalytische Nachverbrennung ermöglicht. Katalytische Nachverbrennungsanlagen haben gewöhnlich Betriebstemperaturen von  $300\text{-}500^\circ\text{C}$  und einen Wirkungsgrad von 99,7-99,8% in Bezug auf die Umsetzung zu Kohlendioxid und  $\text{H}_2\text{O}$ . Typische Pd/Pt-Draht-Katalysatoren auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger haben eine Lebenszeit von 4-6 Jahren. Die laufenden Kosten sind sehr niedrig, da die Kosten für Personal und Wartungsarbeiten gewöhnlich der Formaldehydanlage zugerechnet werden.

Die Dampferzeugung von katalytischen Nachverbrennungsanlagen ist gering, und die Nutzbarkeit des Dampfaufkommens wird durch die örtlichen Gegebenheiten bestimmt. Es wird aber geschätzt, dass eine katalytische Anlage 5000 Tonnen Dampf pro Jahr erzeugen kann; wenn dieser mit £6 pro Tonne niedrig veranschlagt wird, ergibt dies eine Einnahme von £30.000 pro Jahr [Environment Agency (E&W), 1998 #1].

Die Emissionsminderungsleistung einer gesonderten katalytischen Nachverbrennung sind bereits in Table 10.4 und Table 10.6 aufgeführt. Nach Angaben [Environment Agency (E&W), 1998 #1] ist der deutsche Emissionsgrenzwert von  $5 \text{ mg/Nm}^3$  Formaldehyd gerade noch einhaltbar. Andere typische Grenzwerte sind  $100 \text{ mg/Nm}^3$  Kohlenmonoxid und ein Gesamtwert von  $75 \text{ mg/Nm}^3$  für andere organische Verbindungen wie DME (Dimethylether). Im Vergleich zur thermischen Nachverbrennung führt die katalytische Nachverbrennung zu praktisch keinen  $\text{NO}_x$ - und zu niedrigeren CO-Emissionen.

### 10.4.5.2 Lagertanks

Bei den Lagertanks für den Einsatzstoff Methanol und für die hergestellten, verschieden konzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen fallen Emissionen durch die Tankatmung und durch die Füll- und Entleerungsvorgänge an. Das Abgas aus der Methanollagerung wird durch thermische oder katalytische Nachverbrennung über einem Edelmetallkatalysator oder durch Adsorption an Aktivkohle oder durch Anschließen an die Ansaugseite des Prozessluftgebläses behandelt. Das Abgas aus der Formaldehydlagerung wird durch thermische oder katalytische Nachverbrennung oder durch Absorption in Wasser oder durch Anschluss an die Ansaugung des Prozessluftgebläses behandelt.

Bei der Lagerung von Formaldehyd muss eine geeignete Temperatur aufrechterhalten werden, da niedrige Temperaturen (und/oder ein Anstieg der Konzentration) die Ausfällung von Para-Formaldehyd bewirken, während die Lösung bei höherer Temperatur zur Bildung von Ameisensäure neigt. Um die Lagerung zu verbessern, können Stabilisatoren hinzugefügt werden, die aber nicht die weitere Verarbeitung stören sollten. Die Stabilisatoren werden so ausgewählt, dass sie mit den Anforderungen der Endverbraucher verträglich sind; Beispiele sind kurzkettige Alkohole, Harnstoff und Melamin [Ullmann, 1998 #80].

Allgemein sollte die Größe der Lagertanks möglichst klein gehalten werden; dabei ist der zeitliche Verlauf zwischen der Versorgung mit Methanol und dem Verbrauch von Formaldehyd zur Kenntnis zu nehmen, so dass Unterbrechungen des kontinuierlichen Produktionsprozesses möglichst weitgehend vermieden werden. Die Lagerkapazität sollte die Verbrauchsrate von Folgeprozessen und die erfahrungsgemäße Stillstandsdauer bei Instandhaltungsarbeiten berücksichtigen. Die Lagerung von Formaldehyd und Methanol kann außerdem den Anforderungen der Seveso-Richtlinie unterliegen.

### 10.4.5.3 Flüchtige Emissionen

Sowohl der Silber- als auch der Oxidprozess laufen beide bei nahezu atmosphärischem Druck, sodass kaum Druckgefälle als Triebkraft für flüchtige Emissionen vorhanden ist. Emissionen aus Wartungsarbeiten sind vernachlässigbar, da es leicht fällt, Rückstände von den Prozessapparaturen abzuspülen (sowohl Formaldehyd als auch Methanol sind wasserlöslich), aber geringfügige Emissionen treten gelegentlich für kurze Zeitspannen auf (z.B. während einer Filterreinigung). Die VOC-Freisetzen bestehen hauptsächlich aus Methanol und Formaldehyd. Durch den starken Geruch von Formaldehyd (Nachweisgrenze im Bereich 1 ppm) wird das Betriebspersonal bei anormalen Zuständen gewarnt. Aus Gründen des Arbeitsschutzes wurden bei Formaldehydanlagen umfangreiche Maßnahmen ergriffen, um VOC-Freisetzen (einschließlich diffuser) zu vermeiden; die typischen Maßnahmen werden in Abschnitt 5.3.1.3 beschrieben. Formaldehydfreisetzen aus undichten Stellen können aufgrund des starken Geruches auch ohne ein aufwändiges on-line-Messsystem wahrgenommen werden.

Hochkonzentrierte Formaldehydlösungen verfestigen sich beim Auslaufen. Die dampfförmigen Emissionen sind deswegen bei Leckagen gering, und der gebildete Feststoff kann leicht entfernt werden. Wenn aus verschütteter Formaldehydflüssigkeit tatsächlich Dämpfe entweichen, kann Schaum eingesetzt werden, um die Verluste zu verringern, und über die Dampf Wolke kann Wasser versprüht werden.

Obwohl es schwer fällt, die exakte Verminderung der diffusen Emissionen vorherzusagen, die durch ein Lecksuch- und Reparaturprogramm (LDAR) erreicht werden kann, liegen Angaben vor, dass ein vierteljährliches Inspektions- und Wartungsprogramm (I/W) für Pumpen und Ventile eine Gesamtminderung der Formaldehydemissionen von ungefähr 57% bewirkt (siehe Table 10.9). Die monatliche Durchführung von I/W bei Pumpen und Ventilen hat einen Gesamtminderungseffekt von ungefähr 69%. Die Verwendung von Pumpen mit Doppeldichtungen, der Einsatz von Berstscheiben bei Entlastungsventilen und monatliches I/W für andere Ventile erbringt eine Gesamtminderung von ungefähr 91%. Mechanische Doppeldichtungen und Berstscheiben sind bei der Emissionsminderung bei Pumpen und Entlastungsventilen annähernd 100%ig wirksam [Rentz, 1999 #114].

Flüchtige Emissionen werden indirekt überwacht durch Überprüfung der Formaldehydkonzentration am Arbeitsplatz, der das Anlagenpersonal ausgesetzt sein könnte. Die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK, Occupational Exposure Limits OEL) hängt von den nationalen Regelungen ab, und Tabelle 10.12 zeigt Werte für eine Auswahl europäischer Länder.

Land	MAK Formaldehyd	
	8 h –Wert (in ppm)	Kurzzeitwert (in ppm)
Belgien	1,0	2,0
Dänemark	0,3	0,3
Frankreich	0,5	1,0
Deutschland	0,5	0,5
Niederlande	1,0	2,0
Schweden	0,5	1,0
Großbritannien	2,0	2,0

Tabelle 10.12: Maximale Arbeitsplatzkonzentration für Formaldehyd in Europa (März 1999)  
[CEFIC, 2000 #138]

### 10.4.5.4 Andere gefasste Abgasströme

VOC-haltige Abgasströme können bei Beladungs- und Entleerungsvorgängen oder bei dem Spülen der Apparaturen vor Wartungsarbeiten auftreten. Beim Umgang mit Methanol und Formaldehyd können Emissionen durch das Abkuppeln von Rohrverbindungen entstehen, wenn die Verbindungen vor der Abkuppelung nicht gründlich geleert werden. Die allgemeinen Prinzipien in Kapitel 5 können angewandt werden, um diese Emissionen zu vermeiden und zu vermindern.

Der Wärmeträger, der im Oxidprozess eingesetzt wird, hat einen gewissen Dampfdruck und erleidet damit Verluste über die Atemgase. Abgase aus dem Wärmeträgerflüssigkeitskreislauf beim Oxidprozess werden in der katalytischen Nachverbrennung oxidativ behandelt.

### 10.4.5.5 Kosten

Für eine typische Anlage, die sich einer Kombination von Techniken zur Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung bedient, wurden die Kosten geschätzt (Tabelle 10.13). Im Zusammenhang mit den Gesamtkosten bei der Formaldehydproduktion und dem Spielraum der Gesamtkostenstufen wurden die Kosten als „sicherlich bedeutsam, aber wahrscheinlich nicht lähmend“ angesehen. Die hypothetischen Fälle Tankabgaswäscher und Detektion von diffusen Emissionen scheinen zwar in Bezug auf die jährlichen Kosten relativ günstig zu sein, sind aber kostenintensiv als Kosten pro Tonne eliminiertes VOC [Environment Agency (E&W), 1998 #1].

Technik	Kapitalkosten in £1000	Betriebskosten in £1000 pa	Kosten auf Jahresbasis in £1000 pa	Kosten/ t VOC in £	Kosten/t Produkt in £
Tankabgaswäscher <sup>(1)</sup>	45	2	9	3040	0,18
Flüchtige Emissionen <sup>(2)</sup>	8	10	11	2730	0,22
Restgasverbrennung <sup>(3)</sup>	250	13	54	146	1,07
Restgasverbrennung (+ Dampfgeschrift) <sup>(3)</sup>	250 <sup>(4)</sup>	-17	24	65	0,47

1. Methanol wird unter atmosphärischem Druck gelagert. Selbst mit Stickstoffüberlagerung gibt es Verluste bei der Tankbefüllung. Formaldehyd hat „mittlere“ Auswirkungen auf die Umwelt und sollte deswegen kontrolliert werden. Pendelleitungen und einem einfachen Wäschersystem sind grob Kosten zugeordnet, wobei der Ablauf des Wäschers dem Dampf der Hauptprozesswäscher zugeführt wird.

2. Flüchtige Emissionen sind allgemein niedrig. Der Einbau von hochwertigen Armaturen und Verbindungen ist bei neuen Anlagen am zweckmäßigsten und ein einfaches LDAR-Programm wird kostenmäßig als zusätzliche Maßnahme veranschlagt.

3. Die Verbrennung des Restgases wird für den Oxidprozess in Betracht gezogen, um VOCs (einschließlich Dimethylether, Methanol und Formaldehyd) zu entfernen und CO zu oxidieren. Die wirtschaftlichen Fallbeispiele wurden mit und ohne Gutschrift für die Dampferzeugung berechnet.

4. Umfasst nicht die Kapitalkosten für die Einrichtungen zur zusätzlichen Dampferzeugung.

**Tabelle 10.13: Kosten der Emissionsminderung bei der Formaldehydproduktion [Environment Agency (E&W), 1998 #1]**

### 10.4.6 Wasserseitige Emissionen

Bei dem Formaldehydprozess fällt im Normalbetrieb kein Abwasser an, aber durch Störungen oder durch das Spülen der Apparate vor Wartungsvorgängen kann Abwasser anfallen. Es gehört zur guten Praxis, Aufbauten auf einen eingefassten Betonboden zu setzen und sämtliche austretenden Flüssigkeiten in einem Behälter zu sammeln. Die Anlagen verfügen gewöhnlich über Rückhaltebehälter oder Sumpfe, um Abwasserströme und (möglicherweise verunreinigtes) Regenwasser zu sammeln.

Die meisten anfallenden Wässer können in den Prozess wieder eingebracht werden, um das hergestellte Formaldehyd zu verdünnen. Wo dies nicht möglich ist, werden formaldehydhaltige Abwässer durch biologische Behandlung in einer standorteigenen oder externen Abwasserbehandlungsanlage (ABA) leicht abgebaut. Der Gesamteliminationsgrad für Formaldehyd in einer ABA kann 99,8% betragen [InfoMil, 2000 #83].

Nicht belastetes Abwasser aus dem Kühlturm, aus der Kesselentwässerung und nicht belastetes Niederschlagswasser wird normalerweise direkt in das Oberflächengewässer eingeleitet, da dies die hydraulische Belastung der ABA senkt [InfoMil, 2000 #83].

## 10.4.7 Nebenprodukte und Abfälle

### 10.4.7.1 Verbrauchter Katalysator

Die Lebensdauer des Katalysators wird sowohl beim Silber- wie auch beim Oxidprozess nachteilig beeinflusst, wenn er lange extrem hohen Reaktionstemperaturen und hohen Durchsatzraten ausgesetzt wird. Dies bewirkt, dass der Katalysator irreversibel mit Kohlenstoffablagerungen belegt wird, die zu einem zusätzlichen Druckverlust entlang des Katalysatorbettes führen [Ullmann, 1998 #80]. Die hauptsächliche Vorbeugungsmaßnahme ist deswegen die Optimierung der Reaktionsbedingungen und damit der Lebensdauer des Katalysators.

Theoretisch könnte der Verbrauch an Formaldehyd-Katalysator (als t/t produziertes Formaldehyd) verringert werden, indem der Katalysator für eine längere Zeit eingesetzt wird, vor dem Austausch durch einen frischen Ansatz. Ein alternder Katalysator verliert jedoch sukzessive seine Selektivität, bis schließlich der weitere Einsatz des Katalysators nicht mehr vertretbar ist. Es ist zu erwarten, dass der Katalysatorverbrauch weiterhin abnimmt, da die Arbeiten an der Weiterentwicklung der Katalysatoren Fortschritte bei der Katalysatordeaktivierungsgeschwindigkeit und damit Katalysatorlebenszeit machen. Verbrauchter Formaldehyd-Katalysator wird zu einem externen Aufarbeiter zur Rückgewinnung der Edelmetalle gegeben - entweder durch Recycling in einem metallurgischen Prozess oder durch elektrolytische Regeneration, um neuen Katalysator herzustellen. Aus dem verbrauchten Silberkatalysator werden gewöhnlich mehr als 99% des Silbers zurückgewonnen. Eisen und Molybdän können ebenfalls zurückgewonnen werden, aus dem verbrauchten Oxidkatalysator. Nach der Metallrückgewinnung muss das inerte Trägermaterial durch den Aufarbeiter entsorgt werden, wahrscheinlich durch Deponierung.

### 10.4.7.2 Festes Paraformaldehyd als Nebenprodukt

Festes Paraformaldehyd bildet sich bevorzugt an kalten Stellen in Rohrleitungen, in Lagertanks und dort, wo flüssiges Formaldehyd aus den Apparaturen austritt (z.B. tropfende Pumpen). Paraformaldehyd wird auch bei Wartungsarbeiten zurückgewonnen, z.B. aus den den Pumpen vorgeschalteten Filtern. Innere Feststoffablagerungen können durch verbesserte Wärmezufuhr, Isolierung und Durchströmung vermieden werden. Äußere feste Ablagerungen können abgekehrt oder in heißem Wasser gelöst werden. Wo dies möglich ist, wird der Feststoff wieder aufgelöst - entweder in heißem Wasser (zur Rückführung in den Prozess) oder in Ammoniak (zum Beispiel zur weiteren Verwendung in einer Hexamethylentetraminanlage). Andernfalls wird der Feststoff in Behälter abgefüllt und verbrannt.

## 10.5 Beste verfügbare Techniken

Wie in Kapitel 6 erläutert, werden die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess festgelegt, indem die drei Ebenen der BVT in der folgenden Rangfolge betrachtet werden: Beispielprozess-BVT (soweit es sie gibt); Allgemeine BVT LVOC; und schließlich jegliche relevanten Querschnitts-BVT. Die folgenden Techniken sind BVT für den Beispielprozess der Formaldehydherstellung.

### 10.5.1 Wahl des Herstellungsverfahrens

Formaldehyd wird entweder durch Oxidation von Methanol mittels Luft an einem Metalloxidkatalysator (Oxidprozess) oder durch Oxy-Dehydrierung von Methanol mittels Luft an einem Silberkatalysator (Silberprozess) hergestellt. Bei einer neuen Produktionseinheit können sowohl der Oxidprozess wie auch der Silberprozess (mit vollständiger Umsetzung) BVT sein. Die Wahl des Prozesses ist abhängig von örtlichen Faktoren wie der Produktionskapazität und der Produktqualität. Bei vielen der in letzter Zeit gebauten Anlagen hat man sich für den neueren Oxidprozess entschieden, dennoch spielt der Silberprozess immer noch eine bedeutende Rolle.

Der Silberprozess (mit partieller Umsetzung) gleicht aus Umweltsicht den anderen Prozessen, liefert aber weniger Dampfüberschuss aufgrund des Wärmebedarfs für die Abtrennung und Rückführung des Methanols. Dafür ergibt er hoch konzentrierte Lösungen (über 60%), die direkt am Standort eingesetzt werden können und

bei der Herstellung von Folgeprodukten Energie einsparen. In diesem Fall ist auch der Silberprozess (mit partieller Umsetzung) BVT.

Der Oxidprozess und der Silberprozess (mit partieller Umsetzung des Methanols) können BVT sein, wenn ein niedriger Methanolgehalt in der Formaldehydlösung (unter 0,5 Gew.%) verlangt wird. Dieser niedrige Methanolgehalt kann auch mit dem Silberprozess (mit vollständiger Umsetzung) erreicht werden, wenn zusätzliche Aggregate eingesetzt werden.

### 10.5.2 Verbrauch an Energie und Rohmaterialien

**Energie:** Der Gesamtprozess inklusive Abgasbehandlung ist exotherm, und der Energieüberschuss kann durch Umwandlung in Dampf (zum Einsatz am Standort) genutzt werden. Alternativ kann das Abgas aus dem Silberprozess in einem Blockheizkraftwerk verbrannt werden, um gleichzeitig Strom und Dampf zu erzeugen. Die BVT besteht darin, die Energiebilanz der Formaldehydeinheit unter Berücksichtigung des umgebenden Standortes effizient zu steuern.

**Wasser:** Der Formaldehydprozess ist ein Nettoverbraucher. Die BVT besteht darin, wässrige Ströme wieder zu nutzen, um Formaldehyd zu absorbieren oder zu verdünnen (wenn es die Endproduktqualität nicht nachteilig beeinflusst).

### 10.5.3 Luftseitige Emissionen

Es ist BVT, die Abgasströme aus dem Absorber und aus der Lagerung und den Be- und Entladungssystemen an ein Rückgewinnungssystem (z.B. Kondensation, Wasserwäscher) und/oder an eine Abgasbehandlung (z.B. Blockheizkraftwerk, thermische/katalytische Nachverbrennung, zentrale Dampfkesselanlage) anzuschließen. Diese technischen Einrichtungen können so ausgelegt werden, dass eine Formaldehydemission von  $<5 \text{ mg/Nm}^3$  (Tagesmittel) erreicht wird.

**Silberprozess:** Zu den BVT für die Emissionsminderung bei den Absorberabgasen beim Silberprozess gehört die Verbrennung in Gasmotoren beziehungsweise Blockheizkraftwerken und die gezielte thermische Nachverbrennung mit Dampferzeugung. Damit können Emissionskonzentrationen (als trockenes Verbrennungsabgas bei Standardbedingungen und bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 3 Vol%) erreicht werden von:

- Kohlenmonoxid:  $50 \text{ mg/Nm}^3$  als Tagesmittelwert (0,1 kg/t Formaldehyd 100%)
- Stickoxide (als  $\text{NO}_2$ ):  $150 \text{ mg/Nm}^3$  als Tagesmittelwert (0,3 kg/t Formaldehyd 100%)  
Dabei ist zu beachten, dass Techniken zur Verminderung von CO einen gegenteiligen Effekt auf die NOx-Emissionen haben können.

Abgase des Silberprozesses können in Blockheizkraftwerken verbrannt werden (um Dampf und Strom zu erzeugen), was ebenfalls BVT ist. Diese Technik ist möglicherweise zu bevorzugen, da sie eine hohe Energieeffizienz mit den niedrigen Emissionen einer thermischen Nachverbrennung verbindet, ist aber gegebenenfalls nicht in jeder Anlage anwendbar.

Die Verbrennung von Abgasen in einer zentralen Dampfkesselanlage (zusammen mit anderen Brennstoffen) kann ebenfalls BVT sein und ähnliche Emissionsstandards erreichen.

**Oxidprozess:** Die BVT zur Behandlung des Reaktionsabgases aus dem Oxidprozess besteht in der gezielten katalytischen Nachverbrennung, vorzugsweise mit der Erzeugung von Dampf für andere Betriebe (obwohl der wirtschaftliche Aspekt unbedeutender sein kann als beim Silberprozess). Damit können Emissionskonzentrationen (als trockenes Verbrennungsabgas bei Standardbedingungen und bezogen auf einen Sauerstoffgehalt von 3 Vol%) erreicht werden von:

- Kohlenmonoxid:  $<20 \text{ mg/Nm}^3$  als Tagesmittel (0,05 kg/t Formaldehyd 100%)
- Stickoxide (als  $\text{NO}_2$ ):  $<10 \text{ mg/Nm}^3$  als Tagesmittel

**Lagerung und Umschlag:** BVT für die Auslegung von Methanoltanks ist, der Feuergefährlichkeit von Methanol/Luft-Gemischen Rechnung zu tragen und die Abgasströme durch Techniken wie die Abgasrückführung beim Befüllen/Entleeren zu verringern. Zu den BVT für belastete Abgasströme aus der Lagerung von Methanol und Formaldehyd gehören:

- Thermische oder katalytische Nachverbrennung
- Adsorption an Aktivkohle (nur für Methanol)
- Absorption in Wasser, das anschließend in den Prozess zurückgeführt wird
- Anbindung an die Ansaugung des Prozessluftgebläses (nur bei Abluft aus der Formaldehydlagerung und unter Voraussetzung der notwendigen vorsorglichen Sicherheitsmaßnahmen)

**Flüchtige Stoffe:** Die BVT für die Vermeidung von diffusen Emissionen aus der Formaldehydproduktion in die Atmosphäre wird in Abschnitt 6.3 beschrieben.

#### 10.5.4 Wasserseitige Emissionen

BVT für die anfallenden, mengenmäßig eher unbedeutenden Abwässer ist die maximale Wiederverwendung als Verdünnungswasser für die hergestellte Formaldehydlösung (wenn dies nicht die Produktqualität nachteilig beeinflusst). Wenn die Wiederverwendung nicht möglich ist, ist die biologische Behandlung in einer Abwasserbehandlungsanlage am Standort oder extern BVT, wobei die notwendigen Maßnahmen zu treffen sind, um sicherzustellen, dass die Formaldehydkonzentration nicht den biologischen Abbau hemmt.

#### 10.5.5 Nebenprodukte und Abfälle

In Bezug auf Katalysatorabfälle ist BVT, zunächst die Lebensdauer des Katalysators durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen maximal zu verlängern und dann das im verbrauchten Katalysator enthaltene Metall (Silber, Eisen oder Molybdän) zurückzugewinnen, um frischen Katalysator zum Wiedereinsatz in der Reaktion herzustellen.

Gegen die Anreicherung von festem Paraformaldehyd ist BVT, der Paraformaldehydbildung in den Prozessapparaturen durch Optimierung der Wärmezufuhr, Isolierung und Durchströmung vorzubeugen. Anfallende, nicht vermeidbare Stoffmengen sind wieder aufzulösen, entweder in heißem Wasser (zur Wiederverwendung im Prozess) oder in Ammoniak (zur Wiederverwendung in anderen Prozessen). Wo dies nicht möglich ist, können sie abgezogen und verbrannt werden.

### 10.6 Techniken in Entwicklung

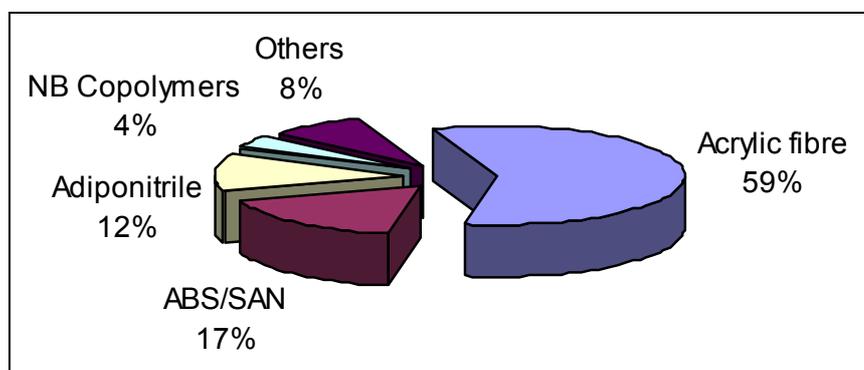
Die direkte Herstellung aus Methan würde die Stoffverluste und den Energieverbrauch der Herstellung über Methanol vermeiden. Es liegen einige Berichte vor, nach denen dies erreicht wurde, aber die schwache Selektivität und der niedrige Umsetzungsgrad machen komplizierte Trennstufen erforderlich, die die wirtschaftliche Anwendung verhindern [Wells, 1991 #60]. Es kommt hinzu, dass die Temperaturen von 600°C, die erforderlich sind, um die Reaktion zu beschleunigen, auch die schnelle Zersetzung von Formaldehyd auslösen [Weissermel & Arpe, 1993 #59].



## 11 ILLUSTRATIVE PROCESS: ACRYLONITRILE

### 11.1 General information

**Uses.** Acrylonitrile is an intermediate monomer used world-wide for several applications. The majority of European acrylonitrile is used in the production of acrylic fibre, with ABS representing the next most important end user (Figure 11.1). The European end uses broadly reflect the world situation.



**Figure 11.1: Uses of acrylonitrile in Europe**  
[CEFIC, 2000 #85]

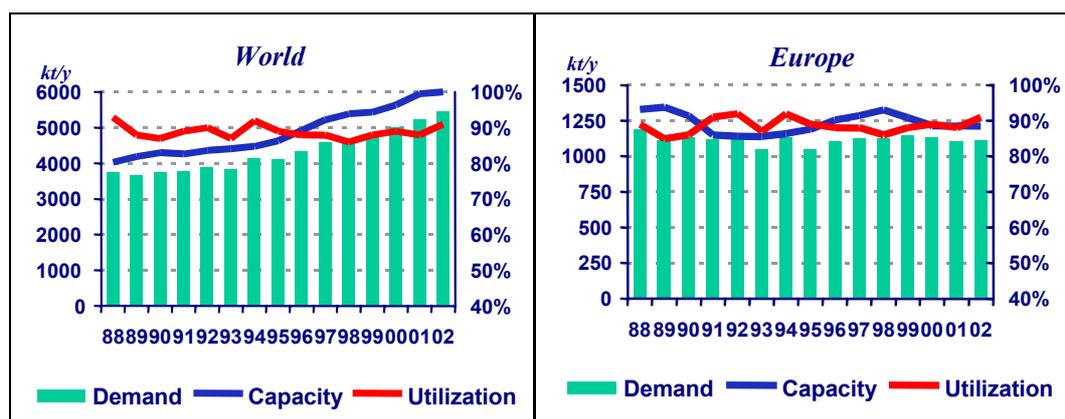
**European production.** The EU (and Western Europe in total) has seven operational installations and these account for a nameplate capacity of 1165 kt/yr (Table 11.1).

Country	Location	Nameplate capacity (kt/yr)
Germany	Worringen	280
	Schwedt	70
Italy	Gela	105
	Assemini	85
Spain	Tarragona	125
The Netherlands	Geleen	200
UK	Seal Sands	300
<b>Total EU</b>		<b>1165</b>

**Table 11.1: European acrylonitrile production**  
[CEFIC, 2000 #85]

**Market.** From 1988 to 1993, the average production capacity in Europe declined by 3 % per year, but during the last five years the situation has improved and the rate has increased to 3 % per year (Figure 11.2). This means that Europe has shown zero growth over the last ten years, even though the world average production capacity growth has been 3 % per year over the last ten years [CEFIC, 2000 #85].

The 1998 European demand for acrylonitrile was 1126 kt/yr. During the last ten years, the average demand has decreased by 0.5 % per year in Europe, whereas world-wide it has increased by 2.1 % per year in the same period [CEFIC, 2000 #85].



**Figure 11.2: Acrylonitrile demand and production capacity in the world and Europe**  
PCI Fibres and Raw Materials in [CEFIC, 2000 #85]

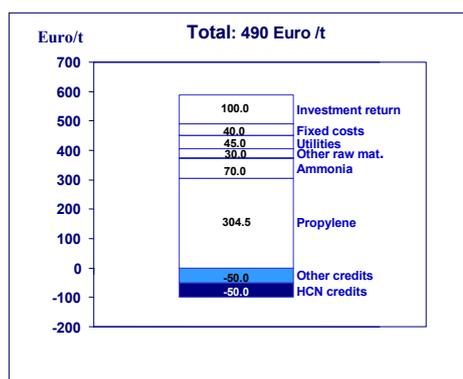
**Employment.** CEFIC have estimated [CEFIC, 2000 #85] that a medium capacity acrylonitrile plant employs a total of 840 people (composed of 100 in direct on-site manpower, 40 indirect on-site manpower and 700 indirect off-site). The EU's seven acrylonitrile plants therefore account for around 6000 direct and indirect jobs. When taking into account the direct downstream acrylonitrile users, the number of jobs in the EU will be around 30000 [CEFIC, 2000 #85].

**Production costs.** In 1998, the market prices for acrylonitrile ranged from 286 - 543 Euro/t with an average of 401 Euro/t [CEFIC, 2000 #85]. Figure 11.3 shows the 1998 production costs of a typical acrylonitrile plant. These costs are based on the following assumptions and approximate rates of raw material usage:

- investment return (10 years) 200 MEuro (ISBL cost for a 200 kt acrylonitrile/year new plant installed in Western Europe in an existing complex, including storage, ammonium sulphate recovery, vents thermal oxidiser, aqueous effluent treatment)
- 1.05 tonnes propylene / tonne acrylonitrile @ 290 Euro/t
- 0.5 tonnes ammonia / tonne acrylonitrile @ 140 Euro/t
- 0.1 tonnes sulphuric acid / tonne acrylonitrile @ 45 Euro/t
- 0.13 tonnes ammonium sulphate / tonne acrylonitrile @ 60 Euro/t
- 0.11 tonnes hydrogen cyanide(HCN) produced / tonne acrylonitrile @ 450 Euro/t (as there is no market price for HCN this is the typical variable cost of HCN production by methane ammoxidation in the Andrussov process).

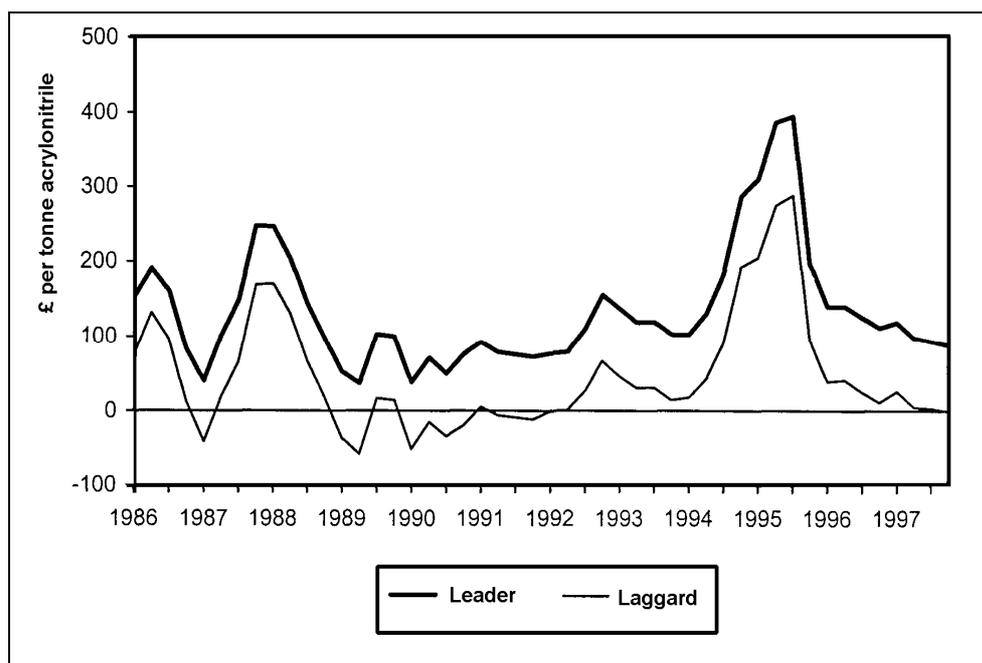
The cash costs for acrylonitrile have been estimated for West European leader plants in 1997 [Environment Agency (E&W), 1998 #1]. For a plant with capacity of 200 kt/yr, the total capital replacement cost would be £136M. Like most commodity petrochemicals, the cost of feedstock for acrylonitrile production is a dominant element in the cash costs and accounts for most of the variable cost of £388 per tonne. With total fixed costs of £44/tonne this gives a total cash cost of £432/tonne.

In addition to the costs of production, a key parameter is the margin or profit element. The price of acrylonitrile is set by plants at the least competitive end of the cost curve. The steepness of the cash cost curve is an indicator of the potential for a competitive producer to make profit, and this is shown by the difference between the cash costs of leader and laggard plants. In 1997 the lead acrylonitrile producer had cash costs of £432/tonne and the laggard cash costs of £510/tonne [Environment Agency (E&W), 1998 #1].



**Figure 11.3: Typical production costs of acrylonitrile in 1998**  
[CEFIC, 2000 #85]

The history of acrylonitrile cash cost margin is shown in Figure 11.4 for West European leader plants. The shape of the curve represents not only differences in efficiency and scale of plants, but also different feedstock sources. The margins fluctuate widely, largely synchronised with the industry business cycle. This indicates that changes in costs cannot be passed on to consumers. Both buyers and sellers are well informed in these markets and will press for the benefits of over-supply or under-supply respectively.



**Figure 11.4: Acrylonitrile cash cost margin history**  
[Environment Agency (E&W), 1998 #1]

## 11.2 Applied processes and techniques

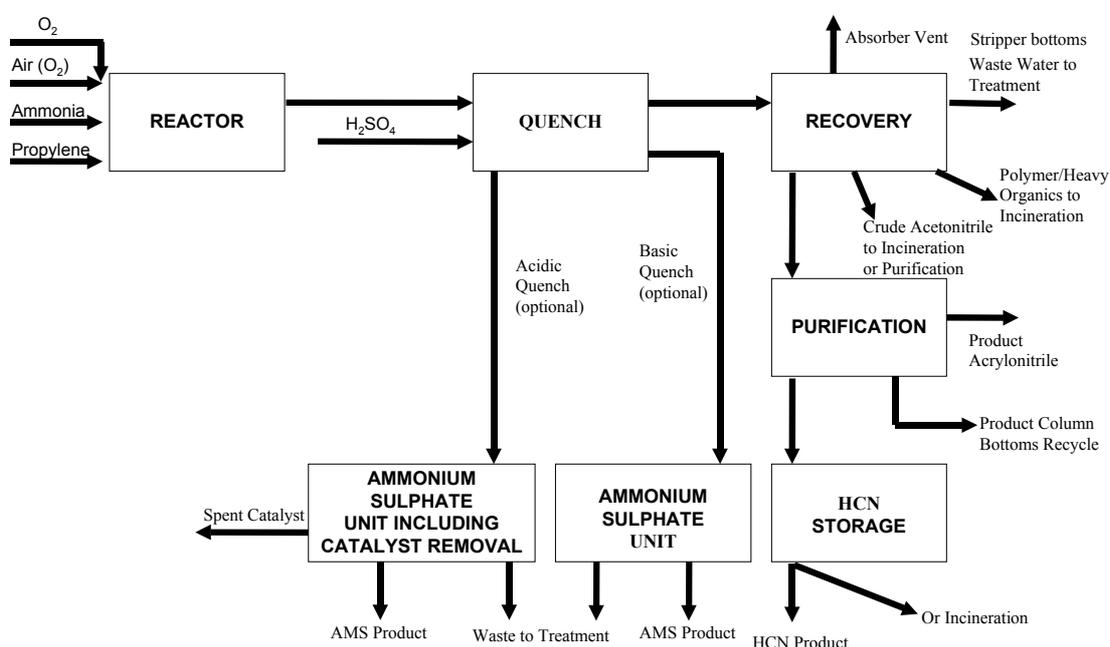
The BP/SOHIO process accounts for 95 % of world-wide acrylonitrile capacity and is used in all EU plants. The process is a vapour phase, exothermic ammoxidation of propylene using excess ammonia in the presence of an air-fluidised catalyst bed. The catalyst is a mixture of heavy metal oxides (mainly molybdenum, bismuth, iron, antimony and tellurium) on silica. The process can use other catalysts based on depleted uranium, but these are not used in Western Europe.

A fixed bed catalyst system also exists, but is no longer used in the EU and is, in any event, less efficient than the BP/SOHIO process. Older processes for acrylonitrile manufacture (e.g. dehydration of ethylene oxide cyanohydrin or addition of hydrogen cyanide to acetylene) no longer have economic importance.

Several secondary reactions take place, and in addition to acrylonitrile, the BP/SOHIO process has three main co-products, namely:

- **hydrogen cyanide**, which is either transformed into other products on site; sold as a product (if a use is available); disposed of by incineration; or a combination of all three
- **acetonitrile**, which is purified and sold as a product, and/or disposed of by incineration
- **ammonium sulphate**, which is either recovered as a product (e.g. as a fertiliser), or destroyed elsewhere on site.

The main steps of the BP/SOHIO process are described below and shown schematically in Figure 11.5.



**Figure 11.5: The BP/SOHIO acrylonitrile process**  
[CEFIC, 2000 #86]

### 11.2.1 Raw materials

On chemical complexes with a steam cracker and ammonia plant, the propylene and ammonia may be supplied directly to the acrylonitrile plant by pipeline. Other raw materials are supplied by a combination of pipeline, rail or sea transportation. Propylene and ammonia raw materials are usually stored on-site at atmospheric pressure (in refrigerated tanks) or under pressure (at ambient temperature). Sulphuric acid is stored in atmospheric storage tanks. Air is used as the oxygen source for the reaction, although some plants supplement this with pure oxygen.

### 11.2.2 Reaction

Propylene is reacted with slight excesses of oxygen and ammonia in a fluidised-bed reactor. The catalyst is typically bismuth-molybdenum based but other commercially available catalysts are given in Table 11.2. The conversion to acrylonitrile requires operating temperatures of 400 - 500 °C, pressures of 150 - 250 kPa and a residence time of a few seconds. The conversion rate inside the reactor is high, and so recycling is not necessary. By reducing the quantity of by-

products that have to be recovered or removed, the efficiency of acrylonitrile catalysts has increased to over 75 % selectivity.

Large quantities of hydrogen cyanide and acetonitrile by-products are formed in the reactor and also smaller quantities of acrolein, acetic acid, acrylic acid, propionitrile, and methacrylonitrile. The reaction also produces a large volume of ‘water of reaction’ – in total about 1.5 tonnes per tonne of acrylonitrile, of which about 1 tonne comes from the main reaction and about 0.5 tonnes from side reactions.

The reactor off-gas contains carbon oxides (from the total oxidation of propylene) and propane (due to impurities in the propylene feed). Some catalyst fines are entrained with the reaction gas and are returned to the reactor after capture by cyclones (either inside or outside the reactor). Specially formulated make-up catalyst is regularly added to acrylonitrile reactors to maintain the activity and selectivity of the catalyst, and to replace lost catalyst fines.

### 11.2.3 Quench system

The reactor off-gas must be quenched to the condensation temperature and the excess ammonia removed. Due to the presence of impurities, it is impossible to recycle the ammonia and it must be removed with sulphuric acid. The two alternatives for the quench system are:

- quench and acid treatment in one step (‘acidic quench’)
- quench and acid treatment in two, separate steps (‘basic quench’).

In the ‘**acidic quench**’ reactor off-gas is contacted with a circulating solution of sulphuric acid and ammonium sulphate in water. Fresh sulphuric acid is added to keep the system acidic and to avoid ammonia breakthrough. Water or, more preferably, recycle streams from the plant are added to balance the evaporative losses incurred by quenching hot reactor off-gas. Catalyst is also removed in the quench flow and becomes entrained in the ammonium sulphate liquor thus necessitating a purge to avoid over-saturation of ammonium sulphate in the circulating solution. Catalyst is removed from the purge by settling or/and filtration and the ammonium sulphate is recovered by crystallisation to produce a saleable by-product. The crystallisation stage generates a waste liquor stream that contains some ammonium sulphate, organics and possibly catalyst fines.

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Higher recovery efficiency of acrylonitrile due to low pH</li> <li>• Lower polymer production in the quench section</li> <li>• Opportunity to re-use waste water streams</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Additional energy consumption for crystallisation unit</li> </ul>

In the ‘**basic quench**’ the two process steps can be either carried out in a single vessel with two stages, or in two separate vessels. In the first step, reactor off-gas is quenched with water. Water losses are made-up by adding fresh water or recycling plant waste water streams. Only the catalyst fines are removed from the reactor off-gas. The addition of water causes the formation of high boiling organic compounds (by the process of oligomerisation) and ammonium salts (by the neutralisation of ammonia with organic acids). These must be purged from the system and this produces a waste stream containing ammonium salts, organic acids and organic polymers.

In the second step the gas is treated isothermally with sulphuric acid to remove excess ammonia. Fresh acid has to be added to maintain the acidity, but no additional water is required.

Advantages:	Disadvantages:
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Removal of catalyst fines and ammonia separately</li> <li>• Only a small waste stream containing ammonium sulphate is produced</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lower recovery of acrylonitrile due to high pH in the quench</li> <li>• Higher polymer production in the quench</li> </ul>

### 11.2.4 Ammonium sulphate unit

The ammonium sulphate may be treated by crystallisation to form a saleable product. Some processes incorporate the crystallisation step in the quench section of the main process, others remove the ammonium sulphate solution and produce the crystal product in a separate unit. The effluent streams from the crystallisation process are either treated biologically, physically, chemically or incinerated in appropriate central facilities.

### 11.2.5 Recovery section

After ammonia removal in the quench organics are normally removed from the reactor off-gases by scrubbing with chilled water. The vent gases from the scrubber contain mainly nitrogen (originating from the air feed to the reactor), carbon oxides, propane, un-reacted propylene and oxygen, and minor amounts of acrylonitrile, hydrogen cyanide and other organics. Depending on the plant configuration other impurities may exit the process by this route.

The scrubber liquor is passed to an extractive distillation column (recovery column) where the acrylonitrile and hydrogen cyanide products are separated in the overheads from the acetonitrile. The acetonitrile is preferentially refined for sale as a product, but it may be stripped in a further column and incinerated (with energy recovery). The acetonitrile may also pass (as an aqueous solution) from a side-stream of the recovery column to the scrubber where it is stripped by the off-gas. The recovery column bottoms contain high boiling organic compounds (for incineration) and some ammonium and/or sodium salts of organic acids (for waste water treatment).

### 11.2.6 Purification

The overheads from the recovery column, containing acrylonitrile, hydrogen cyanide and a small amount of water, are distilled to produce acrylonitrile and hydrogen cyanide products. In some plant designs, the 'heads column' (to refine the hydrogen cyanide) and the 'drying column' (to remove the water) are combined to reduce energy consumption.

The hydrogen cyanide may be incinerated, or transformed into other products on-site, or sold (if a market is available). If stored, it has to be maintained at a low temperature and kept acidic, by the addition of acetic acid, phosphoric acid, sulphuric acid and sulphur dioxide, to prevent polymerisation. Due to the reactive and toxic nature of hydrogen cyanide it is not stored for periods longer than a few days. If the material cannot be sold or used, then it is burnt. All sites must have therefore the capability to destroy all of the hydrogen cyanide produced.

The hydrogen cyanide by-product may be further reacted in separate installations (outside the scope of this process) to produce [InfoMil, 2000 #83]:

- sodium cyanide (NaCN) by reaction with caustic soda solution
- acetone cyanohydrin (ACH) with acetone
- benzaldehyde cyanohydrin (BCH) with benzaldehyde
- 1,4-diamino butane (DAB) with acrylonitrile and hydrogen
- pyrrolidine (PRD) as a by-product of DAB.

The final step is the purification of the acrylonitrile that is taken as a side-stream from the acrylonitrile column. The bottom of the acrylonitrile column contains some high boiling-point nitriles that have to be purged from the purification section of the plant. In order to protect against possible polymerisation reactions during the storage of acrylonitrile, small quantities of inhibitors, such as MEHQ (monomethyl ether of hydroquinone), are added.

The drying column and the acrylonitrile column may be operated at low pressure to decrease the distillation temperature and to reduce acrylonitrile polymer formation.

### 11.2.7 Auxiliary chemicals

A variety of auxiliary chemicals are used within the process, and these may include:

- sulphuric acid (for neutralisation of unreacted ammonia)
- catalyst (heavy metal oxides such as Mo, Bi, Fe, Sb, or Te on silica)
- hydroquinone (as an in-process acrylonitrile stabiliser)
- monomethyl ether of hydroquinone (as a product acrylonitrile stabiliser)
- acetic acid (for in-process pH control, and hydrogen cyanide stabilisation)
- soda ash (for in-process pH control)
- sulphur dioxide (hydrogen cyanide stabiliser)
- phosphoric acid (hydrogen cyanide stabiliser).

### 11.2.8 Energy aspects

The ammoxidation of propylene to acrylonitrile is an exothermic reaction. If the core plant (reactor area, quench area, recovery, purification) is considered as a black box receiving enthalpy (boiler feed water, steam, electricity) and delivering enthalpy (steam, condensates), then the balance is positive (i.e. that the core plant is able to export energy). The net enthalpy excess of an acrylonitrile core plant is in the range 340 - 5700 MJ / t Acrylonitrile. The heat of reaction is used to produce steam for such uses as covering the heat needs of the acrylonitrile process; driving the reaction air compressor (via a turbine); and exporting high or low pressure steam to the site.

After scrubbing, the off-gas is thermally oxidised with energy recovery. Heat is also recovered from the stripped scrubbing water to preheat the recovery column feed and vaporise ammonia and propylene. Latent heat of vaporisation of propylene and ammonia is recovered to chill the scrubbing water.

## 11.3 Consumption and emission levels

Performance data is provided here on raw material and energy consumption and on levels of gaseous and liquid effluents, co-products and wastes produced during normal operation of an acrylonitrile plant. Plant effluent streams are quantified, both before and after treatment. Streams before treatment are referred to as 'effluent streams' and the term 'emissions' describes streams that are (finally) discharged to the environment.

### 11.3.1 Raw materials and energy consumption

#### 11.3.1.1 Influencing factors

The consumption of raw materials and energy in the acrylonitrile process can be influenced by such factors as catalyst selection, production rate and recovery plant configuration [CEFIC, 2000 #107].

**Catalyst selectivity.** The stoichiometric equations for propylene ammoxidation and the main competing side-reactions are as follows:

	Reaction formula	Energy ( $\Delta H$ )
Acrylonitrile formation	$C_3H_6 + NH_3 + 1.5O_2 \rightarrow CH_2=CHCN + 3H_2O$	-515 kJ/mol $C_3H_6$
HCN formation	$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \rightarrow 3HCN + 6H_2O$	-942 kJ/mol $C_3H_6$
Acetonitrile formation	$C_3H_6 + 1.5NH_3 + 1.5O_2 \rightarrow 1.5CH_3CN + 3H_2O$	-545 kJ/mol $C_3H_6$
CO formation	$C_3H_6 + 3O_2 \rightarrow 3CO + 3H_2O$	-1078 kJ/mol $C_3H_6$
CO <sub>2</sub> formation	$C_3H_6 + 4.5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	-1926 kJ/mol $C_3H_6$

Although acrylonitrile is the principal product, hydrogen cyanide and acetonitrile are valuable co-products to some producers. The unwanted water and carbon oxides by-products are produced by the oxidation of propylene, acrylonitrile and associated by-products.

Acrylonitrile yield, expressed as the number of moles of acrylonitrile produced per mole of propylene consumed, is a measure of reactor performance and it shows how efficiently and selectively the catalyst converts propylene to acrylonitrile. Some loss in selectivity to acrylonitrile may be offset by credits for co-products (HCN, acetonitrile), depending on their value to individual producers.

Propylene costs dominate the production cost of acrylonitrile, accounting for ca.60 % of these costs. Ammonia costs typically represent ca. 15 % of production costs. The commodity nature of the business and the resulting sensitivity of the process economics to propylene prices emphasise the importance of catalyst selectivity to valued products.

Catalyst developments have enabled the acrylonitrile yield to improve from ca.62 % to 77 - 80 % since the introduction of the Sohio process in 1960. This has been achieved through a combination of improved catalyst formulations, better catalyst manufacturing procedures and the use of promoters and moderators. Table 11.2 gives the reaction yields (excluding the losses in the separation step) from commercially available catalysts.

Catalyst composition	Acrylonitrile yield (%)*
Bismuth phosphomolybdate	62
Uranium antimonate (C-21)	68
Promoted bismuth molybdate (C-41)	70 - 72
Promoted bismuth molybdate (C-49)	73 - 75
Iron tellurium antimonate (NS733B/C/D)	72 - 77
Uranium iron antimonate (MAC-3)	75 - 77
Multi-component bismuth molybdate (C-49MC)	77 - 80
*Estimates only as producers regard actual catalyst performance data as commercially confidential.	

**Table 11.2: Reaction yields from acrylonitrile catalysts**  
[CEFIC, 2000 #107]

**Influence of production rate.** The kinetic distribution of reaction products is dependent on a number of factors (e.g. feed ratios, catalyst loading, temperature and pressure). The selectivity to acrylonitrile is adversely affected by increases in pressure and catalyst loading (i.e. acrylonitrile formation is less efficient at higher production rates).

**Influence of recovery plant configuration.** The use of raw material and energy are also affected by the efficiency of the product recovery and purification stages. This is a function of each individual plant's configuration.

### 11.3.1.2 Consumption of raw materials

Propylene and ammonia are the major raw materials consumed in acrylonitrile manufacture, but 'make-up' catalyst is also a significant consumable. Air may also be considered as a raw material and it may be enriched with oxygen to increase the reactor capacity. Sulphuric acid is used to neutralise the unconverted ammonia, and its consumption is linked to the ammoxidation reaction performances.

The unit cost and specific consumption of raw materials are kept confidential by producers due to their impact on the competitiveness of the manufacturing process, but Table 11.3 gives typical ranges. Since the consumption rates of raw materials are linked, no one unit could simultaneously achieve the lowest figures for all parameters. The ranges of values are dependent on the catalyst (type, age, 'make-up' catalyst addition strategy), the processing plant

configuration and the operating conditions. The theoretical minimum consumptions (of the main reaction only with 100 % yield) which would be 0.78 t propylene and 0.33 t ammonia / tonne of acrylonitrile product. However, in practice 85 % of the propylene feed is converted to saleable products (acrylonitrile, acetonitrile, hydrogen cyanide).

	Consumption range *
<b>Propylene consumption</b>	1.03 - 1.15 t C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / t Acrylonitrile
<b>Ammonia consumption</b>	0.45 - 0.55 t NH <sub>3</sub> / t Acrylonitrile
<b>Make-up catalyst consumption</b>	0.3 - 0.7 kg catalyst / t Acrylonitrile
Note* In-tank values taking into account losses throughout the quench, recovery and purification areas	

**Table 11.3: Typical raw material consumptions**  
[CEFIC, 2000 #107]

### 11.3.1.3 Consumption of energy

Propylene ammoxidation is a highly exothermic reaction. Acrylonitrile plants are net exporters of energy as the heat of reaction is used to generate high pressure steam, which in turn can be used to drive air compressors, exported and provide energy to downstream separation and purification units. The energy export range is 340 to 5700 MJ/t acrylonitrile [CEFIC, 2000 #107]. The range is wide because acrylonitrile plants generate a number of gaseous and liquid effluent streams that may be recovered as fuel in furnaces, power plants or steam boilers. Optimisation of the energy balance therefore is typically done on a site-integrated basis. In addition, each European acrylonitrile plant is differently integrated into the total site thus giving different plant configurations and energy recovery techniques. When comparing the energy performances of acrylonitrile units, the electricity needed to produce the oxygen (when used to enrich the air) should also be considered for sake of completeness.

### 11.3.2 Gaseous streams

The gaseous vent streams arising from the core plant were shown in Figure 11.5. In many cases the vent stream will be flared, oxidised (thermally or catalytically), or sent to boiler or power plant (either attached to the core plant or a central site facility). This is often combined with other streams, making it difficult to establish the actual contribution of a specific effluent stream to the overall emission, but by convention the combustion efficiency is assumed as 100 %.

#### 11.3.2.1 Absorber vent

The absorbers on the reactor off-gases (after ammonia removal) have an overhead stream that contains mainly nitrogen, unreacted propylene, propane (impurity in the feed propylene), CO, CO<sub>2</sub>, argon and small amounts of reaction products. The stream is normally saturated with water. The VOC (propane) levels depend upon the propylene feed purity but normally the effluent stream prior to treatment contains pollutants in the ranges shown in Table 11.4.

There is one European plant that currently vents this stream directly to atmosphere but this situation is being addressed by the installation of an oxidation facility. The rest of European plants already subject the stream to thermal or catalytic oxidation, either in a dedicated unit or in a central site facility, to give the emission ranges also shown in Table 11.4.

Parameter (all values as kg/t acrylonitrile)	Pre-treatment (raw absorber vent stream)		Post-treatment (after oxidation)	
	CEFIC data	EC data	CEFIC data <sup>(e)</sup>	EC data
VOC	15 – 80 Exceptionally 130 <sup>(a)</sup>	<sup>(f)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	<sup>(g)</sup>
CO	50 – 100	100 - 150	0 <sup>(b)</sup>	0
CO <sub>2</sub>	70 – 400		190 – 730 (900) <sup>(a)</sup>	
NO <sub>x</sub>	0.03 - 0.04		0.5 <sup>(c)</sup> – 2.0 <sup>(d)</sup>	
Ammonia		0.1 – 0.3		0.1 – 0.3
Hydrocyanic acid		0.5 – 1.5		0.2 – 0.3
Hydrogen		0.5 – 1.0		0 – 0.8

a. When acetonitrile is rejected from the process via the absorber vent stream.  
b. Assigned a value of 0 by convention in case of treatment by oxidation  
c. When the absorber vent stream is destroyed in a central facility separate numbers are not available. The analysis is further complicated as this stream is often destroyed in combination with other streams.  
d. This range includes 2 typical configurations: dedicated acrylonitrile off-gas thermal oxidiser, or multipurpose incinerator burning also other liquid effluent streams. The lowest figure corresponds to a two-step combustion system intended to reduce the NO<sub>x</sub> emission.  
e. The range excludes the European plant without vent treatment.  
f. VOC components before treatment are (in kg/t acrylonitrile): Acetonitrile (1 - 7), Acrolein (0.1 - 0.3), Acrylonitrile (0.2 – 3.0), Ethene (5 – 9), Propane (50 – 70) and Propene (25 – 40) [EC VOC Task Force, 1990 #116].  
g. VOC components after treatment are (in kg/t acrylonitrile): Acetonitrile (0 – 1.8), Acrolein (0), Acrylonitrile (0.2 – 0.7), Ethene (0 – 3.8), Propane (0 – 30) and Propene (0 – 15) [EC VOC Task Force, 1990 #116].

**Table 11.4: European absorber vent concentration ranges before and after treatment [CEFIC, 2000 #107] [EC VOC Task Force, 1990 #116]**

### 11.3.2.2 Miscellaneous process vents

There are a number of miscellaneous vents within the core plant (e.g. from distillation columns and tank vents) which are treated by flares, thermal oxidation and water scrubbing. The oxidation techniques will have no VOC emission to atmosphere but there will be combustion gases. Scrubbing techniques will reduce the acrylonitrile emissions to less than 20 mg/m<sup>3</sup>.

A Dutch acrylonitrile plant in 1992 was reported [EEA, 1999 #118] to have a VOC emission of 0.44 kg / tonne of acrylonitrile production (at a production rate of 166 kt/yr). The VOC emissions were attributed to leakages from appendages / pumps (62 %), flaring / disruptions (35 %), storage & handling (2 %), combustion (0.1 %) and other process emissions (1 %). The overall VOC emission profile was methane (1 %), ethylene (3 %), acrylonitrile (18 %), HCFCs (1 %) and other hydrocarbons (77 %).

Acrylonitrile is emitted from crude acrylonitrile storage tanks, acrylonitrile run tanks, product storage tanks, and during loading into railroad tank cars and barges. The use of internal floating screens may be used in place of fixed roof tanks to reduce acrylonitrile emissions by up to 95 % and water scrubbers have removal efficiencies of up to 99 % (see Table 11.5).

	Emission factor from storage vents (g/t product)	
	Before treatment	After treatment (water scrubber)
Storage (crude acrylonitrile) <sup>(1)</sup>	48	0.5
Storage (acrylonitrile run-down tanks) <sup>(1)</sup>	128	1.3
Storage (acrylonitrile) <sup>(1)</sup>	531	5.3
Handling (tank car loading)	167	1.7
Handling (barge loading)	150	1.5

1. Fixed roof tanks, half full, 27 °C

**Table 11.5: Emissions from acrylonitrile storage and handling [Rentz, 1999 #114]**

An actual example of performance data is given in Table 10.6.

Source	Emission type	Pollutant	Emission / generation factor (kg/tonne acrylonitrile product)
Absorbers (prior to incinerator)		Acetonitrile	49 *
		Propane	54 *
		Propene	24 *
		CO	67 *
		CO <sub>2</sub>	194 *
		Acrylonitrile	1.30 *
		HCN	4.22 *
Start-up heater	Combustion	CO	Discontinuous, Negligible emission factor Negligible emission factor
		NO <sub>x</sub>	
		VOC	
Outlet flares (99 % efficiency)	Point sources	Acrylonitrile	0.008
		HCN	0.015
		SO <sub>2</sub>	0.038
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0.0005
		NO <sub>x</sub>	1.08
Off gas scrubbers	Point sources	Acrylonitrile	0.004
		HCN	0.019
Acrylonitrile plant, tank yard, (un)loading	Fugitive	Acrylonitrile	0.038
		HCN	0.002
		VOC total	0.022
		NH <sub>3</sub>	0.003

\* This is an effluent load, not an emission factor as the waste gas stream is prior to treatment)

**Table 11.6: 1999 air emissions from an acrylonitrile plant in the Netherlands [InfoMil, 2000 #83]**

### 11.3.3 Aqueous streams

The aqueous streams arising from the core plant were shown in Figure 11.5. As with the gaseous streams, it is difficult to quantify contributions to the central biological treatment facility. Every plant assigns the various streams to treatment techniques in different proportions but the European range for Total Carbon Flow from acrylonitrile plants is estimated at 0.4 - 1.0 kg/t acrylonitrile [CEFIC, 2000 #107].

#### 11.3.3.1 Quench section

The reaction generates water, which is purged in the form of a stripped effluent. The quench effluent stream(s) contain a combination of ammonium sulphate and a range of, generally, high boiling organic compounds in an aqueous solution. In most cases the ammonium sulphate is recovered as a crystal co-product or is treated to produce sulphuric acid. The remaining stream containing heavy components can be treated to remove sulphur and then incinerated or bio-treated. The stream containing the light components is bio-treated or recycled to the acrylonitrile plant for rework. Table 11.7 gives the effluent data before and after treatment.

		Pre-treatment (raw quench effluent)	Post-treatment* (final emission)
Effluent (combined streams)	Units	Range	Range
Total flow	kg/t acrylonitrile	350 – 900	-
Ammonium sulphate	wt %	15 – 37	-
Total Carbon	ppm wt	15000 – 25000	-
Total Carbon Flow	kg/t acrylonitrile	5.3 – 18	0 – 1**

\* Treatment may be biological or by incineration.

\*\* By convention at least 90 % of TOC is destroyed in bio-treatment.

**Table 11.7: European ranges for quench effluent before and after treatment [CEFIC, 2000 #107]**

### 11.3.3.2 Stripper bottoms

The water used to absorb the organic species in the absorbers has the acrylonitrile and hydrogen cyanide removed in the recovery column. The remaining water is treated in the stripper column where the light components rise up the column and can be recovered as crude acetonitrile. The heavy components and excess water produced in the reactors are removed at the bottom of the column as an aqueous waste stream. This stream is treated by evaporative concentration. The distillate is bio-treated and the concentrated heavy stream burnt (with energy recovery) or recycled. The effluent concentrations before and after treatment are given in Table 11.8.

		Pre-treatment (raw stripper bottoms)	Post-treatment* (final emission)
Effluent	Units	Range	Range
Total flow	kg/t acrylonitrile	500 - 2000	-
Total Carbon	ppm wt	4000 - 20000	-
Total Carbon Flow	kg/t acrylonitrile	8 - 15	0.1 - 0.4 **

\* Treatment may be biological or by incineration.  
\*\* By convention at least 90 % of TOC is destroyed in bio-treatment.

**Table 11.8: European ranges for stripper bottoms effluent before and after treatment [CEFIC, 2000 #107]**

### 11.3.3.3 Discontinuous waste water

The cleaning of process equipment for operational reasons or prior to maintenance generates discontinuous effluent streams. The number of such operations is highly dependent on the maintenance management. This effluent is typically directed to a central waste water treatment facility. Table 11.9 shows the pollutant load of a combined waste water stream (process water and cooling water) from an acrylonitrile plant both before and after treatment in a central WWTP.

Pollutant	Pre-treatment pollutant load (kg/tonne of Acrylonitrile)	% removal in central WWTP	Emission factor (kg/tonne of Acrylonitrile)
COD	32	93	2.24
Kjeldahl-N	3.0	95	0.15
Cyanide	0.10	≥99	-
Acrylonitrile	0.049	≥99	-
Sulphate	0.003	3 % to waste water sludge	-
Molybdenum	0.005	3 - 4 % to waste water sludge	-

Note: Acrylonitrile plant has an annual capacity of 190 kt.

**Table 11.9: 1999 water arisings and emissions from an acrylonitrile plant in The Netherlands [InfoMil, 2000 #83]**

### 11.3.4 Co-products and wastes

**Hydrogen cyanide co-product.** Hydrogen cyanide is produced in the acrylonitrile reactors and may be recovered as the overhead product from the first column of the purification train. The catalyst used in the acrylonitrile reactors dictates the amount of hydrogen cyanide produced and it can range from 90 to 120 kg hydrogen cyanide / tonne of acrylonitrile production [CEFIC, 2000 #107]. The hydrogen cyanide is either sold or converted on-site to other products.

**Acetonitrile co-product.** Acetonitrile is produced in the acrylonitrile reactors and is separated as an overhead product from the stripper column. Crude acetonitrile is produced in the range 5 to 32 kg/t acrylonitrile. The rate is determined by the catalyst used in the acrylonitrile reactors [CEFIC, 2000 #107]. Hydrogen cyanide is also present in this stream at a rate of 0.1 to 0.3 kg/t acrylonitrile [CEFIC, 2000 #107].

**Ammonium sulphate co-product.** Ammonium sulphate is produced in the quench area of the process at the rate of 115 to 200 kg/t acrylonitrile [CEFIC, 2000 #107].

**Entrained acrylonitrile catalyst waste.** The ammoxidation reaction takes place in fluid bed reactors and the catalyst is retained in the reactors using combinations of cyclones. The cyclones are not 100 % efficient and some catalyst is lost from the reactors and exits the process through the quench system. The rate of catalyst loss is in the range 0.3 to 0.7 kg/t acrylonitrile, but may be greater in the case of upset conditions (e.g. loss of cyclone efficiency, plugging of dip legs or of distribution spargers) [CEFIC, 2000 #107]. Spent catalyst has the same composition as virgin catalyst (i.e. metal oxides on a silica support).

Table 11.10 shows actual waste streams (prior to treatment) from an acrylonitrile plant.

Type of hazardous waste	Emission factor (kg/tonne of acrylonitrile)	Destination
Acrylonitrile catalyst	0.4	Small part recycled, most of it to ammonium sulphate plant
ZA oil (organic and inorganic contaminants from crystalliser)	70 - 80 *	Incinerator and sulphur recovery
Small scale hazardous waste	0.34	Partly incinerated, partly recycled, partly waste storage
Water/oil slurry and sludge	0.65	Incineration after dewatering
* Not exactly known, part of it comes from another plant		

**Table 11.10: 1999 waste arisings from an acrylonitrile plant in The Netherlands [InfoMil, 2000 #83]**

### 11.3.5 Example plants

The collection of this information has not been co-ordinated according to any pan-European protocol although there may have been protocols at Member State level. The data are presented in a variety of formats and should be seen as real-life examples of plant performance. Accurate interpretation of the data may require further information from the originating Member State.

Plant 11 Internal No. B5 (capacity 240 kt/yr acrylonitrile)	
<b>Waste gas</b>	Maximum emission concentrations as 1/2 h - average: NH <sub>3</sub> max. 1 mg/m <sup>3</sup> . CO max. 10 mg/m <sup>3</sup> . NO <sub>2</sub> max. 374 mg/m <sup>3</sup> . Oxygen organics max 900 mg/m <sup>3</sup> . Many different diffuse emission sources
<b>Waste water</b>	<u>Raw data:</u> stream 1 to final treatment: TOC 1800 mg/l (50 m <sup>3</sup> /h) stream 2 to final treatment: NH <sub>3</sub> -N 240 mg/l (5 m <sup>3</sup> /h) stream 3 to incineration: TOC 550000 mg/l (11.5 m <sup>3</sup> /h) <u>Emissions:</u> stream 1: 3.3 kg TOC/t acrylonitrile stream 2: 0.04 kg NH <sub>3</sub> /t acrylonitrile stream 3: 230 kg TOC/t Acrylonitrile
<b>Solid wastes</b>	69 tpa used catalyst with Mo, Bi, Co, Cr, Ni (Recycling) 150 tpa organic distillation residuals (combustion) 100 tpa sludges from petrochemical processes (combustion)
<b>Energy</b>	Exothermic reaction - 56 t/h of 30 bar steam and 3 t/h of 5 bar steam are sent to other facilities. Consumption of electricity 2.7 MW

**Table 11.11: Emission / consumption data for a German acrylonitrile plant) [UBA (Germany), 2000 #91]**

## 11.4 Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind

### 11.4.1 Prozessgestaltung

#### 11.4.1.1 Verfahrensweg

Das auf der Ammonoxidation von Propen basierende Herstellungsverfahren für Acrylnitril ist im Vergleich zu seinen Vorgängern kostengünstiger, ermöglicht den Bau größerer Produktionseinheiten (über 100 kt/a) und ist umweltfreundlicher. Sämtliche Acrylnitrilanlagen in der EU verwenden jetzt das als „BP-Sohio-Prozess“ bekannte Verfahren der Propenammonoxidation im Fließbettreaktor. Vor kurzem hat Monsanto-Solutia sein eigenes, dem „BP-Sohio-Prozess“ ähnliches Verfahren lizenziert.

Bei der Reaktion kann reine Luft oder mit Sauerstoff leicht angereicherte Luft eingesetzt werden. Für ein gegebenes Reaktorvolumen ermöglicht der Einsatz von angereicherter Luft eine größere Produktionsleistung und wird häufig zur Beseitigung von Produktionsengpässen eingesetzt, aber der Umweltnutzen (Verminderung des Abgasvolumens) ist marginal.

#### 11.4.1.2 Gewinnung von Nebenprodukten

Bei dem Prozess wird reiner Cyanwasserstoff gewonnen, im Idealfall für die weitere Verwendung und/oder zum Verkauf, aber dies hängt von der Nachfrage auf dem Markt ab. Selbst wenn Absatzmärkte bestehen, müssen die Betriebseinrichtungen so ausgerüstet werden, dass sie in die Lage versetzt werden, den gesamten gewonnenen Cyanwasserstoff kontinuierlich zu verbrennen.

Acetonitril kann zu einem Produkt mit handelsüblicher Qualität aufgereinigt werden. Die Reinigung erfordert entsprechende Investitionen und Energie und ist nur zu vertreten, wenn ein profitabler Absatzmarkt besteht; andernfalls wird ungereinigtes Acetonitril als Brennstoff verbrannt.

Überschüssiges Ammoniak, das in der Reaktion nicht umgesetzt wurde, wird mit Schwefelsäure zu einer Ammoniumsulfatlösung umgesetzt, die als Düngemittel verkauft werden kann. Der einzige Weg, festes, wieder nutzbares Ammoniumsulfat zu erhalten, ist die Kristallisation. Die Ammoniumsulfatgewinnungsstufe umfasst auch Einrichtungen, die die Entfernung von organischen Verunreinigungen und Katalysatorabrieb ermöglichen. Alternativ kann das Ammoniumsulfat in einer speziellen Einheit zu Schwefelsäure umgesetzt werden.

#### 11.4.1.3 Lagerung und Be-/Entladen

Aufgrund der Gefahrstoffeigenschaften von Acrylnitril und Cyanwasserstoff sind Sicherheitsbelange sehr wichtig bei der Lagerung und Handhabung. **Acrylnitril** ist in der Lage zu polymerisieren, wenn Initiatoren anwesend sind, und ist entzündlich. Deshalb können dem Produkt Stabilisatoren zugesetzt und Maßnahmen ergriffen werden, um das versehentliche Eindringen von Verunreinigungen zu verhindern, die entweder heftig reagieren oder eine durchgehende Reaktion katalysieren könnten.

Acrylnitril wird gewöhnlich in Tanks unter Stickstoff bei atmosphärischem Druck gelagert. Der Feuergefahrlichkeit von Acrylnitril wird mit entsprechenden Vorsichtsmaßnahmen begegnet. Außerdem muss ein Mindestgehalt an Sauerstoff in der Lösung vorliegen, um die Stabilität des Acrylnitrils sicher zu stellen. Die Tankabgase werden gewöhnlich Wasserwäschern zugeführt, die sicherstellen, dass die Acrylnitrilemissionen in die Luft sehr niedrig sind.

Systeme für die Verladung von Acrylnitril in Tanklastwagen oder Eisenbahnkesselwagen sind gewöhnlich mit Gaspindelungssystemen ausgerüstet, um die Freisetzungen zu minimieren, oder mit einer Anbindung an eine geeignete Behandlungstechnik (z.B. Wäsche mit Wasser). Bei Verladungsvorgängen werden Acrylnitrilemissionen durch Spülen der relevanten Leitungs- und Kupplungsverbindungen vor der Abkopplung vermieden. Anschließend werden die Spülgase in ein Gaspindelungssystem geleitet oder behandelt.

Reiner Cyanwasserstoff wird nicht in großen Mengen gelagert, aber ein kleinvolumiger Puffertank wird gewöhnlich eingesetzt, um die kontinuierliche weitere Nutzung oder Zerstörung zu unterstützen. Wenn der Cyanwasserstoff vermarktet wird, wird die Lagerkapazität minimiert, soweit dies mit den Erfordernissen für den Versand vereinbar ist.

#### 11.4.1.4 Verbrauch an Einsatzstoffen

Von den Faktoren, die einen überstöchiometrischen Rohmaterialverbrauch verursachen, ist der mit Abstand wichtigste die begrenzte Aktivität und Selektivität des Acrylnitrilkatalysators. Dabei wurden bereits wesentliche Fortschritte bei der Reduzierung von Rohmaterialverlusten durch die Katalysatorleistung gemacht, und diese Anstrengungen werden, hauptsächlich vorangetrieben durch wirtschaftliche Faktoren, weiterhin fortgesetzt. Die Auswahl des Katalysators folgt der Absicht, die Produktionsmenge an vermarktbarem Acrylnitril, aber auch von Cyanwasserstoff und Acetonitril zu maximieren. Nach der Festlegung auf einen bestimmten Katalysator wird die Reaktion sorgfältig überwacht, um

- i. die Ausbeuten zu optimieren, durch Anpassung der Temperaturen, des Verhältnisses der Reaktanden und insbesondere des Sauerstoffgehaltes,
- ii. hohe Ausbeuten aufrecht zu erhalten durch häufige (sogar kontinuierliche) Analyse des Reaktionsgases
- iii. den Katalysator gegen Prozessstörungen durch Maßnahmen wie automatische Abschaltssysteme und verlässliche Absperrsysteme zu schützen

Die Reaktionsleistung hängt auch vom Grad der Verflüssigung in der Wirbelschicht ab, da eine geringe Verflüssigung zu Hochtemperaturspots führt, an denen Propen verbrannt wird. Einige der wichtigen und zu beachtenden Faktoren sind: die Gasverteilung; die richtige Auslegung/Instandhaltung von Zyklonen und Tauchrohren; die Betriebsanweisungen; Einrichtungen, um Verstopfungen der Einblasdüsen beim Herunterfahren zu vermeiden oder um im Falle einer Verstopfung die Tauchrohre freizublasen; der Katalysatorverbrauch und die Überwachung der Temperaturwerte.

Die Rohmaterialverluste werden vermindert durch ein entsprechend ausgelegtes System zur Acrylnitrilaufarbeitung im Anschluss an die Reaktion und durch die Wahl optimaler Bedingungen in der gesamten Anlage (z.B. pH, Temperaturen, Art, Konzentration und Einspritzmethode bei Inhibitoren), um Nebenreaktionen oder die Zersetzung der Zielprodukte zu vermeiden.

Durch die Optimierung der Aufarbeitungsbedingungen können Verluste an werthaltigen Produkten über die organischen Abfälle oder die wässrigen Ableitungen minimiert werden, aber diese Abgänge stellen im Vergleich zu den oben erwähnten Verlustfaktoren eine untergeordnete Menge dar.

Zu dem Standardverfahren gehört, dass in allen Acrylnitrilanlagen reiner Cyanwasserstoff erhalten wird. Es ist anzustreben, den Cyanwasserstoff aufzuwerten, häufig durch Umsetzung zu Acetocyanhydrin, das als chemischer Einsatzstoff genutzt werden kann. Da eine Lagerung von Cyanwasserstoff nicht wünschenswert ist, wird angestrebt, die Verfügbarkeit der nachgelagerten Prozesse auf dem maximalen Stand zu halten und den Cyanwasserstoff-Destillationsprozess so zu steuern, dass die Cyanwasserstoffqualität aufrecht erhalten wird.

Reines Acetonitril kann als Nebenprodukt erhalten werden, aber dies erfordert eine spezielle Aufarbeitung. Da (abhängig vom Katalysatortyp) nur geringe Mengen an Acetonitril miterzeugt werden, ist die Acetonitrilgewinnung nicht für alle Hersteller gewinnbringend. Die Optionen sind, entweder das Acetonitril zu verbrennen, gelegentlich zusammen mit dem Abgas des Absorbers, oder es zu reinigen.

#### 11.4.1.5 Verbrauch an Betriebsmitteln

Der Verbrauch an Strom und Dampf stellt einen wesentlichen Anteil an den Herstellungskosten für Acrylnitril. Das Rohwasser kann (insbesondere an heißen, trockenen Orten) Ursache erheblicher Umweltprobleme sein, und der Verbrauch ist eine Folge der gewählten Optionen beim Prozess- und Energiemanagement.

Die Selektivität des Acrylnitrilkatalysators und die Wärmebilanz sind miteinander verbunden. Ein leistungsstarker Katalysator bewirkt eine hohe Umwandlungsrate von Propen in werthaltige Produkte und eine geringe Verbrennung von Propen. Je wirksamer der Katalysator ist, desto weniger Dampf wird bei der Reaktion und bei der dem Reaktor nachgelagerten Wärmerückgewinnung erzeugt. Die Energiebilanz der Anlage hängt auch von örtlichen Faktoren ab wie dem Vorhandensein von Betriebseinheiten zur Gewinnung von Acetonitril oder Ammoniumsulfat, aber Acrylnitrilanlagen sind im allgemeinen Nettodampfanbieter.

Der weiteren Nutzung dieser Energie im Werkskomplex kommt eine Schlüsselrolle zu, und ein geeignetes Energiemanagementsystem auf Standortebene ist ein unverzichtbares Mittel, um einen hohen Wirkungsgrad der Acrylnitrilanlage sicherzustellen. In der Reaktionsstufe wird Hochdruckdampf (mit mehr als 30 bar) erzeugt und entweder in turbinengetriebene Luftverdichter geschickt oder als Dampf in ein Werksnetz abgegeben.

Im Hauptteil der Acrylnitrilanlage wird Dampf hauptsächlich für Destillationen gebraucht. Bei neuen Destillationskolonnen kann der Dampfverbrauch durch standardmäßige Auslegungsmethoden optimiert werden. Bei bestehenden Anlagen können Techniken zur Erneuerung der Böden oder der Packung angewandt werden, aber die Verminderung des Dampfverbrauches ist häufig zweitrangig gegenüber der Beseitigung von Engpässen bei der Anlagenkapazität.

Die Luftverdichter sind in einer Acrylnitrilanlage die hauptsächlichsten Stromverbraucher. Die üblichen Wege zur Verminderung des Energieverbrauchs von Verdichtern (d.h. effiziente Auslegung, Verminderung von Druckverlusten) sind anwendbar, und einige geringfügige Verbesserungen können auch durch den Einsatz von Gasdichtungen erreicht werden. In erheblichem Maße wird elektrische Energie insbesondere in heißen Klimazonen auch durch Kühlanlagen verbraucht, die für die Kondensation und Kühlung von Cyanwasserstoff benötigt werden.

### 11.4.2 Luftseitige Emissionen

Die flämische Region Belgiens verlangt in ihrer Gesetzgebung die Verbrennung des Reaktor- und Absorberabgases, und die Abluft aus der Verbrennung unterliegt einem Emissionsgrenzwert von  $0,2 \text{ mg/m}^3$  für Acrylnitril. Es ist erforderlich, Abgase aus der Destillation von Reaktorprodukten und aus Füllvorgängen einer Abluftwäsche zu unterziehen, um den „allgemeinen“ (nicht sektorspezifischen) Acrylnitril-Emissionsgrenzwert  $5 \text{ mg/Nm}^3$  (für Massenströme von mindestens  $25 \text{ g/h}$ ) einzuhalten [VTO 1999#53].

Ebenso haben auch die Niederlande eine spezielle Vorschrift (3.5/29.3a), die sich auf die Herstellung von Acrylnitril bezieht. Diese fordert, dass Abgase aus dem Absorber und dem Reaktor in einen Dampfkessel oder eine Verbrennung eingespeist werden, und dass die Acrylnitrilkonzentration im Verbrennungsabgas  $0,5 \text{ mg/Nm}^3$  (die Nachweisgrenze für sehr gute Analyseverfahren) nicht übersteigt. Die Emissionen aus der Destillation der Reaktorprodukte und Emissionen, die durch die Verdrängungsverluste bei der Lagerung von (Zwischen)produkten verursacht werden, sollten die allgemeinen Emissionsstandards des NeR erfüllen ( $5 \text{ mg Acrylnitril/Nm}^3$ , wenn der Rohgasstrom  $25 \text{ g Acrylnitril/h}$  oder mehr enthält).

Deutsche Referenzdokumente (VDI 3862, Blt. I aus 4/87 und Blt. II aus 2/91) setzen Mindestnachweisgrenzen für die Analyse von Acrylnitril fest. Für FID ist die Nachweisgrenze  $0,5$  oder  $0,3 \text{ mg/m}^3$  (abhängig von der Art der Probenahme). Für PND (phosphor- und stickstoffselektive Detektoren) ist die Nachweisgrenze  $0,05 \text{ mg/m}^3$ .

#### 11.4.2.1 Absorberabgas

Die Reaktionsabgase, die den Prozessabsorber verlassen, enthalten nicht kondensierbare Bestandteile (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Propen, Propan und Argon) sowie Wasser in Dampfform und Spuren organischer Verunreinigungen. In einigen Fällen wird das in der Reaktion gebildete Acetonitril in diesem Strom mitgerissen.

Das Abgasvolumen kann durch den Einsatz von angereicherter Luft statt normaler Luft bei der Reaktion reduziert werden, was aber möglicherweise nicht immer wirtschaftlich machbar ist. Der Abgasstrom kann auch durch Verbesserung der Katalysatorwirkung verringert werden.

Um diesen Abgasstrom zu behandeln, kann die thermische oder katalytische Nachverbrennung angewandt werden, was zu einer nahezu vollständigen Zerstörung der organischen Schadstoffe führt (eine 99,9%ige Zerstörung wird in [InfoMil, 2000 #83] zitiert, und CEFIC hat als Konvention einen Eliminationsgrad von 100% angenommen). Üblicherweise verbindet sich mit der Nachverbrennung eine Wärmerückgewinnung (Dampferzeugung). Wegen der zur Zerstörung von Acrylnitril erforderlichen hohen Temperatur wird jedoch möglicherweise Brennstoff für eine Stützfeuerung benötigt, insbesondere wenn der Tank mit Stickstoff statt atmosphärisch überlagert wird [Environment Agency (E&W), 1999 #7].

In einer Anlage wurde auch die autotherme Abluftverbrennung in Erwägung gezogen, die den Bedarf an Brennstoff für eine Stützfeuerung erübrigen würde und mit Kosten unter £10 Millionen veranschlagt wurde, aber eine alternative Technik wird zur Anwendung kommen [ENDS Report, June 2000 #119].

#### 11.4.2.2 Verbrennung von Rückständen

Eine Acrylnitrilanlage kann Betriebseinrichtungen zur Verbrennung von Prozessrückständen und auch zur Verbrennung von Cyanwasserstoff umfassen. In diesen Betriebseinrichtungen fallen Rauchgase an. Die Größenordnung und die Zusammensetzung der Rauchgase hängt von der Nutzung externer Betriebseinrichtungen und der Verfügbarkeit von Abnehmern für Cyanwasserstoff ab.

Zu den Techniken zur Rauchgasverminderung gehört die Verringerung der in der Reaktionsstufe gebildeten Reststoffe (durch die Überwachung der Reaktion) und die Sicherstellung der passenden Betriebsbedingungen (um die Verluste an werthaltigen Produkten über die Reststoffströme zu vermindern und die Zersetzung von werthaltigen Produkten innerhalb der Produktionseinheit zu vermeiden).

Gewöhnlich gibt es keine besondere Behandlung des Rauchgases (außer zur Wärmerückgewinnung), wenn nicht Katalysatorabrieb im Rückstand enthalten ist; dann wird normalerweise ein Elektrofilter zur Staubabscheidung eingesetzt.

#### 11.4.2.3 Lagerbehälter

Die Freisetzung von Acrylnitril in die Atmosphäre während der Lagerung kann bedeutend sein, und die Abgase von Lagertanks müssen an einen sicheren Ort abgeleitet werden. Kleine Mengen an Inhibitoren werden zum Schutz vor möglichen Polymerisationsreaktionen während der Lagerung zugesetzt. Einer davon, MEHQ (Monomethylether von Hydrochinon), erfordert geringe Mengen an gelöstem Sauerstoff, um wirksam zu sein. Die Verluste aus der Tankatmung werden häufig durch eine geeignete Methode (z.B. eine Konstruktion mit innenliegendem Schwimmdach bei Lagertanks) minimiert, mit anschließender Abluftwäsche.

Detaillierte Anleitungen zur Lagerung und Handhabung von Acrylnitril finden sich in einem regelmäßig aktualisierten Merkblatt, das innerhalb des Industriesektors breite Anwendung findet [CEFIC - Acrylonitrile Sector Group, 1995 #145]. Das Merkblatt ist zugänglich über die CEFIC-Webseite (<http://www.cefic.org>). Kernpunkte des Merkblattes sind:

- Lagertanks sollten so klein sein, wie dies noch mit den Erfordernissen bezüglich Versand und Anlieferung vereinbar ist. Lagerzeiten über sechs Monate hinaus sollten vermieden werden, damit die Acrylnitrilqualität möglichst wenig nachlässt.
- Acrylnitril-Lagertanks erfordern keine Isolierung oder intensive Kühlung. Für die Außenflächen von Lagertanks im Freien sollten in heißen Klimazonen weiße Anstriche erwogen werden, um den Temperaturanstieg möglichst niedrig zu halten.
- Für die Lagertanks in Produktionseinheiten wird Durchmischung empfohlen, um einheitliche Bedingungen sowohl für die Probenahme als auch für die Zugabe von Inhibitoren herzustellen. Die Durchmischung wird am besten erreicht, indem ein Rückflussstrom durch Strahler in Tankbodennähe gepumpt wird.
- Acrylnitril sollte unter einer Stickstoffdecke gelagert werden, um explosive Dampfmischungen zu vermeiden.
- In Perioden mit verlängerter Acrylnitrillagerung wird die Überwachung der Sauerstoffkonzentration empfohlen, um sicher zu stellen, dass die Inhibitoren wirksam bleiben.

- Acrylnitril muss in geschlossenen Systemen gehandhabt werden. Dies kann bei der Be- und Entladung durch Gaspindelung erreicht werden. Ist kein Gaspindelungssystem vorhanden, müssen die verdrängten Gase aus den Tanks in eine entsprechende Behandlungsanlage geleitet werden.

### 11.4.2.4 Sonstige Abgasströme

Es gibt eine Anzahl verschiedener weiterer Entstehungsquellen für Abgasströme: Prozessbehälter, Verladeeinrichtungen, Prozessanalysegeräte, Probenahmeanschlüsse, Sicherheitsventile und Abluft aus der Wartung. Die Abgasströme enthalten gewöhnlich durch nicht kondensierbare Gase (Propen, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff) verdünnte werthaltige Produkte (Acrylnitril, Cyanwasserstoff oder Acetonitril). Einige der Techniken zur Minimierung dieser Ströme beinhalten:

- Gasphasengleichgewicht bei Überführungs- und Beladungsvorgängen
- Geschlossene Probenahmesysteme
- Geeignete Betriebsabläufe, um eine technische Einheit vor Wartungsarbeiten zu reinigen.

Die Abgasströme werden gewöhnlich durch wässrige Abluftwäsche behandelt. Wenn davon ausgegangen werden kann, dass der Abgasstrom größere Mengen an Propen oder Propan enthält, kann er abgefackelt werden.

### 11.4.2.5 Flüchtige Emissionen

Die flüchtigen Emissionen aus Acrylnitrilprozessen sind aufgrund des mäßigen Prozessdrucks allgemein gering. Sie bestehen hauptsächlich aus Acrylnitril, Cyanwasserstoff, Acetonitril, Propen und Propan. Wegen ihrer Toxizität sind die zulässigen Konzentrationswerte für Acrylnitril und Cyanwasserstoff in der Umgebungsluft sehr niedrig (überwiegend in Europa 2 ppm beziehungsweise 10 ppm). Aus Arbeitsschutzgründen und in der Folge zum Wohl der Umwelt wurden umfangreiche Maßnahmen ergriffen, um Freisetzungen vorzubeugen und zu einem frühen Zeitpunkt zu erkennen, sodass umgehend Gegenmaßnahmen ergriffen werden können. Minderungsstechniken werden in Abschnitt 5.3.1.3 beschrieben.

### 11.4.3 Wasserseitige Emissionen

Bei dem Acrylnitrilprozess wird Reaktionswasser gebildet, und die Ausschleusung von Wasser aus dem Prozess ist ein kritischer Bestandteil bei der Gestaltung aller Acrylnitrilanlagen. In Abhängigkeit von den individuellen Gegebenheiten und der Lage der Produktionseinheit werden viele verschiedene Techniken eingesetzt. Die Hauptstufen enthalten im allgemeinen eine Aufkonzentrierung der im Wasser enthaltenen Verunreinigungen durch Eindampfen (entweder ein- oder mehrstufig). Es gibt verschiedene Wege, mit dem belasteten wässrigen Konzentrat umzugehen, die vom Aufbau der Anlage abhängen; hierzu gehört die Verbrennung des Stoffstromes direkt oder nach Rückführung in andere Teile des Prozesses zur maximalen Rückgewinnung verkaufsfähiger Produkte. Der „saubere“ Abwasserstrom, der durch die Aufkonzentrierungsverfahren erhalten wird, wird gewöhnlich vor der Einleitung in ein Gewässer in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage weiter behandelt. Die Kläranlage kann entweder eine zentrale Einrichtung des Standortes sein oder speziell zur Acrylnitrilanlage gehören.

Es gibt auch Berichte über die luftgestützte Nassoxidation des Abwassers aus der Abwasserstrippkolonne, gefolgt von einer Ammoniumsulfatgewinnung, sowie über die Behandlung der Abläufe von Acrylnitrilstrippkolonnen und Abwasserstrippkolonnen mit pulverisierter Aktivkohle [Environment Agency (E&W), 1999 #7]. Nach Berichten werden Abwasserstrippkolonnen auch für die Entfernung von Cyanwasserstoff und Acrylnitril eingesetzt [InfoMil, 2000 #83].

Der Eliminationsgrad einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage, die Acrylnitrilabwässer behandelt, beträgt nach Angaben [InfoMil, 2000 #83] :

CSB: 93%	Acrylnitril: >=99%
K <sub>j</sub> -N: 95%	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> : 3% über den Schlamm
CN <sup>-</sup> : >=99%	Mo: 3-4% über den Schlamm

Am BASF-Standort am Tees in England wird eine Vergasung von flüssigen Abfällen gebaut, um die flüssigen Abläufe einer Anzahl verschiedener Prozesse einschließlich einer Acrylnitrilanlage zu behandeln. Die Investitionskosten der Anlage betragen 16 Millionen £. Der Vergaser wird bei einem Druck von 29 bar und einer Temperatur von 1200-1400°C arbeiten und 13 Tonnen Abfall pro Stunde durchsetzen. Unter reduzierenden Bedingungen wird im Reaktor ein Synthesegas erzeugt, das neben Kohlendioxid und Stickstoff zu 35% Wasserstoff und zu 27% Kohlenmonoxid enthält. Das Verbrennungsabgas aus dem Vergaser wird gekühlt und gereinigt und durch eine zweistufige Wärmerückgewinnung geleitet. Das gereinigte Synthesegas wird in bereits vorhandenen Dampfkesselanlagen verfeuert und das Abwasser eingeleitet. Es wird erwartet, dass die Anlage die CSB- und Ammoniumeinleitung in den Tees sowie die luftseitige Emission von Stickoxiden, Schwefeloxiden und Staub erheblich verringern wird. Auch der Energieverbrauch wird sinken. Die Technik könnte für andere Prozesse von Interesse sein, bei denen organische Abfälle mit hohem Stickstoffgehalt verbrannt werden [ENDS Report, June 2000 #119].

#### 11.4.4 Feste Abfälle

Der verwirbelte Katalysator unterliegt einem Verschleiß und bildet so Abrieb, der durch die Reaktorzyklone nicht vollständig abgefangen werden kann. Der Abrieb wird aus dem Reaktor mitgerissen und sammelt sich im Quenchsystem. Die gebildete Abriebmenge kann minimiert werden, indem ein verschleißfester Katalysator gewählt wird. Weiterhin sollte auf die einwandfreie Überwachung der Reaktionstemperatur und die häufige Bestimmung der abgetrennten Abriebmenge geachtet werden, da sie gute Maßzahlen für den Reaktorbetrieb sind.

Unabhängig von der jeweiligen Quenchtechnik wird der verbrauchte Katalysator aus einer wässrigen Flüssigphase durch Sedimentation und/oder Filtration abgetrennt. Der so erhaltene verbrauchte Katalysator wird gewöhnlich verbrannt oder auf einer zugelassenen Deponie entsorgt. Der abgetrennte Katalysator liegt nicht in einer geeigneten Form für eine Wiederverwendung in den Reaktoren vor, aber unter gewissen Umständen kann er zur Metallrückgewinnung aufbereitet werden.

#### 11.4.5 Flüssige Rückstände

**Schwere Rückstände** fallen aus dem Quenchsystem (Katalysatorabrieb und organische Schwersieder) und dem Sumpf der Stripperkolonnen (schwere organische Verbindungen, Polymere) an. Die gebildeten Mengen können minimiert werden durch Techniken wie:

- Verringerung der Abriebbildung und der Katalysatorverluste
- Vermeidung der Produktzersetzung durch schonende Betriebsbedingungen und Zugabe von Stabilisatoren
- Maximale Rückgewinnung von werthaltigen Produkten aus Abfallströmen
- Katalysatorauswahl

Die Schwersiederrückstände können zunächst aufkonzentriert und dann (entweder am Standort oder extern) verbrannt werden, vorzugsweise mit Wärmerückgewinnung.

Wenn das Nebenprodukt **Cyanwasserstoff** nicht wieder eingesetzt oder verkauft werden kann, muss es kontinuierlich vernichtet werden, um eine Lagerhaltung zu umgehen. Die Vernichtungsmethode ist entweder das Abfackeln in einer gesonderten Fackel oder die Verbrennung in einer Verbrennungsanlage vor Ort. Wenn eine Produktionsanlage den Cyanwasserstoff nicht zur Weiterverarbeitung abgeben kann, kann der Stoffstrom in einem gewissen Ausmaß durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen verringert werden. Wo dagegen eine Anlage für die weitere Nutzung von Cyanwasserstoff vorhanden ist, wird die Restmenge minimiert, indem eine gleichbleibende Cyanwasserstoffqualität und die Verfügbarkeit der anschließenden, den Cyanwasserstoff nutzenden Anlage sichergestellt werden.

Wenn das Nebenprodukt **Acetonitril** aus irgendeinem Grunde nicht verkauft werden kann, wird das Rohacetonitril normalerweise mit Energierückgewinnung verbrannt. Das Acetonitril kann auch mit dem Absorberabgas zusammen abgeleitet werden, aber diese technische Möglichkeit muss bereits bei der Planung vorgesehen werden.

### 11.5 Beste verfügbare Techniken

Wie in Kapitel 6 erklärt, werden die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess festgelegt, indem die drei Ebenen der BVT in der folgenden Rangfolge betrachtet werden: Beispielprozess-BVT (soweit es sie gibt); Allgemeine BVT LVOC; und schließlich alle relevanten Querschnitts-BVT. Die folgenden Techniken sind BVT für den Beispielprozess Acrylnitrilherstellung.

#### 11.5.1 Wahl des Herstellungsverfahrens

Das alte Herstellungsverfahren, das auf der Addition von Cyanwasserstoff an Acetylen basierte, wird nicht mehr angewandt und ist nicht BVT. Der BVT-Prozess basiert auf der Ammonoxidation von Propylen in einem Fließbettreaktor mit anschließender Rückgewinnung des Acrylnitrils. Je nach örtlichen Gegebenheiten kann eine Rückgewinnung der wichtigsten Nebenprodukte Cyanwasserstoff, Acetonitril und Ammoniumsulfat zwecks Verkauf als BVT gelten. Bei dem BVT-Prozess besteht die Wahl zwischen dem Einsatz von atmosphärischer Luft und sauerstoffangereicherter Luft und von chemisch reinem und polymerisationsreinem Propen.

#### 11.5.2 Auslegung der Anlage

Die Gewinnung und Reinigung von Acetonitril ist BVT, wenn ein Absatzmarkt verfügbar ist, ansonsten die Verbrennung mit Wärmerückgewinnung (der derzeitige Weltmarkt für Acetonitril ist beträchtlich kleiner als die bei der Herstellung von Acrylnitril anfallende Acetonitrilmenge).

Unbeachtlich des Vorhandenseins von verlässlichen, dem Prozess nachgelagerten Senken ist in Bezug auf den reinen, zurückgewonnenen Cyanwasserstoff folgendes BVT:

- Weiterverwendung am Standort oder Verkauf von Cyanwasserstoff
- Bereitstellung von entsprechend bemessenen Fackleinrichtungen und/oder Verbrennungseinrichtungen, um Cyanwasserstoff zu vernichten, wenn er nicht wieder eingesetzt werden kann
- Möglichst weitgehende Verringerung der Lagermenge und -dauer von Cyanwasserstoff (soweit verträglich mit den Erfordernissen des jeweiligen anschließenden Prozesses oder Transportes).

BVT in Bezug auf das durch die Neutralisation von überschüssigem Ammoniak gebildete Ammoniumsulfat ist entweder die Kristallisation und der Verkauf an die Düngemittelindustrie oder die Behandlung in einer speziellen Anlage, in der wieder Schwefelsäure gewonnen wird.

BVT für Abgasströme aus dem Normalbetrieb, die organische Verbindungen enthalten, ist:

- Erstens die Minimierung, unter anderem durch Dampfphasengleichgewicht während Umschlag- und Beladungsvorgängen, geschlossene Probenahmesysteme und geeignete Betriebsverfahren, um die Einheit vor Instandhaltungsarbeiten zu reinigen.
- Und anschließend die Anbindung an ein Rückgewinnungssystem oder ein Abluftbehandlungssystem (z.B. Verbrennung, thermische Nachverbrennung, Fackel oder Wäscher). Abluftströme aus der Notfallentlastung, die aufgrund ihres großen Volumenstromes die Umweltschutzeinrichtungen überlasten würden, werden nicht durch die gleichen Emissionsbegrenzungen beschränkt wie Abluft aus dem Routinebetrieb.

Für die BVT bezüglich der Einrichtungen zur Lagerung und Verladung wird auf Abschnitt 6.3. verwiesen. Wegen der Gefahrstoffeigenschaften von Acrylnitril und Cyanwasserstoff sind die folgenden spezifischen BVT-Maßnahmen bei der Auslegung von Lager- und Verladungseinrichtungen bei der Acrylnitrilproduktion erforderlich:

- Vermeidung des Eindringens von Verunreinigungen, bei denen davon ausgegangen werden kann, dass sie mit Acrylnitril reagieren.

- Vermeidung der Brandgefahr im Gasraum von Behältern und beim Abtransport durch Beachtung der Entflammbarkeit von Acrylnitril, Cyanwasserstoff, Acetonitril und allen gelagerten Zwischenprodukten bei der Gestaltung von Tanklastschiffen, Tanklastwagen oder Eisenbahnkesselwagen, die für den Transport dieser Produkte eingesetzt werden (z.B. durch Überlagerung mit Stickstoff).
- Möglichst weitgehende Verringerung der gelagerten Menge und der Lagerungsdauer von Cyanwasserstoff (soweit verträglich mit den Erfordernissen des jeweiligen anschließenden Prozesses oder Transportes) und Überwachung von Temperatur, Inhibitoren und Färbung bei allen gelagerten Materialien
- Auffangwannen für Lagereinrichtungen, um im Fall des Verschüttens die Verunreinigung von Boden und Wasser zu vermeiden
- Ausrüstung der Stationen zur Beladung von Tanklastwägen oder Eisenbahnkesselwagen mit Acrylnitril, Acetonitril und Cyanwasserstoff (nur Eisenbahnkesselwagen) mit einem Gaspendingungssystem, um die gasförmigen Ableitungen zu minimieren, die eine weitere entsprechende Behandlung (z.B. Wäsche mit Wasser) erfordern.

### 11.5.3 Luftseitige Emissionen

Die folgenden Abluftströme müssen berücksichtigt werden:

- Absorberabgas
- Rauchgas aus der Verbrennung von Prozessabfällen
- Sonstige Abgasströme
- Flüchtige Emissionen

BVT für das Absorberabgas ist die Minimierung mit anschließender Behandlung:

Minimierung des Absorberabgasvolumens und der Schadstofffracht:

- Vorrangig ist die Verringerung der Absorberabgasmenge pro Tonne Acrylnitril durch einen wirksameren Katalysator und optimierte Reaktions-/Betriebsbedingungen. Die Verwendung von angereicherter Luft und/oder von polymerisationsreinem Propen entspricht dieser Forderung, kann aber als Maßnahme nur nach einer umfassenden Kosten-/Nutzenanalyse (d.h. unter Einschluss der Kosten und des Nutzens der Sauerstoffherzeugung) beurteilt werden. Obwohl die Sauerstoffanreicherung der Reaktionsluft das Abgasvolumen verringern kann, sind sowohl die luftbasierten als auch die auf angereicherter Luft basierenden Verfahren BVT.
- Katalysatoren werden so ausgewählt, dass sie die Ausbeute an werthaltigen Produkten (z.B. Acrylnitril, Cyanwasserstoff und Acetonitril) maximieren und die Abfallerzeugung minimieren. Wenn Acrylnitril das einzige Produkt ist, kann die Katalysatorwahl entsprechend BVT eine Ausbeute von >75% (Acrylnitril) ergeben.

Behandlung des Absorberabgases:

- In Bezug auf das verbleibende Absorberabgas ist BVT, die organischen Stoffe durch Verbrennung in einer gesonderten thermischen oder katalytischen Nachverbrennung oder in einer gemeinsamen Abluftverbrennung oder in einer Dampfkesselanlage zu vernichten. In all diesen Fällen gehört die Wärmerückgewinnung (normalerweise mit Dampferzeugung) zur BVT.

Die BVT für die sonstigen Abgasströme ist die Behandlung entweder in dem Absorberabgasbehandlungssystem oder in einem herkömmlichen Fackelsystem, um die organischen Verbindungen völlig zu zerstören. Andere Abgasströme können mit anderen Verfahren behandelt werden, z.B. durch eine Wäsche mit Rückführung der zurückgewonnenen Inhaltsstoffe in den Prozess.

Zielwerte für die Leistung des Abluftbehandlungssystems sind Acrylnitrilkonzentrationen (als Stundenmittelwert) von <0,5 mg/Nm<sup>3</sup> (Nachweisgrenze in Abluft) bei Verbrennungssystemen und <5 mg/Nm<sup>3</sup> bei Wäschern.

Die BVT für diffuse Emissionen geht einher mit der Minimierung der Acrylnitrilexposition des Betriebspersonals. Dies zeigt sich in der Beachtung der Schwellengrenzwerte von weniger als 2 ppm Acrylnitril in der Umgebungsluft bei einer Exposition von 8 Stunden/Tag. Die Maßnahmen zur Minimierung von diffusen Emissionen werden allgemein in Abschnitt 6.3. abgedeckt.

### 11.5.4 Wasserseitige Emissionen

Verunreinigte Abwasserströme umfassen

- Abwasser aus der Quenchstufe (enthält Ammoniumsulfat)
- Stripperbodenabläufe
- Diskontinuierliche Ströme (z.B. Reinigungswässer vor Wartungsarbeiten).

Die BVT beinhaltet entweder die Kristallisation von Ammoniumsulfat zwecks Verkauf als Düngemittel oder die Behandlung in einer speziellen Anlage zur Wiedergewinnung von Schwefelsäure.

Zur BVT für die wässrigen Ströme gehört die Vorbehandlung mittels Destillation, um den Gehalt an leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen zu verringern und schwersiedende Kohlenwasserstoffe aufzukonzentrieren oder abzutrennen, mit dem Ziel, die organische Fracht vor der Endbehandlung zu reduzieren. BVT für die erhaltenen Leicht- und Schwersiederströme ist die weitere Behandlung, um vor der thermischen Verwertung nützliche Bestandteile (z.B. Acetonitril) zu gewinnen.

Die BVT besteht weiterhin in der Überführung des verunreinigten Abwasserstromes in eine gesonderte, zentrale oder externe biologische Abwasserbehandlungsanlage, um von der guten biologischen Abbaubarkeit der organischen Verunreinigungen zu profitieren. Ist an einem Ort keine Kläranlage verfügbar, kann durch Einsatz von Destillationsverfahren eine gleichwertige Qualität des Abwassers erreicht werden. Die Umsetzung der BVT ermöglicht, einen Emissionswert von 0,4 kg TOC/t Acrylnitril zu erreichen (ausgehend von einer Eliminationsrate von 90% für die organischen Verbindungen).

### 11.5.5 Nebenprodukte und Abfälle

Es ist BVT, die Weiterverwendung der Nebenprodukte Cyanwasserstoff, Acetonitril und Ammoniumsulfat zu maximieren, auch wenn dies zeitweise durch örtliche Gegebenheiten und die Vermarktungslage verhindert werden kann.

Wenn der reine Cyanwasserstoff aus beliebigen Gründen nicht zurückgewonnen werden kann, ist es BVT, ihn in einer Fackel oder in einer Verbrennungsanlage zu vernichten, die für die gesamte erzeugte Cyanwasserstoffmenge ausgelegt ist (selbst wenn eine nachgelagerte Anlage zur beständigen Wiederverwertung vorhanden ist).

Wenn bereits bei der Planungsstadium so vorgesehen, ist BVT, das in der Hauptanlage anfallende Rohacetonitril zurückzugewinnen und weiter aufzuarbeiten. Andernfalls ist in Bezug auf Acetonitril die Verbrennung des Rohacetonitrilstromes (mit Energierückgewinnung) oder die Vermischung des Rohacetonitrils mit der Absorberabluft zwecks Verbrennung (mit Energierückgewinnung) BVT.

BVT bezüglich Ammoniumsulfat ist die Rückgewinnung in kristallisierter Form oder, wenn die Gewinnung nicht möglich ist, die Umsetzung zu Schwefelsäure.

BVT in Bezug auf den Katalysatorabrieb ist die Abtrennung durch Sedimentation oder Filtration sowie die Behandlung durch Verbrennung oder die Entsorgung auf eine Deponie.

BVT bei Schwersiederrückständen ist zunächst die Minimierung durch

- Verminderung der Abriebbildung und Katalysatorverluste
- Vermeidung einer Produktzersetzung durch milde Betriebsbedingungen und Zugabe von Stabilisatoren
- Maximale Rückgewinnung werthaltiger Produkte aus Abfallströmen
- Katalysatorauswahl

BVT bei Schwersiedern, die nicht durch Minimierungsmaßnahmen vermieden werden können, ist die Rückgewinnung aus den Bodenabläufen der Strippkolonnen und/oder aus dem Quenchsystem (basische Quenche), gemeinsam mit dem Katalysatorabrieb, mit anschließender Abfallverbrennung am Standort oder extern.

## 11.6 Emerging techniques

Recent announcements have described a new development in acrylonitrile manufacturing where propane is used as the C<sub>3</sub> source instead of propylene. This process has only been demonstrated at pilot plant scale and no experience is available in commercial scale plants [CEFIC, 2000 #86]. Despite the cost advantage of propane over propylene, there is unlikely to be a change in the near future [Ullmann, 1998 #80].

Developments in C<sub>1</sub> chemistry are reported to offer a new, two-step route to acrylonitrile [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. Synthesis gas is first reacted with ammonia at 350 - 600 °C and pressure up to 35 bar to produce acetonitrile that is then converted to acrylonitrile in an oxidative methylation with methane. The acetonitrile by-product from the ammoxidation of propene could be also converted to acrylonitrile by this route.

High conversions to acrylonitrile have been also obtained on a laboratory scale from ethylene, hydrogen cyanide and oxygen using a palladium-based catalyst [Ullmann, 1998 #80].



## 12 ILLUSTRATIVE PROCESS: ETHYLENE DICHLORIDE / VINYL CHLORIDE MONOMER

Since the majority of 1,2 ethylene dichloride (EDC) is used to produce Vinyl Chloride Monomer (VCM), and there is a high degree of integration between these two illustrative processes, they are logically considered together in this chapter.

### 12.1 General information

EDC is mainly used for the production of VCM, and VCM is itself used almost exclusively in the manufacture of the commercially important plastic Polyvinyl Chloride (PVC) and the associated homo-polymers / co-polymers. There is some very minor use of VCM in chlorinated solvent manufacture, and a little EDC is used for ethylene diamine production. The EDC/VCM process is often integrated with chlorine production sites because of the issues with chlorine transportation and because the EDC/VCM/PVC chain is the largest single chlorine consumer.

**Production capacity.** The European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM) represents 90 % of the European production of EDC/VCM, and the location of their production sites are shown in Table 12.1.

Country	Location	N° of EDC and /or VCM production sites	VCM nameplate capacity (kt/yr)
Belgium	Antwerp	2*	990
	Jemeppe	1	
	Tessengerlo	1	
France	Fos sur Mer	1	1140
	Jarrie	1*	
	Lavera	1	
	Tavaux	1	
Germany	Burghausen	1	1740
	Gendorf	1	
	Hurth	1	
	Ludwigshafen	1	
	Luelsdorf	1*	
	Marl	1	
	Rheinberg	1	
	Schkopau	1	
	Stade	1*	
	Wilhelmshaven	1	
Italy **	Porto Marghera	1	450
	Porto Torres	1	
	Ravenna	1	
Netherlands	Botlek	1	520
Spain	Martorell	1	420
	Palos de Moguer	1*	
	Tarragona	1	
Sweden	Stenungsund	1	120
UK	Runcorn	2*	230
	Wilton	1*	
<b>Total EU*</b>		<b>30</b>	<b>5610</b>
Norway	Rafnes	1	470
<b>Total Western Europe</b>		<b>31</b>	<b>5910</b>
* The figure relates to, or includes, one stand-alone EDC unit.			
** Brindisi (Italy) plant was closed in early 2000.			

**Table 12.1: Location of EDC/VCM plants in Western Europe [CEFIC, 1999 #68]**

In 1997 VCM production in Western Europe was 5500 Kt, and the growth over the 1993 - 97 period was 1.2 % per year. Assuming that nearly all EDC is converted into VCM, this equates to an annual West European EDC production of 9400 Kt [CEFIC, 1999 #68].

The world production of VCM in 1997 was 24000 Kt; of which 30 % was produced in the USA and 30 % in Asia. Since the 1998 VCM production capacity was estimated at 30000 Kt, this implies some 80 % of capacity utilisation [CEFIC, 1999 #68].

EDC, VCM and PVC are all relatively easy to transport and, because this creates a global market, the balance between internal use and export is constantly changing. The EDC/VCM market is therefore characterised by a high variability in selling price. The total costs of EDC/VCM will vary with that of both ethylene and chlorine, and this suggests a partial decoupling from the petrochemical business cycle.

The historical trend of cash cost margins for EDC and VCM are shown in Figure 12.1. Although the shapes of the curves are a little different to those of basic petrochemicals and polyolefins, the message is similar i.e. that these are commodity products in which cost increases cannot necessarily be passed on to consumers. There is a range of economics between plants, and the business situation for those at the poor end is not attractive in times of down turn.

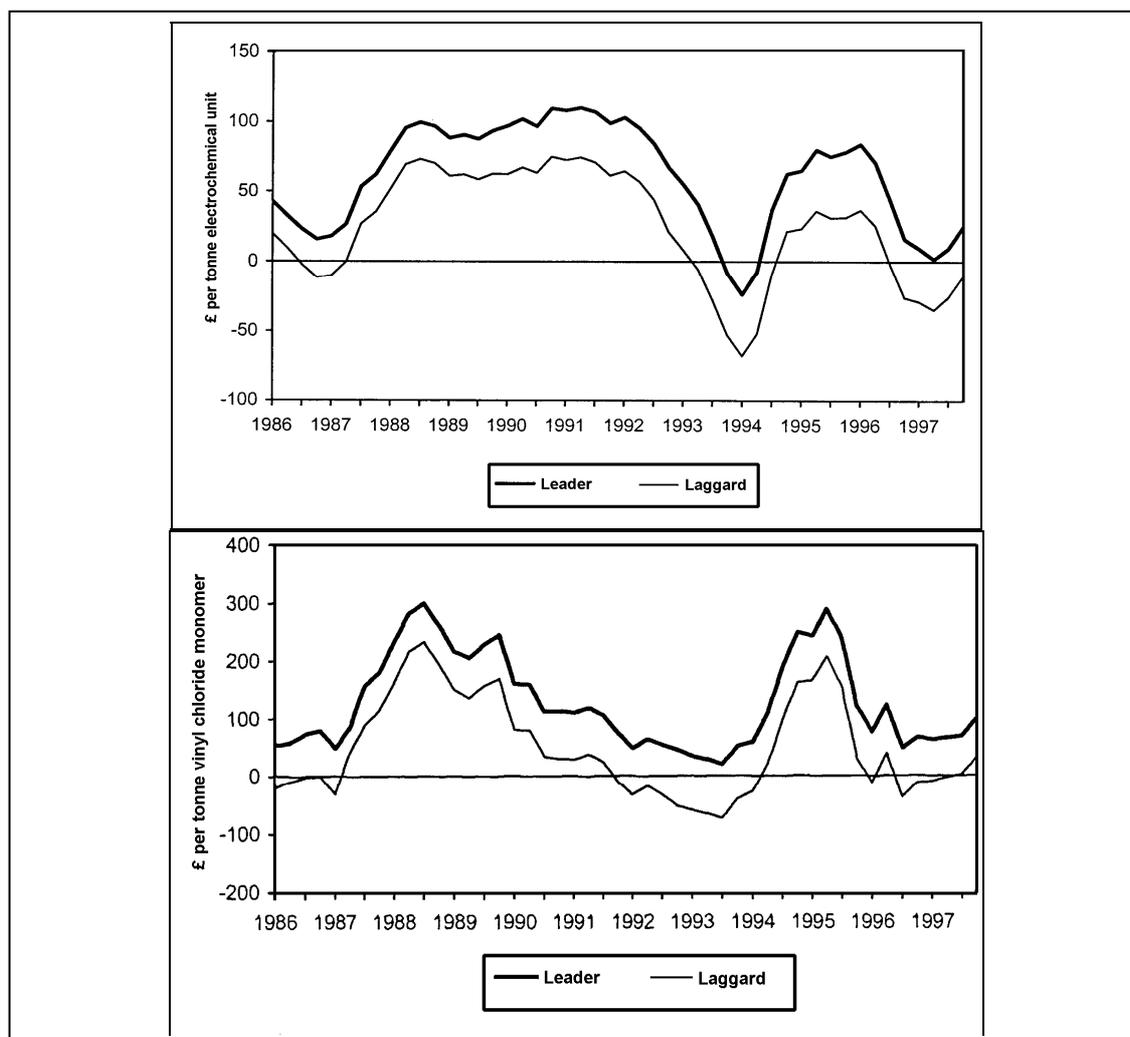


Figure 12.1: Cash cost margins for EDC and VCM in Western Europe [Environment Agency (E&W), 1998 #1]

The differences between leader and laggard costs of production are an indicator of the potential margin for more economic producers. These are given in Table 12.2.

Product	Leader (£/t)	Laggard (£/t)	Difference (£/t)
EDC	157	219	62
VCM	264	311	47

**Table 12.2: Leader and laggard Cash Costs for EDC/VCM (Western Europe in 1997) [Environment Agency (E&W), 1998 #1]**

EDC/VCM units generally have large capacities and are highly automated. A modern VCM unit is typically controlled by 8 operators per shift, and the number of direct jobs in EDC/VCM production in the EU is within the range 4000 to 6000.

Table 12.3 gives the typical raw material consumption and unit costs for a new world-scale plant producing 400 kt/yr VCM in a 'balanced' unit (i.e. no import or export of EDC or HCl). If VCM is sold at 410 €/t and production costs amount to 347 €/t, then this plant would generate a margin of 25.2 M€/year which should be compared to an investment cost of 250 M Euro [CEFIC, 1999 #68].

Component	Usage	Unit cost	Total cost (€/t VCM)
Ethylene	0.47 t	400 €/t	188
Chlorine	0.60 t	120 €/t	72
Oxygen	0.14 t	40 €/t (Note 1)	5.6
Electricity	0.2 MWh	39 €/MWh (Note 2)	7.8
Natural gas	1 MWh	13 €/MWh	13.0
Steam	0.2 t	9 €/t	1.8
Effluent treatment		10 €/t	10
Auxiliary products/utilities		10 €/t VCM	10.0
Manpower		2.5 M€/year	6.3
Maintenance		8 M€/year (Note 3)	20
Plant overheads		5 M€/year (Note 4)	12.5
			<b>Total 347</b>
Note 1: Oxygen fed from an external source could be more expensive			
Note 2: Excluding electricity consumption for oxygen production			
Note 3: Based on proportional capital assets			
Note 4: Including all plant services			

**Table 12.3: Typical Cost Breakdown for a 400 kt/yr VCM plant [CEFIC, 1999 #68]**

## 12.2 Applied processes and techniques

Up to the 1960s, VCM was essentially produced by the gas-phase hydrochlorination of acetylene with hydrochloric acid (HCl) over a mercuric chloride based catalyst. But due to the high cost of acetylene, and the emergence of large steam-crackers providing abundant ethylene, the ethylene route has replaced acetylene. The process is not used in the EU and is only possibly economic where inexpensive coal can be used to produce carbide-based acetylene [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

In the ethylene-based process, EDC is synthesised by the chlorination of ethylene (direct chlorination) or by the chlorination of ethylene with HCl and oxygen (oxychlorination). Thermal cracking of dry, pure EDC then produces VCM and HCl. When all the HCl generated in EDC cracking is re-used in an oxychlorination section, and when no EDC or HCl is imported or exported, then the VCM unit is called a 'balanced unit' (see Figure 12.2). By using both

direct chlorination and oxychlorination for EDC production, balanced units achieve a high level of by-product utilisation. The reactions are represented by the formulae:

Chlorination:  $C_2H_4 + Cl_2 \Rightarrow C_2H_4Cl_2$  {EDC} (-180 kJ/mol)

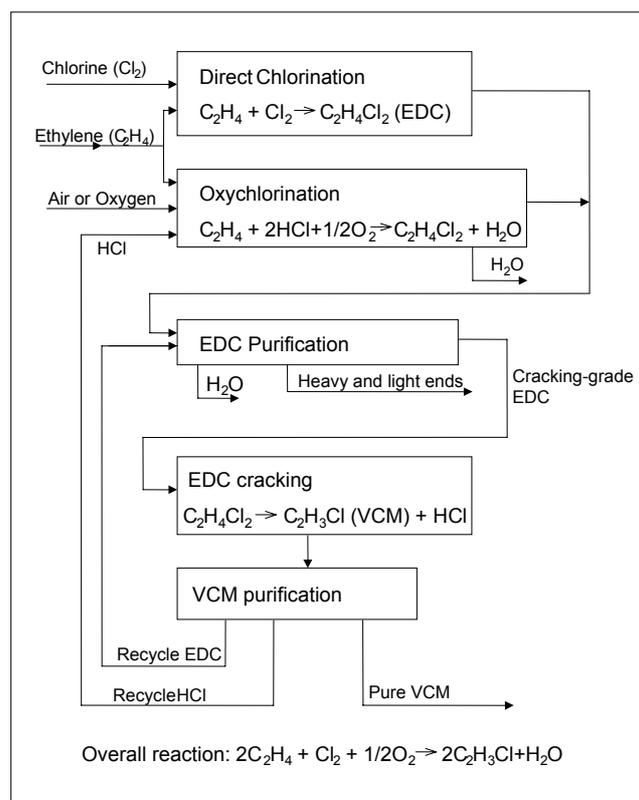
Cracking:  $(CH_2Cl)_2 \Rightarrow CH_2CHCl$  {VCM} + HCl (+ 71 kJ/mol)

Oxychlorination:  $C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 + 2HCl \Rightarrow CH_2Cl_2$  {EDC} + H<sub>2</sub>O (-239 kJ/mol)

### 12.2.1 Raw materials

In a balanced unit the only raw material requirements are ethylene and chlorine and these are generally supplied by pipeline from nearby production facilities. Ethylene typically comes from a standard steam cracker, but the propane/propene content must be controlled to minimise the formation of chloropropanes and chloropropenes [Ullmann, 1998 #80]. Dry, compressed chlorine is required and, depending on site specific factors, this may derive from cell-room tail gas (containing O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> inerts) or may be re-vaporised from liquid chlorine. The choice will depend upon the operational basis of the chlor-alkali and the VCM plant. The bromine content of the chlorine feed should be as low as possible in order to minimise the downstream formation of brominated by-products. The inerts contained in tail gas chlorine may create downstream emission issues.

An unbalanced unit will have the same ethylene and chlorine requirements, but may also need to import or export gaseous hydrochloric acid and EDC. HCl can be provided by an external source (such as recovery from an organic chlorination unit, or isocyanate production) or can be used to produce commercial grade acid. EDC can be readily shipped in, but care needs to be taken with its purity as this affects the quantity and composition of light and heavy residues, and will also affect the rate of coke build-up in the cracking unit.



**Figure 12.2: Balanced production of EDC and VCM**  
[CEFIC, 1999 #68]

### 12.2.2 Direct chlorination

In direct chlorination EDC is synthesised by the exothermic reaction of ethylene and chlorine, generally in the liquid phase using the EDC product as the reaction medium. The operating temperatures are normally 50 - 120 °C and the pressure range from atmospheric to 5 bar. The reaction may be run with a slight excess of ethylene or chlorine depending on the variant of the direct chlorination reaction process. The reaction is catalysed by metal chlorides, typically ferric chloride, but aluminium, copper and antimony chlorides may also be used. The reaction product consists of more than 99 % EDC and less than 1 % other chlorinated hydrocarbons (predominantly 1,1,2 trichloroethane and ethyl chloride). Oxygen, or maybe dimethyl formamide, inhibitor may be added to reduce the formation of chlorinated by-products (especially 1,1,2-trichloroethane) by substitution reactions. Two variants of the direct chlorination reaction are currently used:

- **‘Low temperature chlorination’** in which the reaction is operated below the EDC boiling point (less than 70 °C). The liquid EDC leaving the reactor must generally be washed to eliminate the catalyst, thus leading to wet EDC (that requires drying and distillation before cracking), and to a liquid effluent (that requires treatment). This route produces slightly less by-product than high temperature chlorination and allows the use of lower-grade construction materials, but it has high energy requirements because of the EDC distillation. It was historically the first production route and is still the commonest route in Europe
- **‘High temperature chlorination’** in which the reaction is operated above the EDC boiling point (more than 90 °C). The EDC leaves the reaction section as a vapour, and it may be possible to send it directly to the EDC cracking unit, thus obviating the need for washing. Energy may also be recovered from the hot vapour stream.

Both processes generate residues (impurities and iron catalyst), and an overhead off-gas vent to be treated prior to emission to the atmosphere. The vent contains inerts (from the chlorine feed or intentional addition for safety purposes and suppression of by-product formation) partly saturated with EDC and containing traces of excess ethylene, chlorine and HCl from the reaction, and some unreacted impurities from the ethylene and chlorine fed [ECVM, 1994 #11].

To produce one tonne of EDC by direct chlorination requires 315 kg of ethylene and 800 kg of chlorine. This gives a yield of 96 – 98 %, on ethylene, or 98 % on chlorine [Wells, 1991 #60].

### 12.2.3 Oxychlorination

Compared with direct chlorination, the oxychlorination process has higher capital investment costs and produces less pure EDC, but it provides the HCl sink that realises the balanced process.

In oxychlorination, EDC and water are formed by the gaseous phase reaction of HCl, ethylene and oxygen over a copper-salt catalyst at 220 – 250 °C and 2 - 6 barg. The reaction-technology can either be fixed or fluidised-catalyst bed. For historical reasons fluidised bed reactors are more widely used. Fluidised bed reactors have better temperature uniformity and lower operating pressures / temperatures [Noyes, 1993 #120]. The reaction is highly exothermic and temperature control is important to minimise the formation of undesirable by-products. The heat of reaction is recovered by surface cooling to generate steam.

The HCl input is recycled from the EDC cracking unit and from VCM purification, but external sources of gaseous, dry HCl with a suitable purity can also be used.

The oxygen source can be ambient air, or oxygen, or a mixture of both. Air systems require air and ethylene to be fed in slight excess of stoichiometric quantities to ensure the high conversion of hydrogen chloride, but this increases the formation of chlorinated by-products and produces

larger waste gas streams. Oxygen systems require a larger excess of ethylene in the feed, and this permits lower-temperature operation giving improved product yield with significantly reduced by-products and volume of vented gases (20 - 100 times smaller when using high purity oxygen [Ullmann, 1998 #80]). However, this must be balanced against the cost of energy expended in producing oxygen from the fractionation of air.

The reaction products are separated from the inert gas-flow by cooling and condensing at decreasing levels of temperature. Further separation of residual EDC from the inert gas mixture may be appropriate using adsorption or absorption, and this captured EDC can be recovered by stripping.

After quenching and condensation, water and EDC (with other organic chlorinated hydrocarbons) separate naturally into two phases since EDC and most of the other chlorinated hydrocarbons have a low solubility in water. Typical exceptions are chloral or chloro-ethanol, which accumulate in the water-phase.

The oxychlorination stage generates a number of waste streams:

- impurities (e.g. mono-chloroethane and 1,1,2 trichloroethane) removed from the oxychlorinator EDC as by-products from the EDC distillation section
- a process vent that requires treatment prior to emission to atmosphere
- an aqueous effluent stream from reactor outlet quenching containing small quantities of dissolved chlorinated organic compounds, and possibly copper (dissolved or as suspended matter) coming from fines of the catalyst entrained outside of the oxychlorination reactor (fluid bed reaction only)
- an aqueous effluent stream from the reactor outlet condensation and phase separation, containing also small quantities of dissolved chlorinated organic compounds
- spent catalyst on a periodic basis (fixed-bed reactors only).

Octo-chlorodibenzofuran and other dioxin related compounds are formed in the oxychlorination reactions as oxygen, chlorine and an organic precursor are all present at high temperatures in the presence of a catalyst. OSPAR data for two different plants showed a total formation of dioxins in the internal process of 6 g/year for a fluid bed and 40 g/year for a fixed bed reactor [PARCOM, 1996 #22□]. However, these quantities are not emitted into the environment since further control measures allow the emission figures given in Tabelle 12.15 and Section 12.5.4.2 to be achieved.

### 12.2.4 EDC purification

EDC product may arise from direct chlorination ('dry crude'), oxychlorination ('wet crude'), VCM purification recycle or external sources. All EDC must be purified since EDC pyrolysis may be susceptible to inhibition and fouling by trace quantities of impurities. Purification may entail:

- washing with water and caustic to remove traces of HCl, chlorine, entrained catalyst and some water-soluble organics (e.g. chloral, 2-chloroethanol). This is often integrated with the direct chlorination, especially if 'low temperature chlorination' is used
- azeotropic drying / light ends distillation in one or two columns, to remove water and chlorinated organic by-products with a boiling point lower than EDC (e.g. chloroform, ethyl chloride, carbon tetrachloride). Some EDC is lost with the light ends due to the presence of azeotropes
- heavy ends distillation, to remove chlorinated organic by-products and tars with a boiling point higher than EDC (e.g. 1,1,2-trichloroethane and C<sub>4</sub> compounds). Pure, dry EDC is taken overhead the distillation column. Some EDC will be purged with the tars to ensure their mobility

- further light ends and heavy ends processing (by distillation or reaction stages) to recover more EDC, to remove water from the light ends, or to separate the fractions useful as feedstock for other chlorination processes
- a chlorination reaction to convert, into heavies, those light products that would be difficult to separate from EDC using distillation.

This section generates gaseous vents that require treatment prior to release to atmosphere, and this typically takes place in a catalytic or thermal oxidiser, or in a multi-purpose incinerator where chlorinated hydrocarbons are converted to hydrochloric acid gas (HCl). The HCl is consumed in the oxychlorination section, or converted into an aqueous hydrochloric acid for use in aqueous effluent treatment (or elsewhere). There will also be a water phase effluent from the EDC azeotropic drying column that is sent to a waste water stripper section. Additionally light and heavy residues are separated.

### 12.2.5 EDC cracking

The production of VCM from EDC is achieved by a cracking reaction followed by quenching of the process gas stream. When subjected to thermal cracking in heated furnaces at temperatures of approximately 500 °C, purified EDC splits into VCM and HCl with conversion rates of 50 – 65 %. Rapid cooling of the pyrolysis gases is of major importance for reducing the formation of tars and heavy by-products. Cold, recycled EDC condensate is often used as the quench medium.

The purity of feed has to be greater than 99.5 wt. to reduce coke formation and fouling of the pyrolysis reactor. Coke build-up is periodically removed for disposal. The EDC feed must also be dry to prevent equipment corrosion by hydrogen chloride. The furnace is typically gas-fired and flue gases are released directly to atmosphere.

The dehydrochlorination of EDC to VCM can also be achieved by a catalytic gas-phase reaction although it is used by few VCM producers [Ullmann, 1998 #80]. The catalytic route provides higher selectivities to VCM and reduced coke formation (due to lower temperatures), but it has high catalyst costs and extended shutdown periods.

### 12.2.6 VCM purification

After the cracking reaction, HCl and unconverted EDC are separated from VCM by two-stage distillation. Unconverted EDC is transferred back to EDC purification and recycled to the cracking furnaces. After an optional hydrogenation stage to remove any traces of acetylene, distilled HCl is recycled as feedstock to oxychlorination. Most of the volatile by-products are removed via the HCl flow to oxychlorination. Liquid VCM product is transferred to storage after an optional step to remove the last traces of HCl. No gaseous emissions are generated in this section and there are only minor quantities of waste (e.g. spent hydrogenation catalyst, and spent alkaline agent for VCM neutralisation).

### 12.2.7 Storage and loading / un-loading

EDC / VCM production operations can include storage facilities for crude and purified EDC, light and heavy by-products, HCl, and VCM. These are designed and maintained to prevent soil, air and groundwater pollution caused by leaks, in the following manners:

- EDC grades and chlorinated by-products are stored generally in atmospheric tanks at ambient temperatures and are usually blanketed by an inert gas (e.g. nitrogen)
- VCM storage is in spheres or tanks that can either be under pressure at ambient temperature, or refrigerated at approximately atmospheric pressure. There may be pumped circulation facilities which include, probably in the production area, a treatment stage such as drying, acidity removal or addition of stabiliser
- storage of liquefied dry HCl is generally in closed system pressurised vessels at low temperatures
- EDC/VCM plants do not usually have storage facilities for chlorine or ethylene as these are supplied directly by pipeline
- loading and unloading facilities generally have back-balance arrangements, between the storage and the road or rail tank and ship, to reduce emissions. Dedicated VCM liquid lines and return vapour lines remove the need for 'pigging'\* or frequent decontamination. Coupling connections are also purged prior to opening. (Note \*: 'Pigging' refers to the cleaning of the inside of pipes by forcing the passage of a snugly fitting object).

Atmospheric storage vessels are the main source of gaseous vents in the form of breathing vents, vapour displacement during filling and nitrogen blanketing. The off-gases are partially saturated with EDC and chlorinated by-products. Air emissions may arise additionally from [HMIP UK, 1993 #100]:

- major incidents
- relief valves when the pressure exceeds the set pressure
- relief valves through premature lifting or continuous small leakage
- break-in points before normal maintenance
- stock-tank vent before vessel inspections
- sample-points during analytical sampling
- flexible connections before and after tanker transfers
- leakage from flanges, pump seals, valve glands etc.

Under normal operation there are few liquid effluents although the storage of wet EDC and light ends produces water phases (containing EDC and light ends) that have to be drained off and recycled to the process for the recovery of organics.

### 12.2.8 Integrated environment protection units

The following abatement units are frequently used on EDC/VCM plants:

- gaseous HCl emergency scrubber
- miscellaneous vent condensers / vent absorbers / vent adsorbers
- gaseous vents thermal or catalytic oxidiser, with HCl absorption system
- waste water stripper (using steam or air) with associated hydrolysis of chloral
- waste water treatment, with sludge separation
- acidic effluent neutralisation.

The organic residues are in some cases re-used as feedstock for chlorinated solvents processes (tri-per, or tetra-per units). Otherwise, they are incinerated either on the EDC/VCM production site with hydrogen chloride (gaseous or solution) recovery, or incinerated off-site.

### 12.2.9 Auxiliary chemicals and utilities

The following chemicals and utilities may be used in the production of EDC/VCM:

- process water to wash the crude EDC from direct chlorination ('low temperature chlorination') and, in some processes, as scrubbing water for oxychlorination
- sodium hydroxide to wash the crude EDC from direct chlorination (low temperature only), scrub oxychlorinator off-gas, and remove the trace acidity from the distilled VCM
- anhydrous ferric chloride catalyst in the direct chlorination reactor
- oxychlorination catalyst (e.g. based on copper chloride) to replace the continuous catalyst loss in the fluid bed process, and complete replacement of the catalyst charge in fixed bed process
- organic solvent to remove the traces of EDC from the oxychlorination off-gas after condensation
- hydrogen and hydrogenation catalyst to hydrogenate trace acetylene
- hydrochloric acid solution in certain 'low temperature chlorination' processes to remove ferric chloride from crude EDC
- safety water to scrub the hydrochloric acid from cracking when the oxychlorination section is not fully operational, or is shutdown
- anti-fouling agents for some boilers
- nitrogen for inerting
- air, or air/steam mixtures for EDC cracking furnace decoking
- steam or air for direct injection into the waste water stripper.

### 12.2.10 Energy

The direct chlorination and oxychlorination reactions are highly exothermic. However, the EDC cracking process is an endothermic reaction, and the EDC and VCM separations are energy (steam) consumers. This provides opportunities for energy recovery and re-use. Though highly dependent on the unit design and on the process integration inside the overall chemical facility, some principles are observed in most EDC/VCM units:

- heat recovery on the furnace combustion gases
- heat recovery on the process gas leaving the cracking furnace
- steam generation at the oxychlorination reactor
- in the case of 'high temperature chlorination', the low level heat of reaction is used to vaporise / distil the EDC, and/or to boil some distillation columns
- heat recovery on the gaseous vents thermal or catalytic oxidiser.

## 12.3 Consumption and emission levels

### 12.3.1 Raw materials and energy

Typical raw material consumptions for a new world-scale, balanced EDC/VCM unit, that utilises off-site liquid waste incineration, were given in Table 12.3 and are elaborated below [CEFIC, 1999 #70]:

- the **ethylene** consumption of 0.47 t/t VCM is determined by the reaction stoichiometry, but it may be fed to the reactor in slight excess to ensure that all the chlorine is utilised
- the **chlorine** consumption figure of 0.60 t chlorine / t VCM is lowered to 0.58 if HCl is recovered from the on-site incineration of liquid wastes and re-used in the oxychlorinator
- **oxygen** is used at a rate of 0.14 t/t VCM in oxygen-based oxychlorination units. In air-based units the figure will be zero, but the consumption of ethylene, chlorine and electricity are all higher
- the level of **energy** use is very dependent on the degree of local energy integration, but typical figures are 0.2 t of steam, 1 MWh of natural gas and 0.2 MWh of electricity per tonne of VCM. Oxygen based processes will also use significant additional electricity for the separation of oxygen from air. Certain process configurations may have no net steam consumption, except for start-up.

Oxychlorination is an exothermic process and waste heat is recovered through steam generation. The heat input from fuel gases into the EDC cracker and the waste gas Verbrennungsöfen is partially recovered for energy optimisation and steam production purposes respectively. The Verbrennungsöfen and crackers may operate with a mix of waste gases, natural gas and hydrogen.

To produce one tonne of EDC by oxychlorination requires 302 kg of ethylene and 760 kg of chlorine. This gives a yield of 93 – 97 %, on ethylene, or 96 – 99 % on chlorine [Wells, 1991 #60]. For a stand-alone EDC unit using ethylene chlorination, the consumptions would typically be 0.29 t ethylene and 0.73 t chlorine / t EDC product. Energy consumption is minor when the high temperature chlorination process is used [CEFIC, 1999 #70]. Specific examples of energy and raw material consumption are given in Table 12.4.

Data source	Production unit	Consumption data
The Netherlands <sup>(1)</sup>	EDC cracker	78.7 Nm <sup>3</sup> natural gas and 32.4 Nm <sup>3</sup> hydrogen / tonne VCM
	General waste gas incinerator	8.4 Nm <sup>3</sup> natural gas/tonne VCM
	Oxy waste gas incinerator	23 Nm <sup>3</sup> natural gas and 149.5 Nm <sup>3</sup> hydrogen / tonne VCM
Germany	Direct chlorination and oxychlorination.	13 GJ/t VCM.
	VCM plant	0.6 t/t steam (at 14 - 21bar), 64.1 kWh/t electric power and 126.4 Nm <sup>3</sup> /t natural gas.
Italy	Three VCM plants	Energy consumption (steam, power and fuel) in the range 1.115 to 1.822 MWh/tonne of VCM production.
1. Plant has a steam generation deficit of 0.80 tonne steam/tonne VCM (based on steam gross import of 0.92 tonne/tonne VCM, steam consumption of 2.59 tonne/tonne VCM, steam generation of 1.79 tonne/tonne VCM, and steam gross export of 0.12 tonne/tonne VCM.		

**Table 12.4: Raw material and energy consumption in European example plants [InfoMil, 2000 #83] [UBA (Germany), 2000 #91] [EVC Italia SpA, 2000 #124]**

### 12.3.2 Air emissions

VCM, as a carcinogen, is the gaseous pollutant of most concern, but other potential pollutants include EDC and chlorinated hydrocarbons such as carbon tetrachloride. The oxychlorination reaction is a source of dioxin related components, predominantly the octo-chlorodibenzofuran congener [ECVM, 1994 #11]. Emissions to air may derive from:

- flue gas from thermal or catalytic oxidation of process gases (vents and tank vapour losses) and from incineration of liquid chlorinated wastes
- VOC emissions from maintenance of the process or abatement equipment (e.g. thermal / catalytic oxidiser, incinerator) - down-time on the abatement equipment is usually the main cause of VOC emissions
- process off-gases from reactors and distillation columns
- safety valves
- storage of raw materials, intermediates, and products. The gas phase in atmospheric storage tanks for EDC grades and chlorinated by-products will contain EDC and volatile chlorinated by-products that are displaced during tank filling, nitrogen supply during inert blanketing and breathing due to temperature variations. Off-gas from VCM storage tanks only occur infrequently when an excess of inerts (typically nitrogen) is introduced, or from vapour return from loading operations
- sampling systems
- VOCs from fugitive sources such as valves, flanges, vacuum pumps and waste-water collection and treatment systems
- flue gas from natural gas (and maybe hydrogen) combustion in the EDC cracking furnace contains no chlorinated compounds, only NO<sub>x</sub> and CO
- vent gas from process vents not connected to treatment systems (e.g. low pressure storage, back-pressure sensitive analysers, vents with emissions below national mass emission limits).

Table 12.5, Table 12.6, Table 12.7 and Table 12.8 give air emissions from example plants in Member States.

Plant	Emissions
<b>Plant 5 (Internal No. A24) <sup>(1)</sup></b>	<b>EDC cracking to VCM:</b> NO/NO <sub>2</sub> < 200 mg/m <sup>3</sup> , CO < 100 mg/m <sup>3</sup> <b>HCl recovery <sup>(4)</sup>:</b> SO <sub>2</sub> and SO <sub>3</sub> 1 mg/m <sup>3</sup> , NO/NO <sub>2</sub> 70 - 137 mg/m <sup>3</sup> , CO 0.1 - 3 mg/m <sup>3</sup> , Total C 0.1 - 1.6 mg/m <sup>3</sup> , Dust 0.4 - 1.3 mg/m <sup>3</sup> . HCl < 2.7 mg/m <sup>3</sup> HF < 0.1 mg/m <sup>3</sup> . PCDD/F emissions: 40 - 1000 mg ITEQ/a
<b>Plant 5a (Internal No. B13) <sup>(2)</sup></b>	Measured emissions (1/2 h - average): NO <sub>x</sub> 130 mg/m <sup>3</sup> , CO 50 mg/m <sup>3</sup> (8 g/t product), Total C 7.1 mg/m <sup>3</sup> (1.1 g/t product), HCl 10 mg/m <sup>3</sup> (1.5 g/t product)
<b>Plant 5b (Internal No. B14) <sup>(3)</sup></b>	Waste gas of the VC - plant is removed in a combustion plant, measured data of the tributary waste gas stream are not available.
Note 1. Production capacity 150 kt/yr using direct chlorination & oxychlorination	
Note 2. EDC production only (capacity 220 kt/yr)	
Note 3. VCM production only (capacity 120 kt/yr)	
Note 4. 'HCl recovery' is the main emission source of the EDC/VC plant where the flue gases are treated and the HCl recycled to the oxychlorinator.	

**Table 12.5: Emissions to air from German EDC/VCM plants**  
[UBA (Germany), 2000 #91]

	Porto Marghera	Ravenna	Porto Torres
<b>VOC</b>	VCM 2.2 tpa <sup>(1)</sup> EDC 2.5 tpa <sup>(1)</sup>	VCM 1.6 tpa <sup>(1)</sup> EDC 1.3 tpa <sup>(1)</sup>	VCM 2.1 tpa <sup>(1)</sup> EDC 6 tpa <sup>(1)</sup>
<b>NO<sub>x</sub></b>	Combustion 105 tpa <sup>(2)</sup>	Combustion 12.1 tpa	Combustion 8 tpa <sup>(2)</sup>
<b>CO<sub>2</sub></b>	Oxychlorination 4.3 kt/yr Combustion 88 kt/yr <sup>(2)</sup>	Oxychlorination 0 kt/yr <sup>(3)</sup> Combustion 13.2 kt/yr	Oxychlorination 1.5 kt/yr Combustion 22.1 kt/yr <sup>(2)</sup>
<b>CO</b>	17.06 tpa 13.7 mg/m <sup>3</sup>		1.4 tpa 8 mg/m <sup>3</sup>
<b>HCl</b>	4.55 tpa 3.62 mg/m <sup>3</sup>		<0.2 tpa <1 mg/m <sup>3</sup>
1) From fugitive releases. Main vent to thermal oxidation.			
2) Figure includes emissions from thermal oxidation unit.			
3) Fixed bed oxychlorination unit includes a carbon dioxide neutralisation column.			

**Table 12.6: 1998 emissions to air from Italian EDC/VCM plants**  
[EVC Italia SpA, 2000 #124]

	Emissions
<b>EDC</b>	15.0 tpa (2.1 tpa from point sources and 12.9 tpa from fugitives) based on EDC production of 148.5 kt/yr
<b>VCM</b>	16.8 tpa (0.2 tpa from point sources and 16.6 tpa from fugitives) based on VCM production of 125.1 kt/yr
<b>Other VOCs</b>	11.3 tpa (1.9 tpa from point sources and 9.4 tpa from fugitives) giving a loss of 0.16 kg total VOC/t product.
<b>NO<sub>x</sub></b>	9 tpa (from incineration)
<b>CO<sub>2</sub></b>	16074 tpa (764 tpa from oxychlorination and 15310 tpa from incineration)
<b>CO</b>	385 tpa (384 tpa from oxychlorination and 1 tpa from incineration)
<b>Note:</b> EDC, VCM and VOC data is for 1998. CO <sub>2</sub> , CO and NO <sub>x</sub> data for 2000.	

**Table 12.7: Emissions to air from Swedish EDC/VCM plants**  
[SEPA, 2000 #76]

Source	Type	Pollutant	Emission factor (g/tonne VCM)	Concentration (mg/Nm <sup>3</sup> )
General chlorinated compounds incinerator (continuous)	Combustion	chlorine	0.2	45
		carbon monoxide	2.4	
		chloroform	0.1	
		nitrogen oxides	13.0	
EDC cracker (continuous)	Combustion	carbon monoxide	3.7	45
		nitrogen oxides	50.0	
Oxy gas incinerator (continuous) NOT PART OF PLANT	Combustion	carbon monoxide	9.3	5 - 42
		hydrochloric acid	60.3	13 - 75
		ethylene	4.6	0 - 20
		nitrogen oxides	179.7	139
Bypass scrubber of general chlorinated compounds incinerator (discontinuous)	Point source	VCM	3.7	
		EDC	30.5	
		total chlorinated hydrocarbons	52.6	
Oxy waste gas incinerator bypass vent (discontinuous)	Point source	carbon monoxide	63.7	
		EDC	1.1	
		VCM	0.4	
		ethylene	68.8	
Tank farm and other emissions (discontinuous)	small point sources	EDC	22.2	
		VCM	0.3	
		ethylene	2.3	
Fugitive emissions (continuous)		EDC	10.3	
		VCM	1.1	
Total EDC / VCM plant		carbon monoxide	79.2	
		EDC	64.1	
		VCM	5.4	
		hydrochloric acid	60.3	
		chloroform+tetra	3.6	
		ethyl chloride	3.5	
		nitrogen oxides	242.6	
		ethylene	77.8	

**Note:** The EDC/VCM facility is a combined process, but not completely balanced, as HCl is imported and EDC is exported. The process boundary includes the units for: chlorination, EDC washing, EDC purification, EDC cracker, HCl distillation, VCM distillation, oxychlorination, storage of EDC and VCM, ship and railcar loading, EDC/VCM waste gas incinerator, and waste water steam strippers. The process boundary does not include: chlorine recycle facility, oxy-waste incinerator, utilities, biological waste water treatment plant.

**Table 12.8: Emissions to air from a Dutch EDC/VCM plant (1998)**  
[InfoMil, 2000 #83]

Table 12.9 gives a summary of emission factors (derived from a literature search) for EDC/VCM plants.

Unit	Pollutant	Pollutant load	Comment
EDC production	NMVOC	2500 g/t product	General
		2500 g/t product	Range 2.5 - 5870 g/ te
	VOC	12050 g/t product	Oxychlorination
		650 g/t product	Direct chlorination
		0 g/t product	Caustic scrubber, reactor vessel, distillation unit
		90 te/process unit	Fugitive emissions
		90 g/t product	Total emissions
		18 g/t product	Fugitive emissions
VCM production	NMVOC	2500 g/t product	General
		2500 g/t product	Range 20 - 5000 g/ te
		20 g/t product	General
		20 g/t product	Former FRG,1990
		2500 g/t product	Former GDR,1990
	EDC	700 g/t product	Emissions from heavy ends streams, uncontrolled, range 600 - 800 g/ te
		16 g/t product	Controlled by heavy ends and waste incineration, <16 g/ te
	VOC	3250 g/t product	General
		0 g/t product	Cracking furnace
		100 g/t product	HCl recovery
		1000 g/t product	Light-ends recovery
		1000 g/t product	Drying column, dichloroethane
		1000 g/t product	Drying column, vinylchloride monomer
		700 g/t product	Product recovery still
		0 g/t product	Cracking furnace decoking
		138 te/process unit	Fugitive emissions
20 g/t product	Fugitive emissions		

**Table 12.9: Review of air emission factors for EDC/VCM plants [Rentz, 1999 #114]**

### 12.3.3 Water emissions

In addition to the general effluents from boiler purges, cooling system purges, seal water and inorganic salts from water demineralisation, EDC/VCM plants have specific effluent streams from:

- wash water and condensate from EDC purification (containing VCM, EDC, other volatile chlorinated hydrocarbons and non-volatile chlorinated material such as chloral or chloroethanol)
- oxychlorination reaction water
- other condensates
- water seal flushes from pumps, vacuum pumps and gas-holders
- cleaning water from maintenance operations
- intermittent aqueous phase from the storage of crude (wet) EDC and light-ends.

The main categories of pollutants in these effluents are:

- EDC and other volatile chlorinated organic compounds
- non-volatile chlorinated organic compounds
- organic compounds, such as sodium formate glycol and chloroform
- copper catalyst (when oxychlorination uses fluidised-bed technology)
- dioxin related components (with a strong affinity to catalyst particles).

Waste water emissions from example plants in Member States are given in Table 12.10, Table 12.11 and Table 12.12.

Source	Destination	Pollutant	Pre-treatment		Post-treatment	
			Emission factor (g/tonne VCM)	Concentration (mg/l)	Effluent load (g/tonne VCM)	Reduction efficiency (%)
Steam stripper waste water outlet	Central biological treatment plant	chloride	9608.0	6742.0	9608	0
		copper	5.5	<3.1	0.2	97
		COD	1022.9	715		> 90
		Kj-nitrogen	18.4			> 90
		Chloroform	0.3		0	100
		EDC	1.8		0.03	98
		2-chloro-ethanol chloral	17.9		0	100
1.5		0	100			
Cooling water	Surface water	EDC	< 6.5			

Note: Process boundary is as defined for Table 12.8.

**Table 12.10: Waste water from a Dutch EDC/VCM plant before and after treatment (1998)**  
[InfoMil, 2000 #83]

	After pre-treatment of waste water:	After biological waste water treatment
<b>Plant 5 (Internal No. A24)</b> <sup>(1)</sup> Oxychlorination	Waste water amount: 20 m <sup>3</sup> /h (1.1 m <sup>3</sup> /t VCM) COD 1250 mg/l (1.3 kg/t VCM) Chlorides 20000 mg/l (21 kg/t VCM) AOX 2.5 mg/l (2.7 g/t VCM) Cu 0.1 mg/l (0.1 g/t VCM) EDC 0.1 mg/l (0.1 g/t VCM)	
<b>Plant 5a (Internal No. B13)</b> <sup>(2)</sup>	Waste gas washing, cleaning procedures and rain water collection = 270 m <sup>3</sup> /d COD (before stripper) 100 mg/l (50 g/t) AOX (before stripper) 10 mg/l (5 g/t) EDC (after stripper) 5 mg/l (2.5 g/t)	Waste water amount: 0.5 m <sup>3</sup> /t EDC EDC 50 mg/t AOX 200 mg/t COD 5 g/t
<b>Plant 5b (Internal No. B14)</b> <sup>(3)</sup>	No process waste water from the VC plant	

Note 1: Production capacity 150 kt/yr using direct chlorination & oxychlorination.  
Note 2: EDC production only – by direct chlorination (capacity 220 kt/yr).  
Note 3: VCM production only (capacity 120 kt/yr)

**Table 12.11: Effluent from German EDC/VCM plants**  
[UBA (Germany), 2000 #91]

	Porto Marghera	Ravenna	Porto Torres
<b>Total flow - m<sup>3</sup>/year</b>	210000	50800	200000
<b>Copper – kg/yr (mg/l)</b>	52.5 (0.25)	4 (0.08)	(<3)
<b>Suspended solids – kg/yr (mg/l)</b>	1870 (8.9)	7112 (140)	40000 (200)
<b>COD – kg/yr (mg/l)</b>	185000 (880)	40000 (780)	140000 (700)
<b>EDC – kg/yr (mg/l)</b>	< 4.2 (<0.02)	61 (1.2)	<200 (<1)

**Table 12.12: Waste water from three Italian EDC/VCM plants (prior to treatment)**  
[EVC Italia SpA, 2000 #124]

The manufacture and use of 1,2 dichloroethane (EDC) is covered by EC Directive 90/415/EEC and is relevant to water releases from the production of vinyl chloride monomer (VCM). This stipulates EDC emission values of <2.5 mg/l or 5g/tonne of production.

### 12.3.4 Liquid residues

Direct chlorination does not generate significant quantities of by-products as the catalyst selectivity is good. By product generation in the oxychlorination reaction is related to: temperature uniformity and control, feed purity, oxygen source (air or pure oxygen), catalytic selectivity and gas-catalyst contact [Noyes, 1993 #120].

The EDC/VCM process generates liquid residues (by-products) streams extracted from the EDC distillation train. These residues are a mixture of chlorinated hydrocarbons and comprise of products heavier than EDC (such as chlorinated cyclic or aromatic compounds) and light wet products ( $C_1$  and  $C_2$  chlorinated hydrocarbons with lower boiling points than EDC). In some processes, light dry products may also be formed. The heavies may contain suspended iron salts that were used as catalyst in the direct chlorination.

The quantity of residues is in the range of 25 to 40 kg / t VCM, although in stand-alone EDC units using direct chlorination the liquid residues are generally less than 5 kg / t EDC [CEFIC, 1999 #70]. The chlorine content of liquid residues is typically more than 60 % by weight, and since this represents unused raw material, efforts are nearly always made to recover chlorine in the form of:

- gaseous hydrogen chloride for re-use in the oxychlorinator (from solution, or by high temperature oxygen combustion upstream of an oxychlorination reaction)
- marketable hydrochloric acid solution (by incineration and water absorption)
- feedstock for chlorinated solvents such as carbon tetrachloride / tetrachlorethylene (high temperature chlorination of a hydrocarbon).

### 12.3.5 Solid wastes

The main solid wastes from EDC/VCM plants are spent oxychlorination catalyst, direct chlorination residues and coke. Generic wastes also arise from waste water treatment sludges, tank / vessel sludges and maintenance activities.

**Spent oxychlorination catalyst** is removed either continuously (by the entrainment of fines in fluid bed reactors), or periodically (when replacing exhausted fixed bed reactors). In the fluid bed process, small quantities are also removed for disposal during maintenance activities. Depending on the process, the catalyst is recovered in a dry form or wet form (after settling and/or filtration of waste water). Small quantities of heavy chlorinated organics (e.g. dioxins) adsorb onto waste catalyst and this determines the disposal route (usually incineration or landfill). The amount (dry basis) is in the range of 10 to 200 g / t VCM [CEFIC, 1999 #70].

**Direct chlorination residues** are generally a pure or mixed inorganic iron salts. In high temperature chlorination, residues are recovered with the organic heavies as a suspended solid. In low temperature chlorination, residues are recovered with waste water and require alkali precipitation prior to separation by settling or filtration (possibly with the spent oxychlorination catalyst). Rates of arising, on a dry basis, are from 10 to 50 g / t VCM [CEFIC, 1999 #70].

**Coke** is formed by the thermal cracking of EDC and will contain residual chlorinated hydrocarbons (but is free of PCDD/F). Coke is removed from the VCM by filtration. It also arises from decoking of the cracking section. The total rate of arising is in the range of 0.1 to 0.2 kg / t VCM [CEFIC, 1999 #70]. Sweden report a coke generation rate from the cracker alone (i.e. excluding the quench) of 0.006 kg/t VCM.

The final purification of VCM may involve the neutralisation of acidity using lime and this generates a **spent lime** waste.

German plants report waste arisings of [UBA (Germany), 2000 #91]:

- **plant 5:** 55.9 tpa slag residuals of chlorinated hydrocarbons and
- **plant 5a:** sludge from waste water treatment (to landfill) and 2600 tpa high boiling halogenated hydrocarbons (to combustion plant)
- **plant 5b:** 16 kg/t waste for removal in a combustion plant.

Figures for a Dutch plant are given in Table 12.13.

Source	Destination	Type of hazardous waste	Emission factor (g/tonne VCM)
Tars from purification	External incineration	chlorinated organic compounds	68
Waste water treatment sludge	External incineration	chlorinated organic compounds, copper contents	The VCM plant is not the single contributor to this waste stream.

**Table 12.13: Waste generation by a Dutch EDC/VCM plant**  
[InfoMil, 2000 #83]

## 12.4 Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind

### 12.4.1 Verfahrensgestaltung

Eine Reihe von Techniken kann bereits in der Planungsphase berücksichtigt werden, um die Umweltbelastung möglichst gering zu halten [CEFIC, 2000 #105].

#### 12.4.1.1 Direktchlorierung

Bei der Wahl zwischen **Hoch- und Niedrigtemperaturverfahrensvarianten** der Direktchlorierung sind die jeweiligen Vor- und Nachteile gegeneinander abzuwägen. Eine hohe Temperatur ermöglicht eine effektive Rückgewinnung der Reaktionswärme bei vergleichsweise niedriger Selektivität. Die Chlorierung bei niedriger Temperatur führt zu mehr Abwasser, da das Roh-EDC möglicherweise eine Wasser/Lauge-Wäsche erfordert, um den Katalysator der Reaktion, Eisen(III)chlorid, zu entfernen. Die Hochtemperaturvariante würde wahrscheinlich bei jeder neuen Anlage gewählt werden, im wesentlichen aus wirtschaftlichen Gründen.

Ebenso besteht bei der **Bezugsquelle des Chlors** eine Auswahl, da es möglich ist, Chlorgas aus den Elektrolysezellen, verdampftes flüssiges Chlor oder Restgas aus der Chlorverflüssigung zu verwenden. Mit den verschiedenen Chlorquellen verbinden sich jeweils sehr unterschiedliche Gehalte an Inertgasen. Die Chlorqualität ist auch standortabhängig, da sie von dem Verbund von Chlor- und EDC-Herstellung abhängt. Es ist gegebenenfalls unvermeidbar, dass das Chlor Sauerstoff enthält, was zu leicht entzündbaren Gasmischen führen kann, sodass es Verfahren wie der Inertisierung mit Stickstoff bedarf, um die Abluftströme aus der Direktchlorierung sicher zu handhaben.

Es wird beständig nach alternativen **Katalysatoren** geforscht, aber keiner hat bis jetzt so überzeugende Leistungswerte gezeigt, dass er als Ersatz des allgemein eingesetzten Katalysators auf Eisen(III)chloridbasis vertretbar wäre.

#### 12.4.1.2 Oxychlorierung

Als **Sauerstoffquelle** für die Oxychlorierung stehen Reinsauerstoff und Luft zur Auswahl, die beide ihre Vorzüge haben. Sauerstoffgestützte Verfahren implizieren geringere Ethen- und EDC-Verluste und geringere Abgasmengen. Luftgestützte Verfahren ermöglichen eine größere Flexibilität bei der Suche nach einer externen HCl-Bezugsquelle. Bei neuen Anlagen würde jedoch wahrscheinlich dort ein sauerstoffgestütztes Verfahren gewählt werden, wo eine wirtschaftliche Versorgung mit Sauerstoff gefunden wird.

Die Umrüstung von bestehenden Reaktoren auf Reinsauerstoff ist wünschenswert, aber möglicherweise aufgrund der Kosten nicht durchführbar. Eine italienische luftgestützte Anlage wurde auf Sauerstoff umgestellt, weil die sich damit ergebende Verminderung der Abgasmenge der begrenzten Kapazität der Abluftverbrennung des Standortes entgegenkam (zweite TWG-Sitzung).

Es gibt sowohl **Festbett- wie Wirbelbettreaktoren**, und beide Alternativen finden ihre Anwendung. In Wirbelbettreaktoren werden Kupfersalze aufgrund des Katalysatorabriebs in das Prozessabwasser ausgetragen. In Abhängigkeit von solchen Faktoren wie der Katalysatorstruktur, der Reaktorauslegung und der Verfahrensbedingungen kann sich der Katalysatorverlust wesentlich unterscheiden. Bei den Festbettverfahren muss der Katalysator zwar in gewissen Zeitintervallen ausgetauscht werden, es kommt aber zu keinen kontinuierlichen Verlusten.

Da bei der Oxychlorierung im Festbettverfahren der kontinuierliche Austrag von Katalysatorpartikeln in das Abwasser verfahrensbedingt ausgeschlossen ist, ist es hier auch nicht erforderlich, wie beim Wirbelbettverfahren Feststoffe aus dem Abwasser zu entfernen. Die insgesamt anfallenden Verluste sind bei den beiden Reaktortypen ähnlich, aber während im Wirbelbett fortlaufend Katalysatormaterial emittiert wird, muss der Inhalt des Festbettes von Zeit zu Zeit ausgetauscht werden. Zudem ist beim Festbettprozess das Risiko einer störungsbedingten Katalysatorfreisetzung geringer [EVC Italia SpA, 2000 #124].

Durch die Nebenreaktionen bei der Oxychlorierung werden Oktochloridibenzofuran und andere dioxinverwandte Verbindungen gebildet. Diese Verbindungen sind in den Schwersiederrückständen der EDC-Destillation und in der Katalysatormatrix konzentriert. Obwohl potentiell mehr Dioxine im Festbettverfahren gebildet werden, gibt es im Gegensatz zum Wirbelbettverfahren praktisch keinen Eintrag in das Abwassersystem. Das gereinigte EDC und das Abgas aus dem Oxychlorierungsprozess enthalten keine wesentlichen Mengen an Dioxinverbindungen.

Die Verringerung der durch die Oxychlorierungsstufe erzeugten Abfälle kann auf zwei Wegen angegangen werden [Noyes, 1993 #120]:

1. Verfahrensverbesserungen zur Reduzierung der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, zum Beispiel:
  - Einsatz von Wirbelbett- statt Festbettreaktoren (N.B. CEFIC hat bei dieser Alternative Bedenken)
  - Veränderung der Festbettreaktorgestaltung (z.B. über die Reaktionsstrecke zunehmende Katalysatorkonzentration, um das Auftreten von punktueller Überhitzung zu verringern, Erniedrigung des radialen Temperaturgradienten durch Optimierung des Rohrreaktordurchmessers, stufenweises Einblasen von Luft/Sauerstoff)
  - Einsatz von Sauerstoff statt Luft (N.B. CEFIC hat bei dieser Alternative Bedenken)
  - Selektive Hydrierung von Acetylen im Einsatzgas
  - Anwendung von (hinsichtlich Selektivität, Beständigkeit und Abriebfestigkeit) verbesserten Katalysatoren
  - Überprüfung der Reaktorbedingungen (z.B. Verringerung der Blasengröße im Wirbelbett, Änderungen bei der Ethenrückführungsrate, Senkung des Betriebsdruckes und schnelleres Herunterkühlen nach Reaktion)
2. Umgehung der Oxychlorierungsstufe durch ein alternatives abfallarmes Ersatzverfahren. Es gibt einige Verfahrensbeispiele, auch wenn keines in industriellem Maßstab entwickelt wurde:
  - HCl-Oxidationsstufe – das gereinigte HCl aus der Pyrolyse wird zu Chlor oxydiert, welches anschließend in die Direktchlorierung zurückgeführt wird. Das Verfahren weist hohe Investitions- und Betriebskosten auf.
  - Option gemischtes Einsatzmaterial – mit einem aus Ethen und Acetylen bestehendem Einsatzstoffgemisch kann das im Pyrolyseschritt gebildete HCl mit Acetylen zu VC umgesetzt werden. Der Prozess wurde als wirtschaftlich nur schwer durchführbar bewertet und liefert als Abfall verbrauchten Quecksilberchloridkatalysator.
  - Verfahren der Akzo-Zout-Chemie – Ethen, Natriumchlorid, Sauerstoff und Kohlendioxid werden zu EDC (für die anschließende Pyrolyse zu VC) und zu Natriumhydrogencarbonat umgesetzt (das zu Sodaasche kalziniert wird).

### 12.4.1.3 Pyrolyse

Die Bildung von Nebenprodukten während der Pyrolyse kann durch eine Anzahl praktizierter und vorgeschlagener Verfahren verringert werden [Noyes, 1993 #120]:

- Verwendung von Zusätzen im EDC-Einsatzgut – In der Patentliteratur wird angegeben, dass Zusätze wie Chlor und Tetrachlorkohlenstoff die Bildung von Methylchlorid unterdrücken. Weiterhin wird berichtet, dass die EDC-Umsetzung durch die Anwesenheit von Nitromethan auf 92,5% gesteigert wurde.
- Schärfere Kontrolle der Reinheit des EDC-Einsatzgutes – verringert die Bildung von Belägen und von Nebenprodukten
- Schnelle Quenchesgeschwindigkeit – die schnelle Abkühlung des Pyrolysegases reduziert die Nebenproduktbildung

### 12.4.2 Luftseitige Emissionen

Zu den luftseitigen Emissionen von EDC/VC-Anlagen können Verluste aus Apparaturen, Pumpen, Kompressoren, Flanschen, Ventilen und offenen Abwasserabläufen beitragen. Emissionen aus Prozesskaminen nach Abluftbehandlung sind allgemein in einer niedrigen Größenordnung, obwohl es auch hier notwendig sein kann, Abgase für begrenzte Zeiten direkt in die Atmosphäre abzuleiten, um Ausfallzeiten und Schnellabschaltungen von Umweltschutzeinrichtungen zu überbrücken. Gegen Verluste von VC, EDC und anderen chlorierten Kohlenwasserstoffen in die Atmosphäre kann, wie nachfolgend umrissen, eine Kombination von Vermeidungs-, Rückgewinnungs- und Behandlungstechniken eingesetzt werden [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [InfoMil, 2000 #83] [SEPA, 2000 #76] [PARCOM, 1996 #22].

#### 12.4.2.1 Vermeidung

**Flüchtige Stoffe.** Da VC zu den bekannten krebserzeugenden Stoffen gehört, wurden in den letzten Jahren äußerste Anstrengungen unternommen, die Belastung am Arbeitsplatz und die Einträge in die Umwelt zu minimieren, insbesondere aus diffusen Quellen. Die strikte Durchführung von Lecksuch- und ReparaturROUTINEN (LDAR – leak detection and repair) hat sich bei der Vermeidung flüchtiger Emissionen bewährt und ist bei EDC/VC-Anlagen von besonderer Bedeutung. Die Techniken zur Vermeidung und Verminderung der flüchtigen Emissionen von Luftschadstoffen werden in Kap. 5.3.1.3 beschrieben.

Die leichtflüchtigen Verbindungen in belasteten Prozessabwässern können in die Atmosphäre übergehen, und geschlossene Abwassersammelsysteme (Abwasserrohre) können die Emissionen reduzieren. Wenn die Prozesswässer gestriipt werden auf Ablaufwerte < 1 ppm EDC, verringert dies die Emissionen in die Luft bei jeder anschließenden Abwasserbehandlung.

*Entspannungsauslässe.* Um Undichtigkeiten von Entspannungsauslässen vorzubeugen, werden Berstscheiben in Verbindung mit Sicherheitsventilen eingesetzt. Der Druck zwischen der Berstscheibe und den Sicherheitsventilen wird überwacht, um jede Undichtigkeit zu erkennen. Wo dies nicht durch Sicherheitsanforderungen oder Volumenbegrenzungen eingeschränkt wird, können diese Abluftströme in einer thermischen oder katalytischen Nachverbrennung behandelt werden.

**Öfen:** Rauchgasemissionen aus Heiz- und Spaltöfen werden durch leistungsfähige Auslegung und effizienten Betrieb der Öfen minimiert (z.B. Wärmerückgewinnung, Messung des Sauerstoffüberschusses).

**Lagerung:** Die Auslässe für die Tankatmung bei der drucklosen Lagerung von EDC und chlorierten Nebenprodukten werden entweder unter einer Inertgasabdeckung (z.B. Stickstoff) gehalten und mit Tieftemperatur-Rückflusskondensatoren ausgerüstet oder mit einer Gasaufarbeitung und/oder einer thermischen oder katalytischen Nachverbrennungseinheit verbunden. Allerdings müssen Sicherheitsaspekte beachtet werden, wenn drucklose Behälter nachträglich an Abluftbehandlungsanlagen angeschlossen werden. Entlastungssysteme bei der HCl-Lagerung werden üblicherweise an Wäscher angeschlossen.

Die Abluft aus VC-Lagertanks wird in Tieftemperatur-Rückflusskondensatoren oder durch Anschluss an ein VC-Rückgewinnungssystem oder durch eine andere geeignete Abluftbehandlungstechnik behandelt. Es können Ventile zur Fernabschaltung installiert werden. Zu der VC-Lagerung gehören als einige weitere spezifische Techniken [HMIP UK, 1993 #100]:

- Brandschutzmaßnahmen zur Vorbeugung gegen Überhitzung und Bersten (die Tanks und zugehörige Stützen werden isoliert und/oder mit Wasserflutungseinrichtungen ausgerüstet)

- Tankfelder stehen in einer gemeinsamen Auffangvorrichtung mit Aufkantung <1m Höhe und Gefälle der Fläche, so dass sich austretende Dämpfe nicht anreichern und austretende Flüssigkeiten nicht unter dem Tank verbleiben. Die Auffangvorrichtung sollte auch so dimensioniert sein, dass sämtliches ggf. anfallendes Löschwasser zurückgehalten werden kann.
- Die Druckentlastung erfolgt normalerweise direkt in die Atmosphäre, und die Entlastungseinrichtungen sind üblicherweise doppelt ausgeführt (mit geeigneter Schutzverriegelung), damit die Ventile unabhängig voneinander gewartet und geprüft werden können. Wenn es wahrscheinlich ist, dass Flüssigkeit im Entlastungsabgas mitgerissen wird, oder ein Überlaufen der Flüssigkeit aus dem Tank möglich ist, kann gegebenenfalls vor der endgültigen Freisetzung in die Atmosphäre ein Entspannungsbehälter eingebaut werden.

**Be- und Entladen.** EDC/VC-Emissionen können beim Abtrennen der Verbindungsleitungen auftreten, wenn diese nicht vorher vollständig entleert werden. Um die Anschlussverbindungen in Richtung EDC/VC-Aufarbeitung oder thermische/katalytische Nachverbrennung durchzuspülen, werden entsprechende Vorrichtungen benötigt. Der Einbau von Gaspendelungssystemen (geschlossener Kreislauf) verringert die EDC/VC-Emissionen weitgehend bei der Befüllung mobiler Tanks (Tanklastzüge, Eisenbahnkesselwagen oder Schiffe), da der Gasstrom zwischen den zu entleerenden und den zu befüllenden Behältern ausgeglichen wird. Als Alternative insbesondere bei Be-/Entladungsvorgängen über größere Entfernungen sollten sämtliche Abgasströme an ein Rückgewinnungssystem angeschlossen werden. In VC-Systemen ist jede Sauerstoffanreicherung sorgfältig zu vermeiden, um der Bildung von Vinylperoxid vorzubeugen.

Umschlagstationen können mit automatischen Schnellschlusseinrichtungen mit Anschluss an Mengenbegrenzern oder an berührungslose Schalter zur Erkennung von Driftbewegungen des Fahrzeugs ausgerüstet werden. Bei anderen Anlagen ist es praktisch, an potentiellen Austrittspunkten wie Pumpensämpfen oder Schiffsverladestellen VC-Gasdetektoren („sniffers“) zu installieren, die die zugehörige Abschaltungseinrichtung aktiviert, wenn VC-Konzentrationen von etwa 200 ppm detektiert werden [HMIP UK, 1993 #100].

In Schweden wird die Aktivkohleabsorption zur Emissionsminderung bei der Schiffsverladung von EDC eingesetzt und erreicht eine 99%ige EDC-Abscheidung. Der Kohlefilter wird nach einer gewissen Anzahl von Schiffsladungen ausgetauscht (zweite TWG-Sitzung).

#### 12.4.2.2 Rückgewinnung von chlororganischen Verbindungen

EDC und VC können aus einigen Inertgasströmen wiedergewonnen und in den Prozess zurückgeführt werden. Dies ist sowohl wirtschaftlich als auch aus Umweltschutzgründen von Nutzen. Es ist möglich, chlorierte organische Verbindungen aus folgenden Quellen (Abluftströmen) zurückzugewinnen:

- Reaktor Direktchlorierung
- Reaktor Oxychlorierung
- Destillationskolonnen und Trockner für Nebenprodukte einschließlich Leicht- und Schwersieder
- VC/EDC-Abtrennung
- VC-Reinigung
- Vakuumpumpen
- Probenahmesysteme
- Lagerbehälter für EDC, VC und Nebenprodukte
- Abluftströme aus Be- und Entladungsstationen
- Ableitung von belastetem Abwasser
- Stapelbehälter für belastetes Abwasser

Für die Wiedergewinnung von chlorierten organischen Verbindungen kann man die folgenden Methoden nutzen:

- Direkte Rückführung in den Prozess
- Tiefkühlung und Kondensation
- Absorption in Lösemitteln mit anschließendem Strippen
- Adsorption an Feststoffen mit anschließender Desorption
- Abtrennung mit Membranverfahren

### 12.4.2.3 Behandlung

Viele Prozessbehälter sind mit Entlüftungsauslässen ausgestattet, um einen Druckanstieg durch Inertgase zu verhindern. Diese Auslässe können auch dazu dienen, in Notfällen oder vor Wartungsarbeiten bei Apparaturen Druck abzulassen und Spülvorgänge vorzunehmen. Alle Auslässe können an Abluftbehandlungsanlagen angeschlossen werden bis auf:

- Auslässe für Abgase, die sich im instationären Zustand befinden und damit explosionsgefährliche Gemische aus organischen Verbindungen und Sauerstoff enthalten
- Bedeutende Entspannungsauslässe, die das Behandlungssystem aufgrund des großen Abgasvolumenstromes überlasten würden

Sind die Möglichkeiten der Rückgewinnung ausgeschöpft, können die Abgaskonzentrationen von chlorierten Verbindungen und von Ethen durch Techniken wie die nachfolgenden weiter reduziert werden:

- **Thermische Nachverbrennung.** Die meisten Abgasströme aus dem Prozess und der Lagerung können gesammelt und in einer speziellen Hochtemperaturverbrennungsanlage verbrannt werden. Die Anlage sollte folgende Emissionswerte erreichen können: (insgesamt)  $1 \text{ mg/m}^3$  für EDC und VC,  $0,1 \text{ ng/m}^3$  für Dioxine (TEQ) und  $10 \text{ mg/m}^3$  für HCl. Für das Abgas aus der Oxychlorierung kann eine gesonderte Anlage erforderlich sein.
- **Katalytische Nachverbrennung.** Die Anwendung der katalytischen Nachverbrennung ist auf niedrige Konzentrationen der organischen Verbindungen beschränkt, da andernfalls die Ablufttemperatur zu stark ansteigt und den Katalysator inaktiviert. Die Konzentrationen und Temperaturen werden innerhalb eines optimalen Bereiches gehalten, in dem der angestrebte VOC-Abbau erreicht wird. NOx wird bei der katalytischen Nachverbrennung nicht gebildet, und die PCDD/F-Bildung ist sehr gering.
- **Sonderabfallverbrennung.** Verbrennung in einer Mehrzweckanlage für flüssige und feste Abfälle. Solche Anlagen fallen in der Regel unter die Richtlinie 94/67/EG über die Verbrennung gefährlicher Abfälle (94/67/EG), die eine größere Anzahl von Substanzen begrenzt und ihre kontinuierliche Überwachung erforderlich macht. Die Anforderungen der Richtlinie 94/67/EG werden bei neuen Anlagen im Dezember 2002 und bei bestehenden Anlagen im Dezember 2005 durch die Anforderungen der Richtlinie 2000/76/EG abgelöst werden.

Im Anschluss an die Verbrennung kann das aus den chlororganischen Verbindungen gebildete HCl durch Absorption abgetrennt werden, entweder in Wasser/Salzsäure (für die Rückgewinnung von HCl zum Wiedereinsatz im Prozess) oder in Wasser/alkalischer Lösung (zur HCl-Emissionsminderung).

Durch Kombination dieser Techniken können die in Tabelle 12.14 gezeigten Konzentrationswerte erreicht werden:

Parameter	Maximaler Emissionswert (Anm. 1,2)
VC	$1 \text{ mg/Nm}^3$
EDC	
HCl (als Gesamt-Chlorid)	$10 \text{ mg/Nm}^3$
Chlor	$5 \text{ mg/Nm}^3$
Dioxin (I-TEQ)	$0,1 \text{ ng/Nm}^3$
1. Die maximalen Emissionswerte sind Durchschnittswerte, wobei kein Einzelmesswert mehr als das Doppelte dieses Wertes beträgt (außer beim Dioxinwert, der ein Jahresmittelwert ist).	
2. Konzentrationen sind umgerechnet auf: 213 °K, 101,3 kPa, trockenes Abgas, 11 Vol% Sauerstoff	

**Tabelle 12.14: Maximale Emissionswerte in behandelter Abluft [CEFIC, 2000 #105]**

In Schweden wird die Aktivkohleadsorption zur Endreinigung von Abgasen nach der Abluftverbrennung eingesetzt. Die Reinigungsleistung variiert je nach chemischer Verbindung, die angegebenen Eliminationsraten sind für Hexachlorbenzol 99,9% und für Dioxine 80-85%. Die Konzentrationen im Abgang sind in der Größenordnung von  $0,04 \text{ ng I-TEQ Dioxin/m}^3$ . Die Filteranlage hat einen Durchmesser von 3-4 m mit einer erwarteten Standzeit von etwa zwei Jahren, bis ein Austausch erforderlich ist. Die verbrauchte Kohle wird verbrannt (zweite TWG-Sitzung).

Die Nachrüstung einer bestehenden Anlage mit einem Abgasbehandlungssystem kann bei Einrichtungen problematisch sein, die nicht in der Lage sind, einen zusätzlichen Gegendruck zu verkraften; dies kann den Anschluss einiger kleinerer Abgasströme ausschließen.

Die typischen Kosten für die Errichtung einer Abluftverbrennungsanlage für die Abgasströme einer integrierten VC-Anlage werden auf 10 bis 15 Millionen Euro geschätzt, einschließlich der Einrichtungen zur Abgassammlung. Die Kosten für die Verbrennungsanlage selbst betragen grob 5 Millionen Euro [CEFIC, 2000 #105].

#### 12.4.2.4 Überwachung

Die Überwachung Emissionen aus gefassten Quellen umfasst:

- Kontinuierliche on-line-Überwachung von  $O_2$  und CO bei thermischer/katalytischer Nachverbrennung
- Probenahme in zeitlichen Abständen auf  $C_2H_4$ , VCM, EDC,  $Cl_2$ , HCl und Dioxin.

Die Überwachung diffuser Emissionen kann beinhalten:

- Kontinuierliche on-line-Überwachung der Umgebungsluft mit Gasetektionssystemen für VC und EDC an zahlreichen (z.B. 10-20) Stellen im Umfeld der Anlage
- Punktuelle Überprüfungen bzgl. VC und EDC mit Handmessgeräten, um Undichtigkeiten aufzuspüren
- Personenbezogene Kontrolle (z.B. Aktivkohlesammler) für VC

Die Messung der aus diffusen Quellen emittierten Mengen ist schwierig, aber sie kann einen nützlichen Hinweis auf den tatsächlichen Beitrag der diffusen Emissionen aus undichten Stellen im Vergleich zu den Emissionen aus anderen Quellen geben.

#### 12.4.3 Wasserseitige Emissionen

Bei den Abwässern aus dem VC/EDC-Prozess kann eine Kombination von Vermeidungs-, Wiedergewinnungs- und Behandlungstechniken eingesetzt werden. Diese werden nachfolgend dargestellt [CEFIC, 2000 #105] [Environment Agency (E&W), 1998 #1] [InfoMil, 2000 #83] [SEPA, 2000 #76] [PARCOM, 1996 #22].

Einige Minderungsmaßnahmen wurden von Noyes vorgeschlagen [Noyes, 1993 #120]:

- Einsatz von festen Adsorbentien für die Entfernung von EDC aus dem Abwasser der Direktchlorierung
- Bei Einsatz eines Siedereaktors bei der Direktchlorierung wird gasförmiges EDC gebildet und die Notwendigkeit verringert, Katalysator aus dem Abwasser und dem Produkt zu entfernen.
- Ein mehrstufiger Gegenstromkontaktor für die Trocknung des Zulauf zur EDC-Pyrolyse führt zu einem kleineren, konzentrierteren Abwasserstrom.

Flüchtige organische Verbindungen wie EDC, VC, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff können wirksam durch Dampf- oder Luftstrippen entfernt werden, mit Ablaufkonzentrationen kleiner 1 mg/l. Die gestrippten Verbindungen können in den Prozess zurückgeführt werden. Die Installationskosten (Investitionskosten) einer Abwasserstrippanlage zur Behandlung einer Abwassermenge von 40 m<sup>3</sup> pro Stunde betragen 3 Mio € [CEFIC, 2000 #105].

Abhängig von der Auslegung der Anlagen kann das Strippen bei Atmosphärendruck, unter Druck oder Unterdruck durchgeführt werden. Der einfachste Weg ist, bei Atmosphärendruck zu Strippen, aber hierfür werden Pumpen für die Kolonnensümpfe und für die EDC-Rückgewinnung aus dem Kopfstrom benötigt. In Hinblick auf die chemische Ausbeute ist das Strippen unter Druck kritischer, kann aber ohne Pumpen durchgeführt werden, da der Druck derselbe ist wie in der Oxychlorierungsstufe. Das Strippen mit Unterdruck ergibt die beste Strippleistung, erfordert aber Vakuumpumpen und größere Kolonnen [EVC Italia SpA, 2000 #124].

EDC vom Kopf der Abwasserstripper wird in einem wassergekühlten Kondensator kondensiert oder in den Hauptkondensatoren der Oxychlorierung (nur bei Strippen unter Druck). Unbehandeltes Abwasser hat bei

Eintritt in die Strippkolonnen einen pH-Wert  $>10$ , um Korrosion zu vermeiden und die Zerstörung von Chloral zu ermöglichen. Die Kolonne hat zwei oder drei gepackte Füllkörpereinheiten aus rostfreiem Stahl oder Kunststoff. Die Kolonne kann mit Innenauskleidung oder aus speziellen metallischen Werkstoffen gefertigt sein (z.B. Incoloy), wenn die Neutralisation am Ablauf des Strippers stattfindet [EVC Italia SpA, 2000 #124].

Einige der Nebenprodukte der Oxychlorierung sind nichtflüchtige Verbindungen (z.B. Chloral oder 2-Chlorethanol). Diese können durch alkalische Behandlung (bei der richtigen Temperatur, pH-Wert und Verweilzeit) in Verbindungen umgewandelt werden, die strippbar (z.B. Chloroform) oder abbaubar sind (z.B. Ethylenglykol, Natriumformiat).

Nach dem Dampfstrippen sind die wichtigsten Abwasserinhaltsstoffe chlorierte Kohlenwasserstoffe, Chlorid und Kupfer aus dem Katalysator der Oxychlorierung. Die Einleitung von biologisch abbaubaren Verbindungen kann durch aerobe biologische Behandlung wirkungsvoll vermindert werden.

Der mitgerissene kupferhaltige Katalysator aus der Oxychlorierung kann durch alkalische Fällung bei pH 8-9 oder höher und Abtrennung durch Sedimentation/Flockung teilweise entfernt werden. Die Kläranlage kann mit einer physikalischen Vorklärung zur Abtrennung kupferhaltiger Schlämme versehen werden. Wenn die Abwässer zusätzlich Ammoniak enthalten, wird auch die Elektrolyse eingesetzt. Für das Abwasser nach Behandlung werden Werte kleiner 1 mg Cu/ Liter angegeben.

Bei der Oxychlorierung gebildetes Dioxin und dioxinartige Verbindungen weisen eine starke Bindung an Partikeloberflächen wie die des Oxychlorierungskatalysators auf. Das Vorhandensein von dioxinartigen Verbindungen im Abwasser der EDC-Produktion wird durch die im Oxychlorierungsprozess eingesetzte Technik beeinflusst:

- Die Festbettoxychlorierung weist praktisch keinen Austrag von möglicherweise dioxinbelastetem Kupferkatalysator auf.
- Die Wirbelbetttechnik lässt etwas Katalysatorabrieb in das Prozessabwasser übergehen.

Diese Verbindungen werden teilweise zusammen mit den Katalysatorrückständen (Metallschlamm) durch die Kupferfällung entfernt. Eine weitergehende Entfernung von PCDD/F-artigen Verbindungen kann durch Flockung und Absetzen oder Filtrieren erreicht werden. Bei einer biologischen Behandlung kann eine zusätzliche Entfernung von PCDD/F-artigen Verbindungen durch Adsorption am Belebtschlamm stattfinden. Bei der Entsorgung dieses Schlammes muss dies je nach Reinigungsleistung der physikalisch-chemischen Vorbehandlung berücksichtigt werden. Bei manchen Anlagen wird die Adsorption an Aktivkohle als zusätzliche Behandlung eingesetzt oder als Bereitschaftseinrichtung für den Fall, dass die Einleitungswerte für chlorierte Verbindungen nicht anders eingehalten werden können.

Deutschland berichtet, dass die PCDD/F-Werte vor Behandlung ungefähr 100  $\mu\text{g TEQ/t EDC}$  betragen und die Abtrennung der suspendierten Feststoffe (Katalysator) mittels Flockung einen Schlamm mit einer PCDD/F-Konzentration von etwa 500  $\mu\text{g TEQ/kg}$  ergibt. Die Dioxinkongenerenverteilung wird sehr stark durch Oktachlordibenzofuran dominiert.

In Kombination können diese Techniken die in Tabelle 12.15 gezeigten Abwasserkonzentrationswerte erreichen

Inhaltsstoff	Konzentration / Fracht (Jahresmittelwert) <sup>(4)</sup>
VCM	0,1 mg/l
Chlorierte Kohlenwasserstoffe <sup>(1)</sup>	0,7 g/t EDC-Reinigungskapazität <sup>(2)</sup>
Dioxine	1 µg I-TEQ TCDD/t EDC Oxychlorierungskapazität <sup>(3)</sup>
Kupfer	1 g/t EDC Oxychlorierungskapazität (nur relevant bei Oxychlorierung im Wirbelbett) <sup>(3)</sup>
<p>(1) Chlorierte Kohlenwasserstoffe = VC + EDC + Chlormethane + Trichlorethan + andere unbedeutende gaschromatographisch erfasste Verbindungen, aber verlässliche Summenparameters (AOX – EOX) können auch verwendet werden.</p> <p>(2) Die EDC-Reinigungskapazität wird als Bezug verwandt, da die Einträge hauptsächlich mit der EDC-Verarbeitung verbunden sind.</p> <p>(3) Die EDC-Oxychlorierungskapazität wird als Bezug verwandt, weil Kupfer und Dioxine hauptsächlich aus dem Oxychlorierungsprozess stammen.</p> <p>(4) Die Werte für VC und chlorierte Kohlenwasserstoffe gelten vor biologischer Behandlung. Die anderen Werte gelten nach Endbehandlung.</p>	

**Tabelle 12.15: Leistung von Abwasserbehandlungsanlagen**  
[CEFIC, 2000 #105]

Schweden berichtete, dass einer seiner Betriebe mit einem hochbelastetem Tropfkörper arbeiten würde, der Probleme hätte, einen CSB-Wert von 125 mg/l im Ablauf zu erreichen. Der Betrieb hat daraufhin vor kurzem eine neue Abwasserbehandlungsanlage gebaut, die die folgenden Stufen umfasst: Nach Vorbehandlung werden die Abwässer aus den VC- und PVC-Anlagen unter Rühren und gegebenenfalls mit Belüften in einem Puffertank gemischt, dann in eine anaerobe Selektorstufe gepumpt, um leichtabbaubare Abwasserinhaltsstoffe bei nur sehr geringer Schlammabauung abzubauen. Die anschließende Stufe ist eine zweifache Nitrifikation-Denitrifikationsstufe in zwei miteinander verbundenen Becken mit alternierender Belüftung, welche dazu dient, das Abwasser zu nitrifizieren und zu denitrifizieren. Dem schließt sich eine getrennte Denitrifikationsendstufe an, der als Kohlenstoffquelle etwas unbehandeltes Abwasser aus der VC-Anlage zugesetzt wird. Es folgt eine Sedimentationsstufe, aus der Schlamm in die Selektorstufe zurückgeführt wird, und als Endbehandlung wird das abgehende Abwasser durch Filtration nachgereinigt. Es wird erwartet, dass der Kläranlagenablauf 40-60 mg CSB/l enthält (basierend auf der Umrechnung aus TOC-Werten). Es sollte jedoch zur Kenntnis genommen werden, dass die biologische Denitrifikationsstufe hauptsächlich durch die vorhandene PVC-Anlage begründet ist und VC-Anlagen allein möglicherweise nicht die gleichen Einleitungswerte erreichen.

### 12.4.3.1 Überwachung

Der Zulauf zu Behandlungsanlagen wird überwacht, um eine optimale Leistung der Behandlungsanlage zu erzielen. Häufig wird die Durchflussmenge, der pH-Wert und die Temperatur kontinuierlich überwacht. Die Überwachung des behandelten Abwassers beinhaltet gegebenenfalls:

- Die kontinuierliche Überwachung der Durchflussmenge und des pH-Wertes
- Die kontinuierliche mengenproportionale Entnahme von Proben für Feststoffe, EDC, TOC, CSB und Kupfer
- Regelmäßige Beprobung auf VC, Dioxine, Hexachlorbenzol, Hexachlorbutadien und andere chlororganische Verbindungen.

Zusätzlich können AOX (adsorbierbare halogenorganische Verbindungen) oder EOX (extrahierbare halogenorganische Verbindungen) als Überwachungsparameter genutzt werden.

Bei potentiell EDC-verunreinigtem Wasser werden häufig kontinuierliche EDC-Messgeräte (mit einer Nachweisgrenze von 1 mg/l) eingesetzt, mit Anschluss an ein Warngerät.

### 12.4.4 Nebenprodukte und Abfälle

Die **Nebenprodukte** (Rückstände) aus dem EDC/VCM-Produktionsprozess umfassen Leicht- und Schwertsiederfraktionen/EDC-Teere aus den Produktreinigungsstufen. Die anfallenden Mengen können minimiert werden durch:

- Weitgehende Entfernung von EDC und VC aus den Leicht- und Schwersiederfraktionen im Destillationsstrang. EDC und VC werden dabei anschließend im Kreislauf zurückgeführt.
- Einsatz wirksamer Katalysatoren bei der Direktchlorierung und der Oxychlorierung
- Hydrierung des in Spuren vorhandenen Acetylens im HCl-Zustrom zur Oxychlorierung.

Die organischen Nebenprodukte können wie folgt wieder genutzt werden:

- Einige der Leicht- und Schwersiederfraktionen können als Ausgangsstoffe für andere Chlorierungsprozesse gebraucht werden, aber diese Wahlmöglichkeit nimmt angesichts der verminderten Herstellung von chlorierten Lösemitteln immer mehr ab.
- Bei einigen Produktionsanlagen, bei denen die Leicht- und Schwersiederfraktionen verbrannt werden, wird eine Kreislaufführung praktiziert, indem der gebildete Chlorwasserstoff in die Oxychlorierung zurückgeführt wird, während die Verbrennungswärme zur Dampferzeugung genutzt wird.
- Alternativ dazu kann der Chlorwasserstoff aus der Verbrennung der Leicht- und Schwersiederfraktionen in Wasser absorbiert werden; dies ergibt eine Salzsäurelösung mit handelsüblicher Reinheit für die interne Verwendung (z.B. Abwasserneutralisation, Wasserentmineralisierung) oder für den Verkauf nach außen.

Wenn die Wiedernutzung nicht möglich ist, stellen die organischen Nebenprodukte einen Abfall zur Beseitigung dar. Dies wird durch Verbrennung am Standort oder extern durchgeführt, mit Wärmerückgewinnung und Neutralisation der anfallenden Salzsäure. Die Verbrennungsanlage kann vollkommen auf diesen Abfall spezialisiert sein oder auch andere Abfälle oder Prozessabgase verarbeiten. Die Verfeuerung oder Verbrennung der organischen Rückstände am selben Standort führt zu wasser- und luftseitigen Emissionen, wobei letztere die gleichen Emissionswerte aufweisen sollten wie die Prozessabluftverbrennung. Eine Anlage zur Verfeuerung oder Abfallverbrennung flüssiger Leicht- und Schwersiederrückstände mit einer Kapazität von 10,000 Tonnen pro Jahr kostet einschließlich HCl-Rückgewinnung und ausschließlich HCl-Neutralisation nach Angaben 10 Millionen Euro [CEFIC, 2000 #105].

Von mancher Seite werden Techniken zur Behandlung der Nebenprodukte wie katalytische Oxidation oder Hydrierung als im Versuchsstadium befindlich und in der Praxis noch nicht bewährt bewertet [ECVM, 1994 #11]. Die katalytische Oxidation wurde jedoch mit dem "Catoxid-Prozess" durch B.F. Goodrich vermarktet und erzeugt einen HCl-Strom, der in die Oxychlorierung zurückgeführt werden kann [Randall, 1994 #13].

Die hauptsächlichsten **Prozessabfälle**, die regelmäßig in EDC/VC-Einheiten anfallen, sind Schlamm aus der Abwasserbehandlung, Kupferkatalysatorrückstände aus der Festbett-Oxychlorierung und Koks aus der EDC-Spaltung. Der Koks aus dem Spaltofen ist PCDD/F-frei und wird deponiert oder verbrannt. Die anderen Abfälle sind häufig mit Dioxinen oder Furanen verunreinigt und werden gewöhnlich durch Ablagerung auf Sonderabfalldeponien oder Vernichtung in Sonderabfallverbrennungsanlagen entsorgt. Gelegentlich fallen auch Abfälle an, wenn organische Nebenprodukte nicht zurückgewonnen werden können oder Salzsäurelösungen nicht wiederverwendet oder verkauft werden können.

### 12.4.5 Kosten der Emissionsminderung

Die folgenden Kosten für die Emissionsminderung wurden für eine Anlage abgeschätzt, die 200 kt/a VC in einem vollständig integrierten EDC/VC-Verbundprozess unter Einsatz der Oxychlorierung auf Sauerstoffbasis [Environment Agency (E&W), 1998 #1] herstellt. Die Kostenzuordnung berücksichtigte die folgenden Techniken:

1. Einbau hochdichter Armaturen (z.B. dichtungsfreie Pumpen, Faltenbalgventile) zur Begrenzung der flüchtigen Emissionen. Dabei wird davon ausgegangen, dass dies eher schrittweise im Rahmen von wesentlichen Instandsetzungsarbeiten oder Erneuerungen als durch eine allumfassende Nachrüstung erfolgt. Die Kostenschätzung ist ein sehr ungenauer Anhaltspunkt für die Zusatzkosten, die im Vergleich zur konventionellen Ausstattung anfallen.
2. Dampfstrippen von EDC aus dem Abwasser und Rückführung in den Prozess
3. Ableitung von sonstigen Abgasen wie z.B. aus Entspannungsauslässen in eine Abluftverbrennungsanlage

4. Anlagen zur Abwasserbehandlung einschließlich Fällung von Kupferverbindungen, chemischer Umsetzung von problematischen organischen Stoffen und Strippen von chlorierten Zersetzungsprodukten
5. Hochtemperaturverbrennung von flüssigen und teerartigen chlororganischen Abfällen, mit Salzsäuregewinnung und -verkauf. Die Abfallverbrennung und die Abluftverbrennung werden als zwei getrennte Posten angesehen, auch wenn es gegebenenfalls machbar ist, sie zusammen durchzuführen.

Tabelle 12.16 zeigt ungefähre Kostenschätzungen für diese Techniken. In Zusammenhang mit der Ertragslage bei VC wurden einzelne Kostenposten als „sehr bedeutend“ bewertet, aber angesichts der großen Umweltrelevanz von Schadstoffen wie VC und Dioxine als gerechtfertigt angesehen. Andere Techniken dagegen, am hervorstechendsten der Einbau hochdichter Armaturen, liefern gute Emissionsverminderungen zu relativ niedrigen Kosten.

Technik	Investitions-kosten (k£)	Betriebs-kosten (k£/a)	Kosten auf Jahresbasis (k£/a)	Kosten/Tonne VC (£)
1. Flüchtige Emissionen (technische Ausrüstung)	500	5	86	0,39
2. EDC-Strippen aus Abwasser	500 <sup>(1)</sup>	209	290	1,32
3. Abluftverbrennung	2000		325	1,51
4. Sonstige Abwasserbehandlung <sup>(2)</sup>	1800	77	370	1,68
5. Verbrennung der organischen Rückstände	6000	-254	721	3,28

1. CEFIC nannte 3 Millionen Euro für eine Strippanlage, die 40m<sup>3</sup> pro Stunde behandelt [CEFIC, 2000 #105].

2. Die Auswahl umfasst die Fällung von Kupferverbindungen, die Umwandlung von schwierigen organischen Inhaltsstoffen und das Strippen von chlorierten Zersetzungsprodukten. Sie umfasst nicht die EDC-Entfernung durch Dampfstrippen.

**Tabelle 12.16: Kostenvergleich für Emissionsminderungsmaßnahmen bei der EDC/VC-Herstellung [Environment Agency (E&W), 1998 #1]**

### 12.4.6 ECVM-Charta

Der Europäische Rat der Vinylhersteller (European Council of Vinyl Manufacturers (ECVM)) repräsentiert die meisten (11 von 12) der europäischen EDC/VC/PVC-Produzenten. 1994 verabschiedete der ECVM eine Industriecharta [ECVM, #10], um die Leistungen im Umweltschutz zu verbessern und Emissionswerte einzuführen, die bei EDC/VC-Anlagen als erreichbar angesehen wurden. Die ECVM-Charta benennt Techniken, die die gute Praxis bei der Verarbeitung, Handhabung, Lagerung und dem Transport der hauptsächlichsten Einsatzstoffe und Endprodukte bei der VC-Herstellung darstellen, nämlich:

*Alle rückgewinnbaren Mengen an VCM und Ethylenchlorid (EDC) aus Abfallströmen aus dem Herstellungsprozess werden zurückgewonnen und wieder in den Prozess geführt, soweit dies mit angemessenem Aufwand möglich ist. Restrückstände von VCM und EDC in Abfallströmen werden vor Eintrag in die Umwelt mit der geeigneten Technologie behandelt.*

*Bei der Herstellung von VCM und EDC werden Emissionsminderungstechnologien eingesetzt, um Emissionen von Schwermetallen und dioxinähnlichen Verbindungen in einem Maß zu vermeiden, bei dem die Einleitung von Abwässern nicht zu einer Überschreitung der geltenden Wassergütenormen führt und die Schadstoffkonzentrationen in den Abgasen die europäische Grenzwerte für die Abfallverbrennung nicht überschreiten.*

*Alle wesentlichen Auslässe für die Abgase und Abwässer aus dem Herstellungsprozess werden ständig überwacht und ausgewertet, um die Wirksamkeit der Steuerungstechnik bestimmen und den letztendlichen Eintrag von möglichen Schadstoffen in die Umwelt messen zu können.*

*Flüchtige Emissionen werden durch Einbau leckagesicherer Technologien sowie durch häufige Überprüfung der Unversehrtheit aller wichtigen Dichtungen reduziert. Dies lässt sich durch Einbau fest installierter Überwachungssysteme für die Messung von VCM/EDC-Konzentrationen ergänzen.*

*Flüssige chlorierte organische Nebenprodukte aus dem Herstellungsprozess werden, falls sie nicht für andere Chlorierungsprozesse rohstofflich verwertet werden, unter Rückgewinnung von Chlor in Form von Salzsäure zerstört.*

Die Charta enthält auch Umweltstandards für luft- und wasserseitigen Emissionen aus der EDC- und VC-Produktion, die in Tabelle 12.17 wiedergegeben werden. Eine 1999 durchgeführte Erhebung zur Einhaltung dieser Emissionswerte ergab, dass 64 % der ECVM-Anlagen alle Forderungen der Charta erfüllten [CEFIC, 1999 #70].

Substanz	Emissionsgrenzwerte	
	Alle Abluftströme	Gesamtabwasser
VC	5 mg/Nm <sup>3</sup>	-
EDC	5 mg/Nm <sup>3</sup>	5 g/t EDC Reinigungskapazität <sup>1</sup>
HCl	30 mg/Nm <sup>3</sup>	-
Ethylene	150 mg/Nm <sup>3</sup>	-
Dioxinartige Inhaltsstoffe	0,1 ng TEQ /Nm <sup>3</sup>	1 µg TEQ/t Oxychlorierungskapazität
Kupfer		1 g/t Oxychlorierungskapazität <sup>2</sup>
Anmerkung 1: Für eine vollständig integrierte VC-Anlage ist die EDC-Reinigungskapazität ungefähr dreimal so groß wie die VC-Kapazität		
Anmerkung 2: Für eine vollständig integrierte VC-Anlage beträgt die Oxychlorierungskapazität ungefähr 80 % der VC-Kapazität.		

Tabelle 12.17: ECVM-Emissionsgrenzwerte für Luft und Wasser [ECVM, #10]

### 12.4.7 OSPAR

Die Oslo- und Paris- Kommission hat den Beschluss 98/4 [OSPAR, 1998 #79] zu Emissions- und Einleitungsgrenzwerten für die Herstellung von Vinylchloridmonomer (VCM) einschließlich der Herstellung von 1,2-Dichlorethan (EDC) (Tabelle 12.18) verabschiedet. Der Beschluss enthält Emissionsgrenzwerte, die aus einem technischen BVT-Papier [PARCOM, 1996 #22] und einer BVT-Empfehlung [PARCOM, 1996 #21] abgeleitet wurden. Die OSPAR-Vertragsparteien, die dem Beschluss zugestimmt haben, sind verpflichtet, den Beschluss einschließlich der Emissionsgrenzwerte anschließend in nationales Recht umzusetzen. Der Beschluss gilt für neue Anlagen seit dem 9. Februar 1999, und bestehende Anlagen sollen den Beschluss ab dem 1. Januar 2006 erfüllen. Dem Beschluss 98/4 unterliegen die meisten der in Table 12.1 aufgelisteten westeuropäischen EDC/VC-Anlagen, ausgenommen die Anlagen in Italien und einige Anlagen in Frankreich, die außerhalb des OSPAR-Einzugsgebietes liegen.

Substanz	Emissionsgrenzwerte (Jahresmittelwerte)	
	Luft <sup>(1)</sup>	Wasser
VC	5 mg/Nm <sup>3</sup>	0,1 mg/l
EDC	5 mg/Nm <sup>3</sup>	5 g/t EDC Reinigungskapazität oder 2,5 mg/l
Chlorierte Kohlenwasserstoffe <sup>(2)</sup>	-	0,7 g/t EDC-Reinigungskapazität (hinter dem Stripper, vor biologischer Behandlung)
Kupfer (gesamt)	-	1 g/t Oxychlorierungskapazität (Wirbelbettreaktor) (nach Endbehandlung) 0.5 g/t Oxychlorierungskapazität (Festbettreaktor) (nach Endbehandlung)
Dioxine	0,1 ng/Nm <sup>3</sup>	1 µg TEQ/t Oxychlorierungskapazität (nach Endbehandlung)
HCl	30 mg/Nm <sup>3</sup>	-
CSB		250 mg/litre (nach Endbehandlung) oder 90 % Verminderung
Anmerkung 1: Standardisiert bei folgenden Bedingungen: Temperatur 273 K, Druck 101,3 kPa und 11 % Sauerstoff, trockenes Abgas		
Anmerkung 2: Chlorierte Kohlenwasserstoffe = VC + EDC + Chlormethane + Trichlorethan + andere unbedeutende gaschromatographisch erfasste Verbindungen, aber bewährte Summenparameters (AOX – EOX) können auch verwendet werden		

Tabelle 12.18: OSPAR-Emissionsgrenzwerte für Luft und Wasser [OSPAR, 1998 #79] [PARCOM, 1996 #22]

PARCOM berichtet, dass einige Anlagen beträchtlich niedrigere Einleitungen haben, die in Tabelle 12.19 zusammengefasst werden.

Komponente	Konzentration	Kommentar
CKW gesamt	< 1 mg/l	Nach Stripper, vor biologischer Behandlung
Dioxine	< 0,1 ng/l	Nach Endbehandlung
Summe Hexachlorbenzol und Pentachlorbenzol	< 1 µg/l	Nach Endbehandlung
Hexachlorbutadien	< 1 µg/l	Nach Endbehandlung
Kupfer (gesamt)	< 1 mg/l	Nach Endbehandlung
CSB	< 125 mg/l	Nach Endbehandlung

Tabelle 12.19: Angegebene erreichbare Konzentrationen im Abwasser einiger Anlagen [PARCOM, 1996 #22]

## 12.5 Beste Verfügbare Techniken

Wie in Kapitel 6 erläutert, werden die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess festgelegt, indem die drei Ebenen der BVT in der folgenden Rangfolge betrachtet werden: Beispielprozess-BVT (soweit es sie gibt); Allgemeine BVT LVOC; und schließlich jegliche relevanten Querschnitts-BVT. Die folgenden Techniken sind BVT für den Beispielprozess der EDC/VC-Herstellung.

### 12.5.1 Wahl des Herstellungsverfahrens

Der BVT-Reaktionsweg für die Herstellung von EDC und VC läuft über die Chlorierung von Ethen. Die Ethenchlorierung kann als "Direktchlorierung" oder "Oxychlorierung" durchgeführt werden, wobei jeder der Verfahrenswege seine Vorteile hat und beide sich gegenseitig ergänzen als Komponenten eines integrierten EDC/VC-Prozesses, sodass es nicht möglich ist, einen der beiden Wege für sich allein mit den BVT gleichzusetzen.

Der integrierte Verbundprozess stellt auch das übliche Referenzverfahren, an dem die betrieblichen Leistungsdaten von EDC/VC-Einheiten gemessen werden, die aufgrund der örtlichen Gegebenheiten EDC und/oder Salzsäure zuführen oder abgeben. Es ist BVT, den Verbundprozess auf eine maximale Kreislaufführung der Prozessströme zu optimieren. Wenn die örtlichen Gegebenheiten keine vollständig ausgeglichene Stoffbilanz zwischen den Verfahren ermöglichen, ist auf die Optimierung der Quellen und Senken von EDC/HCl zu achten.

Betrachtet man die Direktchlorierung, sind sowohl die Niedrig- als auch die Hochtemperaturvariante (oberhalb des Siedepunktes von EDC) für neue Anlagen BVT. Für bestehende "kalte" Chlorierungsanlagen ist die nachträgliche Umrüstung zu Hochtemperaturanlagen wahrscheinlich nicht vertretbar.

Bei der Ethenoxychlorierungsstufe gibt es die Auswahl zwischen Oxidationsmitteln verschiedener Herkunft (Luft oder Sauerstoff) und zwischen verschiedenen Reaktortypen (Fest- und Wirbelbett).

- **Herkunft des Oxidationsmittels:** Für neue Anlagen wird die Verwendung von Sauerstoff als BVT betrachtet unter der Voraussetzung, dass eine wirtschaftlich vertretbare Bezugsquelle verfügbar ist. Für eine luftgestützte Anlage kann eine Umrüstung auf Sauerstoff aufgrund von standortspezifischen wirtschaftlichen Gründen vertretbar sein (z.B. bei Erhöhung der Produktionskapazität, bei begrenzter Kapazität der Abluftverbrennungsanlage des Standortes).
- **Reaktortyp:** Festbett- und Wirbelbettreaktoren können beide BVT sein.

Die Wahl der Chlorbezugsquelle ist in starkem Maße abhängig von den örtlichen Umständen. Bei Flüssigchlor ergeben sich geringere luftseitige Emissionen, aber der Einsatz von Chlorrestgas kann bei zusammenliegenden Anlagen erhebliche wirtschaftliche und umweltbezogene Vorteile aufweisen.

### 12.5.2 Auslegung der Produktionsanlage

**Anschließen der Auslässe.** Es ist BVT, die Auslässe aus dem Normalbetrieb (die chlorierte Kohlenwasserstoffe und/oder Ethen oder andere organische Verbindungen enthalten) an ein Rückgewinnungssystem oder an eine Abluftbehandlung anzuschließen, wenn ihre Konzentrationen folgende Werte überschreiten:

VC	5 mg/Nm <sup>3</sup>
EDC	5 mg/Nm <sup>3</sup>
Ethen	150 mg/Nm <sup>3</sup>
HCl umgerechnet in Gesamtchlorid	30 mg/Nm <sup>3</sup>
Chlor	5 mg/Nm <sup>3</sup>
Dioxin iTEQ	0,1 ng/Nm <sup>3</sup>

Wenn der Massestrom für chlorierte Kohlenwasserstoffe unter 0,025 kg/h und für Ethen unter 2 kg/h liegt, könnte der Umweltnutzen der Anbindung möglicherweise nicht ausreichen, um die Kosten zu rechtfertigen.

**Lagerung.** Für Einrichtungen zur Lagerung und Handhabung ist BVT:

- Ableiten der Emissionen aus der Tankatmung in die thermische/ katalytische Nachverbrennung
- Ausrüstung von Tanklastwagen, Eisenbahnkesselwagen oder Schiffe mit einem Gaspendelsystem bei der Verladung von VC, EDC und Nebenprodukten

In besonderen Fällen, in denen niedrigere Emissionswerte anzustreben sind, kann als BVT auch die Aktivkohleadsorption bei kleinen Abluftvolumenströmen einbezogen werden (z.B. beim Befüllen von Transportbehältern mit EDC).

**Verringerung der Bildung von chlorierten Nebenprodukten** Für die Verringerung der Bildung von chlorierten Nebenprodukten ist die Anwendung von Techniken wie den folgenden BVT:

- Hydrierung des als Verunreinigung enthaltenen Acetylens im HCl, das in der EDC-Spaltanlage erzeugt wird, und HCl-Rückführung zur Oxychlorierung. Durch die Hydrierung ist es möglich, die Bildung von Dichlorethen, Trichlorethen, Tetrachlorethan und Tetrachlorethen zu vermeiden. Bei Abwesenheit von Trichlorethen ist es möglich, die Leichtsieder abzudestillieren und auf diesem Wege die EDC-Rückgewinnung zu steigern.
- Vollständige Kreislaufführung der Rohstoffe und Reaktionszwischenprodukte. Das Chlorethan kann von den Leichtsiedern abgetrennt und in die Oxychlorierungsstufe wieder zurückgeführt werden; das im Restgas enthaltene Ethen kann in speziellen Reaktoren zu EDC umgesetzt werden.
- Verwendung von Flächenbrennern in den Spaltöfen. Der Einsatz dieser Brenner ermöglicht eine Verringerung der lokalen Überhitzung an den Reaktorrohrwänden und damit der durch die hohen Temperaturen bewirkten Bildung von Nebenprodukten.

**Wärmerückgewinnung bei den Spaltöfen.** Die Rückgewinnung der Wärme des Prozessgases, das den Spaltöfen verlässt, könnte je nach energetischer Versorgungslage der Anlage genutzt werden, um das EDC im Zustrom zu verdampfen oder Dampf zu erzeugen. Die Rückgewinnung ermöglicht die Senkung des Primärenergieverbrauches für die Verdampfung des EDC im Zustrom zum Spaltöfen oder für die Dampferzeugung zum Verbrauch an anderer Stelle im Prozess, wobei letztendlich durch beide Alternativen die Gesamtemission von CO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> am Produktionsstandort vermindert wird.

### 12.5.3 Behandlung der Luftschadstoffe

**Rückgewinnung.** Für die Rückgewinnung von Ethen, EDC, VC und anderen chlororganischen Verbindungen ist BVT:

- Direkte Rückführung in den Prozess
- Kühlung und Kondensation
- Absorption in Lösemitteln mit anschließendem Strippen; oder
- Adsorption an Feststoffen mit anschließender Desorption.

Diese Techniken sind BVT für die folgenden Quellen (Auslässe):

- Reaktor der Direktchlorierung
- Reaktor der Oxychlorierung
- Destillationskolonnen und Trockner für Nebenprodukte einschließlich Leicht- und Schwertsiedern
- VC/EDC-Trennung
- VC-Reinigung
- Vakuumpumpen
- Probenahmesysteme
- Tanks und Rohrleitungen für EDC, VC und Nebenprodukte
- Sammlung und Behandlung von belastetem Abwasser.

**Behandlung.** BVT ist der Einsatz wirksamer Verbrennungsverfahren (entweder thermisch oder katalytisch), um die Konzentration an chlorierten Verbindungen und Ethen im Abgas weiter zu verringern, und die Energierückgewinnung als Dampf. Die BVT hängt vom Gehalt an chlororganischen Verbindungen in den Abluftströmen ab:

- für VOCs im Bereich 'einige hundert' ppm - katalytische (flammenlose) Verbrennung bei 500 - 600 °C mit geringem oder ohne Brennstoffverbrauch
- für VOC im Bereich 'tausender' ppm – thermische Nachverbrennung bei mehr als 750 °C mit sehr schneller Abkühlung bis unterhalb des Temperaturfensters für eine *de novo* PCDD/F-Bildung.

Es ist BVT, alle Abgasströme außer solchen zu verbrennen, die ein nicht zu akzeptierendes Explosionsrisiko darstellen oder in so großem Volumenstrom anfallen, dass sie die Behandlungsanlagen überlasten würden. Die Verbrennung unterliegt normalerweise einigen der Anforderungen der EG-Abfallverbrennungsrichtlinie (2000/76/EG), selbst wenn die Richtlinie auf gasförmige Abgänge nicht direkt anwendbar ist. Der Nachverbrennung kann bei hohen Dioxinwerten eine Aktivkohleabsorption folgen.

Für das durch die Verbrennung von chlororganischen Verbindungen gebildete HCl ist die Absorption in Wasser/Salzsäure zwecks Rückgewinnung und/oder in alkalischer Lösung BVT. Die Kombination dieser Techniken kann die folgenden Emissionskonzentrationswerte erreichen (als Tagesmittelwerte) [PARCOM, 1996 #22]:

Summe von EDC und VC aus Punktquellen :	<1 mg/Nm <sup>3</sup>
Dioxin aus Punktquellen (I-TEQ):	< 0,1 ng/Nm <sup>3</sup>
HCl aus Punktquellen:	<10 mg/Nm <sup>3</sup>

In besonderen Fällen (z.B. wo durch die Abluftverbrennung nicht die Dioxinwerte erreicht werden oder niedrigere Dioxinmissionen angestrebt werden), ist gegebenenfalls die Behandlung der Abgase aus der Abluftverbrennung mit Aktivkohleabsorption BVT.

**Flüchtige Emissionen.** Die BVT gegen flüchtige Emissionen wird in Abschnitt 6.3 beschrieben und kann die folgenden Werte bei der Freisetzung flüchtiger Stoffe erreichen:

Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe aus diffusen Quellen:	< 5 kg/h
EDC am Arbeitsplatz:	< 2 ppm (8 mg/Nm <sup>3</sup> )
VCM am Arbeitsplatz:	<1 ppm (2,6 mg/Nm <sup>3</sup> )

**Überwachung.** BVT für die Überwachung der Emissionen aus gefassten Quellen ist die kontinuierliche on-line-Messung von O<sub>2</sub> und CO und in regelmäßigen Zeitabständen die Beprobung auf C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, VC, EDC, Cl<sub>2</sub>, HCl und Dioxin. BVT für die immissionsseitige Überwachung in der Umgebung der Anlage ist:

- kontinuierliche on-line-Überwachung der Umgebungsluft mit Gasetektionssystemen für VC und EDC an einer Anzahl geeigneter Stellen im Umfeld der Anlage
- punktuellen Kontrollen bzgl. VC und EDC mit Handmessgeräten, um Undichtigkeiten zu entdecken
- Personenbezogene Kontrollgeräte für VC.

#### 12.5.4 Abwasserbehandlung

Es ist BVT, Abwässer folgender Herkunft zu behandeln:

- Reaktionswasser der Oxychlorierung
- Waschwasser und Kondensat aus der EDC-Reinigung
- Andere Kondensate
- Sperrwässer von Pumpen, Vakuumpumpen
- Reinigungswasser von Wartungsarbeiten
- Abgeschiedenes Wasser aus Lagertanks für feuchtes EDC und Leichtsieder

### 12.5.4.1 Vorbehandlung

BVT bei chlororganischen Verbindungen, die im Abwasser gelöst sind (z.B. EDC, VC, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff), ist Dampf- oder Heißluftstrippen bis zu Ablaufkonzentrationen unter 1 mg/l. Die BVT für die gestripten Stoffe (EDC, VC usw.) ist die Kondensation mit Rückgewinnung oder die Verbrennung.

BVT für alle halbflüchtigen oder nichtflüchtigen chlororganischen Verbindungen, die an Festpartikeln adsorbiert sind, ist die Entfernung durch Flockung, Absetzen und Filtration.

Die Kupferkonzentration im Abwasser beträgt gemäß BVT weniger als 1 mg/l. Dies wird durch alkalische Fällung und sedimentative Abscheidung oder bei ammoniakhaltigem Abwasser durch Elektrolyse erreicht

### 12.5.4.2 Endbehandlung

Die BVT für das vorbehandelte Abwasser ist die Ableitung in eine biologische Behandlung, die die folgenden Höchstkonzentrationen im Ablauf erreichen kann:

<b>Gesamt-CKW:</b>	1 mg/l	<b>Kupfer (gesamt):</b>	1 mg/l
<b>Dioxine (iTEQ):</b>	0,1 ng/l	<b>CSB:</b>	125 mg/l
<b>Summe Hexachlorbenzol und Pentachlorbenzol</b>	1 µg/l	<b>Hexachlorbutadien:</b>	1 µg/l

Auf der Grundlage von neuen Daten für eine Abwasserbehandlungsanlage mit zweifacher Nitrifikation-Denitrifikation beträgt die BVT-assoziierte Emission 50 bis 100 mg/l CSB/l. Dieses Behandlungsverfahren ist jedoch wahrscheinlich nicht BVT für eine EDC/VC-Anlage, die mit keiner PVC-Produktion räumlich verbunden ist.

An Standorten, wo diese Konzentrationen nicht allein durch biologische Behandlung erreicht werden können oder wo es standortspezifische Beweggründe für niedrigere Emissionen gibt, kann zusätzlich BVT sein:

- Mikrofiltration mit Membranfiltern für Teilchen bis zu 0,5 µm
- Adsorption von gelösten chlororganischen Verbindungen an Aktivkohle-Festbettfiltern.

BVT für die Überwachung der behandelten Abwässer ist:

- Kontinuierliche on-line-Messung von Volumenstrom und pH
- Kontinuierliche mengenproportionale Beprobung auf Feststoffe, EDC, einen Parameter für die organische Verschmutzung (zum Beispiel TOC, CSB oder BSB) und Kupfer
- Regelmäßige Beprobung auf VC, Dioxine und andere chlorierte Verbindungen
- Kontinuierliche EDC-Überwachung an potentiell belasteten Wasserabläufen (mit Nachweisgrenze 1 mg EDC/l und Anschluss an ein Alarmsystem).

### 12.5.5 Nebenprodukte (Rückstände)

An erster Stelle steht bei den BVT die Minimierung der Nebenprodukte durch die Wahl der Katalysatoren und Betriebsbedingungen. Die BVT beinhalten auch die größtmögliche Wiederverwertung der Nebenprodukte als Ausgangsstoffe für die Herstellung anderer chlororganischer Verbindungen (z.B. Perchlorethylen) sowie, falls die Wiederverwendung oder Rückgewinnung nicht machbar ist, die Verbrennung aller verbliebenen Nebenprodukte (mit Wärmerückgewinnung und Kreislaufführung oder Wiederverwertung der Salzsäure). BVT für die Abfallverbrennungsanlage ist die Auslegung entsprechend Abfallverbrennungsrichtlinie (2000/76/EC).

### 12.5.6 Abfälle

An erster Stelle steht bei den BVT die Abfallminimierung und das Prozessrecycling. Für Schlämme aus der Abwasserbehandlung und für Koks aus der EDC-Spaltung ist die Verbrennung BVT, in einer speziellen oder einer Mehrzweckverbrennungsanlage für besonders überwachungsbedürftige Abfälle, die entsprechend der Abfallverbrennungsrichtlinie (2000/76/EC) ausgelegt ist. Falls der Abfall nur einen geringen Gehalt an chlororganischen Verbindungen aufweist (gewöhnlich weniger als 1000 mg/kg Trockensubstanz), kann auch die Entsorgung auf einer Sonderabfalldeponie BVT sein.

## 12.6 Emerging techniques

### 12.6.1 Ethylene based production processes

Future production developments are likely to concentrate on eliminating the multiple stages of combined processes (i.e. chlorination, oxychlorination, pyrolysis) as these entail considerable capital and process costs [Weissermel & Arpe, 1993 #59] [Ullmann, 1998 #80]. The direct chlorination or oxychlorination of ethylene to VCM could achieve a major simplification in VCM manufacture. Numerous patents exist, using noble metal catalysts, but none have reached industrial scale due to the high temperatures needed and the consequent side reactions. Direct chlorination with other catalysts may reduce the formation of chlorinated by-products but this is the subject of continuous research and development [CEFIC, 2000 #105].

The Monsanto Kellogg VCM process completely eliminates the oxychlorination step of the balanced process and this makes the plants, simpler, smaller and more [HMIP UK, 1992 #121]. Emissions to all media are reduced because only direct chlorination is used. The main process steps are:

- direct chlorination of ethylene to EDC
- EDC pyrolysis to VCM and recovery of HCl
- VCM purification and EDC recovery
- EDC purification and heavy ends removal
- HCl oxidation to chlorine by the Kel-Chlor process.

#### 12.6.1.1 EDC via gas phase direct chlorination of ethylene

EVC are developing the gas phase direct chlorination of ethylene. The development of the process is at a pilot plant scale and the technology could be available by 2003 if the results are positive. The process shows the following advantages compared to the best technology of the liquid phase direct chlorination:

- it allows the heat produced by the reaction to be recovered at a higher thermal level (200 - 250 °C compared to 100 - 120 °C in the standard technology) increasing the overall energy efficiency of the EDC/VCM production cycle
- it increases the reaction selectivity giving an ethylene yield to EDC close to 99.9 % and avoiding the formation of heavy chlorinated by-products formed in the standard technology.

#### 12.6.1.2 Production of VCM via catalytic cracking of EDC

The catalytic cracking of EDC allows the dehydrochlorination of EDC to VCM at lower temperatures (compared to thermal cracking) and does not need furnaces using flames. A further energy saving is the possibility to obtain high conversion for passage of EDC and consequently a drastic reduction of energy consumption due to the distillation and the recovery of the unconverted EDC. The process has a high selectivity to VCM and it is possible to avoid the production of heavy chlorinated by-products. The acetylene by-product can be recycled to the

oxychlorination process after the hydrogenation to ethylene. A fundamental process advantage is the possibility to feed raw EDC (ex-oxychlorination) to the reactor after elimination of humidity. Process development is at the laboratory scale and could be commercially available by 2005 if the results are positive [EVC Italia SpA, 2000 #124].

### 12.6.1.3 Simplified process for the VCM production

The above developments, together with new oxychlorination technologies that produce high purity EDC (>99 %), allow the development and planning of a simplified VCM production process where the role of the distillation sections (and hence energy consumption) is drastically reduced. In this simplified process the EDC produced via oxychlorination is treated to remove the water and then sent directly to catalytic cracking. The EDC produced by gas phase direct chlorination is also sent directly to catalytic cracking. In the cracking section, the high conversion per passage (about 95 %) is sufficient to separate the HCl from the VCM and the small amount of EDC in only one column, recycling the unconverted EDC to the cracking reactor. From this last flow it is possible to purge to avoid the increase of heavy substances in the cycle. This enables the use of only two distillation columns (one for the dehumidification) instead of the 5 - 6 columns required in the present technology. At present there is a modelling study of the overall process and the technology could be available after 2005 [EVC Italia SpA, 2000 #124].

### 12.6.2 Ethane based production processes

Production routes based on the direct chlorination or oxychlorination of ethane have been developed to utilise the ready availability of this feedstock and to avoid the costly intermediate step of converting ethane to ethylene [Wells, 1991 #60]. Progression beyond the current experimental stage depends on solutions to the problems of catalyst selectivity, turnover and long-term performance [Ullmann, 1998 #80]. One example is the Lummus-Armstrong Transcat process [HMIP UK, 1992 #121] [Ullmann, 1998 #80].

EVC reports the development of a process for the direct production of EDC or VCM from Ethane. The process is currently a semi-tech industrial plant and the first industrial plant is foreseen by 2005. The process has the following characteristics [EVC Italia SpA, 2000 #124]:

- 30 % reduction in energy consumption by avoiding the use of ethylene as raw material
- the chlorinated by-products after a specific treatment are recycled inside the process, giving a low amount of by-products to incinerate.

As liquid EDC (which is easy and safety to handle) can be produced where ethane is available and then supplied to plants based on the standard cracking technology, this replaces the units for the direct chlorination of ethylene. Thus the advantages coming from the use of ethane can be included, at least partially, in the plants based on the standard technology. These plants would work with half feed based on ethylene and the other half feed based on ethane. This exploits, in half amount, the advantages described above.

### 12.6.3 Other developments

There are two processes for the recovery of VCM from trichloroethanes, either by direct catalytic dehydrochlorination or by catalytic dechlorination with ethylene, but this route alone could not satisfy the large VCM demand [Wells, 1991 #60].

Research has been carried out on photochemically induced dehydroxychlorination of EDC using light from mercury, thallium or tungsten lamps, or from lasers [Wells, 1991 #60]. Despite considerable improvements in conversion and product quality, it is not proven on an industrial scale [Ullmann, 1998 #80].

There are reports [Noyes, 1993 #120] [Randall, 1994 #13] that, in 1993, a laser-induced cracking technique was “under development” in Germany with the aim of reducing by-product formation from the **pyrolysis** reaction.



## 13 ILLUSTRATIVE PROCESS: TOLUENE DIISOCYANATE

### 13.1 General information

Isocyanates, especially toluene diisocyanate (TDI) and diphenyl methane diisocyanate (MDI), are commercially important in the production of polyurethane resins. Isocyanate production is by the reaction of the corresponding amine with phosgene in a solvent. The choice of reaction conditions is important because of the reactivity of isocyanate groups and the possibility of side reactions. TDI is an ester of isocyanic acid, characterised by the formula  $\text{Ar}-\text{CH}_2(\text{NCO})_2$ . Pure TDI, or as a mixture of 2,4- and 2,6-TDI, is used for the production of flexible foams, plastics or paints based on polyurethane for furniture, cars and consumer products.

In 1991 the world-wide TDI production capacity was estimated at 940 kt / year [Weissermel & Arpe, 1993 #59]. The 2001 European production capacity is shown in Table 13.1.

Producer	Site	Country	Production capacity (kt/yr)
Bayer	Dormagen	Germany	80
Bayer	Brunsbüttel	Germany	80
Bayer	Leverkusen	Germany	50
BASF	Schwarzheide	Germany	70
Bayer-Shell	Antwerp	Belgium	30
DOW	Porto Marghera	Italy	110
Rhodia	La Madeleine and Pont de Claix	France	120
<b>Total</b>			<b>540</b>

**Table 13.1: European producers of TDI in 1998**

Based on [UBA (Germany), 2000 #92]

### 13.2 Applied processes and techniques

Aromatic isocyanates are produced in highly integrated production sites and this typically includes integrated phosgene production. All TDI is manufactured from toluene by the phosgene route [Wells, 1991 #60]. This continuous process involves three steps [UBA (Germany), 2000 #92]:

1. nitration of toluene
2. hydrogenation of dinitrotoluene to toluene diamine
3. phosgenation of toluene diamine to toluene diisocyanate.

The chemical reaction sequence from toluene to TDI is shown in Figure 13.1 and a block diagram for this sequence is given in Figure 13.2. Most often, all process steps are located on the same site. Some TDI plants may be interconnected with plants for the production of TDI intermediates or plants for the purification of acids.

#### 13.2.1 Nitration

Step 1 is a liquid organic/aqueous phase reaction. In a continuous, two-step process toluene reacts at 45 - 70 °C with nitrating acid (a mixture of sulphuric acid, nitric acid and water). This forms, as main products, a mixture of 2,4- and 2,6-dinitrotoluenes, with by-products such as the 2,3 and 3,4 isomers. The reaction product is separated from the used acid in a phase separator. The used acid is purified and concentrated for re-use. The mixture of dinitrotoluenes is processed in an alkaline scrubber using water, or sodium carbonate solution and further fresh water, and further purified by crystallisation. The technical grade mixture of dinitrotoluenes is purified by alkaline wash without any further crystallisation.

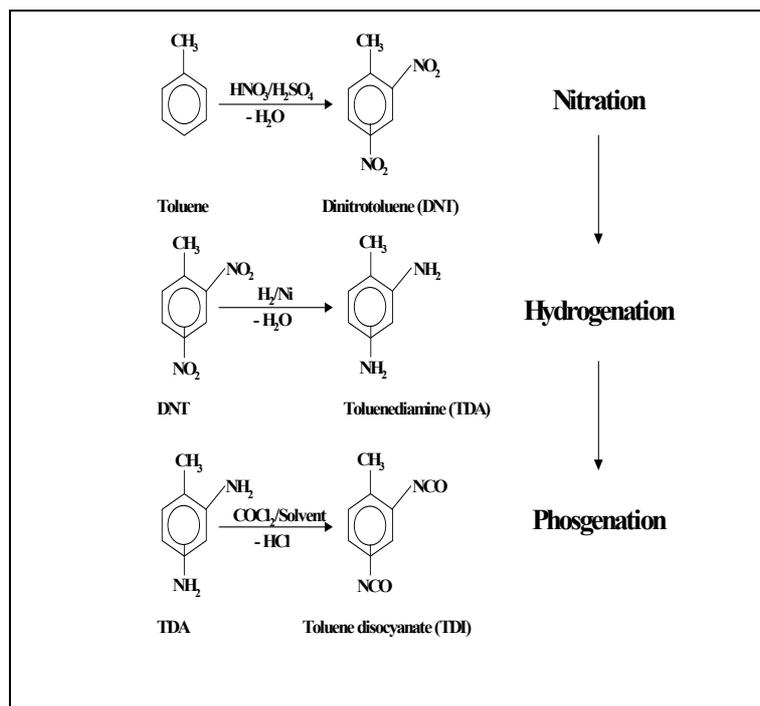


Figure 13.1: The chemistry of TDI production  
[UBA (Germany), 2000 #92]

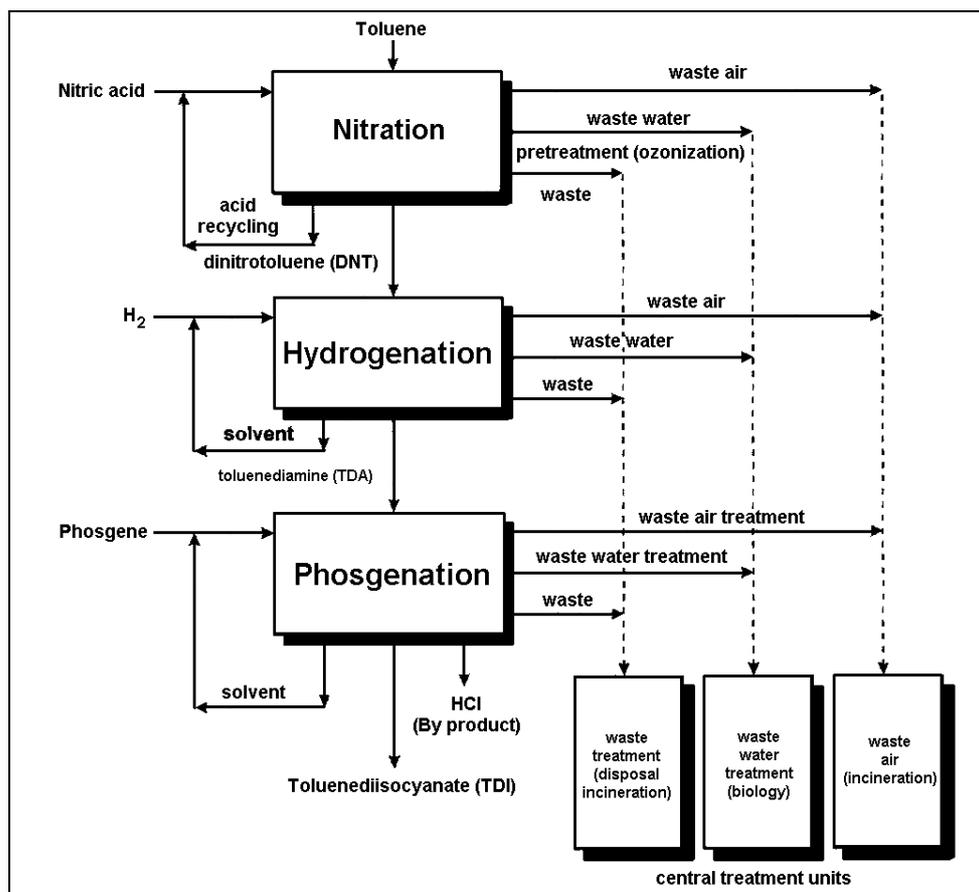


Figure 13.2: A schematic TDI production sequence  
[UBA (Germany), 2000 #92]

Figure 13.3 shows the waste gas and waste water streams from the nitration process.

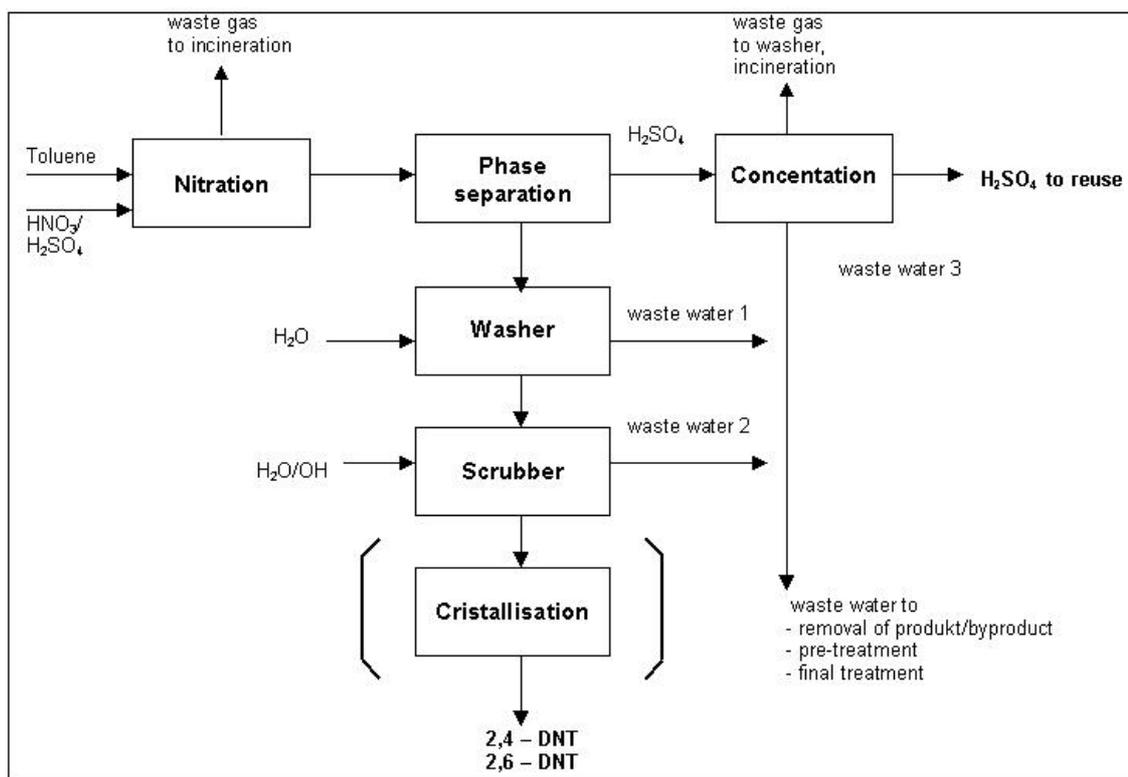


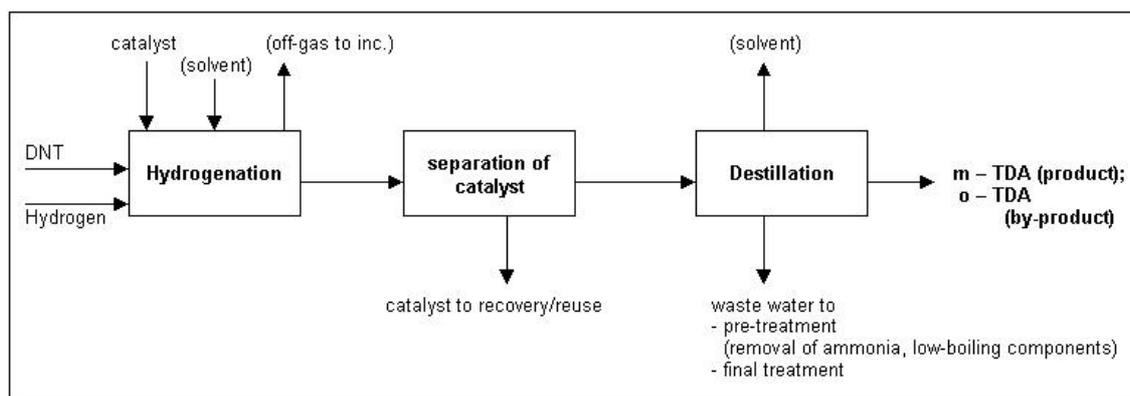
Figure 13.3: Waste gas and waste water from the manufacture of DNT  
{UBA (Germany), 2001}

### 13.2.2 Hydrogenation

Step 2 is a catalytic exothermic gas/liquid/solid phase reaction. Dinitrotoluene is reduced to toluene-diamine (TDA) by a continuous, one or more stage, hydrogenation process with metal catalysts, with or without organic solvents (e.g. alcohol) and reaction temperatures up to 200 °C and pressures up to 8000 kPa. If a two stage process is applied the second hydrogenation stage may operate at lower pressure and without solvent as metal catalysts (e.g. Raney-nickel or palladium) may be used. A side reaction may lead to formation of traces of ammonia and toluidines. Isopropanol, when used in the reaction mixture, reacts with the ammonia to form isopropylamine [HMIP UK, 1995 #73].

The reaction product is separated in a TDA rich product stream, cleaned from the residual catalyst by filtration or centrifugation, followed by a distillation to recycle the solvent (if used). In the next distillation units, the TDA is de-watered and rectified to a mixture of 2,4- and 2,6 TDA. A higher boiling residue may be separated and remains for disposal.

Figure 13.4 shows the waste gas and waste water streams from the hydrogenation process.



**Figure 13.4: Waste gas and waste water from the manufacture of TDA**  
{UBA(Germany), 2001}

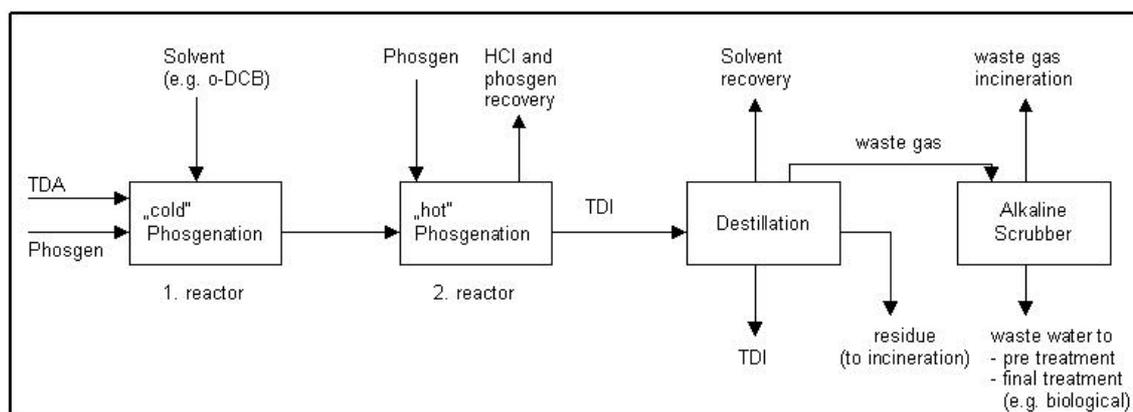
### 13.2.3 Phosgenation

Phosgenation in the context of TDI production is always an integrated route including installations for the manufacture of phosgene. This should not to be confused with stand-alone phosgene production units which fall under the Inorganic Chemical BREFs. The process for phosgene production, which is not covered here, involves the exothermic, gas phase, catalytic reaction between chlorine and carbon monoxide. Several other process routes are operated.

Toluene diisocyanate (TDI) is always produced by the reaction of phosgene with TDA in a cascade of reactors. Generally a 25 - 50 % solution of phosgene or pure phosgene is added to a 10 – 20 % solution of TDA in an inert organic solvent (such as o-di-chlorobenzene). In the first reaction ('cold' phosgenation) stage TDA reacts at low temperatures with phosgene. Efficient mixing is achieved by high turbulence and possibly by re-circulation. The resulting slurry of carbamyl chlorides and amine hydrochlorides is heated in the 'hot' reaction stage with excess phosgene until a clear solution of TDI is obtained.

The by-product hydrogen chloride and excess phosgene are vented at high temperature to prevent recombination of hydrogen chloride with TDI. Hydrogen chloride and phosgene are recovered. The purified hydrogen chloride may be marketed or oxidised to chloride by electrolysis for re-use in the phosgene production step. For process reasons (amongst others, prevention of the formation of toxic hexa-chlorobenzene) HCl sent to electrolysis must be free of o-di-chlorobenzene. TDI is purified by fractional distillation. The recovered solvent can be recycled. The distillation residues need to be disposed off. The waste gas, maybe containing some phosgene, is fed to a waste gas treatment facility (e.g. hydrolysis in a scrubber with water or NaOH giving 99.9 % removal efficiency). Organic effluents from scrubber vents may be delivered to incineration to destroy any trace of organic solvent or may be adsorbed on activated carbon. Waste gas from the first reaction stage is flared.

Figure 13.5 shows the waste gas and waste water streams from the phosgenation step.



**Figure 13.5: Waste gas and waster water from the manufacture of TDI**  
{UBA (Germany) 2001}

### 13.2.4 Process variants and alternatives

At an R & D scale TDI has been produced by the phosgenation of toluenediamine hydrochlorides. For example, in the Mitsubishi Chemical process toluenediamines are dissolved in o-dichlorobenzene and converted into a salt suspension by injecting dry HCl. Phosgene is then reacted with the hydrochlorides at elevated temperatures and with strong agitation to give the diisocyanates. Evolved HCl is removed with an inert gas stream. Work-up and purification is by fractional distillation. The selectivity to TDI may be up to 97 % (based on diamine) and the overall selectivity to diisocyanate may be 81 % (based on toluene) [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

TDI may be produced directly from dinitrotoluene by liquid phase carbonylation with o-dichlorobenzene. The major advantage of this route is that it avoids the use of phosgene (undesirable because of its volatility and toxicity) as well as the waste recovery problems associated with hydrochloric acid. Mitsui Toatsu and Mitsubishi Chemical have patent technologies for this route [Weissermel & Arpe, 1993 #59].

One-step reactions have been developed based on the reaction between dinitrotoluene and carbon monoxide, but were abandoned due to the severe reaction conditions. These have been replaced by two-step routes using selenium catalysts [Wells, 1991 #60].

## 13.3 Consumption and emission levels

Note: The illustrative process for the production of TDI has not benefited from the European overview that CEFIC have been able to contribute for other illustrative processes in this document. The data on consumption and emission levels rely heavily on submissions from Germany.

There are a few 'global players' which produce most of the world TDI (e.g. BASF, Bayer, Dow, Huntsman). Even a small edge of know-how can give economic advantage so detailed information about solvents, process engineering and cost are often classified as company secrets and cannot be published. Because of this, there is only a small pool of data available to the information exchange and generalisations have to be made with caution.

### 13.3.1 Consumption levels

One tonne of TDI product requires 875 kg of toluene diamine and 1420 kg of phosgene. This represents, for the o- and p-isomers, a yield of 85 % [Wells, 1991 #60]. The yield of the intermediate processes is about 97 % DNT and 92 % TDA with respect to toluene. 95 % of the sulphuric acid is recovered and re-used in the process [UBA (Germany), 2000 #143].

### 13.3.2 Air emissions

Two different ways to abate air emissions can be found:

- decomposition of VOC and NO<sub>x</sub> in central incineration units (thermal and/or catalytic)
- selective, non-central absorption or adsorption measures.

The following data are all from German plants. The data are based on plant boundaries that exclude the manufacture of hydrogen and chlorine but include the recovery of sulphuric and nitric acid. All emission concentration values are half-hour averages.

#### 13.3.2.1 Emission from central incineration

Some German plants [UBA (Germany), 2000 #143] decompose the waste gases by incineration and/or co-incineration e.g. in the sulphuric acid re-use unit. The emissions are not specific for TDI production because of fuel gas addition to the waste gases incinerator. No results of emission measurements are reported but ranges of permit data:

**Nitration unit:**

C<sub>total</sub> (3 - 36 mg/m<sup>3</sup>), CO (24-132 mg/m<sup>3</sup>), NO<sub>x</sub> (12 - 250 mg/m<sup>3</sup>), SO<sub>2</sub> (20 mg/m<sup>3</sup>)

**Phosgenation unit:**

C<sub>total</sub> (2 - 20 mg/m<sup>3</sup>), HCl (30 mg/m<sup>3</sup>), dust (11 mg/m<sup>3</sup>), SO<sub>2</sub> (20 - 250 mg/m<sup>3</sup>)

One company reported that co-incineration yields higher emissions than adapted incineration.

#### 13.3.2.2 Emissions from non-central purification

One plant is recorded as having the following emissions [UBA (Germany), 2000 #92]:

**Nitration unit:**

Nitro toluene (0.7 mg/m<sup>3</sup>), toluene (45 mg/m<sup>3</sup>), NO<sub>x</sub> (109 mg/m<sup>3</sup>).

Absorption with partial oxidation is used to oxidise nitrogen oxides and VOC. The VOC emissions are reduced by 99.8 %. Oxidation of NO<sub>x</sub> and dissolving in water gives nitric acid which can be re-used. The waste gases can be redirected to a combustion system because the absorption/oxidation unit is sensitive to troubles.

**Hydrogenation unit:**

After scrubber: solvent (12 mg/m<sup>3</sup>), TDA (4 mg/m<sup>3</sup>), NH<sub>3</sub> (7 mg/m<sup>3</sup>).

Small amounts of hydrogen containing waste gases are reduced in a flare.

**Phosgenation unit:**

After scrubber: solvent (27 mg/m<sup>3</sup>), TDA (4 mg/m<sup>3</sup>), phosgene (< 0.01 mg/m<sup>3</sup>).

Waste gases with low concentrations of diisocyanates can be treated by scrubbing with water (achievable concentration <5 mg/m<sup>3</sup> diisocyanate) but no reasonable data are known. Small amounts of carbon monoxide containing waste gases are oxidised in a flare.

### 13.3.3 Water emissions

Waste water raisings from the **nitration unit** derive from the reaction (0.2 m<sup>3</sup>/t DNT), from the nitric acid used (0.37 m<sup>3</sup>/t DNT using 65 % HNO<sub>3</sub>, <0.01 m<sup>3</sup>/t DNT using 99 % HNO<sub>3</sub>) and from washing the product. Waste water is released at the concentration / recovery of the sulphuric acid and at the washers. Main components are the organic products and by-products, namely di- and trinitrocresols, nitrate/nitrites and sulphates. The organic load is toxic and poorly biodegradable. At a German plant this results in an effluent stream of 1.3 m<sup>3</sup>/t and 4 kg COD/t product DNT. Measured toxicity (luminescent bacteria) was in the range of LID = 600 - 800. At another, older German plant the effluent stream after pre-treatment (extraction) is 1 m<sup>3</sup>/t with COD 4 kg/t DNT, TOC 1 kg/t DNT, nitrate 14 kg/t DNT, nitrite 10 kg/t DNT and sulphate 23 kg/t DNT. Re-engineering of the process may raise process efficiency and lead to almost complete reduction of nitrite and a certain reduction of sulphate and nitrate [UBA (Germany), 2000 #143] [UBA (Germany), 2000 #92]. If highly concentrated nitric acid is used, the amount of waste water per product is considerably lower.

The hydrogenation and phosgenation units produce waste water from the production process and from cleaning operations. However, the pollutant load is much lower than that arising from the nitration unit.

In the **hydrogenation unit** waste water results from the reaction (0.6 m<sup>3</sup>/t TDA) and from product purification. In a German plant, the pre-treatment and re-use of waste water (by removal of ammonia and low-boiling organic compounds) reduced by 50 % the waste water from hydrogenation (remaining waste water volume of 0.7 m<sup>3</sup>/t TDA). Besides TDA, waste water contains ammonia, aminotoluene and hexahydrotoluidene [UBA (Germany), 2000 #143].

In the **phosgenation unit** the amount of waste water at one German plant is about 8 m<sup>3</sup>/t TDI and contains TOC <0.4 kg/t TDI prior to biological treatment. Unlike DNT and TDA, TDI in waste water hydrolyses and decomposes to insoluble ureas and carbon dioxide. TDI storage vessels may generate water emissions from the same sources as for air emissions (see above).

Specific emission values for waste water from a German nitration and hydrogenation unit are given in Table 13.2.

		Total process <sup>(2)</sup>	Manufacture of:		
			TDI only <sup>(1,4)</sup>	TDA	DNT
		per tonne of TDI	Per tonne of TDI	per tonne of TDA	per tonne of DNT
Amount of waste water	m <sup>3</sup> /t	6	4.4	0.7	0.9
COD	kg/t	6	1.3	1.0	4.6
TOC	kg/t	2	0.4	0.3	1.2
Nitrate	kg/t	15			20
Nitrite <sup>(3)</sup>	kg/t	10			14
Sulphate	kg/t	24			33

1. At other sites waste water emissions approach zero by replacing wet waste gas treatment with incineration  
 2. At other sites waste water emissions are reduced by replacing wet waste gas treatment with incineration  
 3. Nitrite emissions are avoided at other sites by in-process measures  
 4. Including waste water from storage tanks

**Table 13.2: Specific emission from the TDI process prior to biological treatment From Germany (Comment D 101 on first draft)**

Referring to the data in Table 13.2, emissions after bio-treatment (including nitrification / denitrification) for the whole process are TOC <0.4 kg/t TDI and TNb (total nitrogen) < 0.2 kg/t.

### 13.3.4 Wastes

The hydrogenation stage produces distillation residues and spent catalysts. The use of concentrated sulphuric acid may generate corrosion products based on iron sulphate. The phosgenation unit produces distillation residues, contaminated solvents and activated carbon that have to be disposed mainly in an incineration plant.

On a German plant [UBA (Germany), 2000 #92] the hydrogenation unit produces 0.03 tonne wastes/t TDA (for incineration). The phosgenation unit produces 0.05 tonne wastes/t TDI (for incineration). Waste volumes depend on the TDI unit as well as on the ability of the site incineration unit to handle a high-viscosity waste feed.

## 13.4 Techniken, die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigen sind

### 13.4.1 Gestaltung des Produktionsprozesses

#### 13.4.1.1 Verfahrensablauf

Weltweit setzen alle TDI-Anlagen das Phosgenverfahren ein, mit Nitrierung von Toluol, anschließender Hydrierung des Dinitrotoluols und Phosgenierung zu TDI. In dem Prozess wird Chlorwasserstoff entweder in reiner Form oder als konzentrierte wässrige Lösung gewonnen, im Idealfall für den Wiedereinsatz und/oder Verkauf, aber dies hängt von der Nachfrage am Markt ab. Der Chlorwasserstoff wird genutzt, um Chlor für die Phosgenherstellung und Wasserstoff für die TDA-Herstellung zu erzeugen. In der Reaktion nicht umgesetztes überschüssiges Phosgen wird für die Rückführung in den Prozess zurückgewonnen, und der verbleibende nicht abgetrennte Anteil wird mit NaOH umgesetzt, mit einem Eliminationsgrad von 99,9%. In Spuren enthaltene organische Lösemittel können an Aktivkohle adsorbiert [UBA (Germany), 2000 #143] oder verbrannt werden.

#### 13.4.1.2 Lager- und Verladungseinrichtungen

Wegen der Gefahrstoffeigenschaften von TDI und Chlorwasserstoff sind bei ihrer Lagerung Sicherheitsbelange sehr wichtig. Der Siedepunkt von TDI beträgt ungefähr 250 °C, und es hat bei normalen Lagerungstemperaturen einen entsprechend niedrigen Dampfdruck. Der Flammpunkt liegt weit über 100 °C, sodass es nicht als entzündlich angesehen wird. Zusätzlich zu den allgemeinen Lagerungstechniken können folgende besondere Techniken bei der TDI-Lagerung erforderlich sein [HMIP UK, 1993 #100]:

- Liegende oder stehende Tanks aus einem entsprechend beschichteten unlegierten Stahl oder Edelstahl
- Tanks und die zugehörigen Verrohrungen sind isoliert und von außen beheizt (mit Warmwasserrohrschlangen oder elektrischer Beheizung), um die Temperatur bei 20 - 25 °C zu halten (der Schmelzpunkt von TDI beträgt 13 °C)
- TDI reagiert leicht mit Wasser, Säuren, Basen, Alkoholen und Aminen (im allgemeinen mit erheblicher Wärme- und Kohlendioxidentwicklung), sodass die luftzuführenden Rohrleitungen über ein Trocknungssystem (z.B. mit Silikagel) verfügen sollten oder der Tank mit trockenem Stickstoff überlagert werden sollte
- Dem Produkt können ggf. Stabilisatoren zugesetzt werden, um sowohl einem Qualitätsverlust als auch einer unbeabsichtigten Zunahme an Verunreinigungen vorzubeugen
- Atmungsverluste bei Tanks werden häufig durch eine Konstruktion mit innerer Schwimmdecke oder durch Lagerung unter Stickstoff bei atmosphärischem Druck minimiert
- Tankentlüftungen werden gewöhnlich zu Wäschern oder einer Abluftverbrennung geleitet. Bei Abluftverbrennungsanlagen wird wegen der für die Vernichtung von TDI erforderlichen hohen Temperatur möglicherweise Brennstoff für eine Stützfeuerung benötigt, insbesondere wenn der Tank mit Stickstoff statt atmosphärisch überlagert wird.

Die Systeme für die Befüllung von Tankkraftwagen oder Eisenbahnkesselwagen mit TDI sind gewöhnlich mit Gaspendelsystemen ausgerüstet, um Freisetzen zu minimieren, oder sind an ein geeignetes Behandlungsverfahren angeschlossen (z.B. Wäsche mit Wasser). Die TDI-Emissionen bei Befüllungsvorgängen werden dadurch minimiert, dass die wesentlichen beaufschlagten Rohr- und Kupplungsverbindungen vor der Abkupplung gespült werden. Die Spülgase werden anschließend in ein Gaspendelsystem abgeleitet oder behandelt.

Reiner Chlorwasserstoff wird nicht in großen Mengen gelagert, aber ein Puffertank mit geringem Fassungsvermögen wird gewöhnlich genutzt, um die kontinuierliche Wiederverwendung oder Vernichtung zu unterstützen [UBA (Germany), 2000 #143]. Wenn der Chlorwasserstoff verkauft wird (und insbesondere, wenn er als konzentrierte wässrige Lösung vorliegt), wird die Lagerkapazität so niedrig gehalten, wie es noch mit den Erfordernissen für den Versand und für die Abpufferung von möglichen Produktionsschwankungen verträglich ist.

### 13.4.1.3 Verbrauch an Einsatzstoffen

Die Selektivität und Ausbeute der Reaktion von DNT zu TDA ist 98 - 99 % [Weissermel & Arpe, 1993 #59] {BUA-Stoffbericht 192}. Auch wenn in der Fachliteratur unter anderem die Reduktion mit Fe/HCl erwähnt wird [Weissermel & Arpe, 1993 #59], wird die Reaktion im allgemeinen mittels katalytischer Hydrierung durchgeführt. Es wurden schon erhebliche Fortschritte bei der Reduzierung der Einsatzstoffverluste durch eine verbesserte Katalysatorleistung gemacht, und die Anstrengungen werden hauptsächlich aus wirtschaftlichen Gründen weiter vorangetrieben. Bei der Auswahl des Katalysators wird angestrebt, einen maximalen TDA-Output zu erreichen. Nach der Festlegung auf einen Katalysator wird die Reaktion sorgfältig überwacht, um:

- (i) durch Regelung der Temperatur und des Reaktandenverhältnisses die Ausbeute zu optimieren
- (ii) durch die häufige (wenn nicht sogar kontinuierliche) analytische Bestimmung der Reaktanden die hohen Ausbeuten aufrecht zu erhalten.

Einige der wichtigen, in Betracht zu ziehenden Faktoren sind: die Gasverteilung; die richtige Auslegung/Wartung der Zyklone und Tauchrohre; die Betriebsanweisungen; Einrichtungen, um das Verstopfen von Einblasrohren beim Herunterfahren der Anlagen zu verhindern oder die Tauchrohre bei Verstopfung freizublasen; der Katalysatorverbrauch und die Überwachung von Temperatur und Druck.

Die Verluste an Rohstoffen werden auch vermindert durch ein passend ausgelegtes TDI-Rückgewinnungssystem im Anschluss an die Reaktion und durch die Wahl der optimalen Bedingungen in der gesamten Anlage, um Nebenreaktionen oder die Zersetzung der Zielprodukte zu vermeiden [UBA (Germany), 2000 #143].

### 13.4.1.4 Verbrauch an Betriebsmitteln

Die Betriebsmittel Strom und Dampf stellen einen erheblichen Anteil an den TDI-Produktionskosten. Der Rohwasserverbrauch kann insbesondere an heißen, trockenen Orten Ursache erheblicher Umweltprobleme sein.

Der weiteren Nutzung dieser Energie im Werkskomplex kommt eine Schlüsselrolle zu, und ein geeignetes Energiemanagementsystem auf Standortebene ist ein unverzichtbares Mittel, um einen hohen Wirkungsgrad der Acrylnitrilanlage sicherzustellen. In der Hydrierstufe kann Dampf erzeugt werden und entweder in turbinengetriebene Luftverdichter geschickt oder außerhalb der TDI-Anlage zur Stromerzeugung genutzt werden.

Im Hauptteil der TDI-Anlage wird Dampf hauptsächlich für die TDA-Destillation gebraucht. Bei neuen Destillationskolonnen kann der Dampfverbrauch durch standardmäßige Auslegungsmethoden optimiert werden. Bei bestehenden Anlagen können Techniken zum Austausch der Böden oder der Packung angewandt werden, aber die Verminderung des Dampfverbrauches ist häufig zweitrangig gegenüber der Beseitigung von Engpässen bei der Anlagenkapazität.

Die Verdichter der Reformiereinheit der Wasserstoffherstellung sind die hauptsächlichsten mechanischen Energieverbraucher in einer TDI-Anlage. Die üblichen Wege zur Verminderung des Energieverbrauchs von Verdichtern (d.h. effiziente Auslegung, Verminderung von Druckverlusten) sind anwendbar, und einige geringfügige Verbesserungen können auch durch den Einsatz von Gasdichtungen erreicht werden. Insbesondere in heißen Klimazonen wird elektrische Energie in erheblichem Maße durch Kühlanlagen verbraucht, die für die Kondensation der Phosgen-Abluftströme und für die Kühlung von Chlorwasserstoff zur Entfernung von Verunreinigungen benötigt werden [UBA (Germany), 2000 #143].

### 13.4.2 Luftseitige Emissionen

Die Gefahrstoffeigenschaften von TDI und seine mögliche sensibilisierende Wirkung auf Beschäftigte erfordern strenge Vorbeugungsmaßnahmen, um die Exposition am Arbeitsplatz zu minimieren; mit diesen Maßnahmen verbinden sich positive Auswirkungen im Umweltschutz.

Allgemein werden die Abgasströme aus allen Prozessen (Herstellung von DNT, TDA und TDI) behandelt, um organische oder saure Verbindungen zu entfernen. Der größte Teil der organischen Belastung wird durch Verbrennung beseitigt. Zur Entfernung von sauren Verbindungen oder niedrig konzentrierten organischen Verbindungen wird die Abluftwäsche eingesetzt. Sie kommt auch in Kombination mit einer Abluftverbrennung zum Einsatz.

Um die luftseitigen Emissionen der TDI-Produktion zu vermeiden und zu vermindern, wird eine Spanne verschiedener Techniken eingesetzt; hierzu gehören [HMIP UK, 1995 #73] [UBA (Germany), 2000 #143]:

**Lagerung der Einsatzstoffe:** Die Abgase aus der Salpetersäurelagerung können in eine Nasswäsche geführt werden (mit Wiedernutzung der Waschflüssigkeit). Für die Atemgase bei der Lagerung organischer Flüssigkeiten kommen gewöhnlich Dämpferückgewinnungssysteme oder die Verbrennung zum Einsatz.

**Nitrierung von Toluol:** Die Verunreinigungen in den Abgasen aus den Nitrierreaktoren werden (mit einer schwach alkalischen Lösung) herausgewaschen oder meistens in einer thermischen oder katalytischen Nachverbrennungsanlage zerstört. Die selektive katalytische Reduktion kann angewendet werden, um Stickoxide und VOC zu reduzieren. Die Stickoxidemissionen einer DNT-Anlage (100 Tonnen/Jahr) können um 99,5 % vermindert werden, die VOC-Emissionen (48 Tonnen/Jahr) um 99,8 %.

**Aufarbeitung von Toluyldiamin:** Wird Isopropanol als Lösemittel verwandt, bilden sich durch Nebenreaktionen Isopropylamine und/oder andere Leichtsieder, die durch Verbrennung zerstört werden können.

**Phosgenierung von Toluyldiaminen:** Die Abgase aus der Phosgenierung enthalten Phosgen, Chlorwasserstoff und gegebenenfalls o-Dichlorbenzol aus Lösemitteldämpfen sowie Spuren des Produktes TDI. Wo möglich, werden diese Stoffe in den Prozess zurückgeführt. Andernfalls können o-Dichlorbenzol und Phosgen in gekühlten Kondensatoren wiedergewonnen werden. Nicht abreagiertes Phosgen wird zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt. Nicht abgetrennte Restgehalte werden zerstört, indem sie mit Natriumhydroxid zusammengebracht werden. Die abgehenden Gase werden verbrannt. Das Potential für Tetrachlorkohlenstoffemissionen hängt von der Reinheit des Kohlenmonoxids bei der Phosgensynthese ab. Chlorwasserstoff, aus dem mittels Elektrolyse Chlor und Wasserstoff erzeugt wird, muss frei von o-Dichlorbenzol sein. Der in der „heißen“ Phosgenierungsstufe entwickelte Chlorwasserstoff kann ebenfalls zurückgewonnen werden. Wäscher können >99,9% des Chlorwasserstoffs aus den Abgasen entfernen.

**TDI-Aufarbeitung und -Destillation:** Nach Strippen und Rückführung von o-Diochlorbenzol kann davon ausgegangen werden, dass die Abgase noch (rückgewinnbaren) Chlorwasserstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Phosgen enthalten. Die heißen flüssigen Destillationsrückstände werden verbrannt, gegebenenfalls nachdem sie zur weitergehenden TDI-Rückgewinnung behandelt wurden.

**Phosgenrückgewinnung bei der TDI-Produktion:** Das Rohprodukt aus der „heißen“ Phosgenierung enthält ungefähr 2 % Phosgen, das durch Destillation zurückgewonnen werden kann. Alternativ kann das Phosgen auch durch Strippen mit Stickstoff entfernt werden, wobei dieser belastete Stoffstrom dann eine Reinigung erfordert.

Salzsäure wird aus den Abgasen mit Wäschern entfernt (Elimination > 99,9 %). In niedriger Konzentration mit Diisocyanaten belastetes Abgas kann durch Wäsche mit Wasser behandelt werden (erreichbare Konzentration <5 mg/m<sup>3</sup> Diisocyanate).

**Phosgenentfernung aus Abgasen:** Nicht abreagiertes Phosgen wird zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt. Nicht zurückgewonnenes Phosgen und Phosgen in den Abgasen aus phosgenführenden Anlagen werden in einer Vernichtungsanlage beseitigt. Dies wird durch verschiedene Methoden erreicht, nämlich:

- Zersetzung mit alkalischen Waschmedien, hauptsächlich Natronlauge. Das Restgas wird durch gepackte Waschtürme geführt, in die über Kopf Natronlauge eingeleitet wird. Frische Natronlauge wird über den pH-Wert gesteuert nachdosiert. Venturiwäscher können auch eingesetzt werden.
- Zersetzung in Aktivkohletürmen. Das Restgas wird durch Türme geleitet, die mit Aktivkohle gefüllt sind und mit Wasser beaufschlagt werden. Das Wasser und das Restgas werden gewöhnlich im Gleichstrom aufgegeben, um die Flutung der Packung zu vermeiden. Das Wasser wird gewöhnlich im Kreislauf geführt. Überschreitet die Konzentration der bei der Phosgenzersetzung gebildeten Salzsäure 10 %, nimmt die Zersetzungswirkung stark ab. Deswegen muss eine ausreichende Wasserversorgung sichergestellt sein. Aus Sicherheitsgründen werden häufig zwei Türme in Reihe eingesetzt.
- Verbrennung. Die Restgase werden verbrannt, um Phosgen vollständig zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{HCl}$  umzusetzen. Diese Methode weist den Vorteil auf, dass damit auch alle im Restgas verbliebenen Verunreinigungen wie Lösemittel und Kohlenmonoxid mitverbrannt werden. Normalerweise wird das Abgas am Ausgang der Phosgenvernichtung kontinuierlich auf den Phosgenrestgehalt überwacht.
- Technische Primärmaßnahmen. Die technischen Primärmaßnahmen zielen auf die Vermeidung von Phosgenemissionen aus geschlossenen Apparaturen ab. Dies wird zum Beispiel erreicht durch die Wahl von widerstandsfähigen, hochwertigen Materialien für die Apparaturen und Rohrverbindungen; die sorgfältige Prüfung dieser Apparaturen und Rohrverbindungen, insbesondere der Schweißnähte; Dichtheitsprüfungen bei Anlagenteilen vor Inbetriebnahme; die Verwendung von Pumpen, die hermetisch nach außen abgedichtet sind (Rohrgehäusepumpen, magnetgekuppelte Pumpen); die Verwendung von hochqualitativen Materialien für Flanschdichtungen; regelmäßige Inspektionen der Apparaturen und Rohrleitungen. Im Bereich der Prozessregeltechnik werden besonders hohe Anforderungen an die Qualität und die Auslegung der Prozessregelungseinrichtungen gestellt. Bei besonders sicherheitsrelevanten technischen Anlagenteilen ist die Prozessmess- und regeltechnik doppelt ausgelegt. Wenn sich wichtige Prozessparameter aus einer engen Bandbreite herausbewegen, gewährleisten automatisierte Systeme die sofortige sichere Unterbrechung des Anlagenbetriebes. Zusätzlich wird die Wahrscheinlichkeit und die potentielle Größenordnung von Phosgenemissionen durch die fortlaufende Prozesssystemoptimierung weiter reduziert. Auf diesem Wege wird die Anzahl der Phosgen enthaltenden Behälter und die in ihnen enthaltene Phosgenmenge vermindert.
- Technische Sekundärmaßnahmen: Technische Sekundärmaßnahmen werden eingesetzt, um Undichtigkeiten so früh wie möglich aufzuspüren und entwichenes Phosgen zu bekämpfen. Diese Maßnahmen beinhalten zum Beispiel kontinuierlich betriebene Alarminrichtungen zur Überwachung der Raumluft und der Umgebungsluft, Einrichtungen zur Bekämpfung von entwichenem Phosgen durch chemische Umsetzung (z.B. Dampfwände mit zugesetztem Ammoniak im Fall von gasförmigen Emissionen), doppelwandige Rohre und die vollständige Einhausung für phosgenführende Anlagen oder Anlagenteile.
- Organisatorische Maßnahmen. Die organisatorischen Maßnahmen stellen sicher, dass das Betriebspersonal die Anlage sicher betreibt und bei Funktionsstörungen oder Erkennen von Undichtigkeiten schnelle Gegenmaßnahmen veranlasst. Zu diesen Maßnahmen gehört die besondere Einarbeitung, regelmäßige Anlageninspektionen, Schulungen für Ausnahmesituationen, klar verständliche Bedienungsanleitungen und regelmäßige Sicherheitsbelehrungen.
- Arbeitsschutzmaßnahmen. Die Arbeitsschutzmaßnahmen stellen sicher, dass das Betriebspersonal bei einer potenziellen Phosgenfreisetzung in die Atmosphäre vor einem Kontakt mit Phosgen geschützt ist und dass eine potenzielle Exposition früh genug erkannt wird, um zu verhindern, dass eine gesundheitsgefährdende Dosis über die Atemwege aufgenommen wird. Das Betriebspersonal ist deswegen mit Fluchtmasken oder Atemschutzgeräten ausgerüstet.

Neue Prozesse, bei denen die besten Maßnahmenkombinationen eingesetzt werden, sind in der Lage, die Grenzwerte in Tabelle 13.3 einzuhalten.

Parameter	mg/m <sup>3</sup>
Phosgen	1
Chlorwasserstoff	10
Diisocyanate (gesamt als NCO-Gruppe)	0,1
Schwefeloxide (ausgedrückt als SO <sub>2</sub> )	300
Stickoxide (aus der Nitrierung) ausgedrückt als NO <sub>2</sub>	100
Stickoxide (aus der Verbrennung) ausgedrückt als NO <sub>2</sub>	300
Gesamtstaub	20
Flüchtige organische Verbindungen (ausgenommen Staub)	
Gesamtmenge der Klasse-A-Verbindungen (als jeweilige Verbindung)	20
Gesamtmenge der Klasse-B-Verbindungen (als Toluol)	80
Anmerkung: Referenzbedingungen für die erreichbaren Werte sind 273K, 101,3 kPa	

**Tabelle 13.3: Erreichbare Emissionswerte bei neuen TDI-Verfahren**  
[HMIP UK, 1995 #73]

### 13.4.2.1 Absorberabgas

Die den Prozessabsorber verlassenden Reaktionsabgase enthalten nicht kondensierbare Bestandteile (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Argon) sowie Wasserdampf und Spuren an organischen Verunreinigungen.

### 13.4.2.2 Rückstandsverbrennung

Zu jeder TDI-Anlage können gegebenenfalls Verbrennungseinrichtungen für Prozessrückstände und Einrichtungen zum Wiedereinsatz von Chlorwasserstoff gehören. Die Verbrennungseinrichtungen erzeugen Rauchgase. Die Maßnahmen zur Verminderung dieses Abgasstroms umfassen die Verringerung der Bildung von Rückständen in der Reaktionsstufe (durch die Überwachung des Reaktionsverlaufes) und die Sicherstellung der ordnungsgemäßen Betriebsbedingungen (um den Verlust an werthaltigen Produkten über die Rückstandsströme zu verringern und die Zersetzung von werthaltigen Produkten innerhalb der Betriebseinheit zu vermeiden). Die Rauchgase werden gewöhnlich nach Wärmerückgewinnung in alkalisch-wässrigen Abluftwäschern behandelt. Ist im Rauchgas Katalysatorabrieb vorhanden, kann er in einem Elektrofilter abgeschieden werden.

### 13.4.2.3 Sonstige Abluftströme

Es gibt eine Anzahl anderer verschiedenartiger Quellen für Abluftströme; hierzu gehören: Prozessbehälter, Verladeeinrichtungen, Prozessanalysegeräte, Probenahmeanschlüsse, Sicherheitsventile und Auslässe für Instandhaltungsarbeiten. Die Abgasströme enthalten gewöhnlich Wertprodukte (TDI, Chlorwasserstoff), verdünnt durch nicht kondensierbare Gase (Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff). Einige der Minderungsmaßnahmen für diese Stoffströme beinhalten:

- Gasphasengleichgewicht bei Überführungs- und Beladungsvorgängen
- Geschlossene Probenahmesysteme
- Geeignete Betriebsabläufe, um eine technische Einheit vor Wartungsarbeiten zu reinigen.

Die Abgase werden normalerweise in wässrigen oder alkalischen Wäschern behandelt. Wenn davon auszugehen ist, dass große Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen vorliegen, kann der Abgasstrom abgefackelt oder in eine Abluftverbrennung geschickt werden.

### 13.4.2.4 Flüchtige Emissionen

Die flüchtigen Emissionen sind aufgrund des moderaten Betriebsdrucks allgemein niedrig. Die Emissionen setzen sich hauptsächlich aus TDI, Chlorwasserstoff und leichtflüchtigen organischen Verbindungen zusammen. Entsprechend ihrer toxischen Eigenschaften sind die zulässigen Konzentrationen von TDI und Chlorwasserstoff in der Umgebungsluft sehr niedrig, und es werden empfindliche Nachweissysteme zur kontinuierlichen Überwachung der Luftqualität installiert. Aus Arbeitsschutzgründen wurden umfangreiche Maßnahmen mit dem

daraus folgenden Nutzen für die Umwelt ergriffen, um Freisetzungen zu vermeiden. Vorbeugende Maßnahmen werden in den Abschnitten 13.4.2 und 5.3.1.3 beschrieben.

### 13.4.3 Wasserseitige Emissionen

**Nitrierung von Toluol:** Anorganische Abwasserinhaltsstoffe sind Sulfat und Nitrit/Nitrat. Die Verfahrensoptimierung kann zu Emissionen von <10 kg Nitrat/ t DNT und zu viel niedrigeren Werten für Nitrit führen (vor der weiteren Elimination durch biologische Behandlung). Das Abwasser enthält organische Produkte und Nebenprodukte, insbesondere Di- und Trinitrokresole. Viele der organischen Nitroverbindungen sind toxisch und biologisch schlecht abbaubar. Zahlenangaben zur biologischen Abbaubarkeit des Gesamtabwassers hängen von dem Konzentrationsverhältnis von biologisch schlecht abbaubaren und biologisch abbaubaren Verbindungen wie z.B. nicht umgesetztem Toluol ab. Um die organische Fracht in den Abwässern aus der Nitrierung zu verringern, stehen als Verfahren Adsorption, Extraktion oder Strippen, Thermolyse/Hydrolyse oder Oxidation zur Auswahl. Die meistens angewandte Extraktion (z.B. mit Toluol) führt zu einer fast vollständigen Entfernung von DNT und einer Verminderung der Nitrokresole auf <0,5 kg/t.

Bei gewissen Standortgegebenheiten kann das Abwasser auch durch Ozonierung oder durch Abtrennung der Nitroverbindungen mit anschließender Verbrennung behandelt werden.

Bei einer deutschen Anlage wird das Abwasser aus der Nitrierung zusammen mit einem Abwasserstrom einer Polyolanlage (2,5 m<sup>3</sup>/h) in einer dreistufigen Anlage vorbehandelt (siehe unten), hauptsächlich um den schwer abbaubaren und toxischen CSB-Anteil zu eliminieren. Die CSB-Gesamtelimination beträgt 98% und die Elimination der Nitroaromaten > 99 % [UBA (Germany), 2000 #92].

- Stufe 1: In der Adsorption/Sedimentation werden organische Stoffe an Klärschlamm adsorbiert; der Schlamm wird durch Sedimentation abgetrennt und verbrannt. Die CSB-Elimination beträgt 22%.
- Stufe 2: Die biologische Vorbehandlung umfasst die Denitrifizierung von Nitrit/Nitrat und die Adsorption von Nitroaromaten und verringert den CSB um weitere 59% (CSB-Elimination 80%). Der Schlamm wird verbrannt.
- Stufe 3: In der Ozonungsstufe wird der nicht abbaubare CSB (d.h. aromatische Nitroverbindungen) in abbaubaren CSB umgewandelt, um ihn für die weitere Behandlung in der zentralen Kläranlage verfügbar zu machen. Dies vermindert den CSB zwar nur um weitere 4 % (die CSB-Elimination beträgt in der Ozonierungsstufe 21 % mit einem Verbrauch von lediglich 1,5 kg Ozon/ kg eliminerter CSB), aber die biologische Abbaubarkeit der verbleibenden organischen Fracht verbessert sich und beträgt nach Messung 88 % (Zahn-Wellens-Test).

**Toluylendiaminherstellung:** Ammoniak kann durch Strippen abgetrennt werden. Niedrigsiedende Verbindungen können durch Destillation/Dampfstrippen abgetrennt und durch Verbrennung zerstört werden. Die erreichbaren Eliminationsraten sind: 99% für Toluidin, >90% für TDA und >70% für CSB. Das vorbehandelte Prozessabwasser kann im Produktionsprozess wieder eingesetzt werden. Falls Isopropanol eingesetzt wird, kann es für den Wiedergebrauch zurückgewonnen werden. Isopropanol, das über die Wäscherabwässer abgeht, kann biologisch abgebaut werden.

**Phosgenierung von Toluylendiamin:** Die Abwässer aus den Abgas-Phosgenvernichtungstürmen sind schwach sauer und enthalten Spuren des Lösemittels o-Dichlorbenzol. Abwässer mit solchen Spurenkonzentrationen an o-Dichlorbenzol können biologisch behandelt oder in eine Verbrennung mit Wärmerückgewinnung und Neutralisation der halogenhaltigen Abwässer geschickt werden

Neue TDI-Verfahren sind in der Lage, Einleitungswerte von 10 mg/l Chlorbenzol und 10 mg/l o-Dichlorbenzol einzuhalten [HMIP UK, 1995 #73]. Unter Bezugnahme auf Messungen bei einer deutsche Anlage beträgt die Emission von o-Dichlorbenzol nach biologischer Behandlung <1g/Tonne TDI. Wird Dichlorbenzol als Lösemittel verwendet, müssen verfahrensintegrierte Maßnahmen ergriffen werden, um bei der Salzsäureelektrolyse die Bildung von Spuren von Hexachlorbenzol zu minimieren/zu vermeiden.

Der TDI-Prozess bildet Reaktionswasser in der Nitrierungs- und Hydrierungsstufe, und die Ausschleusung von Wasser aus dem Prozess ist ein kritischer Punkt der Prozessauslegung bei allen TDI-Anlagen. Viele

verschiedene Techniken werden eingesetzt, in Abhängigkeit von den individuellen Gegebenheiten und der örtlichen Lage der Produktionseinheit. Die zentralen Verfahrensschritte enthalten normalerweise eine Schadstoffaufkonzentrierung im Wasserstrom durch Eindampfen (entweder ein- oder mehrstufig).

Es gibt eine Anzahl verschiedener Methoden, mit dem konzentrierten belasteten Stoffstrom umzugehen, die vom Aufbau der TDI-Anlage abhängen. Sie umfassen die direkte Verbrennung oder die vorhergehende Rückführung in andere Teile des Prozesses, um vermarktbarere Produkte möglichst weitgehend zurückzugewinnen, bevor der belastete Stoffstrom verbrannt wird. Der „saubere“ Wasserstrom, der durch diese Aufkonzentrierungsverfahren erhalten wird, wird vor der Einleitung in ein Gewässer weiter behandelt, gewöhnlich in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage. Die biologische Behandlung kann entweder eine zentrale Einrichtung des Standortes sein oder speziell zur TDI-Anlage gehören. Die biologische Abbaubarkeit setzt voraus, dass der Belebtschlamm der Kläranlage an nitroaromatische Verbindungen adaptiert ist.

### 13.4.4 Abfälle

Nach Abzentrifugieren wird der gewonnene Hydrierkatalysator weiter im Kreislauf geführt. Eine Teilmenge wird aus dem Prozess ausgeschleust und kann von Fachbetrieben aufgearbeitet werden oder kann verbrannt oder vor einer abschließenden Entsorgung vorbehandelt werden.

Die organischen Abfälle aus der Herstellung von DNT, TDA und TDI werden verbrannt.

### 13.4.5 Anlagensicherheit

Es werden viele Gefahrstoffe gehandhabt, zum Teil in großen Mengen: Chlor, TDI, TDA, Kohlenmonoxid, Phosgen, Wasserstoff, Salpetersäure, Stickoxide, DNT, Toluol etc. Dies macht einen Sicherheitsbericht nach Seveso II-Richtlinie (Richtlinie des Europäischen Rates 96/82/EEC vom 9. Dezember 1996 zur Beherrschung der Gefahren bei schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen) erforderlich. Die Anlagensicherheit ist für die Vermeidung von Luftverschmutzung und für die Minimierung von Abwasser von hoher Bedeutung.

#### 13.4.5.1 Dinitrotoluol (DNT)

Dinitrotoluol schmilzt bei 55 – 60 °C und wird gewöhnlich in geschmolzener Form gelagert und innerhalb der Anlagen transportiert. Die Zersetzung beginnt bei 260 °C, sodass vorbeugende Maßnahmen ergriffen werden müssen, um zu gewährleisten, dass das reine, gewaschene DNT nicht über 200 °C erwärmt wird. Für saures DNT ist das Temperaturlimit viel niedriger und hängt von der Zusammensetzung ab.

#### 13.4.5.2 Toluyldiisocyanat (TDI)

TDI und TDI-haltige Produkte sind reaktive Gefahrstoffe. TDI sollte deshalb nur von gut ausgebildetem Personal mit entsprechenden Kenntnissen gehandhabt werden, das sich der Gefahren vollständig bewusst ist, die mit dem Transport, der Lagerung und der Verwendung der Chemikalie verbunden sind (aus dem Polyurethan-TDI-Handbuch, BASF AG).

Der Kontakt von Wasser mit TDI sollte sorgfältig vermieden werden, da Wasser leicht mit TDI reagiert und die häufigste Verunreinigung von Diisocyanaten ist. Die Gefahr, die sich mit dieser Reaktion verbindet, ist die Bildung von CO<sub>2</sub> und der dadurch hervorgerufene Druckanstieg in geschlossenen Behältern. Selbst kleine Wassermengen können erhebliche Probleme verursachen, und die folgenden Sicherheitsempfehlungen müssen beachtet werden:

- Lagern von TDI in trockener Umgebung unter trockenem Stickstoff oder trockener Luft.
- Verschließen und Blindflanschen aller Rohrleitungen, die zu und aus den Lagertanks führen.
- Armaturen und Rohrverbindungen sollten in trockener Umgebung gewartet und gelagert werden.
- Kein festes Verschließen von TDI-Behältern, in die Wasser gelangt ist oder wo dies vermutet wird.

Die Verunreinigung durch basische Verbindungen wie z.B. Natriumhydroxid, Amine oder andere ähnliche Stoffe ist zu vermeiden. Die Reaktion von TDI mit diesen Stoffen kann zu Hitze- und CO<sub>2</sub>-Entwicklung führen. Die Freisetzung von CO<sub>2</sub> kann in fest verschlossenen oder eingeblockten Behältern oder Transportleitungen zum Bersten führen (aus dem Polyurethan-TDI-Handbuch, BASF AG).

### 13.4.5.3 Phosgen

Das in Verbundanlagen für TDI hergestellte Phosgen muss als sehr giftiges Gas sehr vorsichtig gehandhabt werden. Zwei der üblichen Vorsorgemaßnahmen zur Sicherstellung der Anlagensicherheit sind:

- Einhausung – In diesem Fall werden alle Arbeitsschritte mit Phosgen in geschlossenen Gebäuden durchgeführt. Die Abgase aus den Räumen können ohne Behandlung emittiert werden. Phosgensensoren überwachen die Konzentration im Gebäude. Wenn die Messungen Phosgen anzeigen, müssen alle phosgenbelasteten (Raum)abgase gesammelt und das Phosgen zerstört werden (z.B. durch alkalische Wäsche).
- Ammoniak/Dampf-Vorhang. – Eine Einhausung ist nicht erforderlich. Die Umgebung der Anlage wird überwacht. Bei Freisetzung von Phosgen wird die gesamte phosgenführende Betriebseinheit unter einen Dampfvorhang gesetzt. Ammoniak wird dem Dampf zugesetzt, um mit Phosgen zu reagieren.

## 13.5 Beste verfügbare Techniken

Wie in Kapitel 6 erläutert, werden die BVT für einen bestimmten LVOC-Prozess festgelegt, indem die drei Ebenen der BVT in der folgenden Rangfolge betrachtet werden: Beispielprozess-BVT (soweit es sie gibt); Allgemeine BVT LVOC; und schließlich jegliche relevanten Querschnitts-BVT. Die folgenden Techniken sind BVT für den Beispielprozess der TDI-Herstellung.

### BVT für die Verfahrensgestaltung:

- Weltweit verwenden gegenwärtig alle TDI-Anlagen den von Toluol ausgehenden und über die Phosgenierung führenden Verfahrensweg, der BVT ist.

### BVT für Verbrauch und Wiederverwendung:

- BVT beinhaltet die Optimierung der Wiedernutzung von Chlorwasserstoff
- BVT beinhaltet den Wiedereinsatz von Schwefelsäure (DNT-Herstellung)
- Es ist BVT, das Energierückgewinnungspotential der exothermen Reaktion (ohne Beeinträchtigung der Ausbeuteoptimierung) und das Energierückgewinnungspotential der Abluftverbrennung auszunutzen (z.B. Verbrennung mit Abhitzenutzung).

### BVT für luftseitige Emissionen:

- BVT für Abgase ist die Behandlung in Wäschern (insbesondere zur Entfernung von Phosgen, Chlorwasserstoff und VOC) oder die thermische Abluftverbrennung zur Zerstörung von organischen Verbindungen und Stickoxiden. Bei niedrigen Konzentrationen von organischen Verbindungen können andere Behandlungstechniken wie z.B. Adsorption an Aktivkohle verwendet werden. Stickoxide können auch durch partielle Oxidation minimiert werden. Jede gleichwertige Kombination von Behandlungsmethoden ist ebenfalls BVT.
- Mit diesen Techniken werden die Emissionskonzentrationswerte (als Stundenmittelwerte) von < 0,5 mg/m<sup>3</sup> Phosgen und < 10 mg/m<sup>3</sup> Chlorwasserstoff verbunden. Für die organischen Verbindungen werden mit den Verbrennungsverfahren Gesamtkohlenstoffkonzentrationen < 20 mg/m<sup>3</sup> (Stundenmittelwert) verbunden.

### **BVT für das Abwasser aus der Nitrierung ist:**

- Verringerung der Abwassermenge und der Nitrat-/Nitritemission durch Optimierung des DNT-Prozesses (Abwassermenge (Prozessabwasser)  $< 1 \text{ m}^3/\text{t}$ )
- Möglichst weitgehende Wiedernutzung von Prozesswasser
- Entfernung von Nitroaromaten (DNT, Di/Tri-Nitrokresole), um die organische Fracht zu verringern ( $< 1 \text{ kg TOC / t DNT}$ ) und die biologische Abbaubarkeit sicherzustellen ( $>80\%$  Elimination im Zahn-Wellens-Test). Biologische Endbehandlung zur Elimination von CSB/TOC- und Nitrat.
- Verbrennung (statt Abwasservorbehandlung und biologische Behandlung).

### **BVT für das Abwasser aus der Hydrierung ist:**

- Entfernung von Nitroaromaten durch Strippen, Destillation und/oder Extraktion der Abwässer
- Wiederverwendung von vorbehandeltem Prozesswasser. Abwassermenge (Prozesswasser)  $< 1 \text{ m}^3/\text{t TDA}$
- Verbrennung (statt Abwasservorbehandlung und biologische Behandlung).

### **BVT für das Abwasser aus der Phosgenierung ist:**

- Verfahrensoptimierung, um eine organische Fracht von  $<0.5 \text{ kg TOC/t TDI}$  vor der biologischen Behandlung sicher einzuhalten.

### **BVT für die Anlagensicherheit ist:**

- Die teilweise Umschließung der gefahrenträchtigsten Teile des Phosgenierungsprozesses oder Abwehrmaßnahmen (z.B. Ammoniak-/Dampf-Wand) sind BVT als Sicherheitsmaßnahme für den Fall von störungsbedingten Phosgenfreisetzungen.

## **13.6 Emerging techniques**

Phosgene use can also be avoided by using dimethyl carbonate for TDI production. In Japan, Ube have a pilot plant for the selective gas-phase carbonylation of methanol [Weissermel & Arpe, 1993 #59], but these techniques were never used at an industrial scale.

## 14 ABSCHLIEßENDE BEMERKUNGEN

Dieses Kapitel enthält abschließende Bemerkungen zum Austausch von Informationen über die LVOC-Branche sowie einen Ausblick auf Fragen, die bei einer zukünftigen Aktualisierung des BVT-Merkblatts berücksichtigt werden sollten.

### 14.1 Bewertung des Informationsaustausches

Der Informationsaustausch zu den Organischen Grundchemikalien war generell sehr erfolgreich. Nach der zweiten Sitzung der technischen Arbeitsgruppe (TWG) wurde ein hohes Maß an Übereinstimmung erreicht, Meinungsunterschiede zu der in diesem Merkblatt behandelten Thematik traten nicht auf. Es wurde eine Vielzahl von Informationen zur Verfügung gestellt, und die Beteiligung seitens der Branche und der Mitgliedstaaten war groß.

Wegen der großen Vielfalt der LVOC-Prozesse liefert das BVT-Merkblatt keine detaillierte Untersuchung der gesamten LVOC-Branche. Es stellt aber einen guten ersten Versuch dar, BVT für die Branche als Ganzes und für die als Veranschaulichungsbeispiel ausgewählten Prozesse festzulegen.

#### 14.1.1 Arbeitsprogramm

Abbildung 14.1 zeigt den zeitlichen Ablauf für die entscheidenden Phasen des Informationsaustauschs zu den Organischen Grundchemikalien. Einige Phasen werden nachstehend näher erläutert. Abbildung konnte nicht geöffnet werden!!

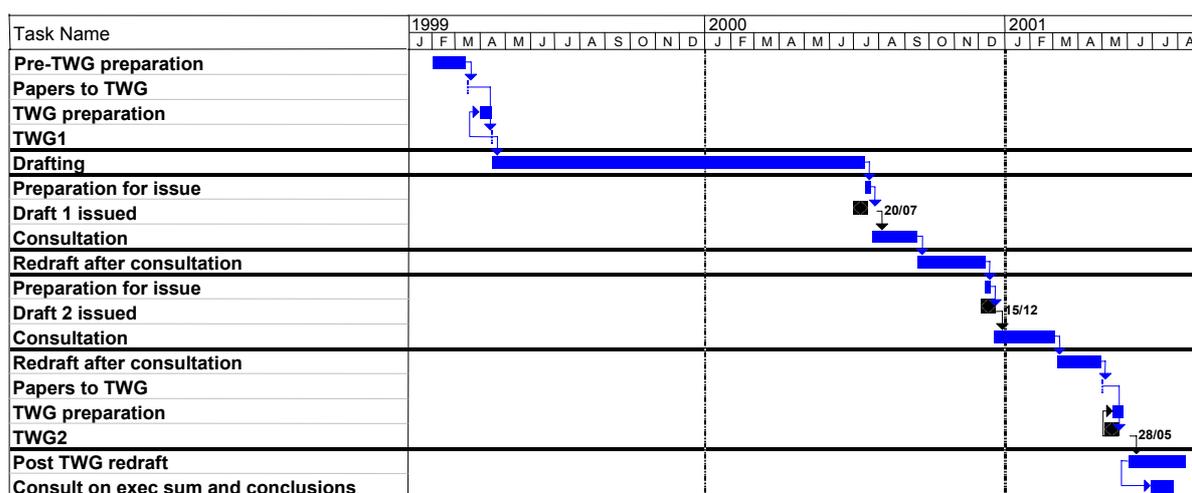


Abbildung 14.1: Gantt-Diagramm für das Arbeitsprogramm zur Erstellung des BVT-Merkblatts zu den organischen Grundchemikalien

Obwohl die eigentliche Arbeit für das EIPPCB mit der Ausarbeitung der Hintergrundmaterialien für die Anshubtagung der technischen Arbeitsgruppe im Februar 1999 begann, waren auf dem 1997 veranstalteten „Pariser Workshop“ bereits wesentliche Vorarbeiten geleistet worden. Dieser Workshop wurde von der CITEPA im Auftrag der Europäischen Kommission mit dem Ziel organisiert, herauszufinden, auf welche Weise ein Informationsaustausch für die chemische Industrie als Ganzes organisiert werden könnte. Auf diesem Workshop wurde der Begriff LVOC (organische Grundchemikalien) geprägt, und es wurden vorläufige Festlegungen zur Struktur eines BVT-Merkblatts getroffen, wobei das Konzept der allgemeinen BVT-Merkblätter und der prozessspezifischen Merkblätter genutzt wurde, um der großen Anzahl und Vielfalt der LVOC-Prozesse gerecht zu werden.

Die Anshubtagung der technischen Arbeitsgruppe für organische Grundchemikalien fand am 13.-14. April 1999 in Sevilla statt. Gestützt auf die während des Pariser Workshops gelegten Grundlagen wurden der Anwendungsbereich und die Struktur des BVT-Merkblatts vereinbart. Die wichtigste Änderung, die es in Bezug

auf die auf dem Pariser Workshop gefassten Beschlüsse gab, war die Hinzufügung einer mittleren Ebene zu dem BVT-Merkblatt, um die Lücke zwischen der obersten Ebene der allgemeinen Informationen („allgemeine BVT-Merkblätter“) und den in hohem Grade spezifischen Informationen zu den der Veranschaulichung dienenden Prozesse („prozessspezifische Merkblätter“) zu schließen. Nach der Tagung wurden die Mitglieder der technischen Arbeitsgruppe gebeten, einen Fragebogen auszufüllen, in dem sie Angaben dazu machen sollten, für welche Teile des BVT-Merkblatts und zu welchem Zeitpunkt sie Informationen beitragen könnten. Dies erwies sich insofern als nützlich, als damit das Versprechen, Informationen zu liefern, schriftlich fixiert war, und festgestellt werden konnte, von wem noch keine Informationen vorliegen.

Im Juli 2000 wurde ein erster, 340 Seiten umfassender Entwurf veröffentlicht. Es dauerte etwa 15 Monate, diesen Text zu verfassen (ein halbes Jahr länger als ursprünglich vorgesehen), was hauptsächlich daran lag, dass Mitglieder der technischen Arbeitsgruppe mit der Sammlung von Daten und dem Verfassen von Beiträgen in Verzug geraten waren. Der erste Entwurf wurde absichtlich hinausgezögert, damit die Beiträge des CEFIC aufgenommen werden konnten, da diese als besonders wichtig für die Vollständigkeit des Dokumentes angesehen wurden.

Zum ersten Entwurf unterbreitete die technische Arbeitsgruppe nahezu 800 Anmerkungen, die sie ausnahmslos auf elektronischem Weg übermittelte. Dadurch ließen sich die Anmerkungen viel leichter bearbeiten, und wenn in der weiteren Folge die Entscheidungen des Europäischen Büros für die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung dazu angefügt wurden, ließ sich viel besser nachvollziehen, auf welche Weise und warum Anmerkungen gemacht worden waren.

Die Berücksichtigung der Anmerkungen und zusätzlicher technischer Materialien führte im Dezember 2000 zur Herausgabe eines zweiten, 390 Seiten umfassenden Entwurfs. Dieser enthielt BVT-Schlussfolgerungen für alle der Veranschaulichung dienenden Prozesse sowie eine allgemeine BVT für organische Grundchemikalien. Zum zweiten Entwurf gingen 700 Stellungnahmen ein.

Das zweite Treffen der technischen Arbeitsgruppe fand vom 28.-30. Mai 2001 in Sevilla statt. Nach einem als Einführung gedachten Überblick über den Informationsaustausch ging es bei den meisten Diskussionen um die in die BVT-Merkblätter aufzunehmenden BVT. Während zu den der Veranschaulichung dienenden Prozessen relativ schnell Einigkeit erzielt wurde, zog sich die Diskussion zu den allgemeinen BVT für organische Grundchemikalien viel länger hin (Kapitel 6). Letztendlich wurde ein hoher Grad an Konsens erzielt, es erwies sich aber als schwierig, sich auf eine allgemeine BVT zu einigen, die ausreichend flexibel ist, um alle LVOC-Prozesse abzudecken, aber auch ausreichend spezifisch, um als Grundlage für Genehmigungsverfahren zu dienen. Im Ergebnis kam dadurch eine quasi-horizontale allgemeine BVT für organische Grundchemikalien zustande.

Die Diskussionen auf dem zweiten Treffen der technischen Arbeitsgruppe drehten sich vor allem um die Definition einer allgemeinen BVT für Luft- und Wasserschadstoffe. Dies war hauptsächlich auf das Fehlen von Emissionsdaten und eines europaweiten Klassifikationssystems für Luftschadstoffe zurückzuführen.

### 14.1.2 Informationsquellen

Im Rahmen des Informationsaustauschs wurden über 150 technische Materialien eingereicht. Im Allgemeinen standen Informationen aus allen zur LVOC-Branche gehörenden Bereichen zur Verfügung. Der Mangel an quantitativen Angaben zu Emissionen und Kosten war allerdings häufig frustrierend. Die Kapitel des BVT-Merkblatts, die sich mit den Prozessen zur Veranschaulichung befassen, sind zum Großteil den vom CEFIC eingereichten Berichten und dessen erheblichen Bemühungen zu verdanken, die europäischen Prozessübersichten zu koordinieren (häufig war dies das erste Mal der Fall). Weitere wichtige Beiträge gingen aus Deutschland, Finnland, Italien, Niederlanden, Österreich, Schweden und dem Vereinigten Königreich ein, wobei die Reihenfolge, in der diese Länder hier genannt sind, nichts mit der Bedeutung der eingereichten Beiträge zu tun hat.

In den Webspaces der Mitglieder auf der EIPPCB-Website waren über 140 Arbeitsdokumente (technische Materialien, Entwürfe für BVT-Merkblätter, ausgefüllte TWG-Tabellen usw.) gestellt worden, auf die bis zum Zeitpunkt der zweiten Tagung der technischen Arbeitsgruppe (Mai 2001) bereits insgesamt über 1000 Mal zugegriffen wurde. Dies zeigt, dass die technische Arbeitsgruppe äußerst aktiv war und sie von dem

elektronischen Forum zum Austausch von Informationen, den der Webservice der Mitglieder bietet, eifrig Gebrauch gemacht hat.

Ein Umstand, der die Ausarbeitung eines Merkblatts für organische Grundchemikalien besonders erschwerte, war das Fehlen von Grundlagen, auf die sich die BVT-Schlussfolgerungen stützen könnten. Um zu BVT-Schlussfolgerungen zu gelangen, werden in den BVT-Merkblättern gewöhnlich sämtliche in einer Branche angewandten Techniken untersucht und dann diejenigen herausgefiltert, die mit dem besten ökologischen Nutzen verbunden sind. Im Falle der organischen Grundchemikalien wurde (bzw. wird) ein Großteil der Techniken in horizontalen BVT-Merkblättern untersucht (insbesondere dem BVT-Merkblatt „Abwasser- und Abgasbehandlung in der chemischen Industrie“). Zwar fanden während der Erarbeitung des BVT-Merkblatts zu den organischen Grundchemikalien und der horizontalen BVT-Merkblätter häufig Abstimmungen statt, doch erwies sich die Schnittstelle als problematisch, da die Grundlagen für die BVT-Schlussfolgerungen sich nicht immer in dem BVT-Merkblatt zu den organischen Grundchemikalien finden und diese Grundlagen häufig noch nicht feststanden (infolge der gleichzeitigen Erarbeitung der BVT-Merkblätter).

Ogleich die Daten von den Mitgliedern der technischen Arbeitsgruppe auf ihre Richtigkeit überprüft worden sind, wurde vom EIPPCB auf Grund von Zeitmangel und der großen Zahl in Betracht kommender industrieller Prozesse nur eine sehr geringe Zahl von Standorten besichtigt.

## 14.2 Empfehlungen für die zukünftige Arbeit

Im IPPC-BREF Outline and Guide (Forum für den Informationsaustausch IEF, November 2000) heißt es, dass in diesem Kapitel „*Wissenslücken oder –schwachstellen*“ benannt werden und Empfehlungen „*für die zukünftige Forschung oder Informationsbeschaffung und für den Zeitrahmen zur Aktualisierung des Merkblattes auf Grund der technischen und/oder wirtschaftlichen Weiterentwicklung*“ gegeben werden.

Die Europäische Gemeinschaft initiiert und fördert durch ihre FTE-Programme eine Reihe von Vorhaben, die saubere Techniken, neue Abwasseraufbereitungstechniken und Managementstrategien betreffen. Diese Vorhaben können potenziell einen wichtigen Beitrag zu künftigen Überarbeitungen des BVT-Merkblatts leisten. Die Leser werden daher gebeten, das Europäische Büro für integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung EIPPCB über etwaige Forschungsergebnisse zu unterrichten, die im Hinblick auf dieses Merkblatt relevant sind (s.a. Vorwort).

Im Ergebnis des Informationsaustauschs zu den organischen Grundchemikalien werden die folgenden Empfehlungen unterbreitet.

### 14.2.1 Prozesse, die künftig als Veranschaulichungsbeispiel ausgewählt werden

Diese Prozesse werden auf der Grundlage der folgenden Kriterien ausgewählt:

- Der Prozess besitzt große wirtschaftliche Bedeutung.
- Der Prozess ist mit Umweltemissionen oder -fragen verbunden, die einen Informationsaustausch erfordern.
- Der Prozess wird an mehreren Standorten in verschiedenen Teilen Europas eingesetzt, so dass aussagekräftige Daten zur Verfügung stehen.
- Der Prozess ist beispielhaft für andere Prozesse im jeweiligen Teilsektor der LVOC-Branche (z. B. wegen der verwendeten Standardprozesse oder Standardoperationen).

Von der technischen Arbeitsgruppe wurden diese Kriterien als zweckmäßige Auswahlkriterien akzeptiert, die Niederlande meinten aber, dass die Kriterien dazu genutzt werden könnten, eine Methodik zu entwickeln, die eine logischere und besser nachvollziehbare Auswahl der Prozesse zur Veranschaulichung gestatten würde. Diese Frage sollte vor einem zukünftigen Informationsaustausch noch weiter erörtert werden. Mehrere Mitglieder wünschten auch, dass der Frage der Auswirkungen auf die Umwelt größere Bedeutung beigemessen werden sollte.

Unabhängig von der Verfahrensweise, die für die Auswahl der künftig der Veranschaulichung dienenden Prozesse zur Anwendung kommt, wurde im Rahmen des Informationsaustauschs bereits eine Reihe von potenziell in Frage kommenden Prozessen ermittelt.

**2-Ethylhexanol.** Während der Anschubtagung wurde die Besorgnis geäußert [UBA (Deutschland), 2000 #92], dass man sich bei der Auswahl der Prozesse zur Veranschaulichung zu sehr auf kontinuierliche Gasphasenreaktionen konzentriert. Bei der einzigen Wasserphasenreaktion, die ausgewählt wurde (Herstellung von Ethylenglykol), kommt die Hydrolyse zum Einsatz, und Probleme im Zusammenhang mit der Wasserverschmutzung treten nur in geringem Umfang auf. Um Fragen der Wasserschmutzung mehr Platz einzuräumen, wurde vorgeschlagen, im Teilsektor „Sauerstoffhaltige Verbindungen“ die Produktion von Ethylalkohol als zusätzlichen Prozess zur Veranschaulichung aufzunehmen. Der erste Entwurf des BVT-Merkblatts enthielt einen Abschnitt zu diesem Prozess, es lagen aber nicht genügend Informationen dazu vor, um eine weitere Aufnahme dieses Prozesses zu rechtfertigen. Die Berücksichtigung dieses Prozesses beschränkt sich jetzt auf eine kurze Beschreibung in Kapitel 3. Es wird daher empfohlen, den Prozess der Produktion von 2-Ethylhexanol bei der nächsten Neufassung des BVT-Merkblatts vorrangig für eine Aufnahme als Prozess in Betracht zu ziehen, der als Veranschaulichungsbeispiel dienen kann.

**Phenol.** Auf der Anschubtagung wurde auch von Finnland ein Vorschlag vorgelegt, der darauf abzielte, die Phenolproduktion als Veranschaulichungsbeispiel aufzunehmen. Auch hier lagen nicht genügend Informationen für die Ausarbeitung eines vollständigen Kapitels vor, und so beschränkt sich die Berücksichtigung dieses Prozesses auf eine kurze Beschreibung in Kapitel 3. Es wird daher vorgeschlagen, den Phenolherstellungsprozess bei der nächsten Neufassung des BVT-Merkblatts vorrangig für eine Aufnahme als Veranschaulichungsbeispiel in Betracht zu ziehen.

**Adipinsäure.** Im Gefolge des Kyoto-Protokolls gab die Europäische Kommission einen Bericht in Auftrag [Ecofys / AEA Technology, 2001 #150], der verdeutlichte, welchen Einfluss die unkontrollierten Stickstoffmonoxid-Emissionen eines europäischen Adipinsäureherstellers haben. Da zur Ausarbeitung eines vollständigen Kapitels über diesen Prozess nicht genügend Informationen vorlagen, beschränkt sich die Berücksichtigung auf eine kurze Beschreibung in Kapitel 3. Die Generaldirektion Umwelt schlägt vor, die Adipinsäureproduktion künftig als Prozess zur Veranschaulichung aufzunehmen. Für CEFIC ist es fraglich, ob die Adipinsäureherstellung die Auswahlkriterien für einen der Veranschaulichung dienenden Prozess erfüllt, da es in der EU nur wenige Anlagen gibt und bei fast allen Anlagen die für die Umwelt wesentliche Frage der Stickstoffmonoxid-Emissionen gelöst worden sei. Es wird empfohlen, den Adipinsäureherstellungsprozess bei der nächsten Neufassung des BVT-Merkblatts für eine Aufnahme als Veranschaulichungsbeispiel in Betracht zu ziehen.

**TDI.** Zwar wird in Kapitel 14 der Prozess für die Herstellung von TDI beschrieben, doch fehlt es hier an einer gesamteuropäischen Übersicht, die CEFIC für die anderen der Veranschaulichung dienenden Prozesse liefern konnte. Das Kapitel stützt sich in starkem Maße auf die von Deutschland zur Verfügung gestellten Informationen, geht aber nicht immer weit genug in die Tiefe. Es wird daher vorgeschlagen, beim nächsten BVT-Merkblatt den Prozess für die Herstellung von TDI vorrangig im Hinblick darauf zu überprüfen, ob er für die Aufnahme als Veranschaulichungsbeispiel in Betracht kommt.

**Weitere Prozesse.** In den Anmerkungen zum zweiten Entwurf des BVT-Merkblatts wies CEFIC darauf hin, dass wichtige LVOC-Produkte, wie zum Beispiel Ethylbenzol, Styrol und Propylenoxid, für eine zukünftige Aufnahme als Veranschaulichungsbeispiel in Betracht gezogen werden sollten.

## 14.2.2 Schnittstelle mit anderen BVT-Merkblättern

**Horizontalen BVT-Merkblätter.** Es wird angestrebt, dass die vertikalen und die horizontalen BVT-Merkblätter eine Matrix der BVT-Informationen bilden. Das Arbeitsprogramm brachte es mit sich, dass das BVT-Merkblatt zu den organischen Grundchemikalien zur gleichen Zeit wie die horizontalen BVT-Merkblätter verfasst wurde. Dadurch konnte sich das BVT-Merkblatt zu den organischen Grundchemikalien in einer Reihe von Fällen nicht auf fertige Ergebnisse stützen, und es wird schwer sein festzustellen, ob wesentliche Lücken oder Überlappungen bestehen, solange noch nicht alle horizontalen BVT-Merkblätter fertiggestellt worden sind. Das BVT-Merkblatt zu den organischen Grundchemikalien sollte demzufolge zukünftig auf der Grundlage der in den horizontalen BVT-Merkblättern enthaltenen Informationen, insbesondere der in den Merkblättern zur Abwasser- und Abluftbehandlung und Lagerung enthaltenen Informationen, überarbeitet werden.

**Vertikale BVT-Merkblätter.** Auch bei den LVOC wurde der Anwendungsbereich festgelegt, ohne dass der genaue Anwendungsbereich der anderen organisch-chemischen BVT-Merkblätter (für organische Feinchemikalien und Polymere) und anorganisch-chemischen BVT-Merkblätter bekannt war. Künftige Neufassungen des BVT-Merkblatts für organische Grundchemikalien sollten demzufolge gestützt auf die in den vertikalen BVT-Merkblättern für die chemische Industrie enthaltenen Informationen erstellt werden. Mehreren Themen sollte dabei besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden.

- Nur sehr wenige Informationen wurden zu LVOC-Prozessen für die Herstellung von Schwefelverbindungen, Phosphorverbindungen und metallorganischen Verbindungen geliefert. Möglicherweise erfolgt eine bessere Erfassung dieser Prozesse durch das BVT-Merkblatt für organische Feinchemikalien.
- Die Produktion von Harnstoff wird kurz in Abschnitt 3.5.2 beschrieben, kann eventuell aber besser durch ein BVT-Merkblatt für anorganische Chemikalien erfasst werden.

## 14.2.3 Ganzheitliche Abwasserbewertung inklusive Biotests

Die Gesamtabwasserbewertung ist potenziell ein sehr nützlicher und aussagekräftiger Parameter für die Bewertung der kompliziert zusammengesetzten Abwässer, die in der LVOC-Branche anfallen. Dieses Thema wird ausführlicher im BVT-Merkblatt für die Abwasser- und Abgasbehandlung in der chemischen Industrie [EIPPCB, Draft #48] erörtert. In künftigen Neufassungen dieses BVT-Merkblatts sollten Entwicklungen, die es hinsichtlich der Überwachungsdaten und Statistiken, Verfahren, internationalen Normen und nationalen Klassifikationssystemen bei den Anwasseruntersuchungen gibt, wieder berücksichtigt werden, um zu überprüfen, ob die Bewertung der Toxizität der Abwässer in der LVOC-Branche eine größere Rolle spielen könnte.

## 14.2.4 Emissions- und Verbrauchsdaten

Die Kapitel dieses BVT-Merkblatts, die sich mit den der Veranschaulichung dienenden Prozessen befassen, enthalten zwar gute zusammenfassende Darstellungen der Emissions- / Verbrauchsdaten in der europäischen LVOC-Branche, es fehlen aber häufig detailliertere Angaben zu bestimmten Anlagen. Im BVT-Merkblatt wird zu Recht ausgiebig Gebrauch von den vom CEFIC gelieferten Emissions- / Verbrauchsdaten gemacht. Das Dokument gewinnt dadurch nicht nur an Glaubwürdigkeit und Gewicht, sondern zeichnet sich auch durch Einheitlichkeit hinsichtlich Aufbau und Ausführlichkeit aus. Die von CEFIC eingereichten Unterlagen wurde mit hohem Arbeitsaufwand erstellt, sie gehören anerkanntermaßen zu den entscheidenden Bestandteilen des Informationsaustauschs. Die Untersuchungen zur Umweltverträglichkeit waren besonders wertvoll, da sie Maßstäbe setzten, an denen man die europäischen Anlagen messen konnte - was in vielen Fällen wahrscheinlich erstmals der Fall war.

Bei einigen der Veranschaulichung dienenden Prozessen ist enttäuschend, dass so wenig Zahlenmaterial für die Emissions- und Verbrauchswerte vorliegt, was die Ermittlung der mit den BVT verbundenen Emissionswerte erschwert. In den Fällen, in denen Emissionsdaten vorliegen, wird deren Wert durch die Entscheidung der Unternehmen der Branche, sie zu Emissionsbereichen zusammenzufassen, um die Anonymität der Datenlieferanten zu gewährleisten, vermindert. Lediglich im Falle der niederen Olefine, wo die Emissionsbereiche in Drittelbereiche unterteilt wurden, war es möglich, die mit den BVT verbundenen Werte detaillierter zu bestimmen.

Selbst dann, wenn Emissions- und Verbrauchsdaten für LVOC-Prozesse zur Verfügung standen, war es häufig schwierig, aussagekräftige Vergleiche anzustellen. Dies lag daran, dass derartige Vergleiche durch Faktoren wie den Grad der Integration mit anderen Prozessen und die Abhängigkeit von zentralen Behandlungseinrichtungen erschwert werden. Bevor zukünftig ein Informationsaustausch zu den organischen Grundchemikalien durchgeführt wird, ist es notwendig, Umweltbenchmarkingmethoden mit dem Ziel zu entwickeln, einheitlichere Emissionsdaten zu erhalten, die wiederum eine logischere und ausführlichere Bewertung der BVT ermöglichen. Dabei müssten unter anderem Aspekte wie die Bestimmung von Anlagengrenzen und die Referenzbedingungen für Emissionen (Zeit der Probenahme / Mittelwertbildung, Messverfahren usw.) berücksichtigt werden. Auch ist darauf hinzuweisen, dass ein solches Benchmarking kompliziert und zeitaufwendig ist und Fragen der Geheimhaltung aufwerfen kann.

### 14.2.5 Kostendaten

Für die im BVT-Merkblatt erörterten Techniken wurden nur in sehr begrenztem Umfang Kostendaten zur Verfügung gestellt. Da Informationen über die Kosten für die Entscheidungsfindung bei der Ermittlung der BVT von entscheidender Bedeutung sind, war es zuweilen schwierig, eine objektive BVT-Schlussfolgerung zu ziehen. Zukünftig sollte bei jedem Informationsaustausch der Beschaffung von Kostendaten für alle Techniken besondere Aufmerksamkeit gelten.

In den Fällen, in denen Kostendaten zur Verfügung gestellt wurden, haben Mitglieder der technischen Arbeitsgruppe angemerkt, dass die Entscheidung, die Kostendaten unverändert zu belassen (d. h. ohne die Währungen oder Zeitangaben zu vereinheitlichen), einen Vergleich der einzelnen Techniken erschwert. Eine Kostenstandardisierung hängt aber von einem vereinbarten Standardverfahren ab, bei dem nicht nur die Wechselkurse, sondern auch Preisnachlässe Berücksichtigung finden. Die technische Arbeitsgruppe hat ein solches Verfahren nicht gefunden, und demzufolge hat man, anstatt ein wirtschaftlich unsinniges Umrechnungsverfahren zu verwenden, die Daten lieber in der Form belassen, in der sie ursprünglich geliefert wurden. Das Fehlen eines allgemeingültigen Umrechnungsverfahrens ist eine Frage, die alle BVT-Merkblätter betrifft, so dass die Ausarbeitung einer Lösung nicht zum Aufgabenbereich des BVT-Merkblatts für organische Grundchemikalien zählt.

### 14.2.6 Sonstige Schadstoffe / Probleme

In Artikel 2 Absatz 2 der IVU-Richtlinie (96/61/EG) heißt es, dass der Ausdruck „Umweltverschmutzung“ die durch menschliche Tätigkeiten direkt oder indirekt bewirkte Freisetzung von Stoffen, Erschütterungen, Wärme oder Lärm“ bezeichnet. Das vorliegende BVT-Merkblatt liefert ausführliche Informationen zu den Stoffen, die aus LVOC-Prozessen freigesetzt werden können, und in Kombination mit dem horizontalen BVT-Merkblatt zu Kühlsystemen Informationen zur Wärmefreisetzung. Es liegen aber nur vergleichsweise wenig Informationen zu **Erschütterungen und Lärm** vor. Was den Mangel an diesbezüglichen Informationen betrifft, so sollte bei einem zukünftigen Informationsaustausch / der Überarbeitung des BVT-Merkblatts für Abhilfe gesorgt werden.

Auch die **Stilllegung von Anlagen** wird in der Richtlinie ausdrücklich angesprochen (in Artikel 2.11 und Anhang IV), findet aber abgesehen von einer kurzen Erörterung in Abschnitt 5.1.4 im BVT-Merkblatt kaum ihren Niederschlag. Bei zukünftigen Neufassungen des BVT-Merkblatts für organische Grundchemikalien sollte die Frage geprüft werden, ob zusätzliche Informationen erforderlich sind, oder ob diese Frage nicht besser Gegenstand eines speziell dafür vorgesehenen horizontalen BVT-Merkblatts sein sollte.

In der Richtlinie heißt es auch, dass bei der Festlegung der BVT der Notwendigkeit, **Störfälle zu verhüten**, besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden sollte (Anhang IV). Zu dieser Frage wurden nur sehr wenig Informationen geliefert, was möglicherweise mit einer potenziellen Überlappung mit der Richtlinie Seveso II zu tun hat. Bei einer zukünftigen Überarbeitung des BVT-Merkblatts für organische Grundchemikalien sollte diesem Thema größere Bedeutung beigemessen werden.

### 14.2.7 Schnittstelle mit der Strategie zur Verminderung chemischer Risiken

Auf der zweiten Tagung der technischen Arbeitsgruppe wurde die Frage gestellt, welche Schnittstellen und Abstimmungen es zwischen dem BVT-Merkblatt und den Risikominderungsstrategien für Chemikalien gibt, die im Rahmen der EU gemäß der Verordnung des Rates (EWG) Nr. 793/93 zur Bewertung und Kontrolle der

Umweltrisiken chemischer Altstoffe gibt. Diese Frage fand im vorliegenden Dokument keinen Niederschlag und sollte bei einer künftigen Neufassung des BVT-Merkblatts berücksichtigt werden.

### 14.2.8 Getrennte Dokumente für die der Veranschaulichung dienenden Prozesse?

Der erste Entwurf des BVT-Merkblatts für organische Grundchemikalien veranlasste die Niederlande vorzuschlagen, für die der Veranschaulichung dienenden Prozesse getrennte Dokumente zu veröffentlichen, da die Genehmigungsbehörden im Rahmen eines Genehmigungsverfahrens für einen Steamcracker beispielsweise nicht unbedingt die Abschnitte über die Aromaten benötigen. Der Hauptnachteil eines solchen Vorschlags bestünde in dem insgesamt größeren Umfang aller Veröffentlichungen zusammengenommen, der sich daraus ergeben würde, dass für die Veranschaulichungsbeispiele getrennte Dokumente (d. h. mit Zusammenfassung, Vorwort, Gegenstand usw.) ausgearbeitet würden. Die Vorteile bestünden in kleineren und zielgenaueren Dokumenten, die sich leichter aktualisieren ließen. Der Vorschlag könnte auch im Sinne des Ansatzes sein, der darauf hinausläuft, dass jedes Mal, wenn das BVT-Merkblatt überarbeitet wird, eine andere Reihe der Veranschaulichung dienender Prozesse bearbeitet wird. (d. h. es wird als Kern ein „allgemeines“ Merkblatt und dazu eine wachsende Zahl detaillierter Merkblätter für die der Veranschaulichung dienenden Prozesse geschaffen). Für diesen Ansatz spricht außerdem die Möglichkeit, die Recherche nach Informationen elektronisch durchzuführen (z. B. auf einer CD in der Reihe der BVT-Merkblätter). Die Idee, getrennte Merkblätter auszuarbeiten, sollte bei einer zukünftigen Überarbeitung des BVT-Merkblatts geprüft werden.

### 14.2.9 Klassifikationssystem für Luftschadstoffe

Die allgemeine BVT für Luftschadstoffe (Kapitel 6) stützt sich in starkem Maße auf das Klassifikationssystem, das in einem der Mitgliedstaaten (den Niederlanden) angewendet wird. Dieses Klassifikationssystem wurde von der technischen Arbeitsgruppe als Beispiel für vorbildliche Verfahrensweisen gewählt, schließt aber die Verwendung anderer Klassifikationssysteme nicht aus. Anlass zu diesem Vorgehen gibt der Umstand, dass in Europa kein allgemeingültiges Klassifikationssystem für Luftschadstoffe vorhanden ist. Die Einführung eines solchen vereinbarten Systems würde zwar nicht zu den Aufgaben im Rahmen der Überarbeitung der BVT-Merkblätter zählen, ein solches System wäre aber für die zukünftige Entwicklung von BVT für organische Grundchemikalien von beträchtlicher Bedeutung. Obwohl ein derartiges Vorhaben zweifelsohne kompliziert und zeitaufwendig wäre, wird der GD Umwelt vorgeschlagen, eine solche Initiative zu prüfen.

### 14.2.10 „Übertragbarkeit“ der Prozesse zur Veranschaulichung?

Als ein Vorteil der als Veranschaulichungsbeispiel benutzten Prozesse wurde angeführt, sie würden „veranschaulichen“, dass die Bedeutung des Konzepts der BVT für organische Grundchemikalien nicht auf den zur Veranschaulichung ausgewählten Prozess beschränkt ist. Die als Veranschaulichungsbeispiel ausgewählten Prozesse liefern zwar praktische Beispiele für BVT für LVOC-Prozesse, die Einzelheiten sind aber zwangsläufig sehr auf den betreffenden Prozess zugeschnitten, und es ist anzuzweifeln, dass sie für andere LVOC-Prozesse von Wert sind. Wegen der Länge des BVT-Merkblatts ist auch fraglich, ob ein für die Ausstellung einer Genehmigung zuständiger Mitarbeiter einer Genehmigungsbehörde die Zeit oder Lust hätte, solche weniger auf der Hand liegenden Informationsquellen zu suchen. Falls diese Annahme den Tatsachen entspricht, dann könnte es sein, dass in zukünftigen Neufassungen des BVT-Merkblatts Kapitel 3 über die derzeitigen, sehr kurzen, umrisshaften Prozessbeschreibungen hinaus erweitert werden müsste. Diese Frage sollte bei einer zukünftigen Überarbeitung des BVT-Merkblatts geprüft werden.

### 14.2.11 Biotechnologie

In Kapitel 15, das den in Entwicklung befindlichen bzw. neuen Verfahren gewidmet ist, wird auf die zunehmende Bedeutung der Biotechnologie für die Herstellung organischer Feinchemikalien hingewiesen. Zur Zeit findet die Biotechnologie bei der Produktion von organischen Grundchemikalien nur in wenigen Fällen Anwendung. Sie wird als ein Gebiet empfohlen, auf dem noch weitere Forschungen und Entwicklungen notwendig sind.

### 14.2.12 Schwellenwerte für die Bekämpfung diffuser Emissionen

In Abschnitt 5.3.1.3.3 geht es um die Schwellenwerte für Leckverluste, deren Überschreitung bewirkt, dass Maßnahmen zur Bekämpfung der Emissionen ergriffen werden. In diesem Punkt werden auch die verschiedenen Lösungswege beschrieben, die von CEFIC und den Niederlanden vorgeschlagen wurden. Zu den jeweiligen Vorzügen der beiden Vorschläge gab es aber nur wenig Anmerkungen. Es wird empfohlen, dieses Thema bei einer zukünftigen Neufassung des BVT-Merkblatts nochmals aufzugreifen mit dem Ziel, eine einheitliche Verfahrensweise festzulegen.

### 14.2.13 Zeitplan für eine Überarbeitung des BVT-Merkblatts

Es ist schwer, für die Aktualisierung dieses Dokumentes einen verbindlichen Zeitplan anzugeben. Bei der Entscheidung hierzu sollten aber die folgenden Faktoren berücksichtigt werden:

- Die Prozesse in der LVOC-Branche sind im Allgemeinen ausgereift, und es kommt nicht allzu häufig zu größeren technologischen Veränderungen. Wenn dies weiterhin der Fall ist, gäbe es nur einen sehr geringen Anreiz, bereits in naher Zukunft an eine Neufassung des BVT-Merkblatts heranzugehen.
- Die Empfehlungen in diesem Dokument sollten mit denen in anderen BVT-Merkblättern verglichen werden, so dass für die gesamte Reihe der BVT-Merkblätter die Probleme mit der höchsten Priorität (und eventuelle gemeinsame Themen) ermittelt werden können.
- Die Liste der Empfehlungen in diesem Dokument ist lang und erfordert die Festsetzung von Prioritäten. CEFIC schlägt vor, dem Umweltbenchmarking (14.2.4) besondere Aufmerksamkeit zukommen zu lassen.
- Die Nutzung des BVT-Merkblatts für organische Grundchemikalien sollte überwacht werden, um feststellen zu können, ob das Kapitel zu den allgemeinen BVT ausreichend Informationen enthält, um für Prozesse, die nicht als Veranschaulichungsbeispiel dienen, auf BVT basierende Genehmigungsbedingungen festsetzen zu können. Wenn sich herausstellt, dass die Informationen nicht ausreichen, um dieser Aufgabe gerecht zu werden, wird es schon frühzeitiger erforderlich sein, das BVT-Merkblatt zu überarbeiten.

## 15 EMERGING TECHNIQUES

The emerging techniques described in this chapter have not yet been applied on a commercial basis or outside of pilot plant operation but in the future can be expected to be applicable to LVOC processes. These techniques are in addition to those emerging techniques that have been identified for particular illustrative processes.

### 15.1 Unit processes

Some possible approaches for cleaner unit processes are as follows:

#### Nitration [Sikdar & Howell, 1998 #101]

- devise better methods of cleaning the waste acid, for example by combining separation with a concentration step. This might be achieved by membrane separations if suitable acid-resistant membranes are developed
- the environmental impact of nitration can be reduced by replacing the mixed acid with a less strong acid. There has been some success in the manufacture of explosives with the use of nitrogen pentoxide as a nitrating agent in an inert organic solvent. In the nitration of strained-ring heterocyclic compounds, the nitrogen pentoxide is completely incorporated and so no by-products are formed. Nitrogen pentoxide has also been used in nitro-desilylation reactions where the by-products were recycled and re-used
- development trend for solid-state nitration systems as this simplifies the separation and purification issues
- Ytterbium (III) trifluoromethanesulphonate catalysts have been used in aromatic nitrations and produce good yields with water as the only by-product. The nitrating medium was 69 % nitric acid in dichloromethane.

#### Halogenation [Sikdar & Howell, 1998 #101]

Halogenation reactions can create considerable environmental burdens. The development of cleaner processes has four main objectives:

- avoiding the use of extremely dangerous reactants (e.g. phosgene in the manufacture of bisphenol A)
- improving reaction specificity for a target isomer
- avoiding waste product formation, such as sodium chloride and
- designing entirely novel pathways.

Aromatic chlorination can be improved by developing or improving the following:

- (a) convert by-product HCl back to molecular chlorine to improve chlorine efficiency. On small volume processes the Kel-Chlor (modified Deacon) process uses Mn or Cu salts in a fluidised bed reactor to catalyse the oxidation of HCl back to chlorine. The cost of recycled chlorine was estimated to be \$80 per tonne, in contrast to \$200 per tonne for virgin chlorine. DuPont has also developed a dry electrolytic membrane process to recover chlorine from HCl. The capital and operating costs are expected to be 30 - 40 % of commercial wet electrochemical and catalytic processes
- (b) continue the development of catalysts to improve yields of selected isomers, for instance, paradichlorobenzene. Zinc bromide supported on mesoporous silica or activated montmorillonite clay allowed a fast and selective bromination of aromatic compounds.

#### Alkylation [Sikdar & Howell, 1998 #101]

There are several approaches to reducing the environmental impact of acid catalysed alkylation. Current attempts toward cleaner alkylation are centred on avoiding the use of corrosive acids; improving product specificity and finding novel reaction pathways. There is development of

supported strong acids (to replace liquid acid catalysts) such as antimony pentafluoride ( $\text{SbF}_5$ ) supported on silica, trifluoromethanesulphonic acid on a silica support, and an organometallic 'salt' of  $\text{SbF}_5$ .

### **Oxidation [Sikdar & Howell, 1998 #101]**

Several areas of pollution minimisation in oxidation operations are as follows:

- a) emphasise engineering design of reactors. Oxidation is almost invariably exothermic, and heat removal is of prime importance. Wall effects are another factor affecting product purity. Operating at high Reynolds numbers or with fluidised beds can improve product specificity. More rugged catalysts are required for these conditions
- b) improve quality control of existing catalysts. Heterogeneity in catalyst beds can produce 'hot' or 'cold' spots, resulting in production of either over, or under, oxidised species, and fragile catalyst surfaces can abrade. The fines can contaminate products, but more importantly, the worn catalyst surfaces are not as effective
- c) continue the development of 'environmentally friendly' catalysts. While some of these may not seem as efficient or as economical at first, the overall environmental cost may be lowered. Researchers at Nagoya University in Japan have developed a halide-free oxidation catalyst system that can oxidise primary and secondary alcohols to acids and ketones with turnover numbers higher than conventional systems by two orders of magnitude. This clean catalyst system consists of aqueous hydrogen peroxide, a phase transfer catalyst of a lipophilic quaternary ammonium hydrogen sulphate, and a tungsten catalyst. Monsanto reportedly will build a commercial plant for phenol manufacture by the one-step catalytic oxidation of benzene by nitrous oxide using a zeolite-based catalyst. The product yield in this new process is 99 %, compared to 93 % via a familiar cumene-based process. A group led by Marko at the Catholic University of Louvain in Belgium has succeeded in conducting an oxidation reaction with air with very high product selectivity. Using a catalyst system, copper (I) chloride complexed to phenanthroline and azo compound supported on potassium carbonate, the group was able to convert primary alcohols to aldehydes with 97 % yield at 70 - 90 °C in less than 2 h
- d) continue to develop innovative oxidation unit processes, such as photo-catalytic oxidation. Develop new or improved semiconductors for this process. Develop more efficient and versatile photon sources; mercury vapour lamps have poor quantum efficiencies in the desired wavelength. Some newer sources such as xenon lamps might be more efficient.

### **Sulphonation [Sikdar & Howell, 1998 #101]**

Organic sulphonation/sulphation can be made less polluting by following techniques:

- a) sulphuric acid aerosols are thought to contribute to global warming. Greater care in the design and operation of sulphonators and their exhaust systems could ameliorate emission of aerosol
- b) the reaction water is removed to keep the acid strength high. This could be done by azeotroping the water off, or installing a membrane separator in a 'pump around' configuration to continuously remove water either by reverse osmosis or pervaporation. Such a membrane separator awaits the development of cost-effective acid-resistant membranes
- c) develop better control systems to minimise oxidation and charring during sulphonation
- d) conduct research on cleaner sulphonation/sulphation mechanisms aimed at maximising yield without over-sulphonation and/or over-oxidation.

## 15.2 Biotechnology

Biotechnology has already become a key technology in the production of pharmaceuticals and, according to many sources, is considered a key future technology for the wider production of organic chemicals. Some key issues regarding the use of biotechnology are [Wolf & Sorup, 2000 #156] [UBA (Germany), 2001 #157]:

- a literature review identified 54 chemicals that have been produced using biotechnological processes, although many of these only at a laboratory scale
- the chemicals produced by biotechnological processes are mainly alcohols, organic acids, amino acids and vitamins
- biotechnology has greatest applicability in the synthesis of high value fine organic chemicals (because the higher costs of biotechnical processes can be supported by higher product prices)
- there appear to be very few firm plans for the future production of bulk chemicals using biotechnology
- a comparison of the production of 23 bulk and fine chemicals by conventional chemical routes and biotechnology routes, identified that biotechnology generally has environmental benefits. The main benefits of biotechnology were:
  - renewable biological sources often provide the process feedstock
  - the processes usually employ mild reaction conditions
  - less harmful substances are involved
  - the products and by-products are biodegradable.
- an analysis of the requirements and hindrances for the wider use of biotechnology showed that the advanced state of current chemical processes is the most important hindrance. Existing chemical processes have the advantage of proven reliability and product quality. Furthermore, the development costs of chemical process and the investment in plant are, in many cases, already depreciated
- the current legal framework in Germany does not pose any obvious hindrances to the development of biotechnological processes
- production costs of bulk chemicals are determined by feedstock costs but, despite rises in crude oil prices, biotechnological routes for bulk chemicals are still generally too expensive
- the potential of biotechnological processes in the field of bulk chemicals in Europe arises mainly from the use of organic residues from other industrial processes for feedstock, e.g. raw glycerol from the processing of vegetable or animal oils and fats
- there is a demand for research and development with respect to basic research, optimisation of processes and scale up of biotechnological processes for the production of chemicals
- biotechnological processes for the production of acetone/butanol and 1,3-propanediol were identified as having the potential for commercial breakthrough if provided with start-up support
- it has been reported that a biotechnological process can produce 20000 tonnes per year of acrylamide through the action of resting cells of *Rhodococcus rhodochrous* on an acrylonitrile substrate. This is done in a batch process with a high substrate concentration and conversion rate (Dr Oliver Wolf, IPTS, Sevilla – Personal Communication).

## 15.3 Catalyst development

At the second meeting of the TWG, CEFIC expressed a view that developments in reaction catalysts would bring future environmental benefits. These developments are typically part of ongoing process optimisation and it is difficult to make generic statements on emerging catalysts for all LVOC processes. This is compounded by the fact that new catalysts can confer significant economic advantage for companies and this generates an understandable reluctance to reveal details.



---

## REFERENCES

- Ameringer, G. E. (2000). # 117 "The gas/ethylene plant: concept and integration." Petroleum Technology Quarterly **Summer 2000**.
- Anastas & Warner (1998). # 44 Green Chemistry : Theory and Practice.
- Austria UBA (1999). # 64 Formaldehyde.
- Austria UBA (1999). # 65 Phthalic anhydride.
- Austria UBA (2000). # 94 Acetylene production.
- Austria UBA (2000). # 129 BTX production.
- Austria UBA (2000). # 131 Glyoxylic acid and other products of ozonolysis.
- Austria UBA (2000). # 97 Legislation.
- Austria UBA (2000). # 133 Lower Olefins.
- Austria UBA (2000). # 130 "Maleic anhydride." .
- Austria UBA (2000). # 95 Melamine production.
- Austria UBA (2000). # 134 MTBE.
- Austria UBA (2000). # 96 Oxygen containing hydrocarbons.
- Austria UBA (2000). # 93 Urea production.
- Bairlein, W. W. (1997). # 135 "Fackelloses anfahren von ethylenanlagen." Berichte aus technik und wissenschaft.
- CEFIC (1999). # 17 BAT for Producing Large Volume Organic Chemicals (Generic Part).
- CEFIC (1999). # 68 EDC/VCM Process BREF : Chapter 1 General Information.
- CEFIC (1999). # 70 EDC/VCM Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (1999). # 66 Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 1 General Information.
- CEFIC (1999). # 67 "Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques." .
- CEFIC (1999). # 43 Lower Olefins Process BREF : Chapter 1 General Information.
- CEFIC (1999). # 54 Lower Olefins Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.
- CEFIC (2000). # 85 Acrylonitrile Process BREF : Chapter 1 General Information.
- CEFIC (2000). # 86 Acrylonitrile Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.

- CEFIC (2000). # 107 Acrylonitrile Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (2000). # 77 Aromatics Process BREF - Chapter 1 General Information.
- CEFIC (2000). # 113 Aromatics Process BREF - Chapter 3 Present consumption / emissions levels.
- CEFIC (2000). # 78 Aromatics Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.
- CEFIC (2000). # 112 Aromatics Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 105 EDC/VCM Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 103 Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (2000). # 104 Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 81 Formaldehyde Process BREF : Chapter 1 General Information.
- CEFIC (2000). # 82 Formaldehyde Process BREF : Chapter 2 Applied processes & techniques.
- CEFIC (2000). # 87 Formaldehyde Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (2000). # 138 Formaldehyde Process BREF : Chapter 5 Best Available Techniques.
- CEFIC (2000). # 110 Lower Olefins Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels.
- CEFIC (2000). # 111 Lower Olefins Process BREF : Chapter 4 Candidate BAT.
- CEFIC (2000). # 140 Lower Olefins Process BREF : Crackers energy consumption survey (data revision for EIPPCB).
- CEFIC (2001). Application of BAT solutions to existing plants (Note 215).
- CEFIC (2001). Control of fugitive emissions generated by leaks in closed equipment and piping.
- CEFIC - Acrylonitrile Sector Group (1995). Guidelines for the distribution of acrylonitrile.
- CEFIC APPE (1998). # 15 APPE Annual Report -1997-1998.
- CITEPA (1997). # 47 Workshop on best available techniques for the chemistry industry in Europe.
- Decroocq (1997). # 125 "Major scientific and technical challenges about development of new processes in refining and petrochemistry." Revue de l'institut francais du petrole **52**(5).
- EC (1993). # 41 Council regulation 1836/93 of 29 June 1993 allowing voluntary participation by companies in the industrial sector in a Community eco-management and audit scheme (EMAS).

- EC (1996). # 32 Council directive 96/82/EC of 9 December on the control of major-accident hazards involving dangerous substances.
- EC (1999). # 30 Council directive 1999/13/EC of 11 March 1999 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations.
- EC DGXI (1992). # 23 Identification and Brief Description of the Emissions (Water, Air and Wastes) from the Different Sectors of the Organic Chemical Industry European Commission, ChemInform.
- EC DGXI (1993). # 8 Technico-Economic Study on the Reduction Methods, Based on BAT of Industrial Emissions (Air, Water, Wastes) from the Basic Petrochemical Industry, WRc plc (Burchmore, S.; Ayscough, N.; Gendebien, A.. Et al).
- EC DGXI (1994). # 24 Technical and Economic Aspects of Measures to Reduce water Pollution Caused by the Discharge of Dibutyltin Compounds, Haskoning.
- EC DGXI, C. o. t. E. C. (1990). # 16 Technical Note on BAT not Entailing Excessive Cost for the Manufacture, Storage and Handling of Benzene, ERL.
- EC VOC Task Force (1990). # 116 Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from stationary sources and possibilities of their control.
- Ecofys / AEA Technology (2001). Economic Evaluation of Sectoral Emission Reduction Objectives for Climate Change - Economic Evaluation of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Emission reductions in industry in the EU: 90.
- ECVM # 10 Industry Charter for the Production of VCM and PVC.
- ECVM (1994). # 11 The environmental impact of the manufacture of polyvinyl chloride (PVC) : A description of best available techniques, PVC Information Council.
- EEA, E. E. A. (1999). # 118 Website "Production processes".
- EEPC (2000). # 132 European Ethylene Producers Committee : Annual Conference, Rome.
- EIPPCB (2000). # 102 BREF on production of Iron and Steel.
- EIPPCB (Draft). # 52 BREF on Cross-media and Economic factors.
- EIPPCB (Draft). # 49 BREF on Emissions from Storage.
- EIPPCB (Draft). # 127 BREF on Large Combustion Plants.
- EIPPCB (Draft). # 51 BREF on Monitoring of emissions.
- EIPPCB (Draft). # 48 BREF on Wastewater and wastegas treatment / management for the chemical industry.
- ENDS Report (June 2000). # 119 "BASF: A world first in gasification." .
- Environment Agency (E&W) (1988). # 5 Best Available Techniques in the Fine and Speciality Organic Chemical Sector, WRc plc (Barry, M K et al.), WRc plc (Barry, M. K. et al).
- Environment Agency (E&W) (1995). # 14 The Categorisation of Volatile Organic Compounds.

## References

---

- Environment Agency (E&W) (1998). # 1 Best Available Techniques for the Control of Pollution in Petrochemicals and Large Volume Organic Chemical Processes, Chem Systems Limited.
- Environment Agency (E&W) (1999). # 7 Large Volume Organic Chemicals (Process Guidance).
- Environment Agency (E&W) (1999). # 6 Speciality Organic Chemicals(Process Guidance).
- ETBP, E. T. B. P. P. (1996). # 63 Solvent capture for recovery and reuse from solvent-laden gas streams.
- European Sealing Association (2001). LVOC Draft 2- Fugitive emission comments.
- European Sealing Association (2001). Notes on 'Gas imaging'.
- Eurostat (1997). # 31 Panorama of EU Industry 1997.
- EVC Italia SpA (2000). # 124 EDC/VCM process BREF.
- Federchimica (2000). # 122 Italian notes on BREF for the bulk organic chemicals - Aromatics.
- Federchimica (2000). # 123 Italian notes on BREF for the bulk organic chemicals - Lower Olefins.
- Finnish Environment Institute (1999). # 62 Environmental, health and safety activities during a processing plant project.
- Finnish Environment Institute (1999). # 72 Draft Best Available Techniques Reference Document on the manufacturing of Phenol.
- Finnish Environment Institute (1999). # 55 National information on loading and unloading.
- Hicks, D. (2000). # 84 Chemical Plant : Design for decommissioning.
- HMIP UK (1992). # 121 Pollution control for organic monomer processes.
- HMIP UK (1993). # 100 Process Guidance Note IPR 4/17 - Bulk storage installations.
- HMIP UK (1995). # 73 Di-isocyanate manufacture (Process Guidance Note IPR 6/4).
- Hutcheson, P. B. (1995). # 61 "Innovation in process plant : a case study of ethylene." Journal of Product Innovation Management **12**(5): 415-440.
- InfoMil (2000). # 83 Dutch notes on BAT for the Large Volume Organic Chemical industry.
- Kent (1992). # 36 Riegel's Handbook of industrial chemistry.
- Leendertsee (2001). Dutch environmental policy, legislation and regulations.
- Linhoff, T. K. (1998). # 38 Intelligent networking of process wastewater streams in the chemical industry.
- Meyers, R. A. (1986). # 74 Handbook of chemicals production processes.

- Nelson, N. E. (1992). # 45 Practical techniques for reducing waste. Industrial Environmental Chemistry. S. Martell.
- Noyes (1993). # 120 Pollution prevention technology handbook.
- Noyes, R. (1992). # 35 Handbook of leak, spill and accidental release prevention techniques.
- OSPAR (1998). # 79 “Decision 98/4 on emission and discharge limits for the manufacture of Vinyl Chloride Monomer (VCM) including the manufacture of 1,2-dichloroethane (EDC).” .
- PARCOM (1996). # 22 Best Available Techniques for the Vinyl Chloride Industry, Oslo and Paris Commissions Oslo and Paris Commissions.
- PARCOM (1996). # 21 PARCOM Recommendation 96/2 Concerning BAT for the Manufacture of Vinyl Chloride Monomer, Oslo and Paris CommissionsOslo and Paris Commissions.
- Randall, P. M. (1994). # 13 “Pollution Prevention Strategies for the Minimizing of Industrial Wastes in the VCM-PVC Industry.” Environmental Progress **13**(4): 269-277.
- Rentz, N., Laforsch, Holtmann (1999). # 114 Technical background document for the actualisation and assessment of UN/ECE protocols related to the abatement of the transboundary transport of VOCs from stationary sources., French-German Institute for environmental research.
- SEPA (2001). Target values for noise emission.
- SEPA, S. E. P. A. (2000). # 75 BAT in Swedish chemical industry - Generic.
- SEPA, S. E. P. A. (2000). # 76 Illustrative processes in Sweden.
- Sikdar & Howell (1998). # 101 “On developing cleaner organic unit processes.” Journal of Cleaner Production **6**: 253-259.
- Smith & Petela (1991). # 46 “Waste minimisation in the process industries (Parts 1 to 5).” The Chemical Engineer(Oct 91 to July 92).
- Stadelhofer, F. # 115 Industrial aromatic chemistry.
- Theodore & McGuinn (1992). # 37 Pollution prevention.
- UBA (Germany) (2000). # 143 Additional information on TDI.
- UBA (Germany) (2000). # 88 Compilation on wastewater discharges and abatement measures of LVOC productions.
- UBA (Germany) (2000). # 126 German proposals (on Bio Assays) for LVOC (Draft 1 Chapter 6.5.2).
- UBA (Germany) (2000). # 92 IPPC-BAT-Reference Document : Large Volume Organic Chemicals.
- UBA (Germany) (2000). # 89 Largest capacities of organic compounds in Europe.

## References

---

UBA (Germany) (2000). # 91 Ranges of compound concentrations in waste gases of large volume organic chemical industry.

UBA (Germany) (2000). # 98 Summary of current German legislation relevant for the sectors of organic chemical industries.

UBA (Germany) (2001). Substitution of chemical processes for the production of selected bulk and fine chemicals by biotechnological processes.

UK CIA, C. I. A. (1991). # 39 Guidance on safety, occupational health and environmental protection auditing.

UK IChemE, I. o. C. E. (1992). # 40 Waste Minimisation Guide.

Ullmann (1998). # 80 Encyclopedia of industrial chemistry.

USEPA (1993). # 136 Alternative control techniques document - NO<sub>x</sub> emissions from process heaters.

USEPA (1993). # 33 Control of volatile organic compound emissions from reactor processes and distillation operations processes in the synthetic organic chemical manufacturing industry.

USEPA (1998). # 42 Waste minimisation opportunity assessment manual.

USEPA, E. O. o. C. (1995). # 12 Sector Notebook Project - Profile of the Organic Chemical Industry.

VITO, F. B. C. (1999). # 53 Briefing for LVOC TWG (13-14 April 1999).

Weissermel & Arpe (1993). # 59 Industrial organic chemistry.

Wells, G. M. (1991). # 60 Handbook of petrochemicals and processes.

Wolf & Sorup (2000). The introduction of process integrated biocatalysts in companies - effect of dynamics in internal and external networks, IPTS.

World Bank (1998). # 99 Pollution prevention & abatement handbook.

## GLOSSARY OF TERMS AND ABBREVIATIONS- GLOSSAR

### Abbreviations / Abkürzungen/Acronyms

AOX	Adsorbable Organic Halogens	Adsorbierbare org. Halogenverbindungen
API	American Petroleum Institute	Amerikanisches Erdölinstitut
BAT	Best available techniques	Beste verfügbare Techniken BVT
BOD	Biochemical Oxygen Demand	Biologischer Sauerstoffbedarf BSB
BREF	BAT Reference document	BVT-Referenzdokument, BVT-Merkblatt
BTX	Benzene, Toluene, Xylene	Benzol, Toluol, Xylol
CEFIC	Conseil Europeen de l'Industrie Chimique (European Chemical Industry Council)	Europäischer Chemieverband
CFC	Chlorofluorocarbon	Fluorchlorkohlenwasserstoff, vollhalogeniert
CHP	Co-generation of heat and power	Kraftwärmekopplung
COD	Chemical Oxygen Demand	Chemischer Sauerstoffbedarf CSB
DEG	Di ethylene glycol	Diethylenglykol
Dioxins	PCDD/PCDF compounds	PCDD/PCDF-Verbindungen
EC	European Commission	Europäische Kommission
EDC	Ethylene dichloride	Ethylendichlorid; 1,2-Dichlorethan
EG	Ethylene glycol	Ethylenglykol
EO	Ethylene oxide	Ethylenoxid
EOX	Extractable Organic Halogens	Extrahierbare org. Halogenverbindungen
EU	European Union	Europäische Union
HCFC	Hydrochlorofluorocarbon	Fluorchlorkohlenwasserstoff, teilhalogeniert
HVC	High Value Chemical	Wertstoff, Wertprodukt
ISBL	Inside Battery Limits	Innerhalb der Anlagengrenzen
IPPC	Integrated pollution prevention and control	Integrierte Verminderung und Vermeidung der Umweltverschmutzung IVU
LCP	Large combustion plants	Großfeuerungsanlagen
LDAR	Leak Detection and Repair	Lecksuch- und Reparatur (-Programm)
LNB	Low-NOx Burner	NOx-armer Brenner
LVOC	Large Volume Organic Chemicals	Organische Grundchemikalien
MDI	Methylene diisocyanate	4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
MEG	Mono ethylene glycol	Monoethylenglykol
MTBE	Methyl tertiary butyl ether	Methyltertiärbutylether
Nameplate	Officially rated plant capacity	Genehmigte Anlagenkapazität
NMVOG	Non-methane volatile organic compounds	Flüchtige organische Verbindungen ohne Methan
OSBL	Outside Battery Limits	Außerhalb der Anlagengrenzen
PCDDs	Polychlorinated dibenzodioxins	Polychlorierte Dibenzodioxine
PCDFs	Polychlorinated dibenzofurans	Polychlorierte Dibenzofurane
PVC	Polyvinyl chloride	Polyvinylchlorid
SCR	Selective Catalytic Reduction	Selektive katalytische Reduktion (DeNOx)
SNCR	Selective Non-Catalytic Reduction	Selektive nichtkatalytische Reduktion
TDA	Toluene dealkylation	Toluyldiamin
TDI	Toluene diisocyanate	Toluylendiisocyanat
TEQ/iTEQ	(International) toxic equivalent of dioxins/furans	Toxische Equivalente der Dioxine u. Furane
TOC	Total Organic Carbon	Organisch gebundener Kohlenstoff, gesamt
TEG	Tri ethylene glycol	Triethylenglykol
TWG	Technical Working Group	Technische Arbeitsgruppe
UBA-D	Umweltbundesamt (Germany)	
UBA-A	Umweltbundesamt (Austria)	
ULNB	Ultra Low-NOx Burner	Extrem NOx-armer Brenner
USEPA	United States Environmental Protection Agency	Umweltbehörde (USA)EPA
VCM	Vinyl chloride monomer	VinylchloridVC
VOC	Volatile organic compounds	Flüchtige organische Verbindungen
WEA	Whole Effluent Assessment	Ganzheitliche Abwasserbewertung incl. Biotests
WWTP	Waste water treatment plant	Abwasserbehandlungsanlage
WWWG	Waste water and waste gas management )	Abwasser und Abluft (treatment / (Behandlung/ Management)

**Chemical symbols**

C	Carbon
C <sub>x</sub>	Organic compounds (where x = number of carbon atoms)
Cl <sub>2</sub>	Chlorine
CO <sub>2</sub>	Carbon dioxide
H <sub>2</sub>	Hydrogen
HCl	Hydrochloric acid
H <sub>2</sub> S	Hydrogen sulphide
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulphuric acid
N <sub>2</sub>	Nitrogen
NO <sub>x</sub>	Nitrogen oxides
SO <sub>x</sub>	Sulphur oxides
SO <sub>2</sub>	Sulphur dioxide

**Prefixes**

n	nano	10 <sup>-9</sup>
μ	micro	10 <sup>-6</sup>
m	milli	10 <sup>-3</sup>
c	centi	10 <sup>-2</sup>
k	kilo	10 <sup>3</sup>
M	mega	10 <sup>6</sup>
G	giga	10 <sup>9</sup>

**Units**

bar	bar (1.013 bar = 1 atm)
barg	bar gauge (bar + 1 atm)
billion	1000 million
°C	degree Celsius
g	gram
h	hour
kg	kilogram
kPa	kilo Pascal
ktpa	kilo tonnes per annum
kWh	kilowatt-hour (3.6 MJ)
l	litre
m	metre
mg	milligram
m <sup>2</sup>	square metre
m <sup>3</sup>	cubic metre
Mtpa	Million tonne per annum
Nm <sup>3</sup>	Normal m <sup>3</sup> (gas, 273 K, 101.3 kPa)
pa	per annum (per year)
Pa	Pascal
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
ppmv	parts per million (by volume)
s	second
t	tonne
tpa	tonnes per annum
vol% / % v/v	Percentage by volume
wt% / % w/w	Percentage by weight

**Chemische Symbole**

Kohlenstoff
Organische Verbindungen (x = Anzahl der Kohlenstoffatome)
Chlor
Kohlenstoffdioxid
Wasserstoff
Salzsäure
Schwefelwasserstoff
Schwefelsäure
Stickstoff
Stickoxide
Schwefeloxide
Schwefeldioxid

Milliarde
Grad Celsius
Gramm
Stunde
Kilogramm
Kilo-Pascal
Kilo-Tonnen pro Jahr
Kilowattstunde
Liter
Meter
Milligramm
Quadratmeter
Kubikmeter
Mio. Tonnen pro Jahr
Normkubikmeter pro Jahr
Pascal
Konzentration 10 <sup>-9</sup> (ng/g)
Konzentration 10 <sup>-6</sup> (μg/g)
Verdünnung 1:10 <sup>6</sup> (z.B. 1 cm <sup>3</sup> : 1 m <sup>3</sup> )
Sekunde
Tonne
Tonnen pro Jahr
VolumenprozentVol%
GewichtsprozentGew%



## ANNEX I: MEMBER STATE LVOC EMISSION LIMITS

The following sections summarise the emission limits that are applied to the LVOC industry in Member States. Some of these limits are found in national or regional legislation, whilst others are technical guidelines for the derivation of permit conditions. In many cases the limits have been derived from the application of best practices and may be synonymous with BAT.

Note that there may be markedly different criteria behind the figures, and attention should be paid to such factors as averaging time; reference conditions; techniques of sampling, measurement and analysis; and method of compliance testing. Many of the emission limit values are also for application to actual environmental releases and this may be achieved by common nachgeschaltete treatment units into which individual LVOC processes may only contribute a small part.

This Annex contains information submitted by:

- A. United Kingdom
- B. Germany
- C. Austria
- D. The Netherlands
- E. Sweden

### A. United Kingdom

UK emission limits for the LVOC sector are found in Technical Guidance Notes [Environment Agency (E&W), 1999 #7] [Environment Agency (E&W), 1988 #5]. The notes identify the best available techniques for pollution prevention and control, and the environmental release levels achievable by their use in new processes. In conjunction with other guidance material and site specific factors, the information is used to set permit conditions concomitant with BATNEEC (Best Available Techniques Not Entailing Excessive Cost) and BPEO (Best Practicable Environmental Option).

<b>WATER EMISSIONS - UK</b> [Environment Agency (E&W), 1999 #7]	<b>Benchmark release levels (mg/l) <sup>(1)</sup></b>
<b>Total hydrocarbon oil content (IR method)</b>	1 - 3
<b>Biological oxygen demand (BOD) (5 day ATU @ 20 °C)</b>	20 - 30
<b>Chemical oxygen demand (COD) (2 hour)</b>	100 - 150
<b>Total nitrogen (as N)</b>	10 - 15
<b>Suspended solids (dried @ 105°C)</b>	20 - 30
Notes:	
1. As flow weighted monthly averages.	
2. EC Directive 90/415/EEC gives limits for releases to water from the production and use of 1,2-dichloroethane, trichloroethylene, perchloroethylene and trichlorobenzene.	

AIR EMISSIONS - UK	Benchmark release levels for air emissions (mg/m <sup>3</sup> ) <sup>(1)(2)</sup>							
	Petro-chemicals	Nitrogen compounds	Acid & aldehydes	Sulphur compounds	Monomers	Organo metallic compounds	Sulphonation & nitration	Halogenation
	[Environment Agency (E&W), 1999 #7]					[Environment Agency (E&W), 1988 #5]		
Acrylamide		5						
Acrylonitrile		5			5			
Amines (total as DMA)		10			10			10
Ammonia	15	15	15					
Benzene	5	5					5	5
Bromine				10			10	10
Butadiene	5				5			
Cadmium & compounds (as Cd)	0.1	0.1						
Carbon disulphide		5		5				
Carbon monoxide	100	100	100	100	100		100	100
Chlorine			10		10		10	10
1,2-dichloroethane					5			5
Ethylene oxide	5							
Formaldehyde			5		5			5
Hydrogen bromide			5		5		5	5
Hydrogen chloride	10	10	10	10	10		10	10
Hydrogen cyanide		2						
Hydrogen fluoride				5			5	
Hydrogen iodide			5	5			5	5
Hydrogen sulphide	5	5	5	5				
Heavy metals (exc. Hg, Cd)	1.5					20		
Iodine				10			10	
Maleic anhydride			5		5			
Mercury & compounds (as Hg)	0.1	0.1						
Methyl mercaptan				2				
Nitrobenzene		5					5	
Organic sulphides & mercaptans		2		2	2			
Oxides of nitrogen (total acid forming as NO <sub>2</sub> )	200		200	200	200		200	200
Oxides of sulphur (as SO <sub>2</sub> )			200	200			200	200
Particulate matter	20	20	20	20	20	20	20	20
Phenols, cresols & xylols (as phenol)			10		10			10
Trimethylamine		2						
Vinyl chloride					5			5
VOC – Total Class A <sup>(3)</sup>	20	20	20	20	20	20	20	20
VOC - Total Class B (as toluene) <sup>(4)</sup>	80	80	80	80	80	80	80	80

1. The reference conditions applicable to these levels are: temperature 273 K (0 °C), pressure 101.3 kPa (1 atmosphere), no correction for water vapour or oxygen.
2. Where the term 'expressed as' is used, a correction should be carried out using the ratio of the atomic or molecular weights of the substances as appropriate.
3. Applies when the total mass release of Class A VOCs exceeds 100 g/h
4. Applies when the total mass release of Class B VOCs exceeds 5 tonnes/yr or 2 kg/h, whichever is the lower (expressed as toluene)

## B. Germany

### B1: Air Quality [UBA (Germany), 2000 #98]

The Technical Instructions on Air Quality (TA Luft) are general administrative regulations that specify the requirements to be met by installations subject to licensing. TA Luft prescribes limit values for virtually all air pollutants as well as structural and operational requirements designed to limit diffuse emissions. The TA Luft emission limit values represent the state of the art for technical measures for reducing emissions. These values were developed from scientific findings and research taking into account toxicological, bio-accumulative and epidemiological aspects. Since the TA Luft stems from 1986, local authorities sometimes demand stricter emission limit values. The following tables show the limits for general emission control and the more specific requirements for organic chemical sectors. It has to be noted that the TA Luft is currently under amendment, including a decrease of the emission limit values, especially for the carcinogenic, the organic, and partly the inorganic substances.

#### General emission control requirements laid down in the TA Luft

Emitted substance (TA Luft section)	Class	Substances	Notes	Mass flow threshold (g/h)	Concentration limit (mg/m <sup>3</sup> ) <sup>(2)</sup>
Total dust (3.1.3)	-			<= 500 >= 500	150 50
Inorganic dust particles (3.1.4)	I	Hg, Cd, Tl	Sum of substances	>= 1	0.2
	II	As, Co, Ni, Te, Se	Sum of substances	>= 5	1
	III	e.g. Sb, Pb, Cr, CN, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rn, V, Sn & substances which are strongly suspected to cause cancer	Sum of substances	>= 25	5
	I+II		Sum of substances		1
	I+III, II+III		Sum of substances		5
Vaporous or gaseous inorganic substances (3.1.6)	I	(e.g. AsH <sub>3</sub> )	per substance	>= 10	1
	II	(e.g. HF, Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S)	per substance	>= 50	5
	III	(e.g. Cl-compounds as HCl)	per substance	>= 300	30
	IV	(e.g. SO <sub>2</sub> + SO <sub>3</sub> as SO <sub>2</sub> , NO + NO <sub>2</sub> as NO <sub>2</sub> )	per substance	>= 5000	500
Organic substances (3.1.7)	I	(e.g. Chloromethane)	Classification according to Annex E of TA Luft	>= 100	20
	II	(e.g. Chlorobenzene)		>= 2000	100
	III	(e.g. Alkylalcohols)		>= 3000	150
Vaporous or gaseous emissions during treatment and refilling of organic substances (3.1.8)	Requirements for the minimisation of diffuse organic emission by the installation of technical equipment, e.g. pumping units, compressors, flanged joints, stop valves and in sampling stations				
Carcinogens (2.3)	I	e.g. Cd <sup>(1)</sup> , As <sup>(1)</sup> , asbestos, benzo(a)pyrene	sum of substances	≥ 0.5	0.1
	II	e.g. Ni, chromium VI	sum of substances	≥ 5	1
	III	e.g. acrylonitrile, benzene	sum of substances	≥ 25	5
1. Based on the decision adopted by the Conference of the Federal Government/Federal States Ministers for the Environment on 21/22 November 1991, an emission concentration value of 0.1 mg/m <sup>3</sup> has been stipulated for Cd and its compounds, given as Cd, as well as for As and its compounds, given as As. 2. Concentration limits are the mass of emitted substances related to the volume of emitted gas under standard conditions (0 °C, 1013 mbar) after subtraction of the water vapour content. 3. If organic substances in several classes are present, the mass concentration in the emitted gas should not exceed a total of 0.15 g/m <sup>3</sup> with a total mass flow of 3 kg/h or more.					

**Organic substances:** Chapter 3.1.7 of the TA – Luft gives maximum emission values for three different classes of organic compounds on the basis of their the hazard. The most dangerous substances (Class 1) are limited to 20 mg/m<sup>3</sup>. The maximum emission values for Class 2 and 3 are 100 mg/m<sup>3</sup> and 150 mg/m<sup>3</sup>. The allocation of substances to the different classes is made in Annex E of the TA-Luft and the table below presents examples of substances from each of the different classes. Substances which are not listed in Annex E should be allocated to the same class as the substance which has the most similar effect on the environment.

**Examples for emission limits for organic substances {TA – Luft, 1986}**

Substances		
Class 1	Class 2	Class 3
mass flow $\geq 0.1$ kg/h	mass flow $\geq 2$ kg/h	mass flow $\geq 3$ kg/h
acetaldehyde	acetic acid	acetone
aniline	butyraldehyde	2-butanone
chloroform	carbon disulphide	dibutylether
1,2 dichloroethane	chlorobenzene	dichloromethane
diethylamine	cyclohexanone	dimethylether
ethylamine	dimethyl formamide	ethyl acetate
formaldehyde	ethyl benzene	ethanol
formic acid	propionic acid	N-methylpyrrolidone
maleic anhydride	toluene	olefins (except 1,3-butadiene)
methyl chloride	ethylene glycol	paraffins (except methane)
phenol	xylene	trichlorofluoromethane
trichlorethylene		
vinyl acetate		
$\Sigma 20$ mg/m <sup>3</sup>	$\Sigma 100$ mg/m <sup>3</sup>	$\Sigma 150$ mg/m <sup>3</sup>

**Specific TA Luft emission control requirements for organic chemical industry**

Sector	Requirements
Production of 1,2 – dichloroethane (EDC) and vinylchloride (VC) (3.3.4.1.g.1)	Limit emission concentration: 5 mg EDC or VC /m <sup>3</sup>
Production of acrylonitrile (AN) (3.3.4.1.g.2)	Limit emission concentration: 0.2 mg AN /m <sup>3</sup> Waste gases from distillation or refilling have to be reduced

There are also special measures and/or regulations for existing maleic anhydride and ethyl benzene production plants, and for CHFC plants. For the production of hydrocarbons the special measures for refineries have to be considered [Austria UBA, 2000 #97].

**Monitoring.** TA-Luft gives guidance on the measurement of emission from some plants. For dust-like, gaseous and vaporous emissions there is a requirement for continuous measurement when certain mass flows are exceeded.

Mass flow thresholds for continuous measurement [Austria UBA, 2000 #97]	
Component	Mass flow
Sulphur dioxide	50 kg/h
Nitric oxide and nitrogen dioxide (calculated as nitrogen dioxide)	30 kg/h
Carbon monoxide (if it is used to assess the completeness of combustion)	5 kg/h
Carbon monoxide (in all other cases)	100 kg/h
Fluorine and its gaseous compounds (calculated as hydrogen fluoride)	0.5 kg/h
Gaseous inorganic chlorine compounds (calculated as hydrogen chloride)	3 kg/h
Chlorine	1 kg/h
Hydrogen sulphide	1 kg/h
Sum of class 1 organic substances (calculated as total organic carbon)	1 kg/h
Sum of class 1, 2 and 3 organic substances (calculated as total organic carbon)	10 kg/h
Dust – continuous measurement	5 kg/h
Dust – exhaust gas obscuration	2 –5 kg/h

No daily mean value of the respective emitted substances should exceed the required emission limits, 97 % of all half-hourly means should not exceed six fifths of the required emission limits, and all half-hourly means should not exceed the required emission limits by more than twice.

**B2: Water emissions**

The Federal Water Act (Wasserhaushaltsgesetz – WHG) applies to waste water generated by various industrial processes. Discharges into water are regulated by the Waste water Ordinance (including Annexes) which specifies the minimum requirements when granting a permit to discharge waste water from the source categories listed in the Appendices into a waterbody.

These minimum requirements are binding for the authorities responsible for licensing discharges, and even more stringent requirements can be imposed where required by local conditions. The minimum requirements are based on the 'emission principle' and the precautionary principle, i.e. application of stringent, technically derived emission standards irrespective of the loading reserves of the receiving water or the potential effects of the various substances discharged. The general requirements of the waste water Ordinance can be found in [UBA (Germany), 2000 #98]. In addition, there are specific annexes that deal with the Chemical Industry and the Production of Hydrocarbons.

### Appendix 22 on 'Chemical industry'

#### "A. Scope of application

(1) This Appendix shall apply to waste water originating primarily from the production of substances using chemical, biochemical or physical techniques, including the related pre-treatment, intermediate treatment and after-treatment.

(2) This Appendix shall not apply to waste water discharges of less than 10 m<sup>3</sup> per day.

(3) For waste water derived from formulation (i.e. the manufacture of substances and preparations by blending, dissolving or bottling) which is discharged without being blended with other waste water falling under the scope of application of this Appendix, only part B of this Appendix shall apply.

#### B. General requirements

A permit for the discharge of waste water into waterbodies shall only be granted, subject to the requirement that the contaminant load at the site of occurrence of the waste water is kept as low as the following measures permit, after investigating the situation in each individual case:

- Use of water-saving techniques, such as counter-current washing
- Multiple use and recirculation, e.g. with washing and purifying processes
- Indirect cooling, e.g. to cool vapour phases instead of using jet condensers or jet coolers.
- The use of waste water-free techniques to generate vacuums and for waste air purification
- The retention or recovery of substances via the preparation of mother liquor and by means of optimised techniques
- The use of low-pollutant raw and auxiliary materials.

Proof of compliance with the general requirements shall be furnished in the form of a waste water register.

#### C. Requirements for waste water at the point of discharge

(1) The following requirements apply to the waste water at the point of discharge into the waterbody:

##### *1. Chemical oxygen demand (COD)*

For waste water flows whose COD concentration at the site of occurrence of waste water is

- a) more than 50000 mg/l, a COD concentration of 2500 mg/l shall apply
- b) more than 750 mg/l, a COD concentration equivalent to a 90 % reduction in COD shall apply
- c) 750 mg/l or less, a COD concentration of 75 mg/l shall apply
- d) less than 75 mg/l, the actual COD concentration at the site of occurrence shall apply.

The requirements shall also be deemed to have been met provided a COD concentration of 75 mg/l in the qualified random sample or 2-hour composite sample is adhered to, with due regard for part B.

2. Total nitrogen as the sum of ammonia, nitrite and nitrate nitrogen ( $N_{\text{tot}}$ ): 50 mg/l in the qualified random sample or 2-hour composite sample. A higher concentration of up to 75 mg/l may be specified in the water discharge licence, provided a 75 % reduction in the nitrogen load is adhered to. The set value shall also be deemed to have been met, provided the level defined as 'total bonded nitrogen ( $TN_b$ )' is adhered to.

3. Total phosphorous: 2 mg/l in the qualified random sample or 2-hour composite sample. This requirement shall also be deemed to have been met provided the level defined as 'phosphorous compounds as total phosphorous' is adhered to.

## 4. Toxicity

Fish toxicity  $T_F=2$   
 Daphnia toxicity  $T_D=8$   
 Algae toxicity  $T_A=16$   
 Luminescent bacteria test  $T_L=32$   
 Mutagenic potential (umu test)  $T_M=1.5$

The requirements refer to the qualified random sample or the 2-hour composite sample.

(2) If process-integrated measures are applied to reduce the COD load by arrangement with the water authority, then the decisive load prior to implementation of the measure shall be used as a basis.

(3) For chemical oxygen demand (COD), the total load in 0.5 or 2 hours shall be limited in the water discharge licence. The total load is the sum of the individual loads from the individual waste water flows. The total load which must not be exceeded refers to the concentration in the qualified random sample or 2-hour random sample and the volumetric flow of waste water in 0.5 or 2 hours corresponding to sampling.

D. Requirements on waste water prior to blending

(1) The following requirements apply to waste water prior to blending with other waste water:

<b>Adsorbable organic halogens (AOX)</b>	
a) Waste water from the manufacture of epichlorohydrin, propylene oxide and butylene oxide	3 mg/l
b) Waste water from the two-stage manufacture of acetaldehyde	80 g/t
c) Waste water from the single-stage manufacture of acetaldehyde	30 g/t
d) Waste water from the manufacture of AOX-relevant organic colorants and aromatic intermediate products, where these are predominantly used to manufacture organic colorants	8 mg/l
e) Waste water from the manufacture of AOX-relevant active pharmaceutical ingredients	8 mg/l
f) Waste water from the manufacture of Cl chlorinated hydrocarbons by means of methane chlorination and methanol esterification, and of carbon tetrachloride and perchloroethane by means of perchlorination	10 g/t
g) Waste water from the manufacture of 1,2 dichloroethane (EDC), including further processing to vinyl chloride (VC) (note: The load level refers to the production capacity for purified EDC. The capacity should be specified with due regard for the EDC portion which is not cracked in the VC unit linked to the EDC production unit and which is returned to the production cycle in the EDC purification plant.	2 g/t
h) Waste water from the manufacture of polyvinyl chloride (PVC)	5 g/t
i) Waste water flows with an AOX concentration of more than 0.1 mg/l and less than 1 mg/l without targeted measures	0.3 mg/l
j) Waste water flows from the manufacturing, further processing and application of substances which are not separately regulated elsewhere with a concentration of more than 1 mg/l is exceeded or less than 1 mg/l via targeted measures	1 mg/l or 20 g/t
The load level refers to the capacity of the organic target products. It does not apply to the application of substances.	

<b>Other substances</b>	Qualified random sample or 2-hour composite sample (mg/l)	
	I	II
Mercury	0.05	0.001
Cadmium	0.2	0.005
Copper	0.5	0.1
Nickel	0.5	0.05
Lead	0.5	0.05
Total chromium	0.5	0.05
Zinc	2	0.2
Tin	2	0.2

The requirements in column I apply to waste water flows from the manufacturing, further processing or application of these substances. The requirements in column II refer to waste water flows not originating from the manufacturing, further processing or application of these substances but which are nevertheless contaminated with such substances below the concentration levels in column I.

(2) Upon compliance with the AOX requirements and the general requirements pursuant to part B, the requirements of Appendix 48, part 10 shall also be deemed to have been met.

(3) The AOX requirements shall not apply to iodo-organic substances in waste water from the manufacturing and bottling of X-ray contrast media.

(4) For adsorbable organic halogens (AOX) and the substances limited in paragraph (1), number 2, the total load per parameter in 0.5 or 2 hours shall be limited in the water discharge licence. The respective total load is derived from the sum of the individual loads of the separate waste water flows. The total load which must not be exceeded refers to the concentration in the qualified random sample or 2-hour composite sample and the volumetric flow of waste water in 0.5 or 2 hours corresponding to sampling.

(5) A waste water flow may only be blended with other waste water, subject to the furnishing of proof that the load of total organically bonded carbon (TOC) in this waste water flow ascertained for the site of occurrence is reduced by 80 % overall. This requirement shall not apply where the residual TOC load discharged from the respective waste water flow into waterbodies does not exceed 20 kilograms per day or 300 kilograms per year or 1 kilogram per tonne of production capacity of the organic target product. When proving the reduction in load, in the case of physico-chemical waste water treatment plants, the TOC elimination level of such plants shall be used as a basis, whereas in the case of biological waste water treatment plants, the result of a study pertaining to number 407 of the Annex to Article 4 shall be used as a basis.

#### E. Requirements on the waste water at the site of occurrence

(1) For chromium VI, a concentration of 0.1 mg/l in the random sample shall be adhered to.

(2) For volatile organically bonded halogens, a concentration of 10 mg/l in the random sample shall be adhered to. This requirement shall be deemed to have been met, provided it is achieved prior to the inlet into a sewage system without prior risk of leakage losses and without the waste water having been diluted.

#### F. Requirements for existing discharges

(1) For existing discharges of waste water from installations which were lawfully in operation prior to 1 January 1999 or whose construction had lawfully commenced by this date, the provisions in parts A, B, C and D shall only apply insofar as no requirements to the contrary are specified in paragraphs (2) to (5).

(2) Notwithstanding part B, proof of compliance with the general requirements in a waste water register must only be provided for 90 % of the parameter-related total loads in each case. The use of waste water-free techniques to generate a vacuum and for waste air purification must only be tested for the parameters specified in parts D and E. Additional testing with respect to other parameters is unnecessary.

(3) The requirements of part C pertaining to COD shall not apply to waste water from the manufacture of polyacrylonitrile.

(4) Notwithstanding part D, the following AOX requirements shall apply to the following waste water flows prior to blending with other waste water:

- Waste water from the production of EDC, including further processing to VC: 5 g/t (production capacity of purified EDC)
- Waste water from the manufacture of PVC: 1 mg/l or 20 g/t

(5) The requirements concerning mutagenic potential (umu test) pursuant to part C, paragraph (1) and TOC pursuant to part D, paragraph (5) shall not apply.”

### Appendix 36 on ‘Production of hydrocarbons’

#### “A. Scope of application

(1) This Appendix shall apply to waste water whose contaminant load originates primarily from the following areas of hydrocarbon production:

The production of certain hydrocarbons, primarily olefin hydrocarbons, with 2 to 4 carbon atoms, as well as benzene, toluene and xylene from mineral oil products by cracking with the aid of steam (steam cracking).

The production of pure hydrocarbons or certain blends of hydrocarbons from mineral oil products using physical separation methods.

The conversion of hydrocarbons into other hydrocarbons using the chemical techniques of hydration, dehydration, alkylation, dealkylation, hydrodealkylation, isomerisation or disproportionation.

This shall also include any precipitation water coming into contact with hydrocarbons in the process area of the production plant.

(2) This Appendix shall not apply to waste water from the production of pure paraffins from slack wax, from petroleum refining, from indirect cooling systems or from process water treatment facilities.

#### B. General requirements

No requirements above and beyond Article 3 are imposed.

#### C. Requirements for waste water at the point of discharge

(1) The following requirements apply to the waste water at the point of discharge into the waterbody:

	Qualified random sample or 2-hour composite sample (mg/l)
Chemical oxygen demand (COD)	120
5-day biochemical oxygen demand (BOD <sub>5</sub> )	25
Total nitrogen (as sum of ammonia, nitrite and nitrate nitrogen (N <sub>tot</sub> ))	25
Total phosphorous	1.5
Total hydrocarbons	2

(2) For COD, a concentration of up to 190 mg/l in the qualified random sample or 2-hour composite sample may be conceded, provided the COD load is reduced by at least 80 % in a central waste water treatment plant. The reduction in COD load refers to the ratio between the COD load in the effluent of the gravity-type oil-water separator and that of the effluent from the biological waste water treatment plant over a representative period of time not exceeding 24 hours.

(3) For total nitrogen, a higher concentration is permissible, provided the nitrogen load is reduced by at least 75 % in a central waste water treatment plant. The reduction in the nitrogen load refers to the ratio between the nitrogen load of the effluent from the gravity-type oil-water separator and that of the effluent from the biological waste water treatment plant over a representative period of time which should not exceed 24 hours. Total bonded nitrogen (TN<sub>b</sub>) should be used as a basis when calculating the loads.

#### D. Requirements on waste water prior to blending

The following requirements shall apply to the waste water prior to blending with other waste water:

	Qualified random sample or 2-hour composite sample (mg/l)	Random sample (mg/l)
Adsorbable organic halogens (AOX)	-	0.1
Phenol index after distillation and dye extraction	0.15	-
Benzene and derivatives	0.05	-
Sulphide sulphur and mercaptan sulphur	0.6	-

If hydrocarbon production also includes the manufacture of ethylbenzene and cumene, an AOX level of 0.15 mg/l shall apply.

#### E. Requirements on waste water for the site of occurrence

Waste water from the production of ethylbenzene and cumene must not exceed a level of 1 mg/l for adsorbable organic halogens (AOX) in the random sample."

## C. Austria

### C1: Air emissions [Austria UBA, 2000 #97]

Austria has no special legislation on air emission standards for the chemical industry. In general the 'Gewerbeordnung' (BGBl. 194/1994) regulates the licensing of chemical plants and requires plants to use state-of-the-art in their performance. Emission standards for air emissions from chemical plants are usually based on the German 'Technical Instructions on Air Quality' (TA Luft). The separate ordinances on combustion plants and steam boilers are outlined below. Where no Austrian regulations exist, the German TA Luft is used as a permitting guideline.

#### **1. Feuerungsanlagenverordnung (Ordinance for Firing Installations) (BGBl. II 1997/331)**

This ordinance regulates emissions of combustion plants with a nominal thermal output of 50 kW or more. It does not regulate steam boilers inclusive waste heat boilers, after-burning of exhaust gases, gas turbines, combustion engines and plants using waste as fuel. Different emission standards are given for fuel type and thermal output of the unit.

##### 1.1 Coal and coke fired plants:

Pollutant		Capacity (MW)					
		≤ 0.35	> 0.35 - 1	> 1 - 2	> 2 - 10	> 10 - 50	> 50
Dust	mg/m <sup>3</sup>	150	150	150	50	50	50
SO <sub>2</sub>	mg/m <sup>3</sup>	-	-	-	-	400	200
CO	mg/m <sup>3</sup>	1 000	1 000	150	150	150	150
NO <sub>x</sub>	mg/m <sup>3</sup>	-	400	400	400	350	100

The capacity is defined as the average of the hourly added amount of heat related to the calorific value of the fuel  
The emission standards are related to dry exhaust gas at 0 °C, pressure of 1 013 kPa and oxygen content of 6 %.

##### 1.2 Oil fired plants:

The sulphur content of the four different kinds of heating oil is laid down in the Verordnung über den Schwefelgehalt von Heizölen (BGBl. 1989/94 i.d.F. BGBl. 1994/545).

Type of heating oil	Maximum sulphur content
Heating oil extra light	0.10 mass %
Heating oil light	0.20 mass %
Heating oil medium	0.60 mass %
heavy fuel	1.00 mass %

For the smallest firing installations there are restrictions on the quality of heating oils to be fired. Heating oils with a higher sulphur content may be used in an installation with a lower power rating if equal SO<sub>2</sub> emission levels are guaranteed by other measures.

Capacity	Heating oil allowed
≤ 0.07 MW	Extra light
> 0.07 – 5 MW	Extra light / light
5 – 10 MW	Extra light / light /medium
> 10 MW	All kinds of heating oils

Under BGBl. II 1997/331, some of the emission standards are different for the different kinds of heating oils. The emission standards for liquid fuels all relate to dry exhaust gas at 0 °C, a pressure of 1013 kPa and an oxygen content of 3 % in the exhaust gas.

Dust emission standards (as mg/m <sup>3</sup> ) when using heating oils as fuel			
Fuel	Capacity (MW)		
	> 2 – 30 MW	> 30 – 50 MW	> 50 MW
Heating oil extra light	30	30	30
Heating oil light	50	35	35
Heating oil medium	60	50	35
Heavy fuel	60	50	35

SO <sub>2</sub> emission standards (as mg/m <sup>3</sup> ) when using heating oils as fuel		
Pollutant	Capacity (MW)	
	> 50 – 300 MW	> 300 MW
SO <sub>2</sub>	350	200

CO emission standards (as mg/m <sup>3</sup> ) when using heating oils as fuel		
Pollutant	Capacity (MW)	
	≤ 1 MW	> 1 MW
CO	100	80

NO <sub>x</sub> emission standards (as mg/m <sup>3</sup> ) when using heating oils as fuel				
Fuel	Capacity (MW)			
	≤ 3 MW	> 3 – 10 MW	> 10 – 50 MW	> 50 MW
Heating oil extra light	150	150	150	100
Heating oil light	450	400	350	100
Heating oil medium	450	450	350	100
Heavy fuel	450	450	350	100

### 1.3 Gas fired plants:

For plants using gaseous fuels (natural gas or liquefied petroleum gas) there are only emission standards for NO<sub>x</sub> and CO.

Emissions standards for gaseous fuels			
Pollutant	Fuel	Capacity (MW)	
		≤ 3 MW	> 3 MW
CO (mg/m <sup>3</sup> )	Natural gas	80	80
	Liquefied petroleum gas	80	80
NO <sub>x</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	Natural gas	120	100
	Liquefied petroleum gas	160	130

The emission standards are related to dry exhaust gas at 0 °C, a pressure of 1013 kPa and an oxygen content of 3 %. For firing places with high temperature processes higher NO<sub>x</sub> emissions are allowed. Using natural gas 200 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> and using liquefied petroleum gas at maximum 260 mg/m<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> are allowed.

The requirement for continuous measurements of different pollutants depends on the fuel type and on plant capacity.

Thresholds above which continuous measurement is required				
Fuel	Dust	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
Solid	> 10 MW	> 10 MW	> 30 MW	> 30 MW
Liquid	> 10 MW	> 10 MW	> 50 MW	> 30 MW
Gaseous	-	> 10 MW	-	> 30 MW

## **2. Luftreinhaltegesetz and Luftreinhalteverordnung für Kesselanlage (Clean Air Act and Clean Air Ordinance for Steam Boilers) (LRG-K and LRV-K)**

Limits exist for emissions of dust, SO<sub>2</sub>, CO and NO<sub>x</sub> from steam boilers and waste heat boilers

<b>Dust emission standards (as mg/m<sup>3</sup>)</b>				
<b>Fuel</b>	<b>Capacity (MW)</b>			
	< 2 MW	2 – 30 MW	30 – 50 MW	> 50 MW
Solid fuels	150	50		
Gaseous fuels	-	5	5	5
Heating oil extra light	-	30	30	30
Heating oil light	-	50	35	35
Heating oil medium	-	60	50	35
Heavy fuel	-	60	50	35

<b>SO<sub>2</sub> emission standards (as mg/m<sup>3</sup>)</b>			
<b>Fuel</b>	<b>Capacity (MW)</b>		
	10 – 50 MW	50 – 300 MW	> 300 MW
Brown coal	400	400	400
Other solid fuels	400	200	200
Liquid fuels	1700	350	200

<b>CO emission standards (as mg/m<sup>3</sup>)</b>		
<b>Fuel</b>	<b>Capacity</b>	
	≤ 1MW	> 1MW
Solid fuels	1000	150
Liquid fuels	100	80
Liquefied petroleum gas	100	
Natural gas	80	

<b>NO<sub>x</sub> emission standards (as mg/m<sup>3</sup>)</b>				
<b>Fuel</b>	<b>Capacity</b>			
	0.35 – 3 MW	3 – 10 MW	10 – 50 MW	> 50 MW
Solid fuels	400		350	200
Gaseous fuels	125	100		
Heating oil extra light	150			
Heating oil light	450	400	350	100
Heating oil medium	450		350	100
Heavy fuel	450		350	100

The emission standards for solid fuels are related to 6 % oxygen in the exhaust gas. For liquid and gaseous fuels they are related to 3 % oxygen. All emission values are related to dry exhaust gas at 0 °C and a pressure of 1013 mbar.

**C2: Water emissions [Austria UBA, 2000 #97]**

In addition to the general ordinance on waste water discharges ('Allgemeine Abwasseremissionsverordnung' BGBl. 1996/186), there are specific ordinances for plants producing LVOC. The relevant emission limits are:

<b>Emission standards for the production of hydrocarbons (BGBl. II 1999/7)</b>		
<b>General parameters</b>	<b>Discharge to running waters</b>	<b>Discharge to public sewage system</b>
Temperature	30 °C	40 °C
Toxicity to algae $G_A$	8	no impairment of the public waste water treatment plant
Toxicity to bacteria $G_B$	4	
Toxicity to daphnia $G_D$	4	
Toxicity to fish $G_F$	2	
Filterable matter	30 mg/l	150 mg/l
pH – value	6.5 – 8.5	6.5 – 10
<b>Inorganic parameters</b>		
Aluminium (calculated as Al)	2 mg/l	limited with the standard for filterable substances
Lead (calculated as Pb)	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Iron (calculated as Fe)	3.0 mg/l	limited with the standard for filterable substances
Copper (calculated as Cu)	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Nickel (calculated as Ni)	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Mercury (calculated as Hg)	0.01 mg/l	0.01 mg/l
Zinc (calculated as Zn)	1 mg/l	1 mg/l
Tin (calculated as Sn)	1 mg/l	1 mg/l
Ammonium (calculated as N)	5 mg/l	
Chloride (calculated as Cl)	limited with standards for toxicity	
Cyanide (easily released & calculated as CN)	0.1 mg/l	0.5 mg/l
Fluoride (calculated as F)	30 mg/l	30 mg/l
Total bound nitrogen (including ammonium, nitrite and nitrate nitrogen)	40 mg/l	-
Total phosphorus (calculated as P)	2 mg/l	-
Sulphate (calculated as $SO_4$ )	-	200 mg/l
Sulphide (easily released and calculated as S)	0.5 mg/l	1 mg/l
<b>Organic parameters</b>		
Total organic carbon (calculated as C)	25 mg/l	-
COD (calculated as $O_2$ )	75 mg/l	-
BOD <sub>5</sub> (calculated as $O_2$ )	20 mg/l	-
AOX (calculated as Cl)	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Sum of hydrocarbons	5 mg/l	20 mg/l
POX (calculated as Cl)	0.1 mg/l	0.1 mg/l
Phenol index (calculated as phenol)	0.2 mg/l	20 mg/l
Sum of anionic and non ionic tensides	2 mg/l	no impairment of the public waste water treatment plant
Sum of volatile aromatics (BTXE)	0.1 mg/l	1 mg/l

<b>Emission limits for the production of several organic substances (BGBl. II 1999/7)</b>		
<b>Substance</b>	<b>Emission standard</b>	
	<b>mg/l</b>	<b>g/tonne installed production capacity</b>
Ethylbenzene, cumene	1.0	20
Acetaldehyde, vinyl acetate	1.0	30
Vinyl chloride	1.0	2
Trichlorophenols (TCP, all isomers)	1.0	20
Trichlorobenzenes (TCB, all isomers)	0.2	2
Tetrachloromethane	1.5	3
Hexachlorobutadiene (HCBd)	1.5	2
Ethane 1,2 dichloride (EDC)	1.0	2
Trichlorethylene (TRI)	1.0	3
Perchloroethylene (PER)	1.0	3
Halogenated organic solvents except: 1,2,4, trichlorobenzene and items 6 – 11	1.0	10

Compliance with emission limits is achieved if four of five successive measured values are lower than the emission limit and if any failure does not exceed the emission limit by more than 50 %. Most of the parameters have to be determined with mass proportional homogeneous daily average samples. The parameters temperature, filter out matter, pH – value, cyanide, sulphide, POX and sum of volatile aromatics (BTXE) have to be determined with random samples.

Specific ordinances also exist for waste water emission from the production of acetylene, and melamine / urea.

<b>Emission standards for the production of acetylene from calcium carbide (BGBl. 1996/670)</b>		
<b>General parameters</b>	<b>Discharge to running waters</b>	<b>Discharge to public sewage system</b>
Temperature	35 °C	40 °C
Toxicity to bacteria $G_L$	4	No impairment of the public waste water treatment plant
Toxicity to fish $G_F$	2	
Filter out matter	50 mg/l	
pH – value	6.5 – 9	6.5 – 10
<b>Inorganic parameters</b>		
Iron (calculated as Fe)	2 mg/l	Limited with the standard for filterable substances
Ammonium (calculated as N)	10 mg/l	-
Cyanide (easy to release and calculated as CN)	0.1 mg/l	0.1 mg/l
Total phosphorus (calculated as P)	1 mg/l	-
Sulphate (calculated as $SO_4$ )	-	200 mg/l
Sulphide (calculated as S)	0.1 mg/l	1 mg/l
Sulphide (calculated as $SO_3$ )	1 mg/l	10 mg/l
<b>Organic parameters</b>		
COD (calculated as $O_2$ )	50 mg/l	-
Sum of hydrocarbons	10 mg/l	20 mg/l
Phenol index (calculated as phenol)	0.1 mg/l	10 mg/l

<b>Emission standards for waste water from urea and melamine production (BGBl. 1996/669)</b>		
<b>General parameters</b>	<b>Discharge to running water</b>	<b>Discharge to public sewage system</b>
Temperature	30 °C	35 °C
Toxicity to fish $G_F$	4	no impairment of the public waste water treatment plant
Filter out matter	30 mg/l	150 mg/l
PH-value	6.5 – 8.5	6.5 – 9.5
<b>Inorganic parameters</b>		
Ammonium (calculated as N)	0.5 kg/t	0.5 kg/t
Nitrate (calculated as N)	0.5 kg/t	0.5 kg/t
Nitrite (calculated as N)	0.02 kg/t	0.02 kg/t
<b>Organic parameters</b>		
COD (calculated as $O_2$ )	0.5 kg/t	-

**C3: Wastes** [Austria UBA, 2000 #97]

Two Austrian ordinances have been enacted to transpose the council directive 94/67/EC concerning the combustion of hazardous waste. All emission limits relate to dry exhaust gas and an oxygen content of 11 %.

<b>Emission limits for the co-incineration of hazardous wastes in combustion plants</b>		
<b>Component</b>	<b>Half hourly mean value</b>	<b>Day mean value</b>
Dust-like emissions	10 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>
Gaseous and vaporous organic substances (calculated as total fixed organic carbon)	10 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>
Hydrogen chloride	10 mg/m <sup>3</sup>	10 mg/m <sup>3</sup>
Hydrogen fluoride	0.7 mg/m <sup>3</sup>	0.5 mg/m <sup>3</sup>
sulphur dioxide (calculated as SO <sub>2</sub> )	50 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>
Nitrogen oxides (NO + NO <sub>2</sub> )(as NO <sub>2</sub> )	400 mg/m <sup>3</sup>	200 mg/m <sup>3</sup>
V <sub>waste gas</sub> ≥ 5 000 m <sup>3</sup> /h	300 mg/m <sup>3</sup>	200 mg/m <sup>3</sup>
V <sub>waste gas</sub> ≥ 10 000 m <sup>3</sup> /h: new plants	100 mg/m <sup>3</sup>	70 mg/m <sup>3</sup>
V <sub>waste gas</sub> ≥ 10 000 m <sup>3</sup> /h: existing plants	150 mg/m <sup>3</sup>	150 mg/m <sup>3</sup>
carbon monoxide	100 mg/m <sup>3</sup>	50 mg/m <sup>3</sup>
Ammonia	10 mg/m <sup>3</sup>	5 mg/m <sup>3</sup>
Cadmium & thallium and their compounds (as Cd and Tl)	0.05 mg/m <sup>3</sup> <sup>(1)</sup>	
Mercury and its compounds (calculated as Hg)	0.05 mg/m <sup>3</sup> <sup>(1)</sup>	
The sum of antimony, arsenic, lead, chromium, cobalt, copper, manganese, nickel, vanadium, tin and their compounds (calculated as Σ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn)	0.5 mg/m <sup>3</sup> <sup>(1)</sup>	
PCDD/F's (calculated as 2,3,7,8 TCDD toxic equivalent)	0.1 ng/m <sup>3</sup> <sup>(2)</sup>	
1. Averaging period between 0.5 and 8 hours		
2. Averaging period between 6 and 8 hours		

## D. The Netherlands

### Dutch environmental policy, legislation and regulation [Leendertsee, 2001 #158]

#### D1. Policy

The Dutch Environmental Policy is laid down in the National Environmental Policy Plan (NEPP) and the Memorandum on Water Management (MWM), which are updated regularly. The NEPP and the MWM set the environmental targets for the medium long term and outline the policy to achieve these targets.

#### D2. Framework legislation

The Netherlands has two main framework environmental acts, being the 'Environmental Management Act' and the 'Surface Water Pollution Act'. These acts together provide the framework for environmental permitting and allow for setting conditions to the permit. The acts comply with the requirements of the IPPC Directive and integrated permitting is guaranteed by a co-ordinated licensing procedure from the competent authorities. Both framework acts govern a number of Decrees and Regulations that provide requirements with regard to potentially polluting activities.

#### D3. Safety legislation

Safety is a very important issue for the Large Volume Organic Chemical Industry. The main legislation with regard to safety is the Seveso II Directive. The Council Directive 96/82/EC of 9 December 1996 on the control of major-accident hazards involving dangerous substances (the Seveso II Directive) is aimed at the prevention of major accidents which involve dangerous substances, and the limitation of their consequences for man and the environment, with a view to ensuring high levels of protection throughout the Community in a consistent and effective manner.

The directive is mainly implemented in the Netherlands by means of the 'Besluit risico's zware ongevallen 1999' (Brzo 1999 for short) of 27 May 1999. The Seveso-II directive obliges operators of fixed hazardous establishments to supply the competent authorities with information on internal and external safety matters. Topics like process safety management systems, land use planning, safety measures, safety assessment studies (Safety Report), domino effects and disaster planning are important information requirements. Furthermore the competent authorities have obligations towards the reviewing and handling of safety reports and physical inspection of hazardous installations.

The report on Information Requirements BRZO 1999 (CPR 20) is intended to explain the rules as laid down in the BRZO 1999 and in detailed rules, and to indicate how various aspects should be implemented. CPR 20 has been drawn up to assist companies in fulfilling the requirements laid down in the BRZO 1999. CPR 20 is intended both for companies and for the government authorities involved. It should be noted that for the government authorities, besides CPR 20, there is also an administrative guideline Seveso II (HUBO). HUBO relates specifically to the approach by government authorities.

The BRZO 1999 is based on various acts. With the single-contact principle the information concerning safe working practice (the Labour Safety Report or in Dutch 'AVR'), external safety and environmental risks (the External Safety Report or in Dutch 'EVR') and/or the company fire brigade provision (report relating to the company fire brigade) have been integrated into a single reporting obligation, and submission of the information takes place via a single contact point.

#### D4. Decrees and regulations

##### Netherlands emission regulations (NeR)

The Netherlands emission regulations apply to process emissions to air and provide guidelines for the conditions in environmental permits for emissions to air. The NeR follows the same basic concept as the German TA-Luft, except that the classification of some substances has been adjusted in the light of recent toxicological findings. In addition, the emission standards for some classes of substances have been adjusted in line with current knowledge with regard to best available techniques. On the other hand, since its publication in May 1992, the general emission standards have not been reviewed.

In the NeR, concentration standards for different substances are given, which constitute upper limits for distinct point sources, depending on mass flow. The 'special regulations' comprise measures to limit emissions from incidental discharges or diffuse sources. Furthermore, in the 'special regulations' rules departing from the 'general emission standards' for certain industries or specific installations are given. The NeR classification is given as an example in the Annex on page 397 of this BREF. The emissions standards in the NeR are not legally binding and the NeR does not replace existing binding agreements. However, if the licensing authority wishes to depart from the NeR, the reasons for doing so must be stated explicitly in the preamble to the licence.

For the large volume organic chemical industry, only one 'Special Regulation' is made: 'NeR 3.5/29.3a Production of acrylonitrile'. Where no special provisions are explicitly stated in a special regulation, the general rules of the NeR apply.

##### *Decree on emissions standards for combustion plants (BEES)*

The Dutch Decree on emissions from combustion plants (BEES) is a legally binding decree in which emission standards for combustion plants are given. The decree applies to emissions of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> and particulate matter of specified categories of combustion plants. The European LCP-directive (Council Directive 88/609/EEC 24 November 1988 on the limitation of emission of certain pollutants into the air from large combustion plants) is implemented in the Netherlands through the BEES. The date of environmental legislation, the type of combustion plant and the type of fuel are decisive factors for the emission standards to be applied. In the large volume organic chemical industry, BEES applies to nearly all combustion plants and process furnaces.

##### *KWS 2000/VOS*

In view of the ozone/smog problem and the resulting necessity to reduce the emission of volatile organic compounds (VOC), the project 'KWS 2000' ('Hydrocarbons 2000') was initiated in the Netherlands in 1986. The project KWS 2000 focuses exclusively on the reduction of VOC emissions from industry, small and medium enterprises and households. No attention is paid to the smog-enhancing component NO<sub>x</sub>, because this component is already dealt with in the acidification policy. Within the project, source-oriented measures and overall reduction targets for distinct branches are formulated. These measures can be distinguished in three types: certain measures, conditional measures and uncertain measures. The implementation of measures is laid down in the environmental permit of an enterprise and/or through mutual agreements between industrial sectors and authorities. The project has the possibility to stimulate new developments with grants. For the large volume organic chemical industry, specific measures have been formulated for emissions from point sources of VOC, for storage tanks and for fugitive emissions. The project was finalised successfully by the end of 2000 and the Dutch authorities are currently drawing up a new programme ('VOS') with renewed goals, priorities and tools.

#### D5. Voluntary agreements

Voluntary agreements or covenants (in Dutch: 'Convenanten') are declarations of intent on the implementation of environmental policy for certain industrial sectors. The declarations of intent are agreements between the authorities and the industry. The participation in a covenant gives the advantage for both competent authorities and companies of a more transparent, coherent and

predictable path of environmental improvement and investments. The covenants are nowadays applied in three fields:

- General environmental performance on 'traditional' pollutants.
- Energy efficiency
- CO<sub>2</sub> reduction

*General environmental performance on 'traditional' pollutants*

In the declaration of intent of this voluntary agreement, the authorities have drawn up an Integral Environmental Target Plan (IETP), based on the National Environmental Policy Plan (NEPP), the Memorandum on Water Management, the North Sea Action Plan, The Rhine Action Programme, the Memorandum on Energy Conservation and other official plans at the time of signature.

The Integral Environmental Target Plan is concerned with environmental pollution of the 'traditional' pollutants (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC, heavy metals, PAH, etc.) caused by the relevant industrial sector. The IETP has been drawn up for the years 1994/1995, 2000 and 2010.

Apart from the reduction in emissions into the air, water and soil, the IETP also incorporates policy with regard to energy conservation, water conservation, soil clean up, hazard risk, odour nuisance, noise and internal management systems. However, especially for energy conservation and CO<sub>2</sub> reduction, two other covenants have been agreed upon.

For the 'chemical industry', a declaration of intent was signed on 2nd April 1993. A significant factor is the understanding that in view of the wide range of disparate companies in the chemical industry, the contribution of each individual company to the implementation of the IETP in the industry may vary. The Verantwortung of individual companies to contribute to the implementation of the IETP in the industry requires that these companies take an active stance. The contribution of a company will be defined in Company Environmental Plans ('BMP's'), which are drawn up by each company. These BMP's are renewed every four years and must be agreed upon by the licensing authority.

*Energy efficiency: Long Term Agreements on Energy Efficiency*

In the Netherlands, 'Long Term Agreements on Energy Efficiency (MJA's)' have been made between the Ministry of Economic Affairs and representative organisations of many industrial sectors. The most important aspect of the MJA's is the target value for improvement of energy efficiency in the relevant industrial sector within a certain time frame. For the elaboration of the MJA's, bilateral agreements are made between the individual companies and the facilitating agency, which is NOVEM. For the chemical industry, an MJA was signed on 24 November 1993 and the agreed improvement of energy efficiency was 20 % over the period 1989-2000. The target has been achieved by the sector and a second round of MJA's is now in preparation, although most of the LVOC companies will probably join the 'Benchmarking' covenant (see next item).

*CO<sub>2</sub> reduction: Benchmarking covenant*

In the light of the Kyoto agreements, the Netherlands has to reduce the emission of CO<sub>2</sub>. Improvement of the energy efficiency is one of the most important measures to reduce the CO<sub>2</sub> emissions. The Benchmarking covenant is an agreement between the Dutch authorities and the Dutch energy intensive industry. The industry agrees to belong to the world top in energy efficiency and the authorities will then refrain from impairing additional CO<sub>2</sub> reduction measures. The agreement is open to all companies with an energy use of 0.5 PJ per year or more.

The principle agreement was signed on 6 July 1999 between the industrial organisations and the authorities. Now that the principle agreement has been signed, the agreement is open to individual companies to sign in on the covenant. For those companies that do not want to join or that have an energy use of < 0.5 PJ per year, the 'traditional' MJA route (see above) will be followed.

## E. Sweden

1. There is no general guideline for the setting of limit values. The technical officer in an environment authority must have a good command of the technologies used and available or access to such knowledge, as well as the impact on the environment and what can be achieved to counter such impact. These officers give statements to the court on what is acceptable influence on the environment and how this influence should be controlled.

The actual permit is written by an Environment Court in the case of major process industries. The ruling is based on the information and advice given from national, regional and local authorities as well as the operator itself.

2. The Swedish legal situation is laid down in the Environmental Code. Each facility is tried on its own and the requirements with regard to water and gas treatment are set individually with a view to the recipient situation etc. In the Code this is formulated as a series of principles:

- The burden of proof principle - the operators must demonstrate that their operations are undertaken in an environmentally acceptable manner. The burden of proof is always on the operator.
- The knowledge requirement - persons who pursue an activity must possess the knowledge that is necessary in view of the nature and scope of the activity. The purpose of the provision is to ensure that operators acquire the relevant expertise before starting operations, thus preventing damage and detriment.
- The precautionary principle - the mere risk of damage or detriment involves an obligation to take the necessary measures to combat or prevent adverse health and environmental effects.
- Best possible technology - applies to the technology used for the operation itself and for the construction, operation and decommissioning of the plant. An essential condition is that it must be feasible in industrial and economic terms in the line of business concerned.
- The polluter pays principle - the operation must pay for the preventative or remedial measures that are required.
- The resource management and ecocycle principles - an operation must be undertaken in such a way as to ensure efficient use of raw materials and energy and minimisation of consumption and waste.
- The reasonableness principle - all the rules are to be applied under consideration of benefits and costs. It is the operator who, in accordance with the burden of proof principle, must demonstrate that the cost of a protective measure is not justified from an environmental point of view or that it represents an unreasonable burden.

Hence in the permitting process, the operator will have to demonstrate what treatment techniques are valid, and suggest one or several of them to treat wastewater and waste gas (etc.) as required. Chosen technologies and conditions set will depend on BAT to the extent that it is available for the chemical industry, technology proven in similar production elsewhere, etc. A range of solutions and conditions are possible depending on location, process technology, etc.

## ANNEX II: LEAKING LOSSES

[InfoMil, 2000 #83]

Leaking losses are often hard to determine since there are many potential sources and they are very dependent on how well the installation is maintained. Some important causes of leaking losses are: ill-fitting internal or external sealing elements; installation- or construction faults; wear and tear; equipment failure; pollution of the sealing element; and incorrect process conditions. Leaking losses are generally higher from dynamic equipment (compared with static equipment) and from older equipment. The main potential sources, and possible reduction techniques, are considered below:

### Sources

**Flanges:** Individual flanges generally do not have very large leaking losses but, since plants utilise so many flanges, they can make a major contribution to the overall leaking losses. Preventive measures, among which regular maintenance (e.g. controlled tightening of the flange), are very important. The regular control and replacement of the gaskets is also necessary, especially for those gaskets exposed to temperature fluctuations or vibrations as they age rapidly. When a removable connection is not necessary, flanges can be replaced by stainless steel welded piping. When welding is not possible, fibre-based gaskets can be replaced with gaskets made of other materials (e.g. PTFE, graphite).

**Valves:** Valves, and especially control valves, are an important source of leaking losses, and may account for 75 % of the leaking losses in a plant. The chance of leakage depends on the kind of valve. Diaphragm valves, ball valves and bellows-sealed valves have less leaking losses than conventional valves. The packing has an important influence on valve leaking losses, especially in disc valves. Fibre-based gaskets can be replaced with gaskets made of other materials (e.g. PTFE, graphite).

**Safety valves:** Safety valves can be responsible for 10 % of a plant's leaking losses. Losses are higher where safety valves are exposed to pressure fluctuations, and when a safety valve has activated. Therefore, safety valves should be checked after an emergency situation. Leaking losses via safety valves may be reduced by the installation of rupture discs prior to the safety valve to damp small pressure fluctuations. However, these fluctuations may pollute the valve, making complete closure impossible. An additional measure is to connect safety valves to a central flare system or another type of dedicated collection system (e.g. vapour recovery/destruction unit).

**Pumps:** Pumps have high leaking losses, compared to other equipment, but due to their relatively low numbers in a plant the overall contribution of pumps is relatively small. As there are few pumps it is relatively simple to find and repair leaking pumps. Pump leaking losses occur mainly at the exit where the rotating shaft leaves the housing. In general, the gland packing in positive-displacement pumps leaks more than the mechanical seals of centrifugal pumps, and, where possible, gland packing should be replaced by mechanical seals. Even better results are obtained with a dual mechanical seal (a barrier liquid between the two mechanical seals that almost completely prevents leaking losses). Contamination of the barrier liquid will reduce the effect of the seal, so the liquid has to be checked regularly for contamination. Leaking losses are also reduced by replacing conventional pumps with electromagnetic pumps or closed coupled pumps. These pumps have a completely closed construction that almost completely prevents leaking losses. But electromagnetic pumps have only limited power and are very sensitive to particles in the medium and closed coupled pumps are not to be used for toxic materials due to potentially severe leakage during failures.

**Compressors:** Compressors often have high leaking losses and regular control and maintenance is indispensable. Reduction of leaking losses can be obtained by replacing gland packings with mechanical seals. Alternatively, leaking losses can be removed by suction; and either returned to the system or flared.

**Open-ended lines:** Emissions from open-ended lines can be controlled by properly installing a cap, plug or second valve at the open end. If a second valve is installed, the upstream valve should always be closed first after use of the valves to prevent the trapping of fluids between the valves.

**Sampling points:** Emissions from sampling connections can be reduced by using a closed-loop sampling system or by collecting the purged process fluid and transferring it to a control device or back to the process.

### **Determining leaking losses**

A structural reduction of leaking losses is only possible when insight on the leaking losses is gained. There are various methods to determine the leaking losses. The simplest way to estimate the leaking losses is by multiplying the number of each type of equipment by an emission factor for that type of equipment. This method can be applied to obtain a general estimation of the emissions without measurements. Emission factors are not intended as an accurate measure of a single piece of equipment, and do not reflect the site-specific conditions of process units.

Many companies determine their leaking losses by calculations or estimations based on measurements, but it is hard to measure all possible sources in a large plant (possibly tens of thousands) and not all sources are accessible. In most cases, a representative sampling of sources will suffice to estimate or calculate the leaking losses of the plant. The number of samples depends on the kind of chemicals in the plant and the kind of equipment (the sources). The table below provides a possible sampling strategy (the figures indicate the percentage of sources that should be measured to obtain insight into the leaking losses). The subdivision of the chemicals is based on their classification in the Netherlands emission Regulations (NeR).

Possible source	NeR class		
	Carcinogens without threshold values (C.1-C.2-C.3)	Organic substances	
		O1	O2-O3
Valves	100 %	50 %	20 %
Pumps	100 %	100 %	100 %
Mixing gear	100 %	100 %	100 %
Compressors	100 %	100 %	100 %
Safety valves	100 %	100 %	100 %
Flanges	100 %	50 %	5 %
Open-end lines	100 %	80 %	80 %
Sampling points	100 %	50 %	50 %

### **Possible sampling strategy to determine reference measurements**

Various methods can be used to make an estimation or calculation of the total leaking losses, viz.

1. **Screening range approach:** This approach was formerly known as the 'leak - no leak' approach, and distinguishes between leaking sources (emission >10000 ppm) and non-leaking sources (emission <10000 ppm). Different emission factors apply to leaking / non-leaking sources, and to the chemical nature (gas, light liquid or heavy liquid). The emission of a certain kind of equipment is determined by multiplying the number of each type of equipment by its emission factor.
2. **Stratified EPA-approach:** This approach refines the screening range approach. The emission factors are refined by dividing the measurements into categories (e.g. <1000 ppm, 1000 - 10000 ppm, and >10000 ppm).
3. **EPA correlation approach:** This approach offers an additional refinement to estimating emissions from equipment leaks by providing an equation to predict mass emission rate as a function of screening value for a particular equipment type.
4. **Unit-specific correlation approach:** This is similar to the EPA correlation approach, but the unit-specific correlation screening value must be collected from process equipment.

In the Netherlands, the stratified EPA-approach is widely used to obtain an indication of the overall leaking losses. A piece of equipment emitting a substance of NeR class C.1, C.2 or C.3, is considered to be leaking when the measured value exceeds 500 ppm, and the aim is to minimise emissions of these compounds. Equipment emitting other substances is considered to be leaking when the measured value is more than 1000 ppm. Once leaking losses have been located and quantified, it is possible to reduce losses using a plant-specific control programme. This control programme consists of organisational and technical measures, divided into three phases:

1. 'Reactive' maintenance with control measurements: Based on the measurements and calculations, the 'leaking' equipment must be repaired. In addition to that, a strategy for additional (control) measurements is indispensable. These additional measurements should cover repaired sources; 'non-leaking' sources; and equipment that has not been measured before. Using this strategy, insight on the emission reduction is obtained, and new leaks are registered and repaired. In the long run, all reachable sources will be measured.
2. 'Preventive' maintenance with control measurements: In this phase, special attention is paid during regular maintenance to leaking losses. At the start, phase 1 and 2 are 'mixed': all reachable sources have to be measured and, if necessary, repaired. Later on in phase 2, sampling of sources will do. It is advised though, to sample at least the kind of sources with a high 'leaking percentage' during the reference measurements. The company management should initiate this 'preventive' maintenance and in most cases it might be practicable to appoint a co-ordinator. If leaking losses increase again, this co-ordinator can adjust the maintenance strategy. Furthermore, the management should make time and resources available to make this maintenance method possible.
3. Extensive 'preventive' measures with control measurements: The third phase is mainly similar to the second. Control measurements assure relatively low leaking losses: otherwise, the co-ordinator can adjust the maintenance strategy. In this third phase though, technical improvements make a further reduction of the leaking losses possible. For example, more suitable equipment can be bought when the old equipment is replaced, or company experiences can be used to design new installations. In this phase, the Verpflichtung and awareness of all employees is important. The purchase of different equipment or other technical improvements might be more expensive. Otherwise, these technical improvements will reduce the costs of maintenance and repairing.

## ANNEX III: FLARE SYSTEMS

*[InfoMil, 2000 #83]*

Flare systems are essentially safety systems, used for the safe release of combustible gases and vapours. The release can arise for a number of reasons; for example: an emergency shutdown, relief of excess pressure caused by process upset conditions (open pressure relief valve), venting from equipment (start-up, shutdown), or the quality of the gaseous products does not meet the specifications (process failure). Flares can also be an effective technique for the treatment of small and/or discontinuous vents of VOCs.

The potential sources (pressure relief valves, safety valves and process vents) are connected to a collection system. For safety reasons, no mechanical valves or shutters are allowed in the system, so the collection system is in open connection to the flare tip. A continuous stream of purge gas (nitrogen or fuel) is required to keep the flare gas system on overpressure in order to prevent ingress of air, which may create an explosive mixture. The collection system is also equipped with a knockout drum, to separate any liquid from the vapours and gases.

The flare system must be able to handle a large range of flow rates and variable composition of feeds. In regular operation only leaking gases enter the flare system, but the system must also be able to handle the peak load occurring during emergencies.

The flare system consists of one (or more) burners, a pilot-ignition system, and, in some cases, steam nozzles. The flare gas ignition system eliminates the need for continuous flaring. The design of burners must create good mixing of the combustibles with air to ensure complete combustion and lower formation of soot and other products of incomplete combustion (VOC, CO, traces of original components).

There are basically two types of flares: elevated flares and ground flares. Generally elevated flares are designed for large capacities (hundreds of tonnes per hour). The flare height varies between 20 m and 120 m, depending on the heat radiation on the ground and the calculated emission concentration from an un-flared gas release. The heat radiation generally limits the capacity of the flare. The main advantage of the elevated flare is the safe and quick handling of large amounts of combustible gases. Important disadvantages are the light and noise nuisance in the surroundings of the plant.

Ground flares are designed for much smaller capacities (tens of tonnes per hour) than elevated flares, and generally handle the 'base load' of combustible gases that is generated by point sources that are connected to the flare system during normal operation. This mainly includes leaking safety valves and sometimes also the starting-up and shutting down of sections of the plant. The large diameter of the ground flare allows for more burners. Thus, the ground flare can be adjusted to varying amounts of flare gas by adjusting the number of operational burners. This improves the combustion conditions and results in higher combustion efficiency. Generally, the most important advantage of ground flares compared to elevated flares is the reduced flame visibility. The potential escape of gases in the case of malfunctioning ground flares, and the resulting health and safety risks, necessitates more stringent monitoring and control. For this reason toxic gases are never flared in ground flares.

Many LVOC production sites operate an integrated flare system consisting of a ground flare (with an optimal burner design for gas flows during regular operation), and an elevated flare (for high flow rates of flare gas during emergencies and process upsets). Some LVOC sites may not operate ground flares if they use the base load of combustible gases as a fuel or operate vapour recovery/destruction systems.

### *Environmental aspects*

The environmental impact of flares depends, to a large extent, on the combustion efficiency. Under optimum conditions, a combustion efficiency of >99 % can be achieved in both elevated

and ground flares and emissions will consist of combustion gases (mainly CO<sub>2</sub>, water and thermal NO<sub>x</sub>) and, depending on the composition of the feed gases, SO<sub>2</sub> and 'fuel NO<sub>x</sub>'.

However, conditions are not always optimal. Well-known problems are poor mixing of fuel and combustion air, high wind speeds, low calorific value of the feed gases and a low flow rate of feed gases. Under such circumstances the combustion efficiency may drop significantly, and products of incomplete combustion may be emitted (soot, CO, VOC and the flared component).

Medium	Potential effect/emission from flares
Air	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustion related emissions (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, CO, soot)</li> <li>• 'Fuel' related emissions (e.g. SO<sub>2</sub>, fuel-NO<sub>x</sub>, trace amounts of the 'fuel')</li> </ul>
Water	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Watery condensates from the knockout drum</li> </ul>
Waste	<ul style="list-style-type: none"> <li>• (By)product condensates from the knockout drum</li> </ul>
Other	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Light nuisance from elevated flares</li> <li>• Noise nuisance from elevated flares</li> <li>• Odour nuisance caused by poor combustion in the flare (mainly ground flares)</li> </ul>

It is useful to make a distinction between normal operation and operation during emergencies. Companies that have an integrated flare system tend to use the elevated flare only for emergencies, and in such cases large quantities of undiluted process gases are flared. The combustion efficiency of elevated flares can be very high (> 99 %), but important parameters are the mixing of fuel and air, the wind speed and the flow rate of the gas. Especially when flaring 'heavier' hydrocarbons, steam injection is necessary to achieve complete combustion. The steam injection serves several purposes. Firstly, it improves the mixing of fuel and air (and thus combustion efficiency) by creating turbulence. Secondly, it protects the flare tip by keeping the flame away from the metal. Thirdly, the steam reduces soot emissions as it reacts with solid carbon particles ('soot') to form CO, which is then further oxidised to CO<sub>2</sub>. And lastly, the steam injection probably also reduces thermal NO<sub>x</sub> formation. When hydrogen or very 'light' hydrocarbons are flared, steam injection is usually not applied as air-fuel mixing is often good and soot formation is unlikely.

The combustion conditions in elevated flares are more difficult to control compared to ground flares. For rich mixtures with a sufficient flow the combustion efficiency will generally be high. However, for leaner mixtures with a low flow, the efficiency of the elevated flare will drop significantly. Such conditions occur during regular plant operation. The visual nuisance and noise from elevated flares should not be underestimated, and so elevated flares should be used predominantly during emergencies. During regular operation, there are more efficient and flexible tools to re-use or destroy the base load of unwanted gases (e.g. re-use as fuel, destruction in ground flare or vapour destruction unit).

Many companies operate a ground flare that handles the 'base load' of flare gases, even though the 'base load' is rarely a well-defined continuous flow. It is the result of all the individual sources connected to the flare system and includes gases from leaking equipment, gases from venting/ flushing of equipment and importantly, the inert gas used to purge the flare gas system. If the amount of purge gas is relatively high, the calorific value of the flare gas drops to critical values. Both the irregularity and the low calorific value of the gases may cause the ground flare to operate at lower efficiencies (sometimes down to 70 %). It is a misunderstanding that ground flares always have a better performance than elevated flares. In fact, ground flares may operate poorly due to the poor quality of fuel and the overall longer operation time. The emissions of non-combusted hydrocarbons may give rise to odour problems and even create health and safety problems.

Issue	Elevated flares	Ground flares
Capacity	Up to hundreds of tonnes per hour	Up to tens of tonnes per hour
Advantages	Quick and safe release of large amounts of gases. Low emission concentrations in case of malfunction of the flare.	Less flame visibility. Less noise. Better combustion (less soot). More reliable ignition (less affected by wind). More flexible to gas flow variations in the low range
Efficiency for VOC	>98 % under optimal conditions. 0 - 98 % under sub-optimal conditions.	>99 % under optimal conditions. 0 - 99 % under sub-optimal conditions.
Disadvantages	Light nuisance. Noise nuisance. Difficulties in handling low flows.	Limited capacity. Increased safety risks when malfunctioning. Potentially reduced efficiency due to often poor fuel quality.

### Comparison of elevated and ground flares

#### *Available techniques for emission prevention*

The first priority is to avoid the generation of flare gases. This can be done by plant design and process control (e.g. prevention of failures, fine-tuning of the process, prevention of leaking). The extent to which this can be achieved differs from plant to plant and there is no general rule. The second priority is to re-use the 'base load' of gases in 'flare gas recovery systems' (although this is not possible in the case of emergencies when prompt and safe disposal is necessary). If the quality of the flare gases is good or not critical to the process, the gases can be recycled into the process. If the quality of the flare gas is less or critical to the process, the gases might be used in other processes or used as a fuel in the fuel system of the plant. These re-use options are usually also very attractive from an economic point of view.

For toxic gases the use of a dedicated incinerator might be the best option if re-use is not possible. The incinerator secures the proper combustion and allows for heat recovery and additional treatment if necessary.

Any remaining 'base load' flare gases must be sent to the flare (usually a ground flare) and combusted with the highest possible efficiency. This is assisted by a feed gas of high calorific value and a good mixing of air / fuel. Ironically, the quality of the flare gases is usually worst when prevention and re-use options are implemented.

For a stable combustion, the calorific value of the flare gas should be above 8300 KJ/m<sup>3</sup>. A low calorific value is usually caused by the relative high percentage of purge gas (usually N<sub>2</sub>). There are generally two options to deal with this. The easiest method is to purge (partly) with a combustible gas (e.g. natural gas). The second method is to reduce the amount of purge gas. However, this can only be done if measures are taken to maintain the necessary slight overpressure in the flare system. Possible measures are water seals, fluid seals and molecular seals.

## ANNEX IV: INCINERATORS

[InfoMil, 2000 #83]

Incineration, or thermal oxidation, is the process of oxidising combustible materials by raising the temperature of the material above its auto-ignition point in the presence of oxygen, and maintaining it at high temperature for sufficient time to complete combustion. Residence time, temperature, turbulence (for mixing) and the availability of oxygen all affect the rate and efficiency of the combustion process.

Incinerators are primarily used to reduce emissions of volatile organic compounds (VOC) and/or toxic compounds, and are a proven technology with efficiencies of more than 99 %. In some cases, incinerators are used to reduce odour or emissions of sooty particulate matter. They may also be used for controlling organic halogen or sulphur compounds, but the formation of highly corrosive acids (e.g. hydrogen chloride, hydrogen fluoride, sulphur dioxide) requires extra precautions and treatment of the gases. These acid gases can be removed by scrubbing with a caustic scrubbing liquid or water, but this results in the generation of waste water requiring treatment. In some cases, valuable components (e.g. HCl) can be recovered from the waste gases.

Potential emissions to air, water and waste from incinerators	
Medium	Potential effect/emission
Air	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Combustion related emissions (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, CO, soot)</li> <li>• 'Fuel' related emissions (e.g. HCl, HF, HBr, SO<sub>2</sub>, fuel-NO<sub>x</sub>, metals, possibly dioxins and trace amounts of the 'fuel' component)</li> </ul>
Water	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Only if wet waste gas scrubbing is applied, waste water emissions are generated. Potential discharges depend on the composition of the combusted gases.</li> </ul>
Waste	<ul style="list-style-type: none"> <li>• If the 'fuel' has an ash-content (e.g. metals, salts), a waste is generated</li> <li>• If dry waste gas cleaning or chemical waste gas scrubbing is applied, waste is generated</li> </ul>
Other	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Energy is consumed to keep the combustion process running</li> </ul>

A distinction is made between thermal incinerators and catalytic incinerators. The heart of a thermal incinerator is a nozzle-stabilised flame maintained by a combination of auxiliary fuel, waste gas compounds and supplemental air when necessary. Upon passing through the flame, the waste gas is heated from its inlet temperature to its ignition temperature. The ignition temperature varies for different compounds and is usually determined empirically. The incineration typically takes place at a temperature of 700 - 1000 °C. The shorter the residence time, the higher the reactor temperature must be.

Catalytic incinerators operate very similarly to thermal incinerators, with the main difference that the gas, after passing through the flame area, passes through a catalyst bed. The catalyst has the effect of increasing the oxidation reaction rate, enabling conversion at lower reaction temperatures than in thermal incinerator units (300 - 500 °C). Catalysts typically used for VOC incineration include platinum and palladium. Other formulations include metal oxides, which are used for gas streams containing chlorinated compounds.

Both thermal and catalytic incinerators have certain advantages and disadvantages. Thermal incinerators are often the best choice when high efficiencies are needed and the waste gas is above 20 % of the Lower Explosion Limit (LEL). On the other hand, thermal incinerator operating costs are relatively high due to supplemental fuel costs. Thermal incinerators are generally not cost-effective for low-concentration, high-flow organic vapour streams. Furthermore, thermal incinerators are not well suited to streams with highly variable flow because of the reduced residence time and poor mixing during increased flow conditions, which decreases the completeness of combustion. This causes the combustion chamber temperature to fall, thus decreasing the destruction efficiency.

Catalytic incinerators require less fuel and operate at lower temperatures (300 - 500 °C). Fire hazards and flashback problems are reduced and less volume/size is required. Catalytic incinerators also have disadvantages: the initial costs are relatively high, catalyst poisoning is possible, dust often must be removed first and spent catalyst that cannot be regenerated may need to be disposed.

The waste gas leaving the incinerator has a relatively high temperature (300 - 1000 °C), making energy recovery possible. Both thermal and catalytic incinerators are available in a recuperative variant and in a regenerative variant. Recuperative incinerators have heat exchangers placed in the hot outlet gas streams. The 'cold' untreated waste gas is preheated with the hot flue gases leaving the incinerator. Recuperative incinerators recover about 70 % of the waste heat from the exhaust gases, which means a significant energy saving.

Regenerative incinerators use a high-density media such as refractory-packed beds in alternating cycles of heating and cooling. The packed bed still hot from a previous cycle preheats the incoming waste gas stream. The hot flue gases from the combustion chamber are directed to another packed bed. This bed absorbs the heat of the flue gases. When the packed bed that preheats the incoming waste gases has cooled down too much, the flow of gases is reversed and the cycle starts all over again.

A different variant consists of a ceramic packed bed, in the middle of which thermal oxidation takes place. Valves regularly reverse intake and outlet, so the flow direction changes and the 'hot zone' remains in the middle of the bed. A regenerative thermal incinerator recovers 85 - 95 % of the energy and has a better destruction efficiency than a recuperative incinerator, due to better heat resistance. Furthermore, problems with chlorinated compounds are less and generally lower NO<sub>x</sub> emissions than thermal oxidation (except when operating temperatures are above approx. 760 °C). The initial costs are high, though, and the installation is complex and expensive. The installation is large and the moving parts demand high maintenance.

A regenerative catalytic incinerator operates in the same manner as a regenerative thermal incinerator; however, it uses a catalyst material (a precious metal, e.g. platinum or palladium) rather than ceramic material in the packed bed. Compared to a regenerative thermal incinerator, a regenerative catalytic incinerator requires less fuel and has lower NO<sub>x</sub> emissions. Furthermore, the catalyst also destroys CO in the waste gas stream. Besides the same disadvantages as a regenerative thermal incinerator, catalyst poisoning is possible, particulate matter often has to be removed first (to prevent poisoning of the catalyst). Spent catalyst that cannot be regenerated may need to be disposed.

Special attention should be paid to the potential formation of polychlorinated dibenzodioxins and -furans (PCDD/PCDF) in incinerators that handle chlorinated organic compounds. Especially de-novo synthesis may occur during slow cooling of waste gases that still contain organic compounds and chlorine compounds. In order to avoid the generation of dioxins, the conditions should be chosen such that de-novo synthesis is suppressed. Some rules of thumb are a residence time of >1.5 seconds at a temperature of >850 °C and an oxygen content of >3 % in the combustion chamber. Furthermore, a rapid cooling ('quenching') of the waste gases after the incinerator is essential. By these means it is normally possible to keep the emissions of dioxins and furans at a level of <0.1 ng I-TEQ/Nm<sup>3</sup>.

## ANNEX V: STRATEGIES FOR INDUSTRIAL WASTE WATER TREATMENT

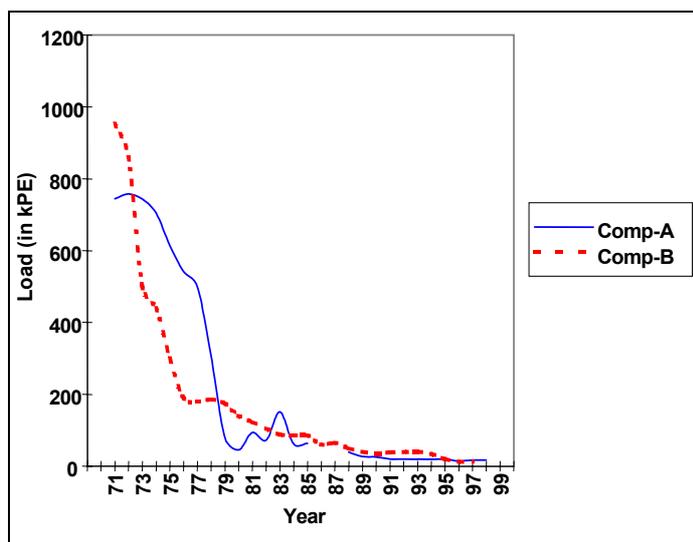
[InfoMil, 2000 #83]

The production of large volume organic chemicals is often concentrated on highly integrated sites with strong links to downstream plants. The waste waters from such sites pose particular challenges and this Annex provides a possible framework of technical and management techniques for treating the waste water. Reference is made to the waste water treatment strategies adopted by two highly integrated sites for the production of LVOC. The site 'fingerprints' are presented below.

Fingerprints of two highly integrated sites for the production of large volume organic chemicals				
Characterisation	Company A		Company B	
<b>Production facilities</b>	Ethylene and several grades polyethylene. Propylene and several grades polypropylene. Butadiene. Ammonia and nitrate. Fertilisers. Caprolactam and other organic nitrogen compounds.		Ethylene and several grades polyethylene. Ethylene oxide, Ethylene glycol, polyglycols. Benzene. Butadiene. Styrene and polystyrene. Ethylene amines.	
<b>Relative production (kt/yr)</b>				
1970 (absolute/relative)	5200 (water relevant)	100	1500 (total site)	100
1995 (absolute/relative)	8300 (water relevant)	160	5000 (total site)	333
<b>Discharge to surface water (in PE)*</b>				
1970 (absolute/relative)	750000	100	950000	100
1995 (absolute/relative)	20000	3	20000	2
<ul style="list-style-type: none"> <li>• PE = pollution equivalent: 1 PE is equivalent to the production of oxygen consuming pollutants by one inhabitant. The total amount of pollution is calculated using the formula: <math>PE = (Qd/136) * (COD + 4.57 N\text{-Kjeldahl})</math>. Where: Qd = total amount of waste water (m<sup>3</sup>/day), COD = chemical oxygen demand (in mg O<sub>2</sub>/l) and N-Kjeldahl = the concentration of organic nitrogen compounds (in mg/l).</li> <li>• Note: There are differences in water use by the two companies. Company A produces monomers by means other than the cracking of naphtha, and these are usually use water-based processes.</li> </ul>				

In the early-1970s the production facilities of both companies generated waste water with a Population Equivalent in the order of 1000000. However, the two companies developed their own distinct strategies for waste water abatement. Both strategies resulted in massive reductions of emissions to surface water (see figure below) but using a different combination of techniques. Company A implemented process integrated measures and built a large waste water treatment plant. Company B implemented process-integrated measures, side-stream treatment facilities and a relatively small, biological waste water treatment plant. The differences in approach can be explained through by some local circumstances that are tabulated below:

Relevant aspects with regard to the waste water treatment selection		
Aspect	Company A	Company B
<b>Geographical location</b>	River Meuse	Scheldt estuary
<b>Year of foundation</b>	± 1930	1969
<b>Sewer system</b>	Gravity, combined system	Separated system (process sewer, no contaminated sewer)
<b>Other aspects</b>	Low responsible care on working floor. At two locations downstream from the site intake of surface water for preparation of drinking water.	Low responsible care on working floor. Bad experiences with biological waste water treatment systems.



Average daily load of organic pollutants (in kPE)

**Company A.** There was much external pressure on Company A to reduce the pollutant loads discharged to the river as it was causing significantly elevated levels of nitrates in the River Meuse (which affected the downstream abstraction for drinking water plants). The availability of both nitrates and readily biodegradable compounds invoked the choice of biological treatment for the waste water. Nachgeschaltete treatment was preferred because of the spatial limitations (lack of space) and because it provided an integrated solution for all the site waste water. The selected waste water treatment plant (WWT) involves a four-step approach involving: primary de-nitrification of nitrates, nitrification of Kjeldahl nitrogen, secondary de-nitrification, and settling. The WWT has a hydraulic capacity of 4500 m<sup>3</sup>/h and is designed to treat a load of 235 kg nitrates/h, 800 kg Kjeldahl nitrogen/h and 5600 kg COD/h. When built in 1978 it was the biggest industrial waste water treatment plant in Europe.

The realisation of the WWT resulted in a massive reduction in the pollutant load, thus satisfying the local authorities and the water Lieferanten. However, completion of the WWT hardly affected the operation of production facilities as operators / plant managers did not consider waste water as their responsibility. This was recognised in the mid-1980s with the introduction of information campaigns and accounting systems to assign WWT operational costs to individual plants. These systems made operators more aware of the consequences of their behaviour to the aquatic environment and resulted in reduced water use and the elimination of concentrated side-streams. Eventually the discharge to surface water reduced approximately 75 %.

**Company B.** Company B's strategy for the abatement of waste water was quite different in the early 1970s. One of the decisive factors was that the pollution load primarily consists of hydrocarbons and this widens the scope of possible treatment philosophies. The management level reticence about biological treatment and the absence of spatial limitations on the site invoked a plant-based strategy. This strategy included process-integrated measures, side-stream treatment and actions to increase environmental awareness of operators; for example:

- measurements on plant specific discharges: periodic reports; feedback of trends to operators and plant management; monitoring of contingencies; internal allocation of discharge costs
- active communication to all personnel
- investments in technical measures: stripping of volatile components on side-stream level combined with recovery or incineration, re-use of process condensates, exclusion of solvents.

This strategy resulted in a continuous reduction of the discharged load of pollutants, as well as a 60 % reduction in water use. A biological waste water treatment plant was finally built in 1995. The WWT has a hydraulic capacity of 1000 m<sup>3</sup>/h and is designed to treat a load of 6 kg

nitrites/h, 15 kg Kjeldahl nitrogen/h and 150 kg COD/h. The overall efficiency of the WWT is about 70 %. The design of WWT offers the opportunity for effluent re-use.

**Conclusion.** As the figure above shows, both strategies have been very successful in reducing the discharges of pollutants to the aquatic environment even though the production volume increased significantly during the period. Overall the relative discharge of pollutants to surface water amounts to 1 - 2 % of the emission in 1970. The two companies attained these reductions by a different combination of technical measures and organisational influences. These differences led to a WWT at Company A with a capacity of 1000000 PE and 40000 PE at Company B. The respective investment costs of these plants were  $88 \cdot 10^6$  ECU and  $41 \cdot 10^6$  ECU (price levels of civil projects in 1995).

These costs clearly demonstrate the benefit of scale for the Company A treatment plant. Nevertheless, the approach of Company B allowed the large capital investment to be postponed by several years and this brought considerable economic benefits. The subsequent source reduction of pollutant loads in Company A may result in over-capacity of the WWT thus undermining the original capital investment.

The nachgeschaltete approach of Company A is shown to be more vulnerable to variations in economic situations. Because environmental awareness was not fully integrated into management systems, the increasing production levels in Company A resulted in elevated discharges of pollutants to surface water, whereas the preventive approach of Company B resulted in more stable discharges.

The differences in approach also resulted in different management systems. As a preventive approach is only effective if all personnel are committed to the company goals, all personnel need to be aware of the possible adverse consequences of their behaviour to the environment. In the case of Company B communication influencing the courses of action was one of the important levers in the reduction of waste water. Since the mid-1970s environmental issues have been discussed and managed throughout the organisation.

In the case of Company A, the WWT operation was appointed to a specific organisation that was responsible for the adequate treatment of all waste water originating from the many plants. For this purpose the management of the WWT made contracts with the individual plants concerning the quality and quantity of waste water. In the early years, the existence of this contract meant that there was no incentive to reduce waste water streams. Plant operators perceived that the reduction of water discharges was the responsibility of the WWT operator. As a result, there was little operational awareness of the link between daily plant activities and the discharge of waste water to surface waters.

At a later stage, the costs of WWT operation were attributed to the individual plants and so the discharge of waste water became an economic parameter. Consequently plant managers became aware of the issue of waste water, resulting in cost-effective side-stream measures. Subsequently the issue of waste water was re-introduced at working floor level. In the same period environmental awareness was also stimulated using other methods, for example by linking environmental performance with payment.

**Resume.** These descriptions of approaches to reduce emissions to surface water show that:

- technical measures and management aspects are equally important with respect to the reduction of discharges to surface water
- the choice for a particular strategy is dominated by local considerations taking into account the requirements of competent authorities. Hence, the abatement of waste water differs from case to case. However, the Company A case indicates that emission reduction based on end-of-pipe treatment alone may result in a less cost-effective operation
- awareness of the adverse consequences of behaviour on the (aquatic) environment is one of the main methods to control emissions.

## ANNEX VI: USE OF CATALYSTS IN INDUSTRY

[InfoMil, 2000 #83]

The translation of an idea for a chemical product to a production process involves several stages. Besides criteria for the product itself the production of a chemical has to meet economic criteria as well as criteria concerning human health and the environment. The role of catalysts is of great importance in meeting these criteria.

Catalysts are compounds that enhance the reaction rate of chemical reactions. Basically a catalyst is considered to form an intermediate compound with some of the reactants to form desired product. Principally a catalyst does not change chemically in time. Catalysts are used in virtually any chemical production process. The catalyst composition varies depending on the product itself and the process used. Some industrial examples are as follows:

Examples of catalysts in chemical industry		
Process	Catalyst	Example
Friedel Crafts condensation	AlCl <sub>3</sub>	Polymers
Hydrogenation	Pt, Pd, Ni	Saturation of hydrocarbons Production of fats from oils
Oxo process	Co	Oxoalcohols
Oxychlorination	Cu	Ethylene dichloride
Ziegler Natta reactions	TiCl <sub>4</sub> + aluminium alkylchloride FeCl <sub>3</sub>	Stereo specific polymers

In some processes compounds with indirect influence on reaction rate are (also) used, for example phase-transfer catalysts. In the production of polycarbonate, nitrogen-containing compounds are used for transport of condensation products (hydrogen chloride) from the solvent to the water phase. Traditionally catalysts are categorised as homogeneous or heterogeneous systems, with typical properties as follows:

Homogeneous catalysts	Heterogeneous catalysts
Present in the same phase (gas or liquid) as the reactants.	Present in a phase different from those of the reactants.
Offers the opportunity to vary between grades of products.	Only one product grade possible.
Usually follow rate equations which are first-order with respect to the catalyst concentration.	
Either integrated in the product or removed by (water) washing (often resulting in a waste water stream).	

**Environmental aspects.** The following table presents some emission factors comparing the use of homogeneous and heterogeneous catalysts in the combined production of styrene monomer and propylene oxide.

Emission factors for spent caustic (only) in styrene monomer / propylene oxide production *							
Plant		Emission factor					
No.	Capacity (kt/yr)	Homogenous catalyst			Heterogeneous catalyst		
		Catalyst (kg/tonne)	COD (kg/tonne)	flow (m <sup>3</sup> /tonne)	Catalyst (kg/tonne)	COD (kg/tonne)	flow (m <sup>3</sup> /tonne)
A	590 / 227	0.11	No data	0.208			
B	390 / 165				pm	no data	0.576
C	683 / 298				pm	58	0.498
D	640 / 285	0.14	90	0.356			

\* Factors refer to the total production of MS and PO

Based on the figures in the table above, spent caustic will be contaminated with negligible amounts of catalyst (up to 120 tonnes per year) and 30 to 60 kilotonnes of by-products (expressed as COD). These amounts cannot be discharged directly to surface water and special treatment is necessary.

In the case of plant A spent caustic is injected in a deep well (which is considered an environmentally safe solution by competent authorities in the USA). In all the other cases techniques are used in order to reduce contamination (specifically the COD load). In the case of plant D, special attention is paid to the removal of catalyst from the waste water. Eventually the treated caustic is neutralised and discharged to surface water.

Spent caustic from plants C and D is incinerated. In the case of the plant using a homogeneous catalyst (plant D) additional cleaning of flue gases is necessary (wet scrubbing at low pH). The drain of the scrubbing system is treated using a selective ion-exchange resin. The regenerate of the ion exchangers is transported to a specialised company for recovery of the catalyst. The overall efficiency of catalyst removal is approximately 95 %. In case of plant D the remaining 5 % corresponds to annual discharge of 7 tonnes catalyst.

Plants using heterogeneous catalyst need to periodically reactivate the catalyst using steam. The resulting condensate is treated in a waste water treatment plant.

**Catalyst selection.** The catalyst choice for a production process is made using the criteria of (raw) product quality, consequences for human health, safety and environment and, of course, economics. These criteria are related to one-another. For instance, energy consumption is relevant for the production costs as well as for the environment (greenhouse effect). This is also the case for waste generation. In the latter cases economic and environmental aspects strengthen each other. The availability of a preferred catalyst is also important. Nowadays most catalysts are patented and companies using a patented catalyst need to pay a fee to the patent holder. In some cases patents are used by companies for strategic purposes, which may mean that catalysts are not available for other companies.

**Resume.** The selection of a catalyst is only one of the steps to be taken in the basic design of a production process. Catalysts are important for creating optimal process conditions. On the contrary catalyst may induce adverse effects to man or environment. This is especially the case for homogeneous catalysts. Additional measures are necessary to reduce these adverse effects.

## ANNEX VII: ENVIRONMENTAL, HEALTH AND SAFETY ACTIVITIES DURING A PROCESSING PLANT PROJECT

Separate project steps can be identified in the development, engineering and construction of a chemical plant. During these phases, various environmental, health and safety (EHS) activities are required according to the nature of the process, the requirements of authorities, company policies, available process information and the site location. The environmental risks of plants vary and so the work required within the different development steps, and hence the EHS activities, differs between projects. This text describes some general guidelines for the project management to help define and manage EHS activities during the project phases. The development, engineering and construction of the production plant is divided into the eight phases, each with specific activities (see table below). Although the phases are separate, they are linked together and serve as logical decision points for project continuity [Finnish Environment Institute, 1999 #62].

Phase	Target	Basic data for the work	Work sequence	EHS activities during the phase
<b>Research</b>	Possibility, approval	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Innovation</li> <li>- Market survey, evaluation</li> <li>- Customer feed-back</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Laboratory studies</li> <li>- Bench-scale operation</li> <li>- Pilot plant operation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Chemical safety data</li> <li>- Reaction matrix analysis</li> <li>- Hazardous material specifications</li> <li>- Preliminary life-cycle analysis</li> </ul>
<b>Conceptual design</b>	Technical approaches	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Reaction mechanisms</li> <li>- Information on catalysts</li> <li>- Alternative site data</li> <li>- Company EHS policy</li> <li>- Materials for construction</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Flowsheet development</li> <li>- Conceptual equipment sizing</li> <li>- Process alternatives development</li> <li>- Site evaluation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conceptual energy optimise</li> <li>- Conceptual waste minimise</li> <li>- Environmental impact assessment</li> <li>- Consequence analysis</li> <li>- Preliminary hazard analysis</li> <li>- Potential problems analysis</li> <li>- Principles for fire / emergency systems</li> <li>- Product life-cycle analysis</li> </ul>
<b>Basic design</b>	Technical solution	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Basis for design</li> <li>- Feed/product specification</li> <li>- Preliminary flow drawings</li> <li>- Site information</li> <li>- EHS requirements</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Process optimisation</li> <li>- Automation / control development</li> <li>- Equipment sizing /specifications</li> <li>- Pilot plant development</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Energy optimisation</li> <li>- Waste water minimisation</li> <li>- Waste minimisation</li> <li>- Noise level evaluation</li> <li>- Preliminary emission estimation</li> <li>- Hazard and operability study</li> <li>- Fire / emergency system specifications</li> <li>- Life-cycle analysis review</li> </ul>
<b>Detailed engineering</b>	Final plant design	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Project plan</li> <li>- Flow drawings</li> <li>- Material/energy balance</li> <li>- PI drawings, equipment sizes</li> <li>- Preliminary plot plan</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Final plant design</li> <li>- Utility systems design</li> <li>- Control system design</li> <li>- Equipment design</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Final energy review</li> <li>- Final waste water review</li> <li>- Final noise level review</li> <li>- Emission estimation</li> <li>- Action error analysis</li> <li>- Fire / emergency system design</li> </ul>
<b>Construction</b>	Building the plant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Detailed design</li> <li>- Equipment design data</li> <li>- Equipment manufacturer data</li> <li>- PI drawings, equipment sizes</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Purchasing of specified material and equipment</li> <li>- Construction activities</li> <li>- Work inspection</li> <li>- Operator training</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- EHS specifications for purchasing &amp; inspection of material &amp; equipment</li> <li>- Emergency plans</li> <li>- Operating manuals for safe operation</li> <li>- Personnel training</li> <li>- Construction work monitoring</li> </ul>
<b>Commissioning</b>	Approval of construction	<ul style="list-style-type: none"> <li>- As-built plant design</li> <li>- Documents</li> <li>- Approved authority requirements</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verification of design &amp; construction work</li> <li>- Final authority approval</li> <li>- Operator training</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Operator and maintenance personnel training</li> <li>- Fire &amp; emergency training for operators</li> <li>- Testing fire / emergency systems</li> </ul>
<b>Start-up</b>	Start of production	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Operating manuals</li> <li>- Safety procedures</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Bringing plant to operating conditions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Review of operating manuals</li> <li>- Safety procedures review</li> </ul>
<b>Performance test</b>	Final plant acceptance	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Performance guarantees</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Performance test</li> <li>- Product quality verification</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Energy use verification</li> <li>- Waste water quality/ quantity verification</li> <li>- Verification of emissions</li> <li>- Environmental audit</li> </ul>

Whilst agreeing with this step-by-step approach to an industrial development project, CEFIC have made some additional comments, namely:

- Market, economic and financial analyses are all refined as a project develops.
- An investment cost estimation is carried out at each step with increasing accuracy.
- The selection of the site and the production capacity are important steps which have obvious environmental consequences.
- An industrial project usually has social consequences (e.g. employment, career development) which have to be addressed.
- Life Cycle Analysis is not common for LVOC products.
- The steps in project development have to match with the permitting procedures of Member States.
- Some steps are not relevant when the process is bought from a licensor rather than developed in-house.

### **1. Conceptual Design Phase**

The conceptual design develops and evaluates alternative technical approaches of a production plant and justifies further development work needed for the project. The conceptual design may also study different plant locations, specify technical requirements of the project (e.g. feed and product qualities, waste and waste water treatment, evaluate different materials for plant construction) and investigate possible routes for further plant development. The conceptual design phase ultimately prepares an order of magnitude investment and running cost estimate indicating the preliminarily economics of the project. The input information to the conceptual design may be determined by research/development activities, and may include sources like the license owners, information from operating units or information from general literature sources. The input information of the conceptual design has to incorporate basic chemistry of the process including complete reaction mechanisms, reaction kinetics and thermodynamics within the process, physical properties of the process streams, methods for VLE estimates and basic information of the applicable plant construction materials.

**Conceptual energy optimisation.** The conceptual design phase includes the synthesis of the preliminary process flow diagram. During the synthesis several possible flow sheet approaches may be analysed. This development work gives the project owner a good opportunity to identify and to adjust the environmental impact the plant is going to have and also gives a possibility to direct the design work to meet all his needs. The development of the energy balance will give the project owner a possibility to study the energy consumption or energy production and also gives him a chance to optimise the process for several alternative design approaches. At the conceptual design stage it is necessary to find the main principles for energy use or production and to study how the utility systems at alternative sites can best be adjusted for the new project. It is not necessary to develop detailed energy recovery system for the production plant like an optimum heat exchanger network. In terms of Process Integration Technology it is necessary to prepare the composite curves and a grand composite curve for the separate alternative process approaches to support the energy analysis.

**Conceptual waste minimisation.** Below is a list of different techniques to minimise wastes within a process plant. During the conceptual design phase it is important to study all possible alternative approaches for an optimum waste minimisation, but the list may be used during the whole design.

Waste source reduction: Source control, Input substitution, Product reformulation, Technology modification, Good housekeeping practices.

Recycling (on-site / off-site): Process redesign, Re-use of ingredients, Effective substitutes, Recover usable products, Regeneration.

Waste treatment: Process design, Process modifications, Equipment changes, Energy conservation.

**Environmental impact & Environmental impact assessment (EIA).** In the European Union a special Environmental Impact Assessment (EIA) is required for large new chemical plants or for major retrofits according to specified criteria. The EIA covers all environmental aspects a production plant. This type of work should be done according to the Authority requirements. The requirements for this assessment specify when an EIA has to be made and what information the EIA has to contain. In case an EIA is required, the study will cover all environmental impact the plant may have. Also, the environmental study must normally cover alternative approaches and at least the alternative not to build the plant.

**Principles for fire/emergency systems.** At this stage we normally include the following items in the study:

- authority requirements to be followed
- preliminary calculation of fire water requirement
- preliminary investigation of fire water source
- preliminary estimation of fire fighting equipment
- preliminary estimation of fire fighting and emergency personnel.

**Hazard and risk analyses.** The main purpose for carrying out hazard and risk analyses for investment projects is to find out what kinds of accidents (fires, explosions, releases of substances hazardous to health or to environment, major equipment or product losses and product off-spec cases) are possible, and how they could occur. On the basis of the resulting information technical and operational actions are proposed, in order to prevent accidents, reduce their consequences or make them less probable.

Other purposes of hazard and risk analyses are:

- to find out information gaps
- to implement Inherent SHE (Safety-Health-Environmental friendliness)
- to review design
- to train staff (both design and operation)
- to improve quality of procedures
- to prepare material for training
- to produce documentation for different levels of project decision making (incl. the authorities)
- to collect information for dissemination to the public on (major) accident hazards/risks.

The following hazard and risk analyses should be considered at the conceptual design stage:

- reaction matrix
- consequence analysis
- preliminary hazard analysis (hazard mapping; alternative methods)
- Dow Fire & Explosion index (preliminary).

The methods to make these risk analyses are described in the Neste risk analysis manuals. For the Dow F&E index we apply the 6<sup>th</sup> edition (published by the AIChE, American Institute for Chemical Engineers).

**Product life-cycle analysis.** Product life-cycle analysis should be prepared at this stage. In general a product life-cycle analysis is a complex problem. The analysis covers an evaluation of raw material usage, yields, waste material generation, waste minimisation, energy consumption, product use and final disposal. As the technologies to manufacture and to use a product may vary and there are normally several possibilities for the raw materials, the life-cycle analysis are complex and mostly give information of a qualitative type.

## **2. Basic Design Phase**

**Energy optimisation.** During the basic design stage, energy optimisation with the Pinch-analysis should be made to cover the process plant and the utility systems serving the plant. The utility optimisation shall be done if possible together with the overall plant energy optimisation. A site-wide analysis gives the best possibility to optimise the total energy needed for the plant. Site-wide analysis requires a considerable amount of expert work and the analysis should be judged before starting this kind of an effort.

**Waste water minimisation.** For the minimisation of the waste water amount a technology using the Pinch principles may be applied. The principles will give the target for the minimum fresh water and waste water amounts. The technology is described in the Pinch literature. The principles described earlier for the waste minimisation may be practised for the waste water minimisation as well.

**Waste minimisation.** The same principles given above at the conceptual design phase for the waste minimisation for a process plant are applicable again and will help to find the right methods for minimising the waste at a process plant.

**Noise level evaluation.** The noise level evaluation will be reviewed to verify the results on the noise level calculations made during EIA/ EA.

**Preliminary emission estimation.** Depending on the plant nature a preliminary estimation of plant emissions may be done. The estimation shall cover: Carbon dioxide, VOC, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and any other, for the process specific volatile, poisonous, smelling etc. emission.

**Fire/emergency system specification.** The fire/emergency system specification will be done according to the general engineering practice described in the basic design guidelines.

**Hazard and risk analyses.** At this stage the process has been selected, the location has been decided, and the design thinking is well developed. Major changes to the process can still be made. Process flow diagrams are usually available. Ranking of units (high, medium or low risk) in respect to explosion, fire, toxicity and environmental risks will be done by risk analysis methods like Dow Fire & Explosion index and Chemical Exposure index. The most critical units/stages/areas are studied with a Hazard and Operability Study (HAZOP) or another respective detailed method. The main results of these analyses will give the basis for modifications in layout and other design solutions, by which the main risks of the process or the storage could be minimised or eliminated. The analyses also give assistance in deciding where to direct a detailed risk study.

**Product life-cycle analysis review.** A review is made to verify the life-cycle analysis prepared during the conceptual design stage.

## **3. Detailed Engineering**

**Final energy review.** During the detailed engineering phase some design changes may occur. To adjust the energy requirement/production to the optimum a Pinch-analysis is again repeated. The purpose is to check that the design still represents the wanted optimum design. If the optimisation during the basic design phase has been done with Process Integration technology normally only minor changes are needed to adjust the final design to optimum energy use.

**Final waste water review.** During the detailed engineering the amount and quality of different waste waters streams should be reviewed to verify the information developed during the earlier design steps. This information should cover all waste water streams the plant under design will produce.

**Final waste review.** During the detailed engineering a review of the amount and quality of the different wastes should be done as well in order to verify the information developed during the earlier design steps. This information must cover all the wastes the plant under design will produce.

**Final noise level review.** The final noise review should be done to verify the noise level calculation made for EIA/EA. The review is made to analyse possible changes needed to control the noise level.

**Emission estimation.** The final emission estimation will be done based on the information developed during the detailed engineering. The estimation shall cover the evaporative components specified earlier in the section of Basic Engineering Phase.

**Fire/Emergency system design.** The final detailed engineering for the fire/emergency system is done according to the detailed engineering guidelines.

**Hazard and risk analyses.** At this stage all the main design decisions have been made. There is still space for fine-tuning and the preparation of operation and special procedures requires an information package on possible serious disturbances. Well-thought PI-diagrams are now available. The hazard and operability studies (HAZOPs) for those units not covered earlier are now carried out. NOTE: HAZOPs etc. should - at least partly - be carried out during the basic design, if possible.

We basically rank the units based on Dow Fire & Explosion in three Classes. During the early detailed engineering stage the following hazard studies are proposed for the different Classes:

- **High rank:** Detailed identification of hazards by Hazard and Operability Study - HAZOP (or Hazard Mapping); in selected cases Action Error Analysis for analysing human errors. Eventual completion and at least checking / updating of the Consequence Analysis that was done earlier.
- **Medium rank:** Identification of hazards by Hazard Mapping (or HAZOP). Consequence Analysis

During the later detailed engineering stage the following hazard studies can be judged:

- **High rank:** Possibly identification of critical human errors, before finalising the respective procedures (Action Error Analysis).
- **Medium rank:** Action Error Analysis
- **Low rank:** An expert report on the main hazards (should preferably be prepared initially already at an earlier stage). HazOp or Potential Problems Analysis.

The necessary changes of the design decided on the basis of the hazard and risk analyses shall be done as part of the detailed engineering work.

#### **4. Purchasing / Construction Phase**

During the purchasing phase the Lieferanten of the plant equipment and material are selected. It is obvious that the purchased equipment and material must fulfil the plant environmental, health and safety requirements.

**EHS-Requirement specifications for material and equipment purchasing.** All equipment and material must be purchased according to written specifications. The equipment and material specifications must be in accordance with the plant EHS-requirements. Special attention shall be

paid on the machinery noise level, the equipment maintenance practices and - in case the equipment will contain evaporative hydrocarbons - on the possibilities to minimise the leakage.

**EHS-Requirement specifications for inspection of purchased material.** Neste has prepared general requirements for inspection of purchased material and these guidelines state how to inspect the requirements set by EHS-specifications.

**Emergency plans.** Emergency plans will be prepared to show how upset situations will be organised and handled.

**Operating manual for safe operation.** The operating manual for safe operation will be prepared according to the available information and documentation. The manual will be revised according to the information received from equipment suppliers etc.

**Operator and maintenance personnel training for safe operating practices.** The training of operating and maintenance personnel will be started. During the training also the results of risk studies are utilised in the preparation of training material and as direct training material.

**Construction work safety monitoring.** At Neste a separate in-house practice covers safety aspects at the construction work. The same practice is used to monitor construction work safety as well.

## **5. Commissioning Phase**

**Operator and maintenance personnel training for safe maintenance.** All operators and maintenance personnel have to be trained for safe maintenance practices. Neste - as normally most companies - has written training procedures and written guidelines for safe maintenance of all equipment.

**Fire and emergency training for operators.** Every operator has to be trained for initial fire fighting and sound first aid practices.

**Testing of fire and emergency systems.** It is checked that construction is according to design. During the testing the functioning of all systems will be secured and probable 'unsuitable' design solutions are also revealed.

## **6. Start-up Phase**

Start-ups, especially the first start-up, normally gives plenty of experience regarding the safety. At Neste we try to collect this experience and review our operating manuals and safety procedures shortly after start-up. After the first start-up we also measure and verify the noise level.

## **7. Performance Test**

After the start-up a performance test may be done. During this test beyond normal production performance measurement also the energy use of the plant, the generation and the quality of waste water, the formation and the amount of waste and the plant emission is verified. As a last step for a new production plant an environmental audit can be done. These audits are proposed to be done according to standard methods like ISO 14000 or BSI 7700.

## ANNEX VIII: MEMBER STATE AIR POLLUTANT CLASSIFICATION SYSTEMS

### A. Dutch classification for air emissions

The following text is a translation of the Dutch NeR Classification system.

#### 3.2 'General emission standards

##### 3.2.1 Extremely hazardous substances

Some substances are so dangerous (to the environment) that emissions should in principle not occur at all. Such substances are regarded as extremely hazardous. For the process emissions of such substances the aim must be to achieve zero level emissions, i.e. that no emission takes place at all. This is referred to as compulsory minimisation (refer to §2.3.7).

For extremely hazardous substances no limit mass flow or emission standard applies but the requirement to minimise emissions applies instead.

A substance is categorised as Extremely Hazardous on the basis of extreme toxicity, persistence and tendency towards accumulation.

##### Extremely hazardous substances

	Name of substance
	polybromine dibenzodioxins
	polybromine dibenzofurans
	polychlorinated biphenyls (PCB)
	polychlorinated dibenzodioxins (PCDD)
	polychlorinated dibenzofurans (PCDF)
	polyhalogenated dibenzodioxins
	polyhalogenated dibenzofurans

##### 3.2.2 Emission standards for carcinogenic substances

Carcinogenic substances can be subdivided into carcinogens with a threshold level - i.e. that carcinogenic effects only occur above a certain dose - and carcinogens without a threshold level.

On the basis of information on the carcinogenic properties of various substances originating from both the EC and the International Agency for Research on Cancer (IARC) a list of carcinogenic substances has been drawn up.

This list has been supplemented by the list of substances used in the required registration of hazardous substances within the framework of the labour conditions legislation and has been harmonised with the list of compounds which are classified as such in TA-luft (1986 version).

For the purposes of the NeR the following substances are regarded as carcinogenic:  
Substances with an EC classification:

- 1C 'Carcinogenic to man on the grounds of epidemiological research findings', and
- 2C 'Carcinogenic to man on the grounds of evidence in particular from chronic animal testing'

Substances with an IARC classification:

- 1'Carcinogenic to man', or
- 2A'Likely to be carcinogenic to man'

Carcinogens are subdivided into two groups in the NeR:

carcinogens with a threshold value, in which the carcinogenic effect only occurs above a certain concentration, and  
carcinogens without a threshold value for which carcinogenic effects can occur independently of the dose.

Carcinogens with a threshold value are classified in accordance with the category to which they belong on the basis of their physical/chemical properties. The carcinogenic substances without a threshold value are classified into one of these three classes on the grounds of the immission concentration which introduces a risk of one additional case of cancer per one million people.

classconcentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

C.1 < 0.001

C.2  $\geq 0.001$  and < 0.1

C.3  $\geq 0.1$

Where this concentration has not been determined yet, the same classification is used as in TA-luft (1986).

For 2-nitropropane neither of these classifications can be used. For safety reasons, this substance has therefore been classified as a C.1 substance.

In the 80s lists were drawn up within various policy frameworks of substances for which all emissions to air must be controlled vigorously, the so-called Black List substances. These Black List substances are no longer part of the policy formulated in the NEPP (National Environmental Policy Plan). For this reason they are not incorporated as such into the NeR.

At the local level the authorities can obviously adopt points of departure for their policies in order to also reduce the emissions of such substances to the minimum levels possible.

### **Carcinogens without a threshold value**

For carcinogens without a threshold value no minimum dose has been fixed below which no carcinogenic effects can be expected. Here compulsory minimisation applies (refer to §2.3.7)

In the case of carcinogens without a threshold value the cumulation rule applies and also the following considerations:

#### *Class C.1*

In the case of an untreated mass flow of 0.5 grams per hour or more an emission standard of  $0.10 \text{ mg}/\text{m}_0^3$  applies.

#### *Class C.2*

In the case of an untreated mass flow of 5.0 grams per hour or more an emission standard of  $1.0 \text{ mg}/\text{m}_0^3$  applies.

#### *Class C.3*

In the case of an untreated mass flow of 25 grams per hour or more an emission standard of  $5.0 \text{ mg}/\text{m}_0^3$  applies.

**Carcinogenic substances (C1, C2 and C3)**

	Name of substance*	Remark	Class
	Benzo(a)anthracene		C.1
	Benzo(a)pyrene		C.1
	Benzo(b)fluoranthene		C.1
	Benzo(j)fluoranthene		C.1
	Benzo(k)fluoranthene		C.1
	Beryllium and its compounds, calculated as Be		C.1
	Chromium(VI) compounds, calculated as Cr		C.1
	Dibenzo(a,h)-anthracene		C.1
2-	Naftylamine (+ salts)		C.1
2-	Nitropropane		C.1
	Diethyl sulphate		C.2
	Dimethyl sulphate		C.2
	Ethene oxide	refer to: 1,2-epoxyethane	C.2
	Ethylene oxide	refer to: 1,2-epoxyethane	C.2
	Nickel and its compounds, calculated as Ni		C.2
1,2-	Epoxyethane		C.2
3,3-	Dichlorobenzidine (+salts)	refer to: 3,3'-dichloro-(1,1'-biphenyl)	C.2
3,3'-	Dichloro-(1,1'-biphenyl)		C.2
	Acrylonitrile	refer to: propenenitrile	C.3
	Benzene		C.3
	Buta-1,3-diene		C.3
	Butadiene	refer to: buta-1,3-diene	C.3
	Chloroethene	refer to: vinyl chloride	C.3
	Epichlorohydrine		C.3
	Hydrazine (+salts)		C.3
	Propenenitrile		C.3
	Propene oxide	refer to: 1,2-epoxypropane	C.3
	Propylene oxide	refer to: 1,2-epoxypropane	C.3
	Vinyl chloride		C.3
1-	Chloro-2,3-epoxypropane	refer to: epichlorohydrine	C.3
1,2-	Dibromomethane		C.3
1,2-	Dichloroethane		C.3
1,2-	Epoxypropane		C.3

\* For CAS numbers see Appendix 4.5

**Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**

A subset of the various PAHs has been classified as carcinogenic without a threshold value and therefore is subject to compulsory minimisation stated in the NeR. In actual practice, in the case of measurements and requirements also various 'less hazardous' aromates are included in PAH-analyses.

Below a listing is given of several common PAHs, their classification and customary analysis techniques.

Polycyclic aromatic hydrocarbon	NeR	EC/IARC	NVN2816	note
Acenaphthene				e
Acenaphthylene				e
Anthracene	(sO.1)		yes	le
<i>Benzo(a)anthracene</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>yes</i>	<i>le</i>
<i>Benzo(a)pyrene</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>yes</i>	<i>ble</i>
<i>Benzo(b)fluoranthene</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>	<i>yes</i>	<i>be</i>
Benzo(b)fluoranthene				
Benzo(e)pyrene			yes	
Benzo(g,h,i)perylene			yes	ble
<i>Benzo(j)fluoranthene</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>		
<i>Benzo(k)fluoranthene</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2B</i>	<i>yes</i>	<i>ble</i>
Chrysene <sup>1)</sup>			yes	le
Coronene			yes	
Debenzo(a,e)pyrene		/2B		
<i>Debenzo(a,h)anthracene</i>	<i>C.1</i>	<i>2C/2A</i>	<i>yes</i>	<i>e</i>
Debenzo(a,h)pyrene		/2B		
Debenzo(a,i)pyrene		/2B		
Debenzo(a,j)anthracene			yes	
Debenzo(a,l)pyrene		/2B		
Dibenzo(a,h)acridine		.../2B		
<i>7H-dibenzo-(c,g)carbazol</i>		.../2B		
3,6-dimethyl-phenanthrene			yes	
Fluoranthene			yes	ble
Fluorene				e
Indeno(1,2,3-c,d)pyrene 1)		/2B	yes	ble
<i>3-methyl-cholanthrene</i>				
<i>5-methyl-chrysene</i>		.../2B		
Naphthalene	O.2			l
Phenanthrene			yes	le
Pyrene			yes	e

note <sup>1)</sup>: in the PAH criteria assessment document this substance is listed as carcinogenic (RIVM report 758474007)

The compounds listed in *italics* are carcinogenic according to Annex A of the requirements for registration of hazardous substances, module 5 of the information system for toxic substances to be used in applying working conditions legislation, November 1991

Legend for referral markings next to the remarks:

b = PAHs according to Borneff

l = PAHs according to Guideline for Soil Sanitation, 1988

e = PAHs according to EPA

### Carcinogens with a threshold value

The following applies to carcinogens with a threshold value:

#### *Asbestos (class sA.1)*<sup>1</sup>

In the case of an untreated mass flow of 1.0 gram per hour or more a maximum emission concentration of 2 fibres per cm<sup>3</sup> applies, corresponding to an emission standard of 0.10 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup>

#### *Arsenic and its compounds (class sA.1), calculated as As*

In the case of an untreated mass flow of 1.0 gram per hour or more an emission standard of 0.20 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies.

#### *Cadmium and its compounds (class sA.1), calculated as Cd*

In the case of an untreated mass flow of 1.0 gram per hour or more an emission standard of 0.20 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies.

<sup>1</sup> In accordance with EC directive 87/217/EEC, a more stringent emission standard applies than for other substances in class sA.1.

*Formaldehyde (class O.1)*

In the case of an untreated mass flow of 0.10 kilogram per hour or more an emission standard of 20.0 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies.

*Silica (silicon dioxide) (class sA.1), in particular cristoballite, tridymite and respirable quartz*

in the case of an untreated mass flow of 1.0 grams per hour or more an emission standard of 0.20 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies.

**Respirable quartz**

Silica (quartz) is often released during the processing of material containing sand ((sand) blasting stone or brick, abrasive finishing of concrete surfaces, grinding operations etc). For respirable quartz a low MAC value applies (0.075 mg/m<sup>3</sup>). In order to achieve this value at the work site air evacuation at the source or high-volume ventilation is utilised. In the latter case the rule applies that if the MAC value is met at the work site the ventilation air being discharged always satisfies the NeR emission standard. Verification by measurement of the emission is not required in this case.

If air evacuation at the source is utilised the concentration of quartz and other silicates in the waste gas may be higher than the requirements indicate. In that case an end-of-pipe dust separator and verification through measurements is required (refer to §3.7.2).

**3.2.3.Emission standards for particulates**

For the category particulates no limit mass flow has been determined to date.

For emissions of particulates in general (indicated as category S) the rule applies that waste gas flows in the case of an untreated mass flow smaller than 0.50 kilograms per hour may contain a maximum of 50 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> particulates, and in the case of fabric filters, metal-type filters or similar filtering separators a maximum of 10 mg<sub>0</sub><sup>3</sup>. In the case of such small sources of particulates it may be unreasonable for reasons of cost effectiveness to demand that measures are taken. In such situations the competent authorities may deviate on duly stated grounds from the concentration requirements.

In the case of an untreated mass flow larger than or equal to 0.5 kilograms per hour – assuming that the waste gas parameters allow it – application of filtering separators must be aimed for. In that case an emission standard of 10 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies. Where such filtering separators cannot be used due to the specific waste gas parameters, in principle an emission standard of 25 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies. If the Best Available Control Technology makes it necessary in special situations to deviate on duly stated grounds from this requirement then a limit value a maximum of 50 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> may be stipulated.

**Particulates, category S**

Name of substance*	Remarks	Class
Aluminium and its compounds		S
Benzyltributyl-ammonium 4-hydroxy-naphthalene-1-sulphonate		S
Borium and compounds in particulate form		S
Compounds of calcium, with the exclusion of calcium oxide		S
Carbon black		S
Graphite		S
Wood dust (particles <10 mm)		S
Iron oxide (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )		S
Magnesium compounds		S
Molybdenum and its compounds		S
Polymethylmethacrylate		S
Polyvinyl alcohol		S
Polyvinylidene fluoride		S
Portland cement		S
Silicon dioxide (amorphous)		S
Particulates		S
Titanium dioxide		S
Sand and other silicon-compounds, with the exception of crystalline and/or fibrous compounds		S
Zinc and its compounds, with the exception of zinc chromate and zinc chloride (fume)	4)	S
Zinc stearate		S
Zirconium	provisional classification	S
Zirconium oxide	provisional classification	S

\* For CAS numbers refer to Appendix 4.5.

4) Fume is defined here as condensed metal vapour.

Unless explicitly indicated otherwise in a special regulation, 'particulates' will mean solid particles suspended in air, refer to §2.10 for details.

For the classification of specific substances or materials, refer to §3.2.4 and 3.2.5.

In the emission standards applicable to particulates it is indicated that, in the case of filtering separators being used, a requirement of 10 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> may be stipulated.

In the case of an untreated mass flow larger than or equal to the limit mass flow – assuming that the waste gas parameters allow it – application of separators of this type must be pursued.

**Filtering separators**

Filtering separators can generally be utilised if the untreated mass flow (possibly after a pre-treatment) meets the following conditions:

- temperature < 250 °C for fabric filters
- < 80 °C for metal-type filters
- relative humidity < 90 %
- particle size (d<sub>p</sub>) > 0.1 μm

In this case the filters should comply with the indicative specifications listed below (NeR research into particulates/Haskoning):

surface load of fabric	1 – 2	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .minute for fabric filters
surface load of fabric	1.3	m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .minute for metal-type filters
pressure drop over filter (across the fabric)	70 - 80	mbar for fine fabric filters
	15 - 25	mbar for coarse fabric filters
	2.5	mbar for very coarse fabric filters
	40	mbar for metal-type filters

possible problems associated with application: potential solution:

hygroscopic substances	heating of filter fabric
sticky substances	pre-coating of fabric used in filter
danger of explosion	explosion safe design of the filter

If it is necessary to pre-treat the waste gas flow (for example by cooling) in order to allow the application of filtering separators this may result in a diminished cost effectiveness of this device if this pre-treatment is not integrated with emission control of other substances or materials.

### 3.2.4. Emission standards for inorganic substances

Inorganic substances are subdivided into particulate inorganic substances and gaseous or vaporous inorganic substances<sup>2</sup>.

#### Particulate inorganic substances (Category sA)

In the case of particulate inorganic substances the cumulation rule applies and also the following considerations:

##### *Class sA.1*

In the case of an untreated mass flow of 1.0 gram per hour or more an emission standard of 0.20 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies.

##### *Class sA.2*

In the case of an untreated mass flow of 5.0 grams per hour or more an emission standard of 1.0 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies.

##### *Class sA.3*

In the case of an untreated mass flow of 25 grams per hour or more an emission standard of 5.0 mg/m<sub>0</sub><sup>3</sup> applies.

If during the venting of waste gases physical conditions (pressure, temperature) occur resulting in the above-mentioned components to be present in substantial amounts in a vaporous or gaseous form, then the applicable concentrations must also be applied to the total of all particulate, gaseous and vaporous emissions. This does not apply if separate requirements are mentioned in the category gaseous and vaporous inorganic substances for the gaseous and vaporous emission concerned.

<sup>2</sup> A basic list of inorganic substances has been compiled by complementing the list from the TA-luft (1) with those substances of which, according to the Emission Registration for Air (ER-L), more than 1000 kg per year is emitted into the atmosphere. Substances of which, according to the "ER-L", smaller amounts are emitted than 1000 kg per year were removed from the list for the time being.

<b>Name of substance</b> <sup>*)</sup>	<b>Remark</b>	<b>class</b>
Arsenic and its compounds, calculated as As	carcinogenic <sup>1)</sup>	sA.1
Cadmium and its compounds, calculated as Cd	likely carcinogenic <sup>1)</sup>	sA.1
Cristoballite		sA.1
Iron pentacarbonyl		sA.1
Ceramic fibres		sA.1
Quartz, respirable (crystalline silica)	likely carcinogenic <sup>1)</sup>	sA.1
Mercury and inorganic mercury compounds, calculated as Hg		sA.1
Platinum compounds, calculated as Pt	<sup>3)</sup>	sA.1
Rhodium compounds, calculated as Rh	<sup>3)</sup>	sA.1
Silica fibres, especially cristoballite and tridymite, and respirable quartz	likely carcinogenic <sup>1)</sup>	sA.1
Slag wool fibres		sA.1
Thallium and its compounds, calculated as Tl		sA.1
Tridymite		sA.1
Vanadium compounds, especially vanadium oxides, halides and sulphates, and vanadates, calculated as V		sA.1
Silver and its compounds, calculated as Ag		sA.1
Chromyl chloride		sA.2
Glass wool fibres		sA.2
Cobalt (fume) and cobalt compounds, calculated as Co	<sup>4)</sup>	sA.2
Copper fume, calculated as Cu	<sup>4)</sup>	sA.2
Lead and inorganic lead compounds, calculated as Pb		sA.2
Lead molybdate	refer to: lead and its compounds	sA.2
Rhodium and its compounds (non-soluble in water), calculated as Rh	<sup>3)</sup>	sA.2
Selenium and its compounds, calculated as Se		sA.2
Rock wool fibres		sA.2
Tellurium and its compounds, calculated as Te		sA.2
Antimony and its compounds, calculated as Sb		sA.3
Barium and its compounds, calculated as Ba		sA.3
Calcium fluoride	<sup>9)</sup>	sA.3
Calcium oxide		sA.3
Chromium and its compounds, calculated as Cr (excluding the Cr(VI) compounds mentioned in §2.3.1.)		sA.3
Cyanides, calculated as CN		sA.3
Fluorides, calculated as F		sA.3
Fluorspar	<sup>9)</sup> refer to: calcium fluoride	sA.3
Potassium ferricyanide	refer to: cyanides	sA.3
Potassium hydroxide		sA.3
Copper and its compounds, calculated as Cu, with the exception of copper fume		sA.3
Manganese (fumes) and manganese compounds, calculated as Mn	<sup>4)</sup>	sA.3
Sodium hydroxide		sA.3
Palladium and its compounds, calculated as Pd		sA.3
Platinum and non-water-soluble platinum compounds, calculated as Pt		sA.3
Tantalum	<sup>9)</sup>	sA.3
Tin and inorganic tin compounds, calculated as Sn		sA.3

Vanadium, vanadium alloys and vanadium carbide, calculated as V		sA.3
Yttrium	9)	sA.3
Yttrium oxide	9)	sA.3
Zinc chloride (fume)		sA.3

<sup>7)</sup> For CAS numbers refer to Appendix 4.5

<sup>1)</sup> Refer to §3.2.2

<sup>3)</sup> The requirements are based on all substances belonging to these classes, unless it only concerns emissions of substances non-soluble in water, in which case a requirement as listed in a class which is one number higher becomes applicable.

<sup>4)</sup> Fume in this context means condensed vapour of metals.

<sup>9)</sup> Provisional classification

### Classification of particulate inorganic substances

Particulate inorganic substances have been classified on the grounds of the MAC value into one of the 3 following classes:

classMAC value  $\text{mg}/\text{m}_0^3$

sA.1 < 0.1

sA.2  $\geq 0.1$  and < 0.5

sA.3  $\geq 0.5$

If more than one MAC value applies to a group of substances, the lowest value will be the norm. Although the classification system does not recognise an upper limit, substances which can be regarded as relatively non-hazardous may be considered as 'particulates'. These substances must then meet the requirements of the category 'particulates, general (S)'.

The following inorganic substances will not be counted as belonging to category sA.3 but to class S:

CAS number Substance

(..)Aluminium and its compounds
(..)Borium and compounds in particulate form
(..)Calcium compounds
(1305-78-8)with the exception of calcium oxide
(7782-42-5)Graphite
(..)Magnesium compounds
(..)Molybdenum and its compounds
(..)Portland cement
(..)Sand and other silicon compounds
with the exception of crystalline and/or fibrous compounds
(13463-67-7)Titanium dioxide
(..)Zinc and its compounds with the exception of
(13530-65-9)zinc chromate
(7646-85-7)zinc chloride (fume)

### Classification of fibrous particulates

Fibre here will mean: a particle with a length in excess of 5  $\mu\text{m}$ , a width of less than 3  $\mu\text{m}$  and a length/width ratio of more than 3:1. (Guidelines of the Council of the European Communities dated 19 March 1987; 87/217/EEC).

Ceramic and slag wool fibres must be placed on a par with silica fibres as far as the hazard that they represent is concerned; they can therefore be classified as Class sA.1 substances.

In circles concerned with labour conditions the risk posed by glass and rock wool fibres is estimated a factor 5 lower (Working with glass and rock wool, Ministry of Social Services and

Employment, 1991). For emissions of such fibres it is therefore acceptable to apply the regulation for substances of class sA.2.

### Gaseous or vaporous inorganic substances (Category gA)

The cumulation rule is not applicable to gaseous or vaporous inorganic substances.

#### Class gA.1

In the case of an untreated mass flow for each substance of 10 grams per hour or more an emission standard of  $1.0 \text{ mg/m}_0^3$  applies.

#### Class gA.2

In the case of an untreated mass flow for each substance of 50 grams per hour or more an emission standard of  $5.0 \text{ mg/m}_0^3$  applies.

#### Class gA.3

In the case of an untreated mass flow for each substance of 300 grams per hour or more an emission standard of  $30 \text{ mg/m}_0^3$  applies.

#### Class gA.4

In the case of an untreated mass flow for each substance of 5.0 kilograms per hour or more an emission standard of  $200 \text{ mg/m}_0^3$  applies.

### Reference value for oxygen availability

For substances of Class gA4, in the case of emissions originating from incineration the requirements apply to circumstances of 3 % oxygen availability, and in the case of process emissions they apply to circumstances of normal oxygen availability under typical process conditions, unless it has been explicitly provided for otherwise in a special regulation.

### Gaseous or vaporous inorganic substances (gA1, gA2, gA3, gA4)

Name of substance <sup>*)</sup>	remark	class
Arsenic trihydride (arsine)		gA.1
Cyanogen chloride		gA.1
Chlorine dioxide		gA.1
Phosphorus trihydride (phosphine)		gA.1
Phosgene		gA.1
Diborane (B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )		gA.1
Hydrogen cyanide (HCN)		gA.2
Borium trifluoride		gA.2
Bromine and its compounds, calculated as HBr		gA.2
Chlorine gas (Cl <sub>2</sub> )		gA.2
Hydrogen cyanide (HCN)	refer to: prussic acid	gA.2
Fluorine and its compounds, calculated as HF		gA.2
Phosphoric acid		gA.2
Germanium hydride (GeH <sub>4</sub> )		gA.2
Silicon tetrafluoride		gA.2
Silicon tetrahydride		gA.2
Hydrogen iodide	provisional classification	gA.2
Hydrogen sulphide		gA.2
Sulphuric acid		gA.2
Borium trichloride		gA.2
Nitrogen trifluoride		gA.2

Chlorine compounds, calculated as HCl	gA.3
Nitric acid (mist)	gA.3
Silicon tetrachloride	gA.3
Trichlorosilane	gA.3
Sulphur hexafluoride	gA.3
Dichloro-silicondihydride	gA.3
Ammonia	gA.4
Nitric oxides, calculated as NO <sub>2</sub>	gA.4
Oxides of sulphur, calculated as SO <sub>2</sub>	gA.4

<sup>3</sup>) For CAS numbers refer to Appendix 4.5

### Classification of gaseous or vaporous inorganic substances (category gA)

Vaporous or gaseous inorganic substances have been classified on the grounds of the MAC value into one of the 3 following classes:

classMAC value mg/m <sub>0</sub> <sup>3</sup>
gA.1 < 0.5
gA.2 ≥ 0.5 and < 3
gA.3 ≥ 3

According to the above classification system, ammonia would have to be classified as Class gA.3. However, for pragmatic reasons ammonia has been classified as Class gA.4. Best Available Control Technology in many situations allows residual emissions to be achieved which are better than the range of 30 to 200 mg/m<sup>3</sup>. Where it is known that in a specific emission situation a concentration of less than 200 mg/m<sup>3</sup> is feasible, special regulations have been laid down which reflect this state of affairs. Ammonia can perhaps be classified as Class gA.3 if further information on the residual concentration which is achievable when using Best Available Control Technology in the case of sources which are not covered by special regulations suggests such a course of action.

Oxides of sulphur and nitrogen have been classified as Class gA.4 on the grounds of the technical options available for emission reductions.

Hydrogen sulphide has been classified as Class gA.2 on the grounds of the low concentrations in which it can be detected as a smell.

Pending a formal classification, emissions of sulphuric acid (7664-93-9) and phosphoric acid (7664-38-2) (mist) will be regulated in accordance with class gA.2, and nitric acid (7697-37-2) (mist) in accordance with class gA.3.

### 3.2.5. Emission standards for organic substances

In Appendix 4.5 organic substances (category O) have been classified into different classes, O.1 through O.3. This list with organic substances is not exhaustive and if necessary substances can be added on the basis of the classification system indicated in the accompanying comments.

For the various organic substances the following emission standards apply. In this case the cumulation rule applies.

#### Solvents Directive

Due to the EC Solvents Directive, for emissions of organic substances used in specific industrial processes separate requirements apply. These have been incorporated into the Decree on volatile organic substances and solvents. These requirements take precedence over the requirements in the NeR. A list of the activities affected can be found in §2.8.2.

In addition, special regulations apply for a number of activities in which organic substances might be released. These are included in §3.4. In §2.8.4.6 it is indicated how these must be applied.

### Gaseous and vaporous organic substances

#### Class gO.1

In the case of an untreated mass flow of 0.10 kilograms per hour or more an emission standard of 20 mg/m<sup>3</sup> applies.

#### Class gO.2

In the case of an untreated mass flow of 2.0 kilograms per hour or more an emission standard of 100 mg/m<sup>3</sup> applies.

#### Class gO.3

In the case of an untreated mass flow of 3.0 kilograms per hour or more an emission standard of 150 mg/m<sup>3</sup> applies.

### Gaseous and vaporous organic substances (O1, O2, O3)

	Name of substance <sup>*)</sup>	Remark	Class
	Acetaldehyde	refer to: ethanal	O.1
	Acenaphthene		O.1
	Acenaphthylene		O.1
	Acrolein	refer to: propenal	O.1
	Acrylic acid	refer to: propenoic acid	O.1
	Acrylic ester	refer to: ethyl propenoate	O.1
	Acrylic methyl ester	refer to: methyl propenoate	O.1
	Alkyl lead compounds		O.1
	Aminobenzene		O.1
	Aminoethane	refer to: ethylamine	O.1
	Aminomethane	refer to: methylamine	O.1
sec-	Amylacetate		O.1
	Aniline	refer to: aminobenzene	O.1
	Acetic anhydride		O.1
	Aziridine	<sup>2)</sup> refer to: ethylenimine	O.1
	Benzalchloride	<sup>9)</sup>	O.1
	Benzo(g,h,i)perylene		O.1
	Benzotrichloride	<sup>9)</sup>	O.1
	Benzylbutylphthalate	<sup>9)</sup>	O.1
	Benzylchloride		O.1
2,2-	Bis (4-hydroxyphenyl)propane		O.1
	Bisphenol A	refer to: 2,2 bis (4-hydroxyphenyl)propane	O.1
	Bromodichloromethane	<sup>9)</sup>	O.1
	Butylacrylate		O.1
	Caprolactam		O.1
	Cetylpyridinium chloride		O.1
	Chloroacetaldehyde	refer to: 2-chloroethanal	O.1
	Chloroacetic acid		O.1
2-	Chloroethanal		O.1
	Chloromethane		O.1
a-	Chlorotoluene	refer to: benzylchloride	O.1
	Chloroform	refer to: trichloromethane	O.1
	Cresols	refer to: methylphenols	O.1
	Di(2-methylpropyl)phthalate		O.1
1,2-	Diaminomethane	<sup>9)</sup>	O.1
2,4-	Dibromophenol	<sup>9)</sup>	O.1
1,2-	Dichlorobenzene		O.1
1,1-	Dichloroethylene		O.1
	Dichlorophenol(s)		O.1

	Diethylamine		O.1
	Diisobutylphthalate	refer to: di(2-methylpropyl)phtalate	O.1
	Dimethylamine		O.1
N,N-	Dimethylaniline		O.1
	Dimethylisopropylamine	9)	O.1
	Dimethylmercaptan	9)	O.1
	Dinonylphtalate		O.1
1,4-	Dioxane		O.1
	Distearyldimethylammonium bisulphate		O.1
	Distearyldimethylammonium methosulphate		O.1
	Ethanal		O.1
	Ethylenimine	2)	O.1
	Ethylacrylate	refer to: ethyl propenoate	O.1
	Ethylamine		O.1
	Ethylpropenoate		O.1
	Phenanthrene		O.1
	Phenol		O.1
	Formaldehyde	refer to: methanal; likely carcinogenic	O.1
2-	Furaldehyde		O.1
	Furfural; furfurol	refer to: 2-furaldehyde	O.1
	Glyoxal		O.1
1,6-	Hexanediisocyanate		O.1
	Hexafluoropropene		O.1
	Hexamethylenediisocyanate		O.1
	Isopropyl-3-chlorophenyl carbamate	9)	O.1
	Isopropylphenyl carbamate	9)	O.1
	Mercaptans	refer to: thioalcohols	O.1
	Methacrylic methylester	refer to: methyl-(2-methyl)-propenoate	O.1
	Methanal		O.1
2-	Methoxyethylacetate		O.1
	Methyl-(2-methyl)-propenoate		O.1
	Methylacrylate	refer to: methyl propenoate	O.1
	Methylamine		O.1
2-	Methylaniline		O.1
	Methylbromide		O.1
	Methylchloride	refer to: chloromethane	O.1
	Methylethylketoneperoxide		O.1
	Methylphenols		O.1
	Methylmethacrylate	refer to: methyl-(2-methyl)-propenoate	O.1
	Methylpropenoate		O.1
	Formic acid		O.1
	Nitrobenzene		O.1
	Organostannic compounds		O.1
	Peracetic acid		O.1
	Piperazine	9)	O.1
	Propenoic acid		O.1
	Propenal		O.1
n-	Propylamine	9)	O.1
	Pyridine		O.1
	Tethylhexylacrylate	9)	O.1
	Terphenyl (hydrogenated)		O.1
	Tertiary butylhydroperoxide (tbhp) (= 1,1-dimethylethyl hydroperoxide)		O.1
	Carbon tetrachloride	refer to: tetrachloromethane	O.1
1,2,3,4-	Tetrabromomethane		O.1
1,1,2,2-	Tetrachloroethane		O.1
	Carbon tetrachloride	refer to: tetrachloromethane	O.1
	Tetrachloromethane	3)	O.1
	Thioalcohols		O.1
	Thiobismethane	9); refer to: dimethyl-mercaptan	O.1
	Thioethers		O.1
	Tin compounds, organic	refer to: organostannic compounds	O.1
o-	Toluidine	refer to: 2-methylaniline	O.1
2,4,6-	Tribromophenol	9)	O.1
	Tribromomethane	9)	O.1
1,1,2-	Trichloroethane		O.1
	Trichlorophenols		O.1
	Trichloromethane		O.1

	Triethylamine		0.1
	Triphenylphosphate	9)	0.1
	Xylenols	with the exception of 2.4-xyleneol	0.1
	Acetonitrile		0.2
	Alcoholethylene-oxide-phosphate ester (a mixture of C <sub>12</sub> /C <sub>14</sub> monomers, dimers and trimers)		0.2
6-	Aminohexanoic acid (dimer)		0.2
6-	Aminohexanoic acid (monomer)		0.2
6-	Aminohexanoic acid (trimer)		0.2
i-	Amylacetate		0.2
n-	Amylacetate		0.2
	Anisol	9), refer to: methoxybenzene	0.2
	Acetic acid		0.2
	Acetic methylester	refer to: methylacetate	0.2
	Acetic vinyl ester	refer to: vinyl acetate	0.2
	Benzaldehyde	9)	0.2
	Benzylalcohol		0.2
	Bicyclo(4,4,0)decane	refer to: decahydro-naphthalene	0.2
	Butanal		0.2
n-	Butanol		0.2
i-	Butanol		0.2
2-	Butanol		0.2
sec-	Butanol	refer to: 2-butanol	0.2
3-	Butoxy-1-propanol		0.2
1-	Butoxy-2-ethylacetate		0.2
1-	Butoxy-2-propanol		0.2
2-	Butoxyethanol		0.2
2-(2-	Butoxy-ethoxy)-ethanol	9)	0.2
2-(2-	Butoxy-ethoxy)-ethylacetate		0.2
	Butylalcohol		0.2
n-	Butylaldehyde	refer to: butanal	0.2
	Butyldiglycol	9), refer to 2-(2-butoxy-ethoxy)-ethanol	0.2
	Butylglycol	refer to: butoxyethanol	0.2
	Butylglycolate	9)	0.2
	Butylglycolacetate	refer to: 1-butoxy-2-ethylacetate	0.2
	Butyl lactate		0.2
n-	Butyl methacrylate		0.2
n-	Butyraldehyde	refer to: n-butylaldehyde	0.2
2-	Chloro-1,3-butadiene		0.2
	Chlorobenzene		0.2
	Chlorobenzenes	with the exception of 1.2-dichlorobenzene	0.2
2-	Chloropropane		0.2
2-	Chloroprene	refer to: 2-chloro-1,3-butadiene	0.2
	Cumene	refer to: isopropyl benzene	0.2
	Cyclohexanol		0.2
	Cyclohexanon		0.2
	Decahydronaphthalene		0.2
	Decaline	refer to: decahydronaphthalene	0.2
	Di(2-ethylhexyl)phtalate		0.2
1,4-	Dichlorobenzene		0.2
1,1-	Dichloroethane		0.2
1,2-	Dichloropropane		0.2
	Diethanolamine	refer to: 2,2'-iminodiethanol	0.2
	Diethylbenzene (isomers: 1,2-; 1,3-; 1,4)		0.2
	Diethylcarbonate		0.2
	Diethyleneglycol butylether	9)	0.2
	Diethyleneglycol monoethylether	9)	0.2
	Diethyloxalate		0.2
1,1-	Difluoroethene		0.2
1,3-	Dihydroxybenzene	9)	0.2
	Diisobutylketon	refer to: 2,6-dimethyl-heptane-4-on	0.2
	Diisopropylbenzene(s)		0.2
N,N-	Dimethylacetamide		0.2
	Dimethylaminoethanol		0.2
2,4-	Dimethylphenol		0.2
N,N-	Dimethylformamide		0.2
2,6-	Dimethyl-heptane-4-on		0.2
	Diocetylphthalate	refer to: di(2-ethylhexyl)phtalate	0.2

	Dipropyleneglycol monomethylether		0.2
	DOP	refer to: di(2-ethylhexyl)phtalate	0.2
2-	Ethoxyethanol		0.2
2-	Ethoxyethylacetate		0.2
	Ethoxypropylacetate(s)		0.2
	Ethyl-a-hydroxypropionate		0.2
	Ethylbenzene		0.2
	Ethyldiglycol	<sup>9)</sup> , refer to: diethyleneglycol monoethylether	0.2
	Ethyleneglycol monoethylether	refer to: 2-ethoxyethanol	0.2
	Ethyleneglycol monomethylether	refer to: 2-methoxyethanol	0.2
	Ethyl lactate	refer to: ethyl-a-hydroxypropionate	0.2
	Ethyl silicate	<sup>9)</sup>	0.2
	Fenoxyethanol		0.2
	Fenoxypropanol		0.2
	Furfurylalcohol	refer to: 2-hydroxy-methylfuran	0.2
2-	Hydroxymethylfuran		0.2
2,2'-	Iminodiethanol		0.2
	Isocumul	refer to n-propylbenzene	0.2
	Isoforon	refer to 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexene-1-on	0.2
	Iso-octyl/nonyl-phenyl- polyglycol ether (with 5 ethylene oxide units)		0.2
	Isopropenylbenzene		0.2
	Isopropylbenzene		0.2
	Carbon disulphide		0.2
	Mixture of hydrocarbons, aromatic		0.2
	Limonene		0.2
1-	Methoxy-2-propanol		0.2
1-	Methoxy-2-propylacetate	refer to methoxypropylacetate(s)	0.2
2-	Methoxyethanol		0.2
3-	Methoxyethoxyethanol		0.2
2-	Methoxypropanol		0.2
	Methoxypropylacetate(s)		0.2
2-	Methoxypropylacetate	refer to methoxypropylacetate(s)	0.2
5-	Methyl-2-hexanone	refer to: methyl-isoamylketone	0.2
1-	Methyl-3-ethylbenzene		0.2
N-	Methylacetamide		0.2
	Methylacetate		0.2
	Methylbenzene		0.2
	Methylchloroform	refer to: 1,1,1-trichloroethane	0.2
	Methylcyclohexanone		0.2
	Methylformate		0.2
	Methylglycol	refer to: 2-methoxyethanol	0.2
	Methylisoamylketone	refer to: 5-methyl-2-hexanone	0.2
a-	Methylstyrene	refer to: isopropenylbenzene	0.2
	Methyl-tertiary-butylether (MTBE)	<sup>9)</sup>	0.2
	Formic methylester	refer to: methylformate	0.2
	Monoethylether acetate		0.2
1,2-	Pentanediol	<sup>9)</sup>	0.2
	Perchloroethylene	refer to: tetrachloroethylene	0.2
	Perchloroethylene	refer to: tetrachloroethylene	0.2
	Vegetable oil, sulphated		0.2
1,2-	Propanediol	<sup>4)</sup>	0.2
	Propanoic acid		0.2
	Propanal		0.2
	Propionaldehyde	refer to: propanal	0.2
	Propionic acid	refer to: propanoic acid	0.2
n-	Propylacetate		0.2
n-	Propylbenzene		0.2
	Propyleneglycol	<sup>4)</sup> refer to: 1,2-propanediol	0.2
	Resorcinol	<sup>9)</sup> ; refer to: 1,3 dihydroxybenzene	0.2
	Castor oil ethoxylate (with 15 ethylene oxide units)		0.2
	Sorbitolhexaoleate, ethoxylated	<sup>9)</sup>	0.2
	Styrene	<sup>9)</sup>	0.2
	Tetrachloroethylene		0.2
	Tetraethyl orthosilicate		0.2
	Tetrahydrofuran		0.2
1,2,3,4-	Tetrahydronaphthalene		0.2
	Tetraline	refer to: 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	0.2

1,2,3,4-	Tetramethyl benzene		0.2
1,2,3,5-	Tetramethyl benzene		0.2
1,2,4,5-	Tetramethyl benzene		0.2
	Toluene	refer to: methylbenzene	0.2
	Trichloroethylene	refer to: trichloroethylene	0.2
1,1,1-	Trichloroethane	3)	0.2
	Trichloroethylene		0.2
	Triethanolamine		0.2
	Triethylene tetramine		0.2
	Trimethyl benzene		0.2
	Vinyl acetate		0.2
	Vinyl benzene		0.2
	Vinylidene fluoride	refer to 1.1-difluoroethene	0.2
	Xylenes		0.2
2,4-	Xylenol	refer to: 2,4-dimethylphenol	0.2
	Carbon disulphide	refer to: carbon disulphide	0.2
	Petroleum		0.3
	Acetone	refer to: propanone	0.3
	Acetylene	refer to: ethyn	0.3
	Alkylalcohols		0.3
	Acetic butylester	refer to: n-butylacetate	0.3
	Acetic ester		0.3
	Acetic ethylester	refer to: ethylacetate	0.3
	Petrol (benzine)		0.3
1-	Bromobutane		0.3
	Bromochloromethane	9)	0.3
1-	Bromopropane		0.3
tert-	Butanol	refer to: 2-methyl-2-propanol	0.3
2-	Butanone		0.3
iso-	Butylacetate		0.3
n-	Butylacetate		0.3
	Butylstearate	9)	0.3
	Chloroethane		0.3
	Cyclohexane	refer to: hydrocarbons, paraffinic	0.3
	Decamethylcyclopentasiloxane(d5)	9)	0.3
	Diacetone alcohol	refer to: 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone	0.3
	Dibutyl ether		0.3
2,2-	Dichloro-1,1,1-trifluoroethane		0.3
1,2-	Dichloro-1,1,2-trifluoroethane		0.3
1,2-	Dichloroethylene		0.3
	Dichloromethane		0.3
	Didodecylmaleate		0.3
	Diethyl ether		0.3
	Diisobutene	refer to: 2,4,4-trimethyl-1-pentene	0.3
	Diisopropyl ether	refer to: 2-iso-propoxypropane	0.3
2,3-	Dimethyl butane		0.3
	Dimethyl ether		0.3
1,2-	Ethanediol		0.3
	Ethanol		0.3
	Ethanolamine		0.3
	Ethylene		0.3
	Ether	refer to: diethyl ether	0.3
	Ethylacetate		0.3
	Ethylchloride	refer to: chloroethane	0.3
	Ethyleneglycol	refer to: 1.2-ethanediol	0.3
	Ethylformate		0.3
	Ethylmethylketone	refer to: 2-butanone	0.3
	Ethyn		0.3
	Glycerol	9)	0.3
	Glycol	refer to: 1.2-ethanediol	0.3
	Hexafluoroethane	9)	0.3
	Hexamethylcyclotrisiloxane(d3)	9)	0.3
4-	Hydroxy-4-methyl-2-pentanone		0.3
	Isobutanol-2-amine		0.3
	Isobutene	refer to 2-methylpropene	0.3
	Isobutylene	refer to 2-methylpropene	0.3
	Isobutylmethylketone	refer to: 4-methyl-2-pentanone	0.3
	Isobutylstearate	9)	0.3
	Iso-decanol		0.3

	Iso-propanol	9)	O.3
2-	Isopropoxypropane		O.3
	Isopropyl acetate		O.3
	Potassium oleate		O.3
	Carbon tetrafluoride	9)	O.3
	Hydrocarbons, paraffinic		O.3
	Hydrocarbons, olefinic		O.3
	Mixture of hydrocarbons, aliphatic		O.3
	MEK	refer to: 2-butanone	O.3
	Methanol		O.3
3-	Methyl-2-butanone		O.3
4-	Methyl-2-pentanone		O.3
2-	Methyl-2-propanol	refer to alkylalcohols	O.3
	Methylcyclohexane	refer to: hydrocarbons, paraffinic	O.3
	Methylene chloride	refer to: dichloromethane	O.3
	Methylethylketone	refer to: 2-butanone	O.3
	Methylisobutylketone	refer to: 4-methyl-2-pentanone	O.3
	Methylisopropylketone	refer to: 3-methyl-3-butanone	O.3
2-	Methylpropene		O.3
	Methylpropylketone	refer to: 2-pentanone	O.3
n-	Methylpyrrolidone		O.3
	MIBK	refer to: 4-methyl-2-pentanone	O.3
	Octafluoropropane	9)	O.3
	Octamethylcyclotetrasiloxane(d4)	9)	O.3
	Liquid paraffin		O.3
	Pentane	refer to: hydrocarbon mixture, aliphatic	O.3
	Penta-erythritol and c9-c10 fatty acid, ester of		O.3
2-	Pentanone		O.3
3-	Pentanone		O.3
	Pinenes		O.3
2-	Propanol	9); refer to: alkylalcohols	O.3
	Propanone		O.3
n-	Propenol		O.3
i-	Propylacetate		O.3
	Silicone oil		O.3
a-	Terpinol		O.3
	Tetrafluoromethane	9)	O.3
	Tridecanol (mixture of isomers)		O.3
	Tridecyl alcohol		O.3
	Trifluoromethane	9)	O.3
2,4,4-	Trimethyl-1-pentene		O.3
	Trimethylbromate	9)	O.3
	White spirit	refer to: hydrocarbon mixture, aliphatic	O.3

<sup>9)</sup> For CAS numbers refer to Appendix 4.5

<sup>2)</sup> In TA-luft this substance is classified as C.2, but due to EC classification it has been classified as non-carcinogenic

<sup>3)</sup> Refer also to: Decree concerning Substances which harm the ozone layer (Statute Book 1992, 559), amendment thereof (Statute Book 1994, 149)

<sup>4)</sup> In TA-luft this substance has been classified as O.3.

<sup>9)</sup> Provisional classification

## Classification of organic substances

This list has been compiled by complementing the list in TA-luft with those substances for which, according to the Emission Registration to Air (ER-L), the emission to the atmosphere exceeds 1000 kg per year.

As these substances have not been individually classified for the NeR (yet), for the time being only those substances have been included which already had received a classification in TA-luft, with the exception of petroleum, petrol (benzine) and aliphatic mixtures of hydrocarbons (all of which have been classified as O.3) and mixtures of aromatic of hydrocarbons (classified as O.2 on the basis of their benzene content).

The classification of new organic substances will in principle be undertaken according to the following flowchart.

Figure 1 Flowchart for the classification of organic substances

### Comments on the terms used in the flowchart

#### (Likely) carcinogenic:

refer to §3.2.2

#### MAC:

Although the MAC value is also determined on other grounds than health effects, the MAC value is still a key parameter for the time being in assessing the degree of harmfulness to the environment.

The following classification can be utilized:

class toxicity MAC value (mg/m<sup>3</sup>)

O.1 high <25

O.2 medium ≥25 and <500

O.3 limited ≥500

For the classification of organic substances for which no MAC value has been established, please refer to InfoMil for the time being.

#### Very toxic, persistent and with a tendency to accumulate:

Organic substances with an extremely high risk for man and the environment are classified, on the grounds of their toxicity, persistence and tendency to accumulate, in the group 'Extremely Hazardous Substances'. Examples of such substances are dioxins and PCBs.

#### Accumulation:

If the logarithm of the distribution coefficient between n-octanol and water,  $\log(P_{o,w})$ , is 2.7 or more the possibility of biological accumulation is considered as 'high'.

#### Persistence:

In order to assess the persistence of a substance it is necessary to first know the distribution of the substance being emitted and possibly of its reaction products over the three compartments air, water and soil. This distribution can be estimated using the so-called Mackay model (ref.: Mackay, P., and S. Paterson: Calculating fugacity. Environ.Sci.Technol. 15 (1981) S. 1006/1014).

If the substance in question occurs in significant quantities in a certain environmental compartment, i.e. > 10 % of the total, then any possibilities of substances being broken down in that compartment are taken into consideration. The decomposition of a substance in air will mainly occur through chemical/physical (abiotic) processes, and in water and soil mainly by biological activity.

For the compartment air a substance is considered as persistent if the half life exceeds 10 days ( $t_{1/2} > 10$  days).

For the compartment water and soil a substance is considered as of limited degradability if this has been found during a suitable 'Grundstufentest' in accordance with Annex V of EC Directive 79/831/EWG.

## Particulate organic substances

### Class sO.1

In the case of an untreated mass flow of 0.10 kilograms per hour or more of substances from Class sO.1 the possibility of achieving a residual emission lower than  $10 \text{ mg/m}_0^3$  (for example, by using filtering separators) must be seriously studied. If this is not possible then an emission standard applies of  $25 \text{ mg/m}_0^3$  maximum.

In situations characterised by an untreated mass flow below the limit mass flow, an emission standard applies of  $50 \text{ mg/m}_0^3$  maximum and in the case where filtering separators are used, of  $10 \text{ mg}_0^3$ .

### Classes sO.2 and sO.3

The emission standards of Class S are applicable to emissions of particulate organic substances belonging to the classes O.2 or O.3 (refer also to §3.2.3.)

	Name of substance	Remarks	Class
	Anthracene		sO.1
	Biphenyl		sO.1
	Diphenyl	refer to: biphenyl	sO.1
	Diphenyl ether		sO.1
	Diphenylmethane-2,4-di-isocyanate		sO.1
	Phthalic anhydride		sO.1
	MAA	refer to: maleic anhydride	sO.1
	Maleic anhydride		sO.1
	MDI	refer to: diphenylmethane-2,4-diisocyanate	sO.1
1-	Methyl-2,4-phenylene-diisocyanate		sO.1
1-	Methyl-2,6-phenylene-diisocyanate		sO.1
	Nitro-cresols		sO.1
	Nitrophenols		sO.1
	Nitrotoluene(s)		sO.1
	TDI	refer to: 2-methyl-1,4-phenylene-diisocyanate	sO.1
	Toluene-2,4-diisocyanate	refer to: 1-methyl-2,4-phenylene-diisocyanate	sO.1
	Toluene-2,6-diisocyanate	refer to: 1-methyl-2,6-phenylene-diisocyanate	sO.1
	Naphthalene		sO.2
	Naphthaline	refer to: naphthalene	sO.2
	Polyethylene glycol	<sup>9)</sup>	sO.2
	Benzoic methyl ester	refer to: methyl benzoate	sO.3
	Methyl benzoate		sO.3

<sup>\*)</sup> For CAS numbers refer to Appendix 4.5.

<sup>9)</sup> Provisional classification.

## B. UK categorisation of Volatile Organic Compounds

**Introduction:** Volatile organic compounds (VOCs) are of serious environmental concern because of the harmful or offensive properties which they exhibit in varying degrees. These include:

- direct toxicity to human health and other eco-systems;
- contribution to photochemical ozone creation at ground level with consequent harmful effects;
- destruction of stratospheric ozone;
- contribution to global climate change;
- sensory effects such as malodour.

The harmfulness of VOCs varies greatly, not only because the individual and combined significance of these properties exhibits wide variation between substances, but also because it is dependent on the presence of the substance in the environment. This is related to mass release rate and subsequent dispersion and to the environmental persistence and fate of the substance under prevailing conditions.

**Categorisation:** In order to assess applications for processes which release VOCs, it is necessary to categorise VOCs according to their harmfulness.

Substances such as benzene, vinyl chloride and 1,2 dichloroethane pose serious health risks to humans and are regarded as highly harmful. These are given individual, very low achievable levels of emission in guidance.

Some other VOCs carry a lesser but still significant health risk or may contribute substantially to photochemical ozone creation or stratospheric ozone destruction or global warming. These are regarded as of medium harmfulness and are allocated to Class A. They will include the substances listed in the Montreal Protocol<sup>(1)</sup>, the phase-out of which is covered by EC Regulations 594/91, 3952/92, 2047/93 and 3093/94.

The remaining majority of VOCs are of low harmfulness but are also prescribed substances whose release must be prevented or minimised. These are allocated to Class B.

Odoriferous VOCs may be offensive at extremely low concentrations and this property may indicate the need for very tight control of a substance which would otherwise be categorised as of low harmfulness.

The research report 'The Categorisation of Volatile Organic Compounds' (DOE/HMIP/RR/95/009)<sup>(2)</sup> provides a method of categorisation, information on the properties of some 500 VOCs and a summary table of resulting categorisations (Table F1).

In seeking to categorise a VOC, Inspectors should first search the summary table of categorisations. If the VOC is not included, the method and decision tree (Figure 1) given in the research report should be used to arrive at a conclusion supported as well as possible by information from established sources. These include the Registry of Toxic Effects of Chemicals<sup>(3)</sup>, the 'CHIP' list<sup>(4)</sup>, the Montreal Protocol<sup>(1)</sup> and Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials<sup>(5)</sup>.

Knowledge of the harmful effects of VOCs is developing and there may be occasional differences of experts' opinions on the precise interpretation of information. In these few instances, it will be prudent to adopt the more cautious view.

**Achievable Benchmark Levels:** The levels of emission which can be achieved are dependent on factors which include the prescribed process itself, the VOC concerned and the abatement method used. Before abatement equipment is considered, the operator should review the process to

determine whether the emission can be reduced by changes in equipment or operating conditions. It may also be possible to substitute with a less harmful or less volatile compound.

Where possible, process and substance specific achievable levels of release are given in process guidance.

An environmental assessment should be made wherever possible to determine an acceptable release level. However, in the absence of sufficient information or where it is agreed by the Inspector that an assessment is not possible, the following guidelines may be used to provide a practical approach to setting limits. Inspectors should also consider all relevant information contained in applications and other appropriate sources when they set VOC emission concentration or mass limits in authorisations.

- 1) The benchmark release concentrations given below should be aimed for where the following mass release limits are exceeded:

Total Class A	100 g/h
Total Class B (expressed as toluene)	2 kg/h

Releases below these mass emission levels may not be trivial, and so may still require controls and the setting of appropriate release limits.

- 2) Highly harmful VOCs pose major human health risks and have individual guidance levels given in process guidance..
- 3) For Class A compounds, state of the art abatement techniques can achieve a benchmark release level of 20 mg/m<sup>3</sup> for continuous releases. Her Majesty's Inspectorate of Pollution published two Technical Guidance Notes and a research report on pollution abatement technology<sup>(6,7,8)</sup> which give relevant information on such techniques.
- 4) Some VOCs cause significant malodour problems even at very low concentrations after dispersion and limits lower than Class A compounds may be required.
- 5) Class B compounds are those of low environmental harmfulness such as acetone and toluene. Toluene has been used as a reference material as it is a common Class B solvent. If levels were expressed as total organic carbon (TOC), the mass concentration limit, particularly for halogenated compounds, would be too lax as the compound may have a high molecular weight relative to its number of carbon atoms.

The Class B benchmark level has been set at 80 mg/m<sup>3</sup> toluene based on abatement techniques involving adsorption with activated carbon.

The benchmark release level for a Class B substance may be determined by multiplying the molecular weight of the pollutant by a factor of 0.87 to give the release level in mg/m<sup>3</sup>. For mixed streams the release level may be calculated by summing the class limits multiplied by their respective mass fractions.

- 6) The above is for guidance on setting release levels only and not for monitoring those releases. Monitoring would be expected to be for individual substance or for TOC. HMIP Technical Guidance Note M2<sup>(9)</sup> gives more information on monitoring techniques.
- 7) The use of a release concentration limit is not normally appropriate in the case of a release from an air-deficient saturated vapour space such as storage tanks for solvents or process vessels. An approach based on limiting total mass released or mass per unit of production is likely to be more effective.

- 8) In some processes, the VOCs released to air may well consist of partial oxidation products rather than defined compounds which can be classified as above. In such cases an approach based on a TOC release concentration is likely to be more effective. Reference may be made to relevant Guidance Notes for Waste Disposal and Recycling and the release emission concentrations used should take into account the harmfulness of the products which are released.

#### REFERENCES

1. *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer* - CM 283. (HMSO) ISBN 0-10-102832-6
2. *The Categorisation of Volatile Organic Compounds*. DOE/HMIP/RR/95/009
3. *Registry of Toxic Effects of Chemical Substances*. Canadian Centre for Occupational Health and Safety
4. *CHIP - The Chemicals (Hazard Information and Packaging) Regulations Approved Supply List*. (HMSO) ISBN 0-11-882156-3
5. *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. Van Nostrand Reinhold
6. *Pollution Abatement Technology for the Reduction of Solvent Vapour Emissions*. HMIP Technical Guidance Note (Abatement) A2. (HMSO) March 1994 ISBN 0-11-752925-7
7. *Pollution Abatement Technology for Particulate and Trace Gas Removal*. HMIP Technical Guidance Note (Abatement) A3. (HMSO) April 1994, ISBN 0-11-752983-4
8. *Techniques for the Control of Volatile Organic Compounds*. DOE Research Report No. DOE/HMIP/RR/95/034
9. *Monitoring Emissions of Pollutants at Source*. HMIP Technical Guidance Note (Monitoring) M2. (HMSO) January 1994 ISBN 0-11-752922-2

**FIGURE 1: The categorisation decision tree for VOCs.**

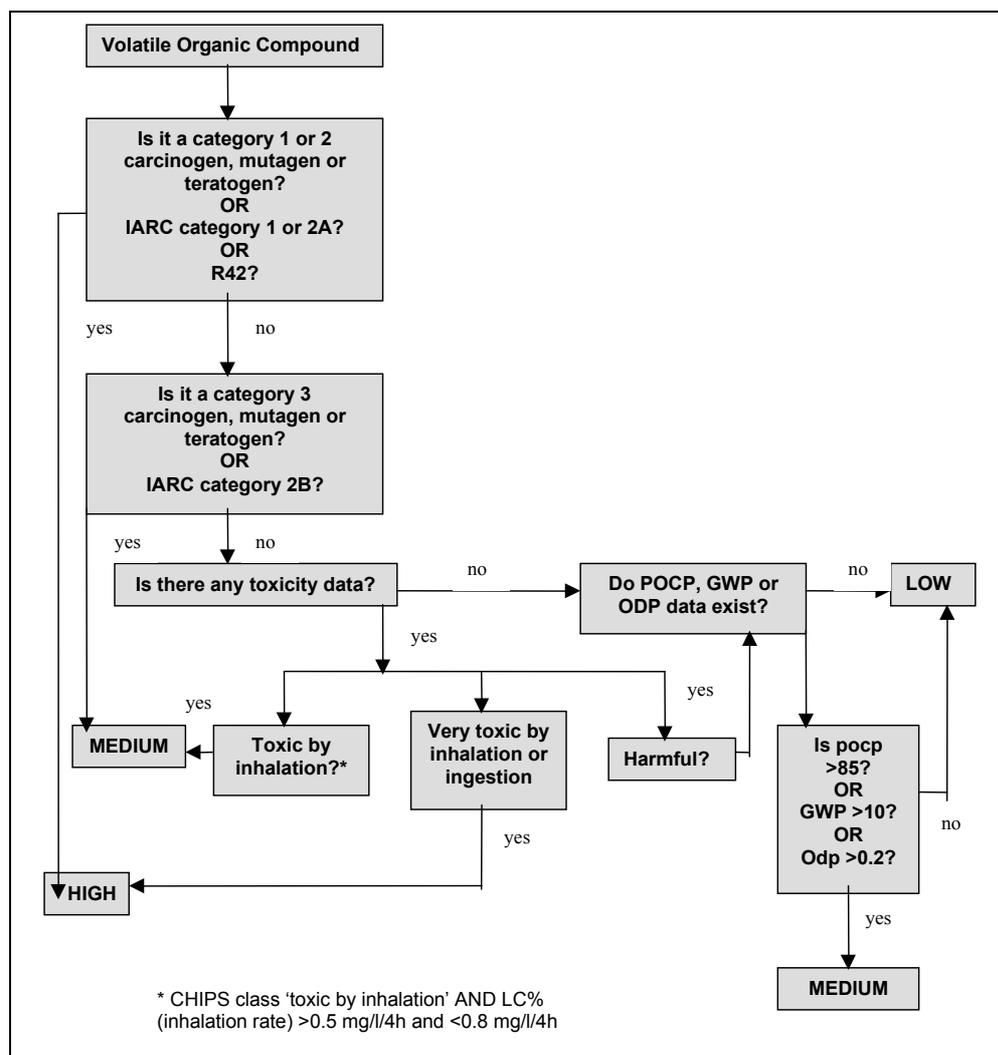


Table F1 Categorised list of VOCs

Footnotes are printed after the table

Substance Name	CAS No._	Toxicity	POCP <sup>1</sup>	ODP <sup>2</sup>	GWP <sup>3</sup>	Odour <sup>4</sup>	Category
Acetaldehyde (ethanal)	75-07-0	Cat. 3 Carcinogen	65			0.066	medium
acetate esters		-					low
acetic acid (ethanoic acid)	64-19-7	Harmful	16			0.016	low
acetic anhydride	108-24-7	Harmful				0.00029	low
acetone (propanone)	67-64-1	Unclassified	18			4.58	low
acetonitrile	75-05-8	Toxic				1.96	medium
acetyl acetone	123-54-6	Toxic					low
acetyl chloride	75-36-5	Harmful					low
acetylene (ethyne)	74-86-2	Unclassified	28			620	low
acrylamide	79-06-1	Cat. 2 Carcinogen and Mutagen					high
acrylates - total not otherwise specified		-					low
acrylic acid	79-10-7	Toxic (Ingestion); Categorised on inhalation data				0.0004	low
acrylonitrile	107-13-1	Cat. 2 Carcinogen				1.96	high
adipic acid	124-04-9	Irritant					low
alcohols		-					low
aldehydes		-					low
aldrin	309-00-2	Cat. 3 Carcinogen <sup>5</sup>					medium
amines		-					low
2-aminoethanol (monoethanolamine)	141-43-5	Harmful				2.6	low
2-(2-aminoethylamino)ethanol		-					low
2-amino-2-methyl propanol	124-68-5	Irritant					low
amitrole (aminotriazole)	61-82-5	Cat. 3 Carcinogen <sup>5</sup>					medium
ammonium pentadecafluorooctanoate	3825-26-1	Toxic (Inhalation)					low
amyl alcohol	71-41-0	Unclassified				0.0051	low
aniline	62-53-3	Cat. 3 Carcinogen				0.2	medium
anthracene	120-12-7	Unclassified					low
anthraquinone	84-65-1	Toxic (Inhalation) <sup>5</sup>					low
L-aspartic acid (including z-blocked)	86-84-4	-					low
atrazine	1912-24-9	Cat. 3 Carcinogen and Mutagen <sup>5</sup>					medium
azinphos-methyl	86-50-0	Very Toxic <sup>5</sup>					high
benzaldehyde	100-52-7	Toxic; categorised by inhalation data	-6			2 x 10 <sup>-6</sup> to 3 x 10 <sup>-5</sup>	medium
benzamide	55-21-0	Unclassified					low
benzene	71-43-2	Cat. 1 Carcinogen	33			8.65	high
benzene-1,2,4-tricarboxylic acid 1,2-anhydride	552-30-7	R42					high
benzo (a) anthracene	56-55-3	Cat. 2 Carcinogen					high
benzo (a) fluorene	238-84-6	Unclassified					low
benzo (b) fluorene	30777-19-6	-					low
benzo (b) fluoranthene	205-99-2	Cat. 2 Carcinogen					high
benzo (k) fluoranthene	207-08-9	Cat. 2 Carcinogen					high
benzo (j) fluoranthene	205-82-3	Cat 2 Carcinogen					high

benzo (g,h,i) perylene	191-24-2	Unclassified					low
benzo (a) pyrene	50-32-8	Cat 2 Carcinogen, Mutagen and Teratogen					high
benzo (e) pyrene	192-97-2	Unclassified					low
p-benzoquinone (quinone, benzoquinone)	106-51-4	Toxic (ingestion); no inhalation data					low
1,2-benzo iso thiazol- 3(2h)-one	2634-33-5	-					low
benzyl alcohol	100-51-6	Harmful					low
benzyl chloride	100-44-7	Cat. 3 Carcinogen				0.045-1.5	medium
benzyl chloride	see chlorotoluene						
benzyl-dimethylamine	103-83-3	Harmful					low
biocides - total not otherwise specified		- <sup>5</sup>					low
bis(2- hydroxyethyl)ether (1,1- oxydiethanol)	111-46-6	Unclassified					low
bisol k		-					low
bromoethane	74-96-4	Toxic					medium
4-bromophenyl acetate		-					low
1-bromopropane	106-94-5	Harmful					low
2-bromopropane	75-26-3	Unclassified					low
3-bromopropene	106-95-6	Toxic (Ingestion); Categorised on inhalation data					low
butadiene	106-99-0	Cat. 2 Carcinogen				0.45	high
butane	106-97-8	Unclassified	60			2100	low
i-butane	75-28-5	-	43				low
butanethiols	109-79-5	Harmful				0.000348	low
n-butanol	71-36-3	Harmful	63			0.04	low
2-butanol	see sec-butyl alcohol						
2-butanone (methyl ethyl ketone)	78-93-3	Irritant	51			0.27	low
2-butanone oxime (methyl ethyl ketoxime)	96-29-7	Harmful					low
1-butene	106-98-9	Unclassified	113				medium
(e)-2-butene	624-64-6	-	99			810	medium
(z)-2-butene	590-18-1	-	99			810	medium
butenes	107-01-7	Unclassified					medium <sup>6</sup>
2-(2-butoxyethoxy)ethyl acetate	124-17-4	Unclassified				0.016	low
2-butoxyethyl acetate	112-07-2	Harmful				0.0063	low
butyl acetate	123-86-4	Unclassified	51			0.0066	low
i-butyl acetate	540-88-5	-				0.0066	low
n-butyl acetate	see butyl acetate						
n-butyl acrylate	141-32-2	Harmful				0.18	low
sec-butyl alcohol	78-92-2	Harmful				7.8	low
butylamine	109-73-9	Harmful				0.24-219	low
tert-butylamine		Toxic (Ingestion); Categorised on inhalation data				0.08	low
butylcyclohexanes	1678-93- 9/3178-22-1	-					low
1,3-butylene-glycol	107-88-0	Unclassified					low
1,3-butylene glycol diacrylate	19485-03-1	Harmful					low
butyl glycol	11-76-2	Harmful	63				low
butyl glycol acetate	112-07-2	Harmful					low
butyl glycolate		-					low

butyl lactate	138-22-7	Unclassified				7	low
butyl propionate	590-01-2	Unclassified					low
2-butylthiophene		-					low
i-butyraldehyde (2-methylpropanal)	78-84-2	Harmful	86				medium
butyrolactone(gamma)	96-48-0	Harmful					low
C <sub>9</sub> + alkanes		-					low
C <sub>6</sub> alkenes		-					low
C <sub>7</sub> alkenes		-					low
C <sub>8</sub> alkenes		-					low
C <sub>9</sub> alkenes		-					low
C <sub>3</sub> alkylbenzenes		-					low
C <sub>3</sub> , C <sub>4</sub> & C <sub>5</sub> alkylbenzenes		-					low
C <sub>10</sub> aromatic		-					low
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> aromatic		-					low
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> aromatic		-					low
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> aromatic		-					low
C <sub>7</sub> cycloparaffins		-					low
C <sub>8</sub> cycloparaffins		-					low
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> branched hydrocarbon		-					low
C <sub>13</sub> hydrocarbons		-					low
C <sub>2</sub> & up substituted benzene		-					low
camphor/fenchone	464-49-3/76-22-2	-				0.27	low
carbon disulphide	75-15-0	Cat. 2 Teratogen				0.11	high
carbon tetrachloride	56-23-5	Cat. 3 Carcinogen		1.20	1400	40.73	medium
carbonyl sulphide	463-58-1	-				0.012	low
carboxylic acids	68937-68-8/68603-84-9	-					low
chlorobenzene (monochlorobenzene)	108-90-7	Harmful				0.042	low
chlorobromo propane	109-70-6	Harmful					low
chlorodifluoromethane (HCFC 22)	75-45-6	-		0.04	1700		medium
1-chloro-2,3-epoxypropane (epichlorohydrin)	106-89-8	Cat. 2 Carcinogen				0.93	high
chloroethane (ethyl chloride)	75-00-3	Unclassified				4.2	low
chloroethene (chloroethylene, vinyl chloride)	75-01-4	Cat. 1 Carcinogen	27			190	high
chlorofluorocarbons		-			6000		medium
chlorofluoromethane	593-70-4	-					low
chloroform (trichloromethane)	67-66-3	Cat 3 Carcinogen			5	85	medium
chloromethane	74-87-3	Cat 3 Carcinogen		0.02			medium
N-(3-chloro-4-methoxyphenyl)-N, N-dimethylurea	96-31-1	-					low
(chloromethyl) ethylbenzene	30030-25-2	-					low
1-chloro-2-nitrobenzene (o-chloronitrobenzene)	88-73-3	Harmful					low
1-chloro-3-nitrobenzene (m-chloronitrobenzene)	121-73-3	Harmful					low
1-chloro-4-nitrobenzene (p-chloronitrobenzene)	100-00-5	Toxic					low
chlorophenols	95-57-8/108-43-0/106-48-9	Harmful				0.3	low
chloropropanes	26446-76-4	Unclassified					low

m-chlorotoluene	108-41-8	Harmful					low
o-chlorotoluene	95-49-8	Harmful					low
p-chlorotoluene	106-43-4	ful					low
chrysene	218-01-9	Unclassified					low
cresol - all isomers	108-39-4/95-48-7/106-44-5	Toxic (Ingestion); Categorised on inhalation data				0.00047	low
cumene	98-82-8	Harmful				0.008	low
cyanamide	156-62-7	Very Toxic (Inhalation) <sup>5</sup>					high
cyanamide (ACGIH, OSHA)	420-04-2	Very Toxic <sup>5</sup>					high
cyclohexane	110-82-7	Unclassified	60			83.8	low
cyclohexanol	108-93-0	Harmful	62			0.15	low
cyclohexanone	108-94-1	Harmful	53			3.53	low
1,3 cyclohexanone	504-02-9	Unclassified				0.083	low
cyclopentane	287-92-3	-					low
cyclopentene	142-29-0	Harmful					low
ddt - all isomers (1,1,1- trichloro-2,2-bis(p- chlorophenyl) ethane)	50-29-3	Cat.3 Carcinogen <sup>5</sup>					medium
decane	124-18-5	-	68				low
decane isomers		-					low
2-decanone	693-54-9	-					low
1-decene	872-05-9	-					low
decenes	-	-				7	low
diallate	2303-16-4	Cat. 3 Carcinogen <sup>5</sup>					medium
diallyl maleate	999-21-3	Harmful					low
1,2-diaminoethane (ethylenediamine)	107-15-3	Harmful				1	low
dibenzo (a,h) anthracene	53-70-3	Cat. 2 Carcinogen					high
dibenzo (a,e) pyrene	192-65-4	IARC Gp 2B					medium
dibenzo (a, h) pyrene	189-64-0	IARC Gp 2B					medium
dibenzo (a, i) pyrene	189-55-9	IARC Gp 2B					medium
1,1-dibromoethane	74-95-3	-					low
2,4-dibromophenyl acetate		-					low
dibutyl maleate	015-76-0	Unclassified					low
dibutyl phthalate	84-74-2	Harmful <sup>5</sup>					low
1,2-dichlorobenzene	95-50-1	Harmful				0.64	low
1,3-dichlorobenzene	541-73-1	Harmful					low
1,4-dichlorobenzene	106-46-7	IARC Gp 2B					medium
dichlorobutenes		Unclassified					low
dichlorodifluoromethane (CFC-12)	75-71-8	-		0.82	8500		medium
1,1-dichloroethane (ethylidene dichloride)	75-34-3	Harmful					low
1,1-dichloroethene (vinylidene chloride)	75-35-4	Toxic				0.003	low
1,2-dichloroethane (ethylene dichloride)	107-06-2	Cat. 2 Carcinogen				0.0033	high
1,2-dichloroethenes	540-59-0/156-60-5	Harmful				0.0033	low
dichlorofluoromethane	75-43-4	-					low
1,6-dichlorohexane (dichlorohexane)	2163-00-0	-					low
dichloromethane (methylene chloride or dichloride)	75-09-2	Cat. 3 Carcinogen	3		9	0.912	medium
1,1- dichlorotetrafluoroethan	374-07-2	-		~0.85			medium

e (CFC 114a)							
1,2-dichlorotetrafluoroethane (CFC 114)	76-14-2	-		0.85	9300		medium
dichlorvos	62-73-7	Very Toxic <sup>5</sup>					high
dicyandiamide	461-58-5	Unclassified					low
1,6-dicyanohexane (dicyanohexane)	629-40-3	Harmful					low
dieldrin	60-57-1	Very Toxic <sup>5</sup>					high
diethanolamine	see 2,2'-iminodiethanol						
diethylamine	109-89-7	Harmful				5.16	low
N,N-diethylaniline	91-66-7	Toxic; categorised by inhalation data					low
2,6-diethylaniline	579-66-8	Harmful					low
3,4-diethylaniline	54675-14-8	Unclassified					low
diethyl disulphide	110-81-6	-					low
diethylene triamine	see 2,2'-iminodi(ethylamine)						
diethyl ether	60-29-7	Harmful					low
diethyl oxalate	95-92-1	Harmful					low
diethyl sulphate	64-67-5	Cat. 2 Carcinogen and Mutagen					high
difluoromethane	75-10-5	-			580		medium
di-iso-amylene		Unclassified					low
di-iso-butylene	107-40-4	Unclassified					low
diisopropyl ether	108-20-3	Unclassified				0.07	low
dimethylamine	124-40-3	Harmful				0.047	low
1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium (paraquat)	4685-14-7	Toxic (ingestion); no inhalation data <sup>5</sup>					low
2,2-dimethylbutane	79-29-8	-	32				low
dimethyl disulphide	624-92-0	Very Toxic					high
dimethyl esters		-					low
dimethyl ether	115-10-6	Unclassified	26			2	low
dimethylformamide	68-12-2	IARC Gp 2B				2.2	medium
2,5-dimethylhexane		-					low
dimethyl isobutyl ketone		Unclassified					low
2,2-dimethyl-3-methylbutane		-					low
3,3-dimethylpentane		-					low
2,2-dimethylpropane	463-82-1	Unclassified					low
N,N-dimethylpyridin-4-amine	1558-17-4	-					low
dimethyl sulphate	77-78-1	Cat. 2 Carcinogen					high
dimethyl sulphide	75-18-3	Unclassified				0.00033	low
dimethyl-o-toluidine	609-72-3	Unclassified					low
dimethyl-p-toluidine	99-97-8	Unclassified					low
dimethyl trisulphide	3658-80-8	-					low
dinoseb	88-85-7	Cat. 2 Teratogen <sup>5</sup>					high
4,8-dioxa-1-dodecanol	112-59-4	Harmful					low
1,4 dioxane	123-91-1	Cat 3 Carcinogen				3.0	medium
1,3-dioxolane	646-06-0	Unclassified					low
dipentene	see 1,8-p-menthadiene						
dipropylene glycol	110-98-5	Unclassified					low
dipropyl ethers		-					low
diquat dibromide (diquat)	2764-72-9	Toxic (Ingestion); Categorised on inhalation data <sup>5</sup>					low
dithiocarbamates - total not otherwise specified		- <sup>5</sup>					low

dodecane	112-40-3	-	58				low
endosulfan	115-29-7	Very Toxic <sup>5</sup>					high
endrin	72-20-8	Very Toxic <sup>5</sup>					high
1,2-epoxypropane (methyloxirane)							see propylene oxide
esters		-					low
ethane	74-84-0	-	14			120000	low
ethane-1,2-diol (ethylene glycol)	107-21-1	Harmful					low
1,2-ethanediol diacetate	111-55-7	-					low
ethanethiol	75-08-1	Harmful				0.000238	low
ethanoic acid							see acetic acid
ethanol	64-17-5	Unclassified	45			0.136	low
ethofumesate	26225-79-6	Harmful <sup>5</sup>					low
2-ethoxyethanol	110-80-5	Cat. 2 Teratogen				2.7	high
2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	111-90-0	Unclassified					low
2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acetate	112-15-2	Unclassified					low
ethoxy ethyl acetate	111-15-9	Toxic; categorised by inhalation data				0.3	low
2-ethoxyethyl acetate	115-15-9	Cat. 2 Teratogen				0.056	high
1-ethoxy-2-propanol	1569-02-4	Unclassified				0.035	low
ethoxy propyl acetate	54839-24-6	Unclassified					low
1-ethoxy-2-propyl acetate		-				0.0008	low
ethyl acetate	141-78-6	Unclassified	33			0.61	low
ethyl acrylate	140-88-5	IARC Gp 2B				0.0002	medium
ethylamine	75-04-7	Irritant				0.27	low
ethylbenzene	100-41-4	Harmful	81			2.3	low
ethyl chloride							see chloroethane
ethylene	74-85-1	Unclassified	100			260	medium
ethylenediamine							see 1,2-diaminoethane
ethylene dichloride							see 1,2-dichloroethane
ethylene glycol							see ethane-1,2-diol
ethylene oxide	75-21-8	Cat. 2 Carcinogen and Mutagen				260	high
ethyl formate	109-94-4	Harmful				31	low
2-ethyl hexane-1,3-diol	94-96-2	Harmful <sup>5</sup>					low
2-ethyl hexanol	104-76-7	Harmful					low
2-ethyl hexyl acrylate	103-11-7	Irritant				0.6	low
ethyl mercaptan							see ethanethiol
ethyl methyl ether							see methyl ethyl ether
3-ethyl toluene or m-ethyl toluene	620-14-4	Unclassified	99				medium
2-ethyl toluene or o-ethyl toluene	611-14-3	Unclassified	85				low
4-ethyl toluene or p-ethyl toluene	622-96-8	Unclassified	94				medium
fenitrothion	122-14-5	- <sup>5</sup>					low
fentin hydroxide (triphenyl tin oxide)	76-87-9	- <sup>5</sup>					low
finasteride ('proscar') - (prescription drug)		-					low
fluoranthrene	206-44-0	Unclassified					low
formaldehyde	50-00-0	Cat. 3 Carcinogen <sup>5</sup>	55			0.2	medium
formanilide	103-70-8	-					low
formic acid	64-18-6	Harmful				49	low
freon r502	39432-81-0	-					low

fumaric acid	110-17-8	Irritant					low
galaxolide		-					low
glycerol	56-81-5	Unclassified					low
glycidyl acrylate	106-90-1	Toxic					low
glycol	see ethane-1,2-diol						
glyoxal	107-22-2	Harmful					low
halons - total not otherwise specified		-		~5 to ~12			medium
heptadienes		-				9	low
heptanal	111-71-7	Unclassified				0.003	low
heptane	142-82-5	-	77			150	low
heptane (other isomers)		-					low
1-heptene	592-76-7	-					low
3-heptene	14686-14-7	-					low
heptenes		-					low
hexachlorobenzene	118-74-1	Cat. 2 Carcinogen					high
hexachlorobuta-1,3-diene (hexachlorobutadiene)	87-68-3	Toxic (ingestion); no inhalation data					low
hexachlorocyclohexane	608-73-1	Cat. 3 Carcinogen <sup>5</sup>					medium
hexachlorocyclohexane - gamma isomer	58-89-9	Toxic (Ingestion); Categorised on inhalation data <sup>5</sup>					low
hexafluoropropene	116-15-4	Harmful					low
hexamethyldisilane	999-97-3	Harmful					low
hexamethylenediamine	124-09-4	Harmful					low
hexanal	66-25-1	Unclassified				0.0045	low
hexane (n-hexane)	110-54-3	Harmful	65			130	low
hexane (other isomers)		-				130	low
n-hexanol	111-27-3	Harmful				0.00004	low
2-hexanol	626-93-7	Unclassified					low
1-hexene	592-41-6	-					low
(e)-2-hexene	4050-45-7	-					low
(z)-2-hexene	7688-21-3	-					low
hexenes		-					low
2-(1-hexoxy)ethanol		-					low
hexylbenzene	1077-16-3	-					low
2-hexylthiophene		-					low
hydrobromo fluorocarbons							low
hydrocarbon vapour unspec		-					low
hydrochloro fluorocarbons							low
hydroquinone	123-31-9	Harmful					low
2-hydroxyethyl acrylate	818-61-1	Toxic; categorised by inhalation data					medium
hydroxypropyl acrylate	999-61-1	Toxic					low
hydroxyl propyl methacrylate	27813-02-1	Irritant					low
2-hydroxy propyl methacrylate	923-26-2	Irritant					low
2,2'-iminodiethanol (diethanolamine)	111-42-2	Harmful				0.27	low
2,2'-iminodi(ethylamine) (diethylene triamine)	111-40-0	Harmful					low
indane	496-11-7	-					low
indeno (1,2,3-cd) pyrene	193-39-5	IARC Gp 2B					medium
industrial methylated spirits							low

iodomethane	74-88-4	Cat. 3 Carcinogen				0.005	medium
isoamyl alcohol	see 3-methylbutan-1-ol						
isobutyl alcohol	see 2-methyl-1-propanol						
isobutylene	see 2-methyl-1-propene						
isobutyric acid	79-31-2	Harmful					low
isopentane	see 2-methylbutane						
isophorone	78-59-1	Harmful				1.3-23	low
isophorone di-iso cyanate	4098-71-9	Very Toxic					high
isophthalic acid	121-91-5	Unclassified					low
isopropyl alcohol	see 2-propanol						
isopropyl ether	see diisopropyl ether						
iso-valeraldehyde (3-methylbutanal)	see 3-methylbutanal						
lauryl methacrylate	142-90-5	Unclassified					low
malathion	121-75-5	Harmful <sup>b</sup>					low
maleic anhydride	108-31-6	R42				0.32	high
manganese compounds - total		-					low
1,8-p-menthadiene	138-86-3	Irritant					low
menthene	1124-27-2	-					low
mercaptans total - not otherwise specified		-					low
mesitylene (1,3,5-trimethyl benzene)	108-67-8	Irritant	130				medium
methacrylic acid (methyl methacrylate)	79-41-4	Harmful				0.083	low
methane	74-82-8	Unclassified	3		24.5 ± 7.5		medium
methanethiol	see methyl mercaptan						
methanol	67-56-1	Toxic (Ingestion); Categorised on Inhalation Data	21			4	low
1-methoxy-2-propanol	107-98-2	Unclassified				0.003	low
2-methoxy-1-propanol	1589-47-5	Unclassified					low
methoxy-1-propanol	28677-93-2	Unclassified					low
1-methoxy-2-propyl acetate	70657-70-4	-				0.0014	low
methyl acetate	79-20-9	-	5			0.21	low
methylacrylamide	79-39-0	Harmful					low
methyl acrylate	96-33-3	Harmful				0.0048	low
methylamine	74-89-5	Toxic; categorised by inhalation data				0.0012- 0.065	medium
methyl bromide	74-83-9	Harmful		0.64			medium
2-methylbutanal (2-methylbutyraldehyde)	96-17-3	Unclassified				0.0004	low
3-methylbutanal	590-86-3	Unclassified				0.0004	low
2-methylbutane (isopentane)	78-78-4	-	60				low
methyl butanoate	623-42-7	Unclassified					low
3-methylbutan-1-ol (isoamyl alcohol)	123-51-3	Harmful				0.041	low
2-methyl-1-butene	563-46-2	-	83				low
2-methyl-2-butene (amylene)	513-35-9	-	77				low
3-methyl-1-butene	563-45-1	-	118				medium
methyl chloroform	see 1,1,1-trichloroethane						
methylcyclohexane	108-87-2	-	73			630	low
methylcyclopentane	90-37-7	-					low
4-methyl-1,3-dioxol-2-one	108-32-7	Unclassified					low
methyl diphenyl di-		Unclassified					low

isocyanate							
4,4'-methylenebis(2-chloroaniline)	101-14-4	Cat. 2 Carcinogen					high
methylene chloride	see dichloromethane						
4,4'-methylenedianiline (methylene dianiline)	101-77-9	IARC Gp 2B					medium
4-4'-methylenediphenyl diisocyanate	101-68-8	Very Toxic (Inhalation)					high
methyl ethyl ether	540-67-0	-					low
methyl ethyl ketone	see 2-butanone						
methyl formate	107-31-3	Unclassified				840-4916	low
methyl furans	920-27-8/534-22-5	-					low
3-methylheptane	589-81-1	-					low
methyl hexahydro phthalic anhydride	25550-51-0	Unclassified					low
2-methylhexane	591-76-4	-	72				low
3-methylhexane	589-34-4	-	73				low
5-methyl-2-hexanone	110-12-3	Unclassified					low
4-methyl-4-hydroxy-2-pentanone	123-42-2	Unclassified					low
methyl isobutyl ketone	108-10-1	Harmful	84			0.24-0.81	low
methyl isocyanate	624-83-9	Very Toxic				0.0069-0.0127-	high
methyl mercaptan	74-93-1	Toxic				0.004	low
methyl methacrylate	80-62-6	Irritant				21.03	low
8-methyl-1-nonanol		-					low
2-methylpentane	107-83-5	-	78				low
3-methylpentane	96-14-0	-	66				low
2-methyl-2,4-pentanediol	107-41-5	Irritant					low
methyl pentanoate	624-24-8	-					low
4-methyl-2-pentanol	108-11-2	Irritant					low
4-methyl-2-pentanone	see methyl isobutyl ketone						
2-methyl-1-pentene	763-29-1	Unclassified					low
2-methyl-2-pentene	625-27-4	Unclassified					low
(e)-3-methyl-2-pentene	922-62-3	-					low
2-methyl-1-propanol (isobutyl alcohol)	78-83-1	Unclassified	59			0.041	low
2 methyl-1-propene (isobutylene)	9003-27-4	-	70				low
methyl pyrrolidine	120-94-5	Unclassified					low
2-methyl pyrrolidine	765-38-8	Unclassified					low
n-methyl pyrrolidone	872-50-4	Irritant					low
methyl styrene	98-83-9/611-15-4	Irritant				0.003	low
methyl-tert-butyl ether	1634-04-4	Unclassified	27				low
morpholine	110-91-8	Harmful				0.01	low
naphthalene	91-17-8	Harmful				0.03	low
nitrobenzene	98-95-3	Very Toxic				0.018	high
nitromethane	75-52-5	Harmful					low
nitrophenols	100-02-7	Harmful					low
1-nitropropane	108-03-2	Harmful				11	low
2-nitropropane	79-46-9	Cat. 2 Carcinogen					high
nonadienes		-				11.5	low
nonane	111-84-2	-	69			65	low
1-nonene	124-11-8	-				5	low
nonenes		-				9	low
octanal	124-13-0	Unclassified				0.00136	low

octane	111-65-9	Unclassified	68			0.1	low
octane (other isomers)		-				0.1	low
organics - brominated		-					low
organics - chlorinated		-					low
organics - fluorinated		-					low
organic sulphides & mercaptan(as methyl mercaptan)		-					low
organic - tin compounds		-					low
paraquat	see 1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium						
pentachlorophenol	87-86-5	IARC Gp 2B					medium
pentachlorophenol compounds		Toxic ; Categorised on inhalation data					low
pentadienes		-					low
pentanal (valeraldehyde)	110-62-3	Unclassified	89			0.0054	medium
pentane	109-66-0	Unclassified	62			400	low
pentane (other isomers)		-					low
pentanethiols	110-66-7	-					low
pentan-1-ol	see amyl alcohol						
2-pentanone	107-87-9	Harmful					Low
1-pentene	109-67-1	-	104				Medium
(e)-2-pentene	646-04-8	-	95				Medium
(z)-2-pentene	627-20-3	-	95				Medium
pentenes		-					Low
i-pentyl acetate (isoamyl acetate)	123-92-2	Unclassified				0.025	Low
pentyl benzene	538-68-1/29316-05-1/2049-95-8	-					Low
2-pentylpyridine	2294-76-0	-					Low
2-pentylthiophene	4861-58-9	-					Low
perchloroethylene	see tetrachloroethene						
petrol	8002-05-9	Unclassified				L=800-33000 H-30ppm	Low
petroleum ether - 'ligroline'	8032-32-4	Harmful					Low
phenanthrene	85-01-8	Unclassified					Low
phenol	108-95-2	Very Toxic (inhalation)				0.01	High
phenols, monohydric		-					Low
phenols - not otherwise specified		-					Low
phenoxyacetic acid (phenoxy acid)	122-59-8	Harmful					Low
phenylacetic acid	103-82-2	Unclassified					low
2-phenylpropene (methyl styrene)	98-83-9	Irritant				0.003	low
phorate	295-02-2	Very Toxic <sup>5</sup>					high
phosgene	75-44-5	Very Toxic				0.9	high
phthalic anhydride	85-44-9	Irritant				0.053	low
picric acid	88-89-1	Toxic; Categorised on inhalation data					low
pine oil	8002-09-3	Unclassified					low
polybrominated biphenyls		-					low
polybrominated naphthalenes		-					low
polybrominated terphenyls		-					low
polychlorinated biphenyls		IARC Gp 2A					high

polychlorinated dibenzo-p-dioxin - all congeners		-					high
polychlorinated dibenzofuran - all congeners		-					high
polychlorinated naphthalenes		-					low
polychlorinated terphenyls	61788-33-8/17760-93-9	-					low
polyether alcohol acetates		-					low
polyether alcohols		-					low
propanal	123-38-6	Irritant	76			0.009	low
propane	74-98-6	Unclassified	41			16000	low
1,3-propanediol	504-63-2	-					low
1-propanol	71-23-8	Harmful				36.6	low
2-propanol (propan-2-ol, isopropyl alcohol)	67-63-0	Unclassified	22			0.442	low
propanone	see acetone						
propene	115-07-1	Unclassified	108			22.5	medium
2-propen-1-ol (allyl alcohol)	107-18-6	Very Toxic (Inhalation)				0.000066	high
propionic acid	75-98-9	Harmful	4			0.000015	low
i-propylamine	75-31-0	Irritant				1.2	low
propylbenzene	103-65-1	Irritant	71			0.009	low
propylcyclohexanes		-					low
propylene	see propene						
propylene oxide	75-56-9	Cat. 2 Carcinogen				23.53	high
propyl formate	110-74-7	Unclassified					low
2-propylthiophene		-					low
pyrene	129-00-0	Very Toxic					high
pyridine	110-86-1	Harmful				0.001	low
salicylic acid	69-72-7	Harmful					low
simazine	122-34-9	Cat. 3 Carcinogen <sup>5</sup>					medium
sodium acetate	127-09-3	Unclassified					low
sodium acrylate		-					low
sodium benzoate	532-32-1	Unclassified					low
sodium 2-ethylhexanoate	19766-89-3	-					low
sodium methacrylate	5536-61-8	-					low
sodium phenoxide	139-02-6	-					low
sodium toluene-4-sulphonate	824-79-3	-					low
styrene	100-42-5	IARC Gp 2B	8			0.0344	medium
sulphanilamide	63-74-1	Unclassified					low
surfactants - total not otherwise specified		-					low
terephthalic acid	100-21-0	Unclassified					low
1,1,2,2-tetrachloroethane (tetrachlorethane)	79-34-6	Very toxic				0.21	high
tetrachloroethene (tetrachlorethylene, perchloroethylene)	127-18-4	IARC Gp 2B	4			4.68	medium
tetradecane	629-59-4	-					low
tetrafluoroethylene	116-14-3	Unclassified					low
tetrahydrofuran	109-99-9	Irritant					low
tetrahydro furfuryl alcohol	97-99-4	Harmful					low
3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindene	77-73-6	Harmful					low

tetrahydro phthalic anhydride	85-43-8	Irritant					low
tetramethylene diamine	110-60-1	Unclassified					low
thiocyanates - total not otherwise specified		-					low
toluene	108-88-3	Harmful	77			0.16	low
p-toluene diamine	95-70-5	Toxic					high
toluene-3,4-diamine	496-72-0	Unclassified <sup>b</sup>					high
toluene-2,6-diamine	823-40-5	Unclassified <sup>b</sup>					high
toluene-1,3-diisocyanate	26471-62-5	IARC Gp 2B; R42					high
toluene-2,4-diisocyanate	584-84-9	IARC Gp 2B; R42					high
toluene-2,6-diisocyanate	91-08-7	IARC Gp 2B; R42					high
trichlorobenzene - all isomers	87-61-6/120-82-1/108-70-3/1002-48-1	Harmful				1.4	low
trichloroethane	see 1,1,1- or 1,1,2- trichloroethane						
1,1,1-trichloroethane (methyl chloroform)	71-55-6	Harmful	0.2	0.12	110	400	medium
1,1,2-trichloroethane	79-00-5	Harmful				16	low
trichloroethylene	79-01-6	Cat. 3 Carcinogen	8			1.36	medium
trichlorofluoromethane (CFC-11)	75-69-4	-		1.0	4000		medium
trichloromethane	see chloroform						
trichlorotoluene	98-07-7	IARC Gp 2B					medium
2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (cyanuric chloride)	108-77-0	Harmful					low
1,1,1-trichlorotrifluoroethane (CFC 113a)	359-28-4	-			5000	45	medium
tridecane	629-50-5	-					low
a tridecene	2437-56-1	-					low
triethanolamine	102-71-6	Unclassified				0.37	low
triethylamine	121-44-8	Harmful					low
triethylamine hydrochloride	554-68-7	-					low
triethylene glycol	112-27-6	Unclassified					low
trifluoromethane (freon 23)	75-46-7	-			12100		medium
trifluralin	1582-09-8	Harmful <sup>p</sup>					low
trimellitic anhydride	5520-30-7	R42				2.70	high
trimethylamine	75-50-3	Unclassified					low
1,2,3-trimethylbenzene	526-73-8	-	125			0.55	medium
1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	Harmful	132			0.55	medium
1,3,5-trimethylbenzene	see mesitylene						
trimethylbenzene (mixed isomers)	25551-13-7	Unclassified					medium <sup>6</sup>
trimethylcyclohexanes		-					low
3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	see isophorone						
trimethylfluorosilane	420-56-4	-					low
2,2,4-trimethylhexane	16747-26-5	-					low
2,2,5-trimethylhexane	3522-94-9	-					low
2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol mono(2-methyl) propanoate	540-84-1	-					low
undecane	1120-21-4	-	62				low
undecene		-					low
urea	57-13-6	Unclassified					low

valeraldehyde	see pentanal						
vinyl acetate	108-05-4	Unclassified				0.09	low
vinyl chloride	see chloroethene						
vinyl cyclohexane	695-12-5	Unclassified					low
vinylidene chloride	see 1,1-dichloroethene						
vinyl toluene	25013-15-4	Unclassified				48	low
white spirit	64742-88-7	-					low
xylene (mixture of isomers)	1330-20-7	Harmful				0.16	medium <sup>6</sup>
m-xylene (1,3 dimethyl benzene)	108-38-3	Harmful	109			0.016	medium
o-xylene (1,2 dimethyl benzene)	95-47-6	Harmful	83			0.77-23.6	low
p-xylene (1,4 dimethyl benzene)	106-42-3	Harmful	95			0.016	medium

<sup>1</sup>POCP = Photochemical Ozone Creation Potential; see Section 6.3.

<sup>2</sup>ODP = Ozone Depletion Potential; see Section 6.4

<sup>3</sup>GWP = Global Warming Potential; see Section 6.5

<sup>4</sup> Odour Threshold Value, see Section 6.6

<sup>5</sup> These substances are agrochemicals and may have adverse effects on organisms other than man.

<sup>6</sup> On basis of POCP.

<sup>7</sup> Regarded as extremely toxic and persistent pollutants.

<sup>8</sup> Sensitizer at extremely low concentrations.