

JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT

Mevcut En İyi Teknikler (MET) Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimine İlişkin Referans Belge

*2010/75/AB Endüstriyel
Emisyonlar Direktifi
(Entegre Kirlilik
Önleme ve Kontrol)*

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



Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimine ilişkin Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Belgesi

2010/75/AB sayılı Endüstriyel Emisyonlar
Direktifi Entegre Kirlilik Önleme ve
kontrolü

Yazarlar:

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

2017

EUR 28882 EN

Bu yayın, Avrupa Komisyonunun bilim ve bilgi birimi olan Ortak Araştırma Merkezi (JRC- Joint Research Centre) tarafından hazırlanmış bir Politika Oluşturma Amaçlı Bilim raporudur. Avrupa'nın politika oluşturma sürecine kanıta dayalı bilimsel destek sağlamayı amaçlamaktadır. Bu bilimsel çıktı, Avrupa Komisyonu'nun herhangi bir politik pozisyonuna işaret etmez. Bu yayının kullanımından Avrupa Komisyonu veya Komisyon adına hareket eden herhangi bir kişi sorumlu değildir.

İletişim bilgileri

İsim: Avrupa EKÖK Bürosu

Adres: Joint Research Centre, Edificio Expo c/ Inca Garcilaso 3, E-41092 Sevilla, İspanya

E-posta: JRC-B5-EIPPCB@ec.europa.eu

Tel.: +34 95 4488 284

JRC Bilim Merkezi

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

Yasal Uyarı

Komisyon Belgelerinin Yeniden Kullanılmasına ilişkin 12 Aralık 2011 tarihli Komisyon Kararı (2011/833/AB) uyarınca, mevcut MET-Ref belgesi, belgede mevcut olabilecek üçüncü taraf haklarının kapsamına giren kısımlar (hakların daha sonra kullanılmak üzere ilgili hak sahiplerinden ayrı olarak alınması gereken resimler, tablolar, veriler, yazılı materyaller vb.) dışında, ücretsiz olarak yeniden kullanıma tabidir. Avrupa Komisyonu, bu yayının yeniden kullanımından kaynaklanan herhangi bir sonuçtan sorumlu değildir. Herhangi bir yeniden kullanımda, kaynağın belirtilmesi ve orijinal anlam veya mesajın bozulmaması gerekir.

JRC109279

EUR 28882 EN

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

Lüksemburg: Avrupa Birliği Yayın Ofisi, 2017

© Avrupa Birliği, 2017

Bu rapordan şu şekilde alıntı yapılır: Heino Falcke, Simon Holbrook, Iain Clenahan, Alfredo López Carretero, Teoman Sanalan, Thomas Brinkmann, Joze Roth, Benoit Zerger, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho; *Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Belgesi*; EUR 28882 EN; Avrupa Birliği Yayın Ofisi, Lüksemburg, 2017, ISBN 978-92-79-76589-6, doi: 10.2760 / 77304, JRC109279

© Avrupa Birliği, 2017, Kapak sayfasındaki resim hariç olmak üzere tüm resimlerin hakkı mahfuzdur. Kapak sayfasında yer alan resim aşağıdaki çalışmalardan türetilmiştir:

- "Colonne distillazione" (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Colonne_distillazione.jpg), Chiesa, CC BY 3.0 Unported kapsamında kullanılmıştır (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>);
- "Slovnaft - New polypropylene plant (PP3)" (https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Slovnaft_-_new_polypropylene_plant_PP3.JPG) by Mikulova, CC BY-SA 3.0 Unported kapsamında kullanılmıştır. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>);
- "Covestro production plant for toluene diisocyanate (TDI) in Dormagen, Germany" © Covestro Orijinal eserler Avrupa Birliği tarafından (ton desatürasyonu ve düzenleme yapılarak) modifiye edilmiştir. Türetilen çalışma, Creative Commons CC BY-SA 4.0 altında lisanslanmıştır.

Başlık Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimine ilişkin Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Belgesi

Özet

Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimi için Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Belgesi (MET-Ref), Endüstriyel Emisyonlar konulu 2010/78/AB sayılı Direktifin (Direktif) 13. Maddesinde öngörüldüğü üzere MET referans belgelerinin hazırlanması, gözden geçirilmesi ve gerekli olması durumunda güncellenmesi amacıyla AB Üye Devletleri, ilgili endüstriler, çevrenin korunması için çalışan sivil toplum kuruluşları ve Komisyon arasında yapılan bilgi alışverişinin sonuçlarını ortaya koyan bir dizi belgeden oluşmaktadır. İşbu belge, ilgili Direktifin 13(6) Maddesi uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanmıştır.

Bu kapsamda, Büyük Hacimli Organik Kimyasalların üretimine ilişkin MET-Ref belgesi, 2010/75/AB sayılı Direktifinin Ek I'inin 4.1 kısmında belirtildiği üzere, aşağıdaki organik kimyasalların üretimini kapsamaktadır:

- basit hidrokarbonlar (doğrusal veya siklik, doymuş veya doymamış, alifatik veya aromatik);
- alkoller, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler ve ester, asetat, eter, peroksit ve epoksi reçinelerin karışımları gibi oksijen içeren hidrokarbonlar;
- kükürtlü hidrokarbonlar;
- aminler, amidler, azot bileşikler, nitro bileşikler veya nitrat bileşikler, nitriller, siyanatlar, izosiyanatlar gibi azotlu hidrokarbonlar;
- fosfor içeren hidrokarbonlar;
- halojenik hidrokarbonlar;
- organometalik bileşikler;
- yüzey aktif maddeler.

Bu belge kapsamında, 2010/75/AB sayılı Direktifin Ek I'inde yer alan 4.2 (e) kısmında belirtildiği üzere hidrojen peroksit üretimi ve yukarıda belirtilen faaliyetlerin bir parçası olan yakıtların proses fırınlarında/ısıtıcılarda yakılması da yer almaktadır. Söz konusu kimyasalların üretimi, bu kimyasalların toplam üretim kapasitesinin 20 kt/yıl seviyesini aştığı sürekli prosesler halinde yapılmış ise, ilgili üretim bu belge kapsamına girer.

Büyük hacimli organik kimyasalların üretiminde 2010/75/AB sayılı Direktifin uygulanmasındaki önemli hususlar; hava ve suya kimyasal proseslerden kaynaklanan emisyonların azaltılması, enerji ve suyun verimli kullanılması, kaynak verimliliği, en aza indirme, geri kazanım ve proses artıklarının geri dönüşümü ile, çevre ve enerji yönetim sistemlerinin etkin bir şekilde uygulanmasıdır. Bu MET-Ref belgesi, on dört Bölümden oluşmaktadır. 1. ve 2. Bölümlerde, Büyük Hacimli Organik Maddeler sanayi sektörü ve bu sektörde kullanılan genel endüstriyel üretim prosesleri hakkında genel bilgiler verilmektedir. 3. ila 12. Bölümlerde genel bilgiler, uygulanan prosesler ve teknikler, mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri, MET'in belirlenmesinde dikkate alınacak teknikler ve çeşitli örnekleyici proseslere ilişkin ortaya çıkan teknikler hakkında bilgi verilmektedir. Bu prosesler düşük olefinler, aromatikler, etilbenzen ve stiren, formaldehit, etilen oksit ve etilen glikoller, fenol, etanolaminler, toluen diizosiyanat ve metilen difenil diizosiyanat, etilen diklorür ve vinil klorür monomer ve hidrojen peroksittir. 13. Bölümde, Direktifin 3(12) Maddesinde tanımlanan MET sonuçlarına yer verilmektedir. 14. Bölümde ise son değerlendirmeler ve gelecekte yapılacak çalışmalara ilişkin tavsiyeler sunulmaktadır.

Ispra'da (İtalya) basılmıştır.

Teşekkür

Bu rapor, Avrupa Komisyonu'nun Ortak Araştırma Merkezi'nde (B Müdürlüğü: Büyüme ve Yenilik) Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu (EKÖKB) tarafından Serge Roudier (EKÖKB Başkanı) ve Luis Delgado Sancho'nun (Döngüsel Ekonomi ve Endüstriyel Liderlik Birimi Başkanı) denetimi altında hazırlanmıştır.

Bu MET-Ref Belgesi, Heino Falcke, Simon Holbrook, Iain Clenahan, Alfredo Lopez Carretero, Teoman Sanalan, Joze Roth, Benoit Zerger ve Thomas Brinkmann tarafından kaleme alınmıştır.

Bu rapor, Endüstriyel Emisyonlar Direktifinin (2010/75/AB sayılı) uygulanması çerçevesinde hazırlanmış olup Direktifin 13. Maddesi kapsamında gerçekleştirilen bilgi alışverişinin bir sonucudur.

Bilgilerin (verilerin ve teknik yorumları) çoğu, CEFIC (Avrupa Kimya Endüstrisi Konseyi) ve bağlı birlikleri ve sektör grupları aracılığıyla (örn., Aromatikler Sektör Grubu, ECVM - Avrupa Vinil İmalatçıları Konseyi, EEPK - Avrupa Etilen Üreticileri Komitesi, Etanolaminler Sektör Grubu, Formacare, Hidrojen Peroksit Sektör Grubu, Isopa - Avrupa Diizosiyanat ve Poliöl Üreticileri Birliği, Düşük Olefinler Sektör Grubu, Avrupa Petrokimya, Fenol Sektör Grubu) endüstri tarafından sağlanmıştır. Bununla birlikte, birçok AB Üyesi Devlet de ek veriler toplayarak önemli bilgiler elde edilmesine katkı sağlamıştır: Avusturya, Çek Cumhuriyeti, İtalya, Hollanda, Portekiz, İspanya, İsveç ve Birleşik Krallık. EEB'nin (Avrupa Çevre Bürosu) ve bazı Üye Devletlerin girişimi ve CEFIC'in işbirliği, aday tekniklere ilişkin olarak örnek tesis isimlerinin sürece dahil edilmesine yardımcı olmuştur.

EKÖKB ekibinin tamamı projeye katkıda bulunmuş ve akran değerlendirmesi desteği sağlamıştır.

Bu belge, aşağıda listelenen öngörülen belgeler serisinden bir belgedir (bu belgenin yazıldığı sırada aşağıdaki belgelerin bir kısmının taslağı hazırlanmamıştır):

Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesi	Kod
Seramik İmalat Sanayisi	CER
Kimya Sektöründe Yaygın Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri	CWW
Kimya Sektöründe Ortak Atık Gaz Arıtma	WGC
Depolamadan kaynaklanan emisyonlar	EFS
Enerji Verimliliği	ENE
Demir İçeren Metalleri İşleme Sanayisi	FMP
Gıda, İçecek ve Süt Sanayileri	FDM
Endüstriyel Soğutma Sistemleri	ICS
Kümes Hayvanları ve Domuzlar İçin Yoğun Hayvancılık	IRPP
Demir-Çelik Üretimi	IS
Büyük Yakma Tesisleri	LCP
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asitler ve Gübreler	LVIC-AAF
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katılar ve Diğerlerine İlişkin Sanayi	LVIC-S
<i>Büyük Hacimli Organik Kimyasallar</i>	<i>LVOC</i>
Madencilik Faaliyetlerinde Artık ve Atık Kayaların Yönetimi	MTWR
Cam İmalatı	GLS
Organik İnce Kimyasalların İmalatı	OFC
Demir İçermeyen Metal Sanayii	NFM
Çimento, Kireç ve Magnezyum Oksit İmalat Sanayii	CLM
Klor-alkali üretimi	CAK
Polimer Üretimi	POL
Selüloz, Kağıt ve Karton Üretimi	PP
Özel İnorganik Kimyasalların Üretimi	SIC
Ahşap Esaslı Panel Üretimi	WBP
Madeni Yağ ve Gaz Rafinasyonu	REF
Kesimhaneler ve Hayvansal Yan Ürün Sanayii	SA
Demircilik ve Döküm Sanayii	SF
Metallerin ve Plastiklerin Yüzey İşlemleri	STM
Kimyasallar Kullanarak Ahşap ve Ahşap Ürünleri Koruma Dahil Organik Çözücülerle Yüzey İşleme	STS
Deri ve Post Tanenleme	TAN
Tekstil Sanayii	TXT
Atık Yakma	WI
Atık Arıtma	WT
Referans Belge	
Ekonomi ve Ortamlar Arası Etkiler	ECM
EED Tesislerinin Hava ve Su Emisyonlarının İzlenmesi	ROM

Taslak ve tamamlanmış haldeki belgelerin elektronik sürümleri kamunun erişimine açıktır ve <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/> adresinden indirilebilir.

ÖNSÖZ

1. Belgenin Statüsü

Aksi belirtilmediği sürece, bu belgede 'Direktif'e yapılan atıflar, Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin endüstriyel emisyonlar (entegre kirlilik önleme ve kontrolü) hakkındaki 2010/75/AB sayılı Direktifine (Değiştirilmiş) yapılmaktadır.

Büyük Hacimli Organik Kimyasal Sanayiine ilişkin mevcut en iyi teknikler (MET) referans belgesi (MET-Ref), 2003 yılında Avrupa Komisyonu tarafından kabul edilmiştir. Bu belge, söz konusu MET-Ref'in gözden geçirilmesi sonucunda hazırlanmıştır. İnceleme Ocak 2010'da başlamıştır.

Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimi için MET Referans Belgesi, 2010/78/AB sayılı Direktifin 13. Maddesinde öngörüldüğü üzere MET referans belgelerinin hazırlanması, gözden geçirilmesi ve - gerekli olması durumunda - güncellenmesi amacıyla AB Üye Devletleri, ilgili endüstriler, çevrenin korunması için çalışan sivil toplum kuruluşları ve Komisyon arasında yapılan bilgi alışverişinin sonuçlarını ortaya koyan bir dizi belgeden oluşmaktadır. İşbu belge, ilgili Direktifin 13(6) Maddesi uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanmıştır.

İlgili Direktifin 13(5) Maddesinde belirtildiği üzere, 13. Bölümde yer alan MET sonuçlarına ilişkin 2017/2017 sayılı Komisyon Uygulama Kararı (AB), 21 Kasım 2017 tarihinde kabul edilmiş olup 7 Aralık 2017 tarihinde yayınlanmıştır ¹.

2. Bilgi alışverişine katılanlar

Direktifin 13(3) Maddesinde öngörüldüğü üzere; Komisyon, bilgi alışverişini teşvik etmek amacıyla Üye Devletlerin, ilgili sektörlerin ve çevrenin korunmasını teşvik eden sivil toplum kuruluşlarının temsilcilerinden oluşan bir forum oluşturmuştur (16 Mayıs 2011 tarihli, endüstriyel emisyonlara ilişkin 2010/75/AB sayılı Direktifin 13. Maddesi (2011/C146/03) uyarınca bilgi alışverişine yönelik bir forum oluşturulması hakkında Komisyon Kararı, RG C 146, 17.05.2011, s. 3).

Bu belgenin taslağının hazırlanması için ana bilgi kaynağı olan teknik çalışma grubunu (TÇG) oluşturan teknik uzmanları forum üyeleri belirlemiştir. TÇG'nin çalışmaları, Avrupa EKÖK Bürosu (Komisyon'un Ortak Araştırma Merkezi) tarafından yönetilmiştir.

3. Belgenin yapısı ve içeriği

1. ve 2. Bölümlerde, Büyük Hacimli Organik Kimyasallar sektörü hakkında bir bütün olarak genel bilgi verilmektedir. 1. Bölümde, Büyük Hacimli Organik Kimyasallar (LVOC) sektörünün kimya endüstrisindeki rolü ve ekonomik trendler açıklanmaktadır.

2. Bölümde, teknik ve çevresel hususlar hakkında bilgi verilmektedir:

- 2.1 kısmı, bir dizi LVOC ürününün üretimine ilişkin kısa tanımlardan oluşmaktadır.
- 2.2. kısmında, LVOC üretiminde kullanılan birim süreçler (kimyasal reaksiyonlar) açıklanmaktadır.
- 2.3 kısmında ise genel olarak LVOC sektöründeki hammadde ve enerji tüketimi ile LVOC proseslerinde ortaya çıkan emisyonlar üzerinde durulmuştur.

¹ RG L 323 07.12.2017, s.1.

- 2.4 kısmında, MET'in belirlenmesinde dikkate alınan sektördeki tesislerin çevresel etkilerini önleme veya bunun uygulanmasının mümkün olmadığı durumlarda azaltma teknikleri ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bu bilgiler, ilgili ve mevcut olduğu durumlarda; teknikler ile bu tekniklerle ilgili izleme faaliyetleri, maliyetler ve ortamlar arası hususlar kullanılarak elde edilebilecek çevresel performans seviyelerini (örn. emisyon ve tüketim seviyeleri) de içerir.
- 2. Bölümdeki 2.5 kısmında, Direktifin 3(14). Maddesinde tanımlandığı üzere 'geliştirilmekte olan teknikler' hakkında bilgi verilmektedir.

3 ila 12. Bölümlerde, Büyük Hacimli Organik Kimyasallar Sektörünü örnekleyen prosesler tanımlanmaktadır. Bölümlerin oluşturulmasında izlenen yapı şu şekildedir:

- 3 ila 12. Bölümlerin 1. ve 2. kısımlarında, endüstriyel proses veya prosesler ile sektörün bu bölümünde kullanılan teknikler hakkında genel bilgiler verilmektedir.
- 3 ila 12. Bölümün 3. kısmında, sektörün bu kısmındaki ve belgenin yazıldığı dönemde faaliyet göstermekte olan tesislerin çevresel performansı ile ilgili güncel emisyonlar, tüketim ve hammaddelerin özellikleri, su tüketimi, enerji kullanımı ve atık üretimi ile ilgili veriler ve bilgiler verilmektedir.
- 3 ila 12. Bölümün 4. kısmında, MET'in belirlenmesinde dikkate alınan, sektörün bu kısmında faaliyet gösteren tesislerin çevresel etkilerini önleme veya bunun mümkün olmadığı durumlarda etkileri azaltma teknikleri daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Bu bilgiler, ilgili ve mevcut olduğu durumlarda; teknikler ile bu tekniklerle ilgili izleme faaliyetleri, maliyetler ve ortamlar arası hususlar kullanılarak elde edilebilecek çevresel performans seviyelerini (örn. emisyon ve tüketim seviyeleri) de içerir.
- 3 ila 12. Bölümün 5. Kısımında, Direktifin 3(14). Maddesinde tanımlandığı üzere sektörün bu kısmıyla ilgili olarak 'geliştirilmekte olan teknikler' hakkında bilgi verilmektedir.

13. Bölümde, Direktifin 3(12) Maddesinde tanımlandığı üzere MET sonuçları sunulmaktadır. 14. Bölümde ise son değerlendirmeler ve gelecekte yapılacak çalışmalara ilişkin tavsiyeler sunulmaktadır.

4. Bilgi kaynakları ve MET'in bağlamı

Bu belge, özellikle Direktifin 13. Maddesi uyarınca bilgi alışverişi için kurulmuş olan TÇG aracılığıyla bir dizi kaynaktan toplanan bilgileri esas almaktadır.

TÇG tarafından sağlanan bilgiler temel olarak şunlardan oluşmaktadır:

- anketler yoluyla veri toplama sırasında tesis operatörlerinden alınan veriler;
- TÇG üyelerinin taslaklar ve çalışma belgeleri hakkındaki yorumları;
- emisyon etütleri yoluyla veya endüstriden toplanmış veriler.

Bilgiler, teknik uzmanlık, şeffaflık ve tarafsızlık ilkeleri uyarınca MET'i belirleme çalışmalarına öncülük eden Avrupa EKÖK Bürosu (Komisyonun Ortak Araştırma Merkezi bünyesinde) tarafından derlenmiş ve değerlendirilmiştir. TÇG'nin ve katkıda bulunan diğer herkesin çalışmaları için teşekkür edilmektedir.

MET sonuçları, aşağıdaki adımları içeren, yinelemeli bir süreç ile oluşturulmuştur:

- sektöre ilişkin temel çevresel hususların belirlenmesi;

- bu temel hususlara cevap verebilecek ilgili tekniklerin incelenmesi;
- Avrupa Birliği ve dünya çapında mevcut olan verilere dayanarak en iyi çevre performans seviyelerinin belirlenmesi;
- bu çevresel performans seviyelerini elde etmek için gerçekleştirilen harcamalar ve tekniklerin uygulanmasına dair ortamlar arası etkiler ve itici güçler gibi koşulların incelenmesi;
- Direktifin 3(10) Maddesi ve Ek III kısmı uyarınca mevcut en iyi tekniklerin (MET), bunların ilgili emisyon seviyelerinin (ve diğer çevresel performans seviyelerinin) ve bu sektöre ilişkin ilgili izleme faaliyetlerinin seçilmesi.

Avrupa EKÖK Bürosu ve ilgili TÇG'nin uzman görüşleri, bu adımların her birinde ve bilgilerin sunulma şeklinde temel rol oynamıştır.

2. Bölümde ve 3 ila 12. Bölümlerde belirtilen tekniklere yönelik olarak neredeyse hiç ekonomik veri bulunmamaktadır. Maliyetlere ilişkin verilerin mevcut olmadığı durumlarda, ekonomik uygulanabilirliğe ilişkin çıkarımlara mevcut tesislerin gözlenmesi sonucu ulaşılmıştır.

5. MET referans belgelerinin (MET-Ref'ler) incelenmesi

MET dinamik bir kavramdır. Bu nedenle MET-Ref'lerin incelenmesi devam eden bir süreçtir. Örneğin, yeni tedbirler ve teknikler gündeme gelebilir; bilim ve kullanılan teknolojiler sürekli olarak gelişme halindedir ve yeni veya geliştirilmekte olan prosesler sanayide başarıyla uygulanmaya başlanabilir. Bu tür değişiklikleri ve bunların MET yönünden sonuçlarını yansıtmak amacıyla, bu belge de periyodik olarak gözden geçirilecek ve gerekli olması halinde uygun şekilde güncellenecektir.

6. İletişim bilgileri

Tüm yorum ve öneriler, aşağıdaki adreste bulunan Ortak Araştırma Merkezi (JRC) nezdindeki Avrupa EKÖK Bürosuna iletilmelidir:

Avrupa Komisyonu
JRC B Direktörlüğü - Büyüme ve Yenilik
Avrupa EKÖK Bürosu
Edificio Expo
c/Inca Garcilaso, 3
E-41092 Sevilla, İspanya
Telefon: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
E-posta: JRC-B5-EIPPCB@ec.europa.eu web sitesi:
<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

Büyük Hacimli Organik Kimyasallar Sanayiine ilişkin Mevcut En İyi Teknikler Referans Belgesi.

ÖNSÖZ	I
KAPSAM.....	XXX
1 GEREKLİ BİLGİLER	1
1.1 KİMYA SEKTÖRÜNÜN BİR PARÇASI OLARAK LVOC	1
1.2 LVOC'DE EKONOMİK TRENDLER	5
2 GENEL LVOC ÜRETİM PROSESLERİ	7
2.1 LVOC ÜRETİMİNDE KİMYASAL ÜRÜNLER	8
2.1.1 Basit hidrokarbonlar.....	8
2.1.1.1 Düşük olefinler	8
2.1.1.2 Aromatikler.....	8
2.1.1.3 Etilbenzen	9
2.1.1.4 Stiren monomer	9
2.1.1.5 İzopropilbenzen (kümen)	9
2.1.2 Oksijen içeren hidrokarbonlar.....	11
2.1.2.1 Alkoller.....	11
2.1.2.1.1 Etilheksanol	11
2.1.2.1.2 Bisfenol aseton (BPA)	13
2.1.2.1.3 Etanol.....	14
2.1.2.1.4 İzopropil alkol (izopropanol)	16
2.1.2.1.5 Metanol.....	17
2.1.2.1.6 Okso alkoller.....	17
2.1.2.1.7 Propilen glikol.....	18
2.1.2.1.8 Tersiyer bütül alkol (TBA)	19
2.1.2.2 Aldehitler ve ketonlar	19
2.1.2.2.1 Asetaldehit	19
2.1.2.2.2 Aseton	19
2.1.2.2.3 Sikloheksanon/ol.....	19
2.1.2.2.4 Metil etil keton (MEK)	20
2.1.2.2.5 Metil izobütül keton.....	20
2.1.2.3 Karboksilik asitler.....	20
2.1.2.3.1 Asetik asit	20
2.1.2.3.2 Akrilik asit	21
2.1.2.3.3 Adipik asit.....	22
2.1.2.3.4 Karboksilik asit	23
2.1.2.3.5 Formik asit	24
2.1.2.3.6 Metakrilik asit.....	24
2.1.2.3.7 Propiyonik asit	24
2.1.2.3.8 Tereftalik asit	24
2.1.2.4 Esterler.....	25
2.1.2.4.1 Akrilat	25
2.1.2.4.2 Dimetil tereftalat (DMT).....	25
2.1.2.4.3 Etil asetat.....	25
2.1.2.5 Biyodizel olarak kullanıma yönelik yağ asidi metil esterleri.....	26
2.1.2.6 Asetatlar	27
2.1.2.6.1 Vinil asetat	27
2.1.2.7 Eterler	27
2.1.2.7.1 Glikol eterler	27
2.1.2.7.2 Metil tert-bütül eter (MTBE) ve etil tert-bütül eter (ETBE)	28
2.1.2.8 Epoksitler.....	28
2.1.2.9 Anhidritler.....	30

2.1.2.9.1	Asetik anhidrit	30
2.1.2.9.2	Maleik anhidrit	30
2.1.2.9.3	Ftalik anhidrit	31
2.1.3	Kükürtlü hidrokarbonlar	31
2.1.3.1	Kükürt bileşikleri	32
2.1.3.1.1	Karbon disülfür	32
2.1.3.1.2	Ditiokarbamatlar	32
2.1.3.1.3	Tiyoller	33
2.1.3.1.4	Tiyofen	33
2.1.3.2	Kükürt bileşiklerinin üretiminde genel sorunlar	33
2.1.4	Azotlu hidrokarbonlar	34
2.1.4.1	Hidrojen siyanür	35
2.1.4.2	Aminler	36
2.1.4.2.1	Etilaminler ve izopropilaminler	36
2.1.4.2.2	Metilaminler	36
2.1.4.2.3	Kuaterner amonyum tuzları	37
2.1.4.2.4	Anilin	37
2.1.4.2.5	Sikloheksilamin	37
2.1.4.2.6	Etilendiamin	37
2.1.4.2.7	Melamin	38
2.1.4.3	Amidler	38
2.1.4.3.1	Akrilamid	38
2.1.4.3.2	Üre	39
2.1.4.4	Nitro bileşikler	39
2.1.4.5	Nitriller	39
2.1.4.5.1	Akrilonitril	39
2.1.4.5.2	Adiponitril	44
2.1.4.5.3	Hekzametilendiamin	44
2.1.4.6	Siyanatlar / izosiyanatlar	44
2.1.4.7	Diğer	45
2.1.4.7.1	Kaprolaktam	45
2.1.4.7.2	Piridin	46
2.1.5	Fosfor içeren hidrokarbonlar	46
2.1.6	Halojenik hidrokarbonlar	46
2.1.6.1	Alil klorür	46
2.1.6.2	Kloroflorokarbonlar (CFC'ler)	46
2.1.6.3	Epiklorohidrin	47
2.1.6.4	Kloro-asetik asit	47
2.1.6.5	Etil pentaklorotiyofen (EPCT)	47
2.1.7	Organometalik bileşikler	48
2.2	LVOC ÜRETİMİNDE BİRİM PROSESLER	49
2.2.1	Oksitleme	49
2.2.2	Halojenleme	50
2.2.3	Hidrojenleme	52
2.2.4	Esterleştirme	53
2.2.5	Alkilleme	53
2.2.6	Sülfonasyon	54
2.2.7	Dehidrojenasyon	55
2.2.8	Parçalama	55
2.2.9	Hidroliz	56
2.2.10	Karbonilleme	56
2.2.11	Oksiasetilleme	56
2.2.12	Nitrolama	57
2.2.13	Dehidrasyon	57

2.2.14	Amonoliz	57
2.2.15	Yoğunlaştırma.....	58
2.2.16	Fermantasyon.....	58
2.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	59
2.3.1	Havaya emisyonlar	60
2.3.1.1	Emisyon kaynakları	60
2.3.1.2	Kirletici türü: Organik bileşikler (UOB'ler)	62
2.3.1.3	Kirletici türü: Toz	63
2.3.1.4	Kirletici türü: Yakma gazları	63
2.3.1.5	Kirletici türü: Asit gazları	64
2.3.1.6	Kirletici türü: Dioksinler.....	64
2.3.2	Suya emisyonlar.....	65
2.3.2.1	Emisyon kaynakları	65
2.3.2.2	Atık su yükleri	66
2.3.2.3	Kirletici türleri	69
2.3.3	Hammadde tüketimi	69
2.3.4	Enerji tüketimi	69
2.3.5	Su kullanımı.....	70
2.3.6	Atık oluşumu	70
2.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER.....	72
2.4.1	Yönetim teknikleri	75
2.4.2	Proses ısıtıcılarından/fırınlarından havaya gerçekleşen emisyonları en aza indirmeye yönelik teknikler.....	76
2.4.2.1	NO _x emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	76
2.4.2.2	CO emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler.....	78
2.4.2.3	SO _x emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler.....	78
2.4.2.4	Toz emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	79
2.4.2.5	Yakma ile bağlantılı olarak gerçekleşen havaya emisyonların izlenmesi	79
2.4.3	Proses ısıtıcıları/fırınları dışındaki havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	80
2.4.3.1	Sürüklenmeyi azaltmaya yönelik teknikler.....	80
2.4.3.2	Atık gaz toplama sistemleri	80
2.4.3.2.1	Kanalize atık gaz akışları	80
2.4.3.2.2	Difüz emisyonlara özel gaz toplama sistemi.....	81
2.4.3.3	Havaya emisyonların izlenmesi	82
2.4.3.3.1	Azaltma sonrası havaya emisyonların izlenmesi	82
2.4.3.3.2	Havaya difüz emisyonların izlenmesi	83
2.4.3.4	İnorganik bileşiklerle ilgili teknikler.....	83
2.4.3.4.1	Hidrojenin geri kazanımı ve kullanımı	83
2.4.3.4.2	Kullanılmış havanın geri kazanılması ve yeniden kullanılması	84
2.4.3.4.3	HCl'nin geri kazanımı	85
2.4.3.4.4	Kükürt üretimi için H ₂ S'in geri kazanımı	85
2.4.3.5	Organik bileşiklerin (UOB) kanalize emisyonlarına yönelik teknikler.....	85
2.4.3.5.1	Difüz emisyonların önlenmesi, tespiti ve kontrolü	86
2.4.3.5.2	Yoğunlaştırma.....	86
2.4.3.5.3	Adsorpsiyon	87
2.4.3.5.4	Yakma ünitesinde yakıt olarak kullanım.....	89
2.4.3.5.5	Katalitik oksitleme	90
2.4.3.5.6	Termal oksitleme	92
2.4.3.6	Asit gazları ile ilgili teknikler	95
2.4.3.6.1	Absorpsiyon (yaş gazla yıkama)	95
2.4.3.7	Toz ile ilgili teknikler	97
2.4.4	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	97
2.4.4.1	Kullanılan su miktarının en aza indirilmesi	98
2.4.4.2	Proses entegre önleme teknikleri	99

2.4.4.3	Atık suyun kaynak ayrımı	99
2.4.4.4	Sıvı faz ayrımı	100
2.4.4.5	Atık su için ön arıtma teknikleri	101
2.4.4.6	Suya emisyonların izlenmesi	103
2.4.5	Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	103
2.4.5.1	Proses optimizasyonu	103
2.4.5.2	Katalizör seçimi ve optimizasyonu	104
2.4.5.2.1	Katalizör seçimi	104
2.4.5.2.2	Katalizörün korunması	104
2.4.5.2.3	Proses optimizasyonu	105
2.4.5.2.4	Katalizör performansının izlenmesi	105
2.4.5.3	Cıva bazlı bileşiklerin kullanımı	105
2.4.5.4	Depolama ve yükleme	106
2.4.6	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	106
2.4.6.1	Enerji verimliliği ile ilgili genel teknikler	106
2.4.6.2	LVOC’de enerji verimliliği teknikleri	107
2.4.6.2.1	Atık gaz akımlarından enerjinin geri kazanımı	108
2.4.6.2.2	Sıvı ve katı artıklardan enerjinin geri kazanımı	108
2.4.7	Su kullanımını azaltmaya yönelik teknikler	109
2.4.7.1	Susuz vakum oluşturma	109
2.4.7.2	Suyun yeniden kullanımı	110
2.4.8	Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler	110
2.4.8.1	Atık önleme	111
2.4.8.1.1	Damıtma sistemlerinde inhibitörlerin kullanımı	111
2.4.8.1.2	Damıtma sistemlerinde kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi	112
2.4.8.1.3	Malzeme geri kazanımı	113
2.4.8.1.4	Katalizör ve adsorban rejenerasyonu	113
2.4.8.1.5	Kalıntıların yakıt olarak kullanılması	114
2.4.9	Kokuyu azaltmaya yönelik teknikler	115
2.4.10	Gürültü ve titreşimi azaltmaya yönelik teknikler	116
2.4.11	Normalden farklı çalışma koşulları için azaltma teknikleri	116
2.4.11.1	Planlanmış normalden farklı çalışma koşulları	117
2.4.11.2	Planlanmamış normalden farklı çalışma koşulları	117
2.4.11.2.1	Korozyon önleme	118
2.4.11.2.2	Varlık güvenilirliği programı	119
2.4.11.2.3	Çevre korumaya yönelik yedekleme sistemleri	119
2.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER	121
2.5.1	Atık gaz arıtımı	121
2.5.1.1	Ozon kullanarak NO _x giderimi ile yağ yıkama	121
2.5.1.2	Seramik filtreler	121
2.5.2	Atık su arıtma	122
2.5.2.1	Ekstraksiyon yoluyla safsızlıkları gidermek için düşen film kontaktörü	122
3	DÜŞÜK OLEFİNLER	123
3.1	GENEL BİLGİLER	123
3.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER	126
3.2.1	Proses seçenekleri	126
3.2.2	Buharla parçalama işlemi	127
3.2.2.1	Hidrokarbon besleme stokunun pirolizi	129
3.2.2.2	Birincil ayırlama	130
3.2.2.3	Ayrışık gazların temizlenmesi	130
3.2.2.4	Eş ürün ayırlama	131
3.2.3	Normalden farklı çalışma koşulları	133
3.2.3.1	Parçalayıcı borularında kok giderme	133
3.2.3.2	Genel normalden farklı çalışma koşulları	134

3.2.4	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	135
3.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	136
3.3.1	Havaya emisyonlar	136
3.3.1.1	Normal çalışma koşulları altında buharlı parçalama fırınlarından havaya emisyonlar	136
3.3.1.1.1	NO _x emisyonları	137
3.3.1.1.2	CO emisyonları	140
3.3.1.1.3	SO ₂ emisyonları	142
3.3.1.1.4	Toz emisyonları	142
3.3.1.1.5	Amonyak emisyonları	142
3.3.1.2	Kok giderme işleminden havaya salınan emisyonlar	143
3.3.1.2.1	Kok giderme işleminden havaya salınan toz emisyonları	144
3.3.1.2.2	Kok giderme işleminden havaya karbon monoksit emisyonları	144
3.3.1.3	Ayrışık gazların temizlenmesi ile havaya salınan emisyonlar	144
3.3.1.4	Havaya salınan difüz ve kaçak emisyonlar	145
3.3.1.5	Hidrojenleme katalizörünün rejenerasyonu ile havaya salınan emisyonlar	145
3.3.2	Suya emisyonlar	146
3.3.2.1	Buharla parçalamadan suya emisyonlar	146
3.3.2.2	Ayrışık gazların temizlenmesinden suya salınan emisyonlar	147
3.3.2.3	Kok giderme işleminde tozun azaltılmasından kaynaklanan suya emisyonlar	147
3.3.3	Hammadde tüketimi	148
3.3.3.1	Besleme stoku tüketimi	148
3.3.3.2	Kükürt katkılı kimyasalların tüketimi	148
3.3.3.3	Asit gazı yıkama ortamı tüketimi	148
3.3.3.4	Hidrojenleme	149
3.3.4	Enerji tüketimi	150
3.3.4.1	Parçalama fırınlarının enerji tüketimi	150
3.3.4.2	Buhar üretimi için enerji tüketimi	150
3.3.4.3	Sıkıştırma, soğutma ve ayırlama için enerji tüketimi	151
3.3.5	Su kullanımı	151
3.3.5.1	Buhar üretimi için su tüketimi	151
3.3.5.2	Doğrudan temasla soğutma için su tüketimi	152
3.3.5.3	Asit gazı giderimi için su tüketimi	152
3.3.5.4	Kok giderme sırasında tozun azaltılması için su tüketimi	152
3.3.6	Yan ürünler, eş ürünler ve atık üretimi	153
3.3.6.1	Eş ürünler ve yan ürünler	153
3.3.6.1.1	Piroliz yağları ve piroliz benzini	154
3.3.6.1.2	Alkinler ve dialkenler	154
3.3.6.1.3	Alkanlar (etan, propan ve butan)	154
3.3.6.2	Kok giderme çamuru	154
3.3.6.3	Rejeneratif amin çözücü	155
3.3.6.4	Harcanmış hidrojenleme katalizörü	155
3.3.6.5	Diğer atıklar	156
3.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER	157
3.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	157
3.4.1.1	NO _x emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	157
3.4.1.1.1	NO _x için birincil tedbirler	158
3.4.1.1.2	NO _x için ikincil tedbirler: Seçici katalitik indirgeme (SCR)	160
3.4.1.1.3	NO _x emisyonlarının sürekli izlenmesi	162
3.4.1.2	CO emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	164
3.4.1.2.1	Optimize edilmiş yakma	164
3.4.1.3	SO ₂ emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	165
3.4.1.3.1	Yakıt seçimi	166
3.4.1.4	Toz emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	167
3.4.1.5	Kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	167

3.4.1.5.1	Hammadde beslemesinin kükürt bileşikleri ile katılanması	167
3.4.1.5.2	Termal koksuzlaştırma işleminin optimizasyonu	168
3.4.1.5.3	Parçalayıcı boruları (radyant bobinler) için kok oluşumunu geciktiren yapı malzemelerinin seçimi	169
3.4.1.5.4	Kok giderme işleminden kaynaklanan tozun azaltılması için teknikler	170
3.4.1.5.4.1	Kuru siklonlar.....	170
3.4.1.5.4.2	Islak toz yıkama	171
3.4.1.5.5	Kok giderme dışı atım gazının fırın yakma odasına yeniden yönlendirilmesi	172
3.4.1.6	Ayrışık gazların temizlenmesinden kaynaklanan havaya emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler.....	172
3.4.1.7	Havaya salınan kaçak emisyonlar	173
3.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	173
3.4.2.1	Proses suyu (seyreltme buharı üretiminden tasfiye).....	174
3.4.2.1.1	Söndürme suyu ve kondensatlardan hidrokarbonların geri kazanımının en üst düzeye çıkarılması ve söndürme suyunun seyreltme buharı üretim sisteminde yeniden kullanılması.....	174
3.4.2.1.2	Arıtma teknikleri	175
3.4.2.2	Kok giderme işleminden suya salınan emisyonların azaltılması	175
3.4.2.3	Asit giderme sistemlerinden suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	175
3.4.2.3.1	Asit gazların giderilmesinde amin yıkama kullanımının en üst düzeye çıkarılması	175
3.4.2.3.2	Harcanan kostik yıkama sıvısının sıyırılması	176
3.4.2.3.3	Harcanan kostik yıkama sıvısının kimyasal oksitlenmesi	177
3.4.2.3.4	Harcanan kostik yıkama sıvısının yaş oksitlenmesi	178
3.4.2.3.5	Parçalayıcı beslemesinde düşük kükürtlü hammadde kullanımı	179
3.4.3	Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	180
3.4.3.1	Proses optimizasyonu	180
3.4.3.2	Hidrojenin geri kazanımı ve yeniden kullanımı	181
3.4.4	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	182
3.4.4.1	Isı entegrasyonu	182
3.4.4.2	Brülörlerin konumlandırılması	183
3.4.4.3	Ayrımlama kolonunun konfigürasyonu.....	184
3.4.4.4	Daha verimli ayrımlama kolonları	184
3.4.5	Su kullanımını azaltmaya yönelik teknikler.....	185
3.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER.....	186
3.5.1	Olefinin metatezi	186
3.5.2	Metanın oksidatif bağlanması ve ardından dehidrojenasyon yoluyla eten üretimi	186
4	AROMATİKLER	189
4.1	GENEL BİLGİLER	189
4.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER	192
4.2.1	Aromatik komplekslerinde proses seçenekleri.....	192
4.2.2	Aromatik prosesinin yapı taşları	194
4.2.2.1	Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyonu (YT1)	194
4.2.2.1.1	Ön damıtma bölümü.....	195
4.2.2.1.2	Hidrojenleme bölümü.....	195
4.2.2.1.3	Stabilizasyon bölümü	196
4.2.2.1.4	Hidrojenleme reaktörü katalizörünün yenilenmesi	196
4.2.2.2	Aromatik ekstraksiyonu ve benzen/toluen üretim prosesleri (YT2).....	197
4.2.2.2.1	Aromatik ekstraksiyonu ve kille arıtma.....	197
4.2.2.2.2	Benzen / toluen ayrımlama	199
4.2.2.3	Ksilen ayrımlama/kille arıtma, ksilen geri kazanımı ve ksilen izomerizasyonu (YT3).....	200
4.2.2.3.1	Ksilen ayrımlama/kille arıtma	200
4.2.2.3.2	Para-ksilenin geri kazanımı	201
4.2.2.3.3	Ksilen izomerizasyonu	203

4.2.2.4	Diğer dönüştürme prosesleri (YT4).....	205
4.2.2.4.1	Toluenin hidrodealkilasyonu (HDA)	205
4.2.2.4.2	Toluen oransızlaştırma (TDP).....	208
4.2.2.4.3	Sikloheksan üretimi	209
4.2.3	Normalden farklı çalışma koşulları.....	210
4.2.3.1	Genel normalden farklı çalışma koşulları	210
4.2.3.2	Özel normalden farklı çalışma koşulları	210
4.2.4	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	211
4.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	212
4.3.1	Havaya emisyonlar	212
4.3.1.1	Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyonundan (YT1 üniteleri) havaya emisyonlar 212	
4.3.1.1.1	Katalizör rejenerasyonundan kaynaklanan emisyonlar	213
4.3.1.2	Aromatik ekstraksiyonu ve benzen/toluen üretim proseslerinden (YT2 üniteleri) havaya emisyonlar	213
4.3.1.3	Ksilen ayırlama/kille arıtma, ksilen geri kazanımı ve ksilen izomerizasyonundan (YT3 üniteleri) havaya emisyonlar	214
4.3.1.4	Diğer dönüştürme proseslerinden (YT4 üniteleri) havaya emisyonlar	214
4.3.2	Suya emisyonlar	215
4.3.2.1	Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyonundan (YT1 üniteleri) çıkan atık	215
4.3.2.2	Aromatik ekstraksiyon ve benzen/toluen üretim proseslerinden (YT2 üniteleri) çıkan atık su	215
4.3.2.3	Ksilen ayırlama/kille arıtma, ksilen geri kazanımı ve ksilen izomerizasyonundan (YT3 üniteleri) çıkan atık su.....	216
4.3.2.4	Diğer dönüştürme birimlerinden (YT4 üniteleri) gelen atıklar	216
4.3.3	Hammadde tüketimi	216
4.3.4	Enerji tüketimi	216
4.3.5	Su kullanımı.....	217
4.3.6	Yan ürünler ve atık üretimi.....	217
4.3.6.1	Yan ürünler	217
4.3.6.2	Katalizör rejenerasyonundan kaynaklanan atıklar ve kullanılmış katalizör	218
4.3.6.3	Harcanmış kil	219
4.3.6.4	BTX ekstraksiyonundan çıkan çözücü çamuru	219
4.3.6.5	Adsorbanlar	219
4.3.6.6	Diğer atık akışları	220
4.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER	221
4.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	221
4.4.1.1	Proses çıkış gazlarından kaynaklanan organik yükü azaltmaya yönelik genel teknikler	221
4.4.1.2	Hidrojen içeren proses çıkış gazındaki malzemenin geri kazanılması/yeniden kullanılması.....	222
4.4.1.3	Hidrojenasyonun rejenerasyonundan çıkan proses çıkış gazının yönlendirilmesi uygun bir arıtma sistemine katalizör	222
4.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	223
4.4.2.1	Aromatik tesislerinden çıkan atık suyu ve organik yükü azaltmaya yönelik genel teknikler	223
4.4.2.2	Aromatiklerin ekstraksiyonu için kuru çözücülerin veya kapalı sistemlerin kullanımı 224	
4.4.3	Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	224
4.4.3.1	Ortak üretilen hidrojenin kullanımı	224
4.4.3.2	Diğer teknikler	224
4.4.3.2.1	YT1 üniteleri.....	224
4.4.3.2.2	YT2 üniteleri.....	225
4.4.3.2.3	YT3 üniteleri.....	225
4.4.3.2.4	YT4 üniteleri.....	225

4.4.4	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	225
4.4.4.1	Tekli ekstraktif damıtma kolonu	226
4.4.4.2	Bölme duvarlı damıtma kolonu	226
4.4.4.3	Enerjik olarak birleştirilmiş damıtma	227
4.4.4.4	Damıtma optimizasyonu	227
4.4.4.5	Kolon tepe buharlarından ısının geri kazanımı	228
4.4.5	Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler	228
4.4.5.1	Katalizör seçimi ve kullanımı	228
4.4.5.2	Harcanmış kil	230
4.4.5.2.1	Hammadde reformatı veya piroliz benzininin seçici hidrojenlemesi	230
4.4.5.2.2	Kil malzeme seçimi	231
4.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER	232
4.5.1	Alkilleme reaksiyonları için iyonik sıvı	232
4.5.2	Çözücülerin geri kazanımı için kullanılan membranlar	232
4.5.3	Metandan elde edilen benzen	232
5	ETİL BENZEN VE STİREN	233
5.1	GENEL BİLGİLER	233
5.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER	236
5.2.1	Proses yolları	236
5.2.1.1	Etilbenzen üretimi için proses yolları	236
5.2.1.2	Stiren üretimi için proses yolları	240
5.2.2	Alkilleme yoluyla etilbenzen üretimi	242
5.2.2.1	Proses açıklaması	242
5.2.2.1.1	Besleme stokunun ön arıtması	244
5.2.2.1.2	Alkilleme ve transalkilasyon birimleri	245
5.2.2.1.3	Etilbenzen üretiminde kullanılan katalizörler ve katalizörle ilgili birimler ..	246
5.2.2.1.3.1	AlCl ₃ katalizörü	246
5.2.2.1.3.2	AlCl ₃ katalizör değiştirme/hazırlama ünitesi	247
5.2.2.1.3.3	Harcanmış AlCl ₃ katalizörü arıtma üniteleri	247
5.2.2.1.3.4	Zeolitler	248
5.2.2.1.3.5	Zeolit katalizörünün deaktivasyonu ve rejenerasyonu	250
5.2.2.1.4	Ayrırlama üniteleri	251
5.2.2.2	Normalden farklı çalışma koşulları	253
5.2.2.2.1	Özel normalden farklı çalışma koşulları	253
5.2.2.2.2	Genel normalden farklı çalışma koşulları	253
5.2.2.3	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	254
5.2.3	Etilbenzenin dehidrojenasyonu işlemiyle stiren üretimi	254
5.2.3.1	Proses açıklaması	254
5.2.3.1.1	Dehidrojenasyon reaktörü bölümü	254
5.2.3.1.2	Proses çıkış gazı geri kazanım ünitesi	255
5.2.3.1.3	Ayrırlama (stiren saflaştırma) bölümü	256
5.2.3.2	Normalden farklı çalışma koşulları	258
5.2.3.2.1	Özel normalden farklı çalışma koşulları	258
5.2.3.2.2	Genel normalden farklı çalışma koşulları	258
5.2.3.3	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	259
5.2.4	Propilen oksit ile stiren ortak üretimi	259
5.2.4.1	Proses açıklaması	259
5.2.4.1.1	Etilbenzen oksitleme bölümü	260
5.2.4.1.2	Propilenin epoksidasyonu	261
5.2.4.1.3	Asetofenon (ACP) ve α -metilbenzil alkolün (α -MBA) dehidrasyonu	261
5.2.4.1.4	Hidrojenleme bölümü	261
5.2.4.1.5	Ayrırlama üniteleri	262
5.2.4.2	Normalden farklı çalışma koşulları	262
5.2.4.2.1	Özel normalden farklı çalışma koşulları	262

5.2.4.2.2	Genel normalden farklı çalışma koşulları.....	263
5.2.4.3	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	263
5.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	264
5.3.1	Havaya emisyonlar.....	264
5.3.1.1	Etilbenzen üretiminden havaya emisyonlar	265
5.3.1.1.1	Alkilleme ve transalkilasyon birimlerinden havaya emisyonlar	266
5.3.1.1.2	Besleme ön arıtması ve alkilleme sonrası ayırlama ünitelerinden havaya emisyonlar	266
5.3.1.1.3	Katalizörle ilgili birimlerden havaya emisyonlar	268
5.3.1.2	Etilbenzen dehidrojenasyonundan havaya emisyonlar	269
5.3.1.2.1	Buhar kızdırıcıdan havaya emisyonlar	269
5.3.1.2.2	Dehidrasyon reaksiyonu bölümünden havaya emisyonlar	270
5.3.1.2.3	Vakum sistemlerinden havaya emisyonlar.....	270
5.3.1.3	Propilen oksit ile stiren ortak üretiminden havaya emisyonlar	271
5.3.1.3.1	Oksitleme ünitesinden havaya emisyonlar	271
5.3.1.3.2	Epoksidasyon ünitesinden havaya emisyonlar	271
5.3.1.3.3	Ayırlama birimlerinden havaya emisyonlar	272
5.3.1.3.4	Hidrojenleme ünitesinden havaya emisyonlar	272
5.3.1.4	Ortak boru sonu azaltmadan havaya emisyonlar	272
5.3.1.5	Yakma işlemlerinden havaya emisyonlar	273
5.3.1.6	Havaya kaçak UOB emisyonları.....	273
5.3.1.7	Depolamadan havaya UOB emisyonları.....	273
5.3.2	Su kullanımı.....	274
5.3.3	Suya emisyonlar.....	274
5.3.3.1	Etilbenzen üretiminden suya emisyonlar	274
5.3.3.2	Etilbenzen dehidrojenasyon prosesinden suya emisyonlar	276
5.3.3.3	Propilen oksit ile stiren ortak üretiminden suya emisyonlar	277
5.3.4	Hammadde tüketimi	280
5.3.4.1	Benzen, etilen ve etilbenzen	280
5.3.4.2	Katalizör tüketimi	281
5.3.5	Enerji tüketimi	282
5.3.6	Yan ürünler, eş ürünler ve atık üretimi.....	283
5.3.6.1	Etilbenzen üretiminde eş ürünler, yan ürünler ve atık oluşumu	283
5.3.6.1.1	Harcanmış katalizör atığı	284
5.3.6.1.2	Katran	284
5.3.6.2	Etilbenzen dehidrasyonuyla stiren üretiminde yan ürünler, eş ürünler ve atık oluşumu	285
5.3.6.3	Propilen oksit (SMPO) ile stiren ortak üretiminde eş ürünler, yan ürünler ve atık oluşumu	286
5.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER.....	288
5.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	288
5.4.1.1	Etilbenzen üretiminden havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	288
5.4.1.1.1	Proses seçimi: zeolit katalizörlü prosesler	288
5.4.1.1.2	Kostik yıkama	289
5.4.1.1.3	Yaş yıkama	290
5.4.1.1.4	Hafif hidrokarbonların geri kazanımı	291
5.4.1.1.5	Boru sonu azaltma teknikleri	292
5.4.1.2	Etilbenzen dehidrojenasyonundan havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	292
5.4.1.2.1	Proses optimizasyonu.....	292
5.4.1.2.2	Geri kazanım teknikleri.....	293
5.4.1.2.3	Buhar kızdırıcıda proses çıkış gazlarının yakılması	294
5.4.1.3	Propilen oksit (SMPO) ile stiren ortak üretiminden havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	295
5.4.1.3.1	Oksitleme ünitesinden havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	295

5.4.1.3.1.1	Sıvı sürüklenmesini azaltmaya yönelik teknikler.....	295
5.4.1.3.1.2	Yıkama.....	296
5.4.1.3.1.3	Geri kazanım teknikleri.....	297
5.4.1.3.2	Epoksidasyon ünitesinden çıkan gazlardan organik bileşiklerin dengeli üretimi ve geri kazanımı	297
5.4.1.3.3	Ayrırlama ünitesinden havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler ...	298
5.4.1.3.4	Hidrojenleme ünitesinden havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	298
5.4.1.3.4.1	Asetofenon hidrojenlemeden fazla hidrojenin geri dönüşümü veya geri kazanımı.....	299
5.4.1.3.4.2	Asetofenon hidrojenlemede devreye alma sırasında havaya salınan emisyonların azaltılması	299
5.4.1.4	Depolamadan kaynaklanan emisyonlar	300
5.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	301
5.4.2.1	Etilbenzen üretiminden suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	301
5.4.2.1.1.1	Optimize edilmiş faz ayrımı	301
5.4.2.2	Etilbenzen dehidrojenasyonundan suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	302
5.4.2.2.1.1	Optimize edilmiş faz ayrımı	302
5.4.2.3	Propilen oksit (SMPO) ile stiren ortak üretiminden suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	303
5.4.2.3.1	Oksitleme ünitesinden suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	303
5.4.2.3.1.1	Hidroliz yoluyla organik peroksit emisyonlarının azaltılması.....	303
5.4.2.3.1.2	Proses entegre tedbirlerle organik peroksit emisyonlarının azaltılması	304
5.4.2.3.1.3	Atık suların kombine yaş oksitlemesi ve aktif karbonla arıtımı	304
5.4.2.3.1.4	Diğer atık su akışlarını arıtmak için kimyasal oksitlemede peroksit içeren asit tasfiyesinin kullanılması	305
5.4.2.3.2	Epoksidasyondan suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	305
5.4.2.3.2.1	Epoksidasyon sonrası kostik yıkamadan önce katalizörün çıkarılması	305
5.4.2.3.3	Diğer yıkama işlemlerinden kaynaklanan suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	306
5.4.2.3.4	Çözücülerin suya emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	307
5.4.3	Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	307
5.4.3.1	Etilbenzen üretiminde hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	307
5.4.3.1.1	Proses optimizasyonu: benzen beslemesi saflığı ve tüketimi	307
5.4.3.2	Etilbenzen dehidrojenasyonunda hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	308
5.4.3.2.1	Proses optimizasyonu	308
5.4.3.2.2	Oksidatif yeniden ısıtma yaklaşımı	309
5.4.3.3	Propilen oksit ile stiren ortak üretiminde hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	309
5.4.3.3.1	Proses optimizasyonu: reaksiyon seçiciliği ve reaktan geri kazanımı	309
5.4.4	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	311
5.4.4.1	Etilbenzen üretiminde enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	311
5.4.4.2	Etilbenzen dehidrojenasyonunda enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	312
5.4.4.2.1	Yoğuşmadan ısı geri kazanımı	312
5.4.4.2.2	Alevsiz dağıtık yakma	313
5.4.4.3	Propilen oksit ile stiren monomer ortak üretiminde enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	314
5.4.5	Kaynak verimliliğini artırma teknikleri	314
5.4.5.1	Etilbenzen üretiminde kaynak verimliliğini artırma teknikleri.....	314
5.4.5.1.1	Hafif hidrokarbonların geri kazanımı	314
5.4.5.1.2	Yıkama bölümünde kullanılmış yıkama sıvısının yeniden kullanılması	315
5.4.5.2	Etilbenzenin dehidrojenasyonu yoluyla stiren monomer üretiminde kaynak verimliliğini artırma teknikleri	315

5.4.5.2.1	Organik bileşiklerin atık sudan geri kazanılması ve suyun yeniden kullanılması	315
5.4.5.2.2	Hidrojenin geri kazanılmasından önce organik bileşiklerin etilbenzen dehidrasyon çıkış gazlarından geri kazanımı.....	316
5.4.5.2.3	Etilbenzen dehidrojenasyonundan ortak üretilen hidrojenin geri kazanımı..	317
5.4.5.3	Propilen oksit ile stiren ortak üretiminde kaynak verimliliğini artırma teknikleri	318
5.4.5.3.1	Asetofenonun hidrojenlenmesinde fazla hidrojenin en aza indirilmesi, geri dönüşümü veya yakılması	318
5.4.5.3.2	Vakum sistemi kondensatlarının yıkama işlemlerinde yeniden kullanılması	319
5.4.6	Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler	319
5.4.6.1	Kullanılmış katalizör atığını azaltmaya yönelik teknikler	319
5.4.6.1.1	Etilbenzen üretiminden harcanan zeolit katalizör atıklarını azaltmaya yönelik teknikler	319
5.4.6.1.2	Etil benzen üretiminde harcanan $AlCl_3$ katalizör nötrleştirmesinden bertaraf edilmek üzere gönderilen atık miktarını azaltmaya yönelik teknikler.....	320
5.4.6.1.3	Etilbenzen dehidrojenasyon katalizörlerinin etkinliğini artırma teknikleri ...	321
5.4.6.2	Katran oluşumunu azaltmaya veya katranın yeniden kullanımını iyileştirmeye yönelik teknikler	322
5.4.6.2.1	Katran damıtma veya parçalama yoluyla malzeme geri kazanımı	322
5.4.6.2.2	Etilbenzen üretiminden çıkan katranın stiren monomer üretiminde yıkamada absorban olarak yeniden kullanılması	322
5.4.6.2.3	Katran ve diğer kalıntıların yakıt olarak kullanılması	323
5.4.6.2.4	Çok noktalı etilen enjeksiyonu.....	324
5.4.6.2.5	Damıtma sistemlerine inhibitörlerin eklenmesi	325
5.4.6.2.6	Damıtma sistemlerinde yüksek kaynama noktalı kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi	326
5.4.6.3	Etilbenzen dehidrojenasyonunda kok oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler....	327
5.4.7	Normalden farklı çalışma koşulları için azaltma teknikleri	327
5.4.7.1	Etilbenzen üretiminde korozyonu önleme veya azaltmaya yönelik teknikler	327
5.4.7.2	Etilbenzen dehidrojenasyonunda ekipman tıkanmasını azaltmaya yönelik teknikler	329
5.4.7.3	Propilen oksit ile stiren ortak üretiminde nötralizasyon dekantör arızasını azaltmaya yönelik teknikler	329
5.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER	331
6	FORMALDEHİT.....	333
6.1	GENEL BİLGİLER	333
6.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER	335
6.2.1	Proses seçenekleri	335
6.2.2	Gümüş katalizör işlemi.....	336
6.2.2.1	Yüksek metanol dönüşümü.....	336
6.2.2.2	Kısmi metanol dönüşümü	338
6.2.3	Metal oksit katalizörlü işlem.....	338
6.2.4	Normalden farklı çalışma koşulları	340
6.2.4.1	Devreye alma ve devreden çıkarma	340
6.2.4.2	Prosesle ilgili normalden farklı çalışma koşulları.....	340
6.2.5	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	341
6.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	342
6.3.1	Havaya emisyonlar	342
6.3.1.1	Gümüş işleminden kaynaklanan emisyonlar.....	342
6.3.1.2	Metal oksit işleminden kaynaklanan emisyonlar	344
6.3.1.3	Emisyonların izlenmesi.....	345
6.3.1.4	Kaçak emisyonlar ve depolamadan kaynaklanan emisyonlar	345

6.3.2	Suya emisyonlar.....	346
6.3.3	Hammadde tüketimi.....	346
6.3.4	Enerji tüketimi ve üretimi.....	347
6.3.5	Yan ürünler, eş ürünler ve atık üretimi.....	348
6.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER.....	349
6.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	349
6.4.1.1	UOB ve formaldehit emisyonlarının azaltılması.....	350
6.4.1.1.1	Enerji geri kazanımlı veya yakma üniteli termal oksitleyici.....	350
6.4.1.1.2	Enerji geri kazanımlı katalitik oksitleyici.....	351
6.4.1.2	Kaçak emisyonların azaltılması.....	352
6.4.1.3	Depolamadan kaynaklanan emisyonların azaltılması.....	352
6.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	353
6.4.2.1	Suyun yeniden kullanımı.....	353
6.4.2.2	Kimyasal ön arıtma.....	354
6.4.3	Proses performansını iyileştirme ve hammadde ve enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	355
6.4.3.1	Proses optimizasyonu.....	355
6.4.3.2	Sahanın genel enerji verimliliği.....	355
6.4.4	Kalıntıları ve atıkları azaltmaya yönelik teknikler.....	356
6.4.4.1	Kullanılmış katalizör miktarının en aza indirilmesi.....	356
6.4.4.2	Bertaraf edilecek paraformaldehit içeren atığın azaltılması.....	357
6.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER.....	359
7	ETİLEN OKSİT VE ETİLEN GLİKOLLER.....	361
7.1	GENEL BİLGİLER.....	361
7.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER.....	363
7.2.1	Proses seçenekleri.....	363
7.2.1.1	Etilen oksit üretimi.....	363
7.2.1.1.1	Etilenin doğrudan oksitlenmesi.....	363
7.2.1.1.2	Klorohidrin yolu.....	363
7.2.1.2	Etilen glükollerin üretimi.....	364
7.2.1.2.1	Etilen oksidin termal hidrolizi.....	364
7.2.1.2.2	Etilen karbonatın hidrolizi.....	365
7.2.2	Doğrudan oksitleme yolu.....	365
7.2.2.1	Etilen oksit reaksiyonu (Aşama 1.1).....	366
7.2.2.2	EO geri kanımı (Aşama 1.2).....	367
7.2.2.3	Karbondioksit giderme (Aşama 1.3).....	367
7.2.2.4	Yoğunlaşmayan maddelerin çıkarılması ve EO saflaştırma (Aşama 2).....	367
7.2.2.5	Glikol reaksiyonu ve susuzlaştırma (Aşama 3).....	367
7.2.2.6	Glikol saflaştırma (Aşama 4).....	368
7.2.3	Normalden farklı çalışma koşulları.....	368
7.2.3.1	Özel normalden farklı çalışma koşulları.....	368
7.2.3.2	Genel normalden farklı çalışma koşulları.....	369
7.2.4	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar.....	369
7.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ.....	370
7.3.1	Havaya emisyonlar.....	371
7.3.1.1	Reaksiyon bölümünden inert tasfiyesi.....	371
7.3.1.2	CO ₂ giderme bölümünden havaya emisyonlar.....	372
7.3.1.3	EO izolasyonundan havaya UOB emisyonları.....	373
7.3.1.4	Yıkayıcılardan havaya EO emisyonları.....	373
7.3.1.5	EG ayırlamadan havaya emisyonlar.....	373
7.3.1.6	EO absorberin açık soğutmasından havaya salınan emisyonlar.....	373
7.3.2	Suya emisyonlar.....	374
7.3.2.1	EO üretiminden çıkan atık su.....	374

7.3.2.2	EG üretiminden çıkan atık su	374
7.3.2.3	Vakum sistemlerinden suya emisyonlar	374
7.3.3	Hammadde tüketimi	375
7.3.3.1	Etilen ve oksijen tüketimi	375
7.3.3.2	EG tesislerinde EO tüketimi	375
7.3.3.3	EO tesislerinde diğer tüketim	375
7.3.4	Enerji tüketimi	375
7.3.5	Su kullanımı	376
7.3.6	Yan ürünler, eş ürünler ve atık üretimi	377
7.3.6.1	Karbondioksit	377
7.3.6.2	EO geri kazanımı ve saflaştırmadan çıkan glikol kalıntısı	377
7.3.6.3	Harcanmış EO katalizörü	377
7.3.6.4	EG ayırlama ve saflaştırmadan çıkan tasfiye akımları ve ağır uçlar	377
7.4	METİN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER	378
7.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	378
7.4.1.1	Proses yolu seçimi: Hava yerine oksijen kullanımı	378
7.4.1.2	Reaksiyon bölümünden UOB emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	379
7.4.1.2.1	Etilenin geri kazanımı	379
7.4.1.2.2	İnertlerin bir yanma ünitesine yönlendirilmesi	379
7.4.1.3	CO ₂ giderme sisteminden emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	379
7.4.1.3.1	Karbondioksitin ürün olarak satılmak üzere geri kazanımı	380
7.4.1.3.2	Aşamalı karbondioksit desorpsiyonu	380
7.4.1.3.3	Boru sonu arıtmada oksitleyici kullanımı	380
7.4.1.4	EO izolasyonundan havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	381
7.4.1.5	UOB'lerin geri kazanımını sağlamak ve havaya EO emisyonlarını azaltmak için EO giderme	381
7.4.1.6	Kaçak emisyonların önlenmesi	382
7.4.1.7	EO absorbanının soğutulmasından kaynaklanan UOB emisyonlarını önleme veya azaltmaya yönelik teknikler	382
7.4.1.7.1	EO'nun sıyırma yoluyla tamamen giderilmesi	382
7.4.1.7.2	Dolaylı soğutma	383
7.4.1.8	Depolama	384
7.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	384
7.4.2.1	EO üretiminden kaynaklanan atık suyu azaltmaya yönelik teknikler	384
7.4.2.1.1	EO ünitesinden çıkan tasfiyenin EO ünitesinde kullanımı	384
7.4.2.1.2	Sulu akışların damıtılması	385
7.4.3	Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	386
7.4.3.1	Etilen tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	386
7.4.3.1.1	Katalizör seçimi	386
7.4.3.1.2	Katalizör performansının kontrolü	387
7.4.3.1.3	İnhibitörlerin kullanımı	387
7.4.3.1.4	Proses optimizasyonu	387
7.4.3.2	EG üretiminde EO tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	388
7.4.4	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	389
7.4.4.1	Ayırlama	389
7.4.4.2	Vakum üretiminde enerji	390
7.4.5	Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler	390
7.4.5.1	Kullanılmış katalizör konusunda dikkate alınacak teknikler	390
7.4.5.2	EO ve EG ünitelerinden çıkan organik atıkları azaltmaya yönelik teknikler	390
7.4.5.2.1	Hidroliz reaksiyonunun optimizasyonu	390
7.4.5.2.2	EO ünitelerinden çıkan yan ürünlerin izolasyonu ve satışı	391
7.4.5.2.3	EG ünitelerinden çıkan yan ürünlerin satılmak üzere izole edilmesi	392
7.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER	393
7.5.1	Difenil karbonat (DPC) ve etilen glikolün ortak üretimi	393
7.5.2	Dimetil oksalat ile MEG üretimi	393

8 FENOL	395
8.1 GENEL BİLGİLER.....	395
8.2 UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER.....	396
8.2.1 Proses seçenekleri	396
8.2.2 Kümen oksitleme prosesi	396
8.2.2.1 Oksitleme bölümü.....	397
8.2.2.2 Konsantrasyon bölümü	398
8.2.2.3 Bölünme bölümü ve nötrleştirme.....	398
8.2.2.4 Ayrılama/saflaştırma bölümü; AMS'nin hidrojenlemesi	399
8.2.3 Normalden farklı çalışma koşulları.....	399
8.2.3.1 Özel normalden farklı çalışma koşulları	399
8.2.3.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları.....	399
8.2.4 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	400
8.3 MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	401
8.3.1 Havaya emisyonlar	401
8.3.1.1 Oksitleyicide harcanan havadan kaynaklanan UOB ve benzen emisyonları	401
8.3.1.2 CHP konsantrasyonundan kaynaklanan UOB emisyonları	402
8.3.1.3 Ayrılmadan kaynaklanan UOB emisyonları.....	402
8.3.1.4 AMS'nin hidrojenlenmesinden kaynaklanan UOB emisyonları	402
8.3.1.5 Boru sonu azaltımından sonraki emisyonlar	403
8.3.1.6 Kaçak emisyonlardan kaynaklanan UOB emisyonları	404
8.3.1.7 Depolamadan kaynaklanan UOB emisyonları	404
8.3.1.8 Yakma işlemlerinden havaya emisyonlar.....	404
8.3.2 Suya emisyonlar	404
8.3.2.1 Oksitleme bölümünden çıkan atık su	405
8.3.2.2 Ayrılama bölümünden çıkan atık su.....	407
8.3.3 Hammadde tüketimi	408
8.3.4 Enerji tüketimi.....	409
8.3.5 Su kullanımı.....	410
8.3.6 Yan ürünler ve atık üretimi	410
8.4 MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER	412
8.4.1 Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	412
8.4.1.1 Oksitleme bölümünden son arıtmaya gönderilen UOB yükünü azaltmaya yönelik teknikler	412
8.4.1.1.1 Sıvı sürüklenmesinin azaltılması.....	413
8.4.1.1.2 Yoğunlaştırma	413
8.4.1.1.3 Rejeneratif adsorpsiyon.....	414
8.4.1.2 Nihai UOB azaltmayla ilgili teknikler.....	416
8.4.2 Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	417
8.4.2.1 Kaynaktaki teknikler: Optimize edilmiş faz ayrımı	417
8.4.2.2 Oksitleme bölümünden çıkan atık suyun ön arıtımı	417
8.4.2.2.1 Organik peroksitleri ayrıştırmak için hidroliz	417
8.4.2.2.2 Metanol giderme.....	418
8.4.2.3 Fenol ve diğer organik maddeleri geri kazanma/uzaklaştırma teknikleri	418
8.4.2.3.1 Ekstraksiyon.....	419
8.4.2.3.2 Sıyırma	419
8.4.2.3.3 Fenol geri kazanım ünitesi (PRU)	419
8.4.3 Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	420
8.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	420
8.4.5 Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler	421
8.4.5.1 Katran oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler	421
8.4.5.2 Katranın yeniden kullanımına ilişkin teknikler	421
8.4.5.2.1 Katran parçalama ve damıtma	421
8.4.5.2.2 Katranın yakıt olarak kullanımı	422

8.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER.....	424
8.5.1	Benzenin doğrudan katalize oksitlenmesi.....	424
9	ETANOLAMİNLER	425
9.1	GENEL BİLGİLER	425
9.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER	427
9.2.1	Proses seçenekleri	427
9.2.2	Sulu proses.....	427
9.2.3	Susuz proses.....	428
9.2.4	Normalden farklı çalışma koşulları	429
9.2.4.1	Özel normalden farklı çalışma koşulları	429
9.2.4.2	Genel normalden farklı çalışma koşulları	430
9.2.5	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	431
9.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	432
9.3.1	Havaya emisyonlar	432
9.3.1.1	Sulu proses inertleri havalandırması	432
9.3.1.2	Etanolaminlerin ayrırılması	432
9.3.1.2.1	Etanolaminlerin ayrırılmasından kaynaklanan doğrudan UOB emisyonları 433	
9.3.1.2.2	Etanolaminlerin ayrırılmasından kaynaklanan dolaylı (difüz) UOB emisyonları	433
9.3.1.3	Susuz prosesten çıkan inertler havalandırması	433
9.3.2	Suya emisyonlar	433
9.3.2.1	Sulu prosesin su geri dönüşüm döngüsünden suya emisyonlar	433
9.3.2.2	Vakum sistemlerinden suya emisyonlar	434
9.3.3	Hammadde tüketimi	434
9.3.4	Enerji tüketimi	434
9.3.5	Su kullanımı	435
9.3.6	Atık oluşumu	435
9.3.6.1	Polietanolamin yan ürünü (sulu işlem)	435
9.3.6.2	Katalizör (susuz işlem)	435
9.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER.....	436
9.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	436
9.4.1.1	Etilen oksit depolamadan kaynaklanan emisyonların azaltılması	436
9.4.1.2	Sulu prosesten havaya amonyak emisyonlarının azaltılması	436
9.4.1.2.1	Amonyak geri kazanmak için yağ yıkama	437
9.4.1.2.2	Amonyak emisyonlarını azaltmak için boru sonu azaltma teknikleri	437
9.4.1.3	Susuz prosesten havaya amonyak emisyonlarının azaltılması	437
9.4.1.3.1	Besleme stokunda düşük miktarda inert içeriğinin korunması.....	437
9.4.1.3.2	İnertlerin tasfiye hızının en aza indirilmesi.....	438
9.4.1.3.3	Amonyak emisyonlarını azaltmak için nihai azaltma olarak yağ yıkama	438
9.4.1.4	UOB emisyonlarının azaltılması.....	438
9.4.1.4.1	Damıtma sistemleri için entegre teknikler	438
9.4.1.4.2	Termal oksitleyiciler	438
9.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	439
9.4.2.1	Vakum sistemlerinden kaynaklanan emisyonların azaltılması	439
9.4.2.1.1	Susuz vakum oluşturma	439
9.4.2.1.2	Halka suyunun resirkülasyonu olan su halkalı pompaların kullanılması	439
9.4.2.1.3	Vakum sistemlerinin sulu akışlarının proseste yeniden kullanılması.....	439
9.4.3	Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	439
9.4.3.1	Fazlalık amonyakın kullanımı	440
9.4.3.2	Reaksiyondaki su içeriğinin optimizasyonu	440
9.4.3.3	Proses çalışma koşullarının optimizasyonu	441

10 TOLUEN DİİZOSİYANAT VE METİLEN DİFENİL DİİZOSİYANAT 443

10.1	GENEL BİLGİLER.....	443
10.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER.....	445
10.2.1	Proses seçenekleri	445
10.2.2	Temel proses adımları	446
10.2.2.1	TDI prosesi	446
10.2.2.1.1	Toluenin DNT'ye nitrolanması.....	446
10.2.2.1.2	DNT'nin TDA'ya hidrojenlenmesi	447
10.2.2.1.3	TDA'nın TDI'ya fosgenlenmesi	447
10.2.2.2	MDI prosesi	449
10.2.2.2.1	Anilinin MDA'ya yoğunlaştırılması	449
10.2.2.2.2	MDA'nın MDI'ya fosgenlenmesi.....	450
10.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	451
10.3.1	Havaya emisyonlar	452
10.3.1.1	DNT tesisleri	452
10.3.1.2	TDA tesisleri	452
10.3.1.3	TDI/MDI tesisleri: fosgenleme bölümünden emisyonlar	452
10.3.1.4	MDA tesisleri	453
10.3.1.5	MDI/TDI işlemi: Ortak boru sonu azaltma sistemlerinden kaynaklanan emisyonlar.....	453
10.3.1.5.1	Üye Devletlerden Sağlanan Veriler	454
10.3.1.5.2	TDI ve MDI tesisleri için endüstriden alınan veriler	454
10.3.1.5.3	Avrupa-KSTK'dan alınan veriler.....	458
10.3.1.6	Kalıntıların yakılması	458
10.3.1.7	Havaya düşük UOB içerikli emisyonlar	459
10.3.1.8	Kaçak emisyonlardan kaynaklanan UOB emisyonları	459
10.3.1.9	Depolamadan kaynaklanan UOB emisyonları	459
10.3.2	Suya emisyonlar	459
10.3.2.1	Atık gaz arıtımından suya emisyonlar.....	460
10.3.2.2	DNT tesisleri	460
10.3.2.3	TDA tesisleri	460
10.3.2.4	TDI ve MDI tesisleri (fosgenleme)	461
10.3.2.5	MDA tesisleri	461
10.3.3	Hammadde tüketimi	462
10.3.4	Enerji tüketimi.....	462
10.3.5	Su kullanımı.....	462
10.3.6	Yan ürünler ve atık üretimi	462
10.3.7	Normalden farklı çalışma koşullarında emisyonlar	464
10.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER	465
10.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	465
10.4.1.1	DNT tesisleri	465
10.4.1.1.1	Kostik yıkama	465
10.4.1.1.2	Yaş gaz yıkama ve kısmi oksitleme	466
10.4.1.1.3	Yoğunlaştırma	466
10.4.1.1.4	Termal indirgeme	467
10.4.1.1.5	Katalitik indirgeme (NSCR).....	467
10.4.1.2	TDA tesisleri	467
10.4.1.2.1	Yaş yıkama.....	467
10.4.1.2.2	Yoğunlaştırma	467
10.4.1.3	MDA tesisleri	468
10.4.1.3.1	Yaş yıkama.....	468
10.4.1.3.2	Yoğunlaştırma	468
10.4.1.4	TDI/MDI prosesi: Fosgenleme.....	468
10.4.1.4.1	Fosgenin ayrışması.....	468

10.4.1.4.2	HCl ve fosgenin geri kazanımı	468
10.4.1.5	TDI/MDI prosesi: Kombine atık gaz arıtma	469
10.4.1.5.1	Çok bileşenli atık gaz arıtma sistemi	469
10.4.1.5.2	Kombine atık gaz arıtımından kaynaklanan emisyonların izlenmesi	472
10.4.1.6	Havaya salınan kaçak emisyonlar	472
10.4.1.7	Depolamadan havaya salınan emisyonlar	473
10.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	473
10.4.2.1	DNT tesisleri: Suya emisyonları azaltmaya yönelik entegre teknikler.....	473
10.4.2.1.1	Yüksek konsantrasyonlu nitrik asit kullanımı	473
10.4.2.1.2	Proseste ilk yıkama adımından çıkan suyun yeniden kullanılması.....	474
10.4.2.1.3	Proses suyunun DNT'yi yıkamak için yeniden kullanılması.....	475
10.4.2.1.4	Kullanılmış asidin optimize edilmiş rejenerasyonu ve geri kazanımı	475
10.4.2.1.5	Suyun çoklu kullanımı ve devridaimi	476
10.4.2.2	DNT tesisleri: Atık suyun ön arıtımı.....	476
10.4.2.2.1	Kimyasal oksitleme.....	477
10.4.2.2.2	Ozon ile kimyasal oksitleme içeren kombine ön arıtma	478
10.4.2.2.3	Ekstraksiyon.....	478
10.4.2.3	Genel ön arıtma teknikleri	479
10.4.2.3.1	Sıyırma.....	479
10.4.2.3.2	Buharlaştırma	479
10.4.2.3.3	Damıtma.....	479
10.4.2.3.4	Ekstraksiyon.....	480
10.4.2.4	MDA tesisleri.....	480
10.4.2.4.1	MDA'nın geri kazanımı.....	480
10.4.2.4.2	Anilinin geri kazanımı	480
10.4.2.4.3	Metanolün geri kazanımı	481
10.4.2.5	Foglenme birimlerinden gelen organik yükü azaltmaya yönelik teknikler	481
10.4.3	Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	481
10.4.3.1	Proses optimizasyonu	481
10.4.3.2	Gaz fazı fosgenlemenin kullanımı	481
10.4.3.3	Çözücülerin geri kazanılması ve yeniden kullanılması	482
10.4.3.4	Fosgenin geri kazanılması ve yeniden kullanılması.....	483
10.4.3.5	Yeniden kullanım için fosgenlemeden HCl geri kazanımı	483
10.4.4	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler.....	484
10.4.4.1	Gaz fazı fosgenleme.....	484
10.4.4.2	MDI tesisleri	484
10.4.5	Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler	484
10.4.5.1	Organik kalıntılar.....	484
10.4.5.1.1	Oligomer kalıntılarında TDA geri kazanımı	485
10.4.5.1.2	Oligomer kalıntılarında TDI geri kazanımı.....	485
10.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER	487
10.5.1	MDI için fosgen içermeyen proses.....	487
10.5.2	TDI için fosgen içermeyen proses.....	487
11	ETİLEN DİKLORÜR VE VİNİL KLORÜR MONOMERİ.....	489
11.1	GENEL BİLGİLER.....	489
11.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER.....	491
11.2.1	Proses seçenekleri	491
11.2.2	Temel proses adımları	491
11.2.2.1	Doğrudan klorlama	492
11.2.2.2	Oksiklorlama.....	494
11.2.2.3	EDC saflaştırma	495
11.2.2.4	EDC parçalama.....	495
11.2.2.5	VCM saflaştırma.....	496
11.2.2.6	Kalıntıların yakılması	496

11.2.2.7	Yardımcı sistemler.....	497
11.2.3	Normalden farklı çalışma koşulları	497
11.2.3.1	Özel normalden farklı çalışma koşulları	497
11.2.3.2	Genel normalden farklı çalışma koşulları	498
11.2.4	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	498
11.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	499
11.3.1	Havaya emisyonlar	499
11.3.1.1	Parçalama fırınlarından emisyonlar	499
11.3.1.2	Kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonlar	500
11.3.1.3	Proses havalandırmalarının kombine boru sonu azaltılmasından kaynaklanan emisyonlar.....	500
11.3.1.4	Organik bileşiklerin kaçak emisyonları	502
11.3.2	Suya emisyonlar	503
11.3.3	Hammadde tüketimi	506
11.3.4	Su kullanımı.....	507
11.3.5	Enerji tüketimi.....	507
11.3.6	Kalıntılar.....	508
11.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER	509
11.4.1	Havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	509
11.4.1.1	Doğrudan klorlama ve oksiklorlama	509
11.4.1.1.1	Taze ve geri dönüştürülmüş besleme stoku saflığının kontrolü.....	509
11.4.1.1.2	Oksiklorlama için hava yerine oksijen kullanımı	510
11.4.1.1.3	Nihai azaltmadan önce ayrı ayrı akımlardan gelen kirletici yükünü azaltmaya yönelik yoğunlaştırma ve diğer teknikler	511
11.4.1.2	EDC parçalama fırınları	513
11.4.1.2.1	Emisyonları önlemek veya azaltmak için birincil tedbirler	513
11.4.1.2.2	Emisyonları önlemek veya azaltmak için ikincil tedbirler	516
11.4.1.2.3	Enerji talebi tarafındaki teknikler	516
11.4.1.3	EDC/VCM ünitelerinden çıkan atık gazın termal işlem (termal oksitleyici veya yakma fırını) ve yıkama ile kombine arıtımı	518
11.4.1.4	Kok giderme.....	524
11.4.1.4.1	Kok gidermenin optimizasyonu	524
11.4.1.4.2	Toz azaltma	525
11.4.1.5	Havaya salınan kaçak emisyonlar	525
11.4.1.5.1	Sızıntı tespiti ve onarımı programları	525
11.4.1.5.2	Kapalı atık su toplama sistemleri ve uçucu organik bileşiklerin atık sudan uzaklaştırılması.....	525
11.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler.....	526
11.4.2.1	AAT ünitesine giden organik yükü azaltmaya yönelik teknikler	528
11.4.2.1.1	UOB'leri gidermek için sıyırma.....	528
11.4.2.1.2	Uçucu olmayan organik maddeleri (kloral) gidermek için hidroliz.....	530
11.4.2.2	AAT ünitesine giden bakır, TAKM ve PCDD/F emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	531
11.4.2.2.1	Proses seçimi: Oksiklorlama için sabit yataklı reaktörlerin kullanımı	531
11.4.2.2.2	Gaz fazından ince katalizör parçalarının geri kazanımı.....	534
11.4.2.2.3	Atık sudaki ince katalizör parçalarını (TAKM), bakır ve PCDD/F'yi gidermek için ön arıtma	535
11.4.3	Hammadde tüketimini ve atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler.....	537
11.4.3.1	Doğrudan klorlama.....	538
11.4.3.2	Oksiklorlama	538
11.4.3.3	EDC parçalama ve VCM saflaştırma	538
11.4.3.4	EDC parçalamadan kaynaklanan kokun azaltılması	539
11.4.3.4.1	İlerleticilerin kullanımı	539
11.4.3.4.2	Hızlı söndürme ile kok azaltımı	539
11.4.3.4.3	Ön buharlaştırma ile kok azaltımı	540

11.4.3.4.4	Düz alevli brülörlerin kullanımı	540
11.4.3.4.5	Uygun yapı malzemelerinin kullanılmasıyla kok oluşumunun azaltılması.....	540
11.4.3.5	Sıvı kalıntıların bertarafı ve klorun hidrojen klorür olarak geri kazanımı için bir yakma fırınının kullanılması	541
11.4.3.6	Klorlu organik yan ürünlerin geri kazanımı	542
11.4.4	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	542
11.4.4.1	Doğrudan klorlama için kaynatma reaktörünün kullanılması	543
11.4.4.2	EDC parçalamada enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	544
11.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER.....	545
11.5.1	Etan bazlı VCM üretimi.....	545
11.5.2	Oksiklorlama yerine HCl'nin doğrudan oksitlenmesi	545
12	HİDROJEN PEROKSİT	547
12.1	GENEL BİLGİLER	547
12.2	UYGULANAN PROSES VE TEKNİKLER.....	549
12.2.1	Proses seçenekleri	549
12.2.2	Otoksidasyon prosesi.....	549
12.2.2.1	Otoksidasyon kimyası ve çalışma çözeltisi seçimi	549
12.2.2.2	Proses adımları: Hidrojenleme.....	552
12.2.2.3	Proses adımları: Oksitleme	553
12.2.2.4	Proses adımları: Ürün ekstraksiyonu ve saflaştırması.....	554
12.2.2.5	Çalışma çözeltisinin rejenerasyonu (tersine çevirme).....	554
12.2.2.6	Ürün konsantrasyonu	554
12.2.3	Normalden farklı çalışma koşulları	555
12.2.3.1	Özel normalden farklı çalışma koşulları	555
12.2.4	Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar	555
12.2.4.1	Genel normalden farklı çalışma koşulları	555
12.3	MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	556
12.3.1	Havaya emisyonlar	556
12.3.1.1	Oksitleme bölümünden havaya emisyonlar	556
12.3.1.2	Hidrojenleme bölümünden havaya emisyonlar	557
12.3.1.3	Ekstraksiyon ünitelerinden havaya emisyonlar	557
12.3.1.4	Aritma ve konsantrasyon bölümlerinden havaya emisyonlar	558
12.3.1.5	Yardımcı sistemlerden havaya UOB emisyonları	558
12.3.1.6	Kaçak emisyonlardan havaya UOB ve H ₂ O ₂ emisyonları	559
12.3.1.7	Depolamadan havaya UOB emisyonları.....	559
12.3.2	Suya emisyonlar	559
12.3.3	Hammadde tüketimi	561
12.3.4	Enerji tüketimi	562
12.3.5	Su kullanımı.....	563
12.3.6	Atık oluşumu	563
12.4	MET'İN BELİRLENMESİNDE DEĞERLENDİRİLEBİLECEK TEKNİKLER.....	565
12.4.1	Havaya UOB emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler	565
12.4.1.1	Oksitleme bölümünden emisyonlar	565
12.4.1.1.1	Oksitleme prosesinin optimizasyonu	565
12.4.1.1.2	Katı ve/veya sıvıların sürüklenmesini azaltmaya yönelik teknikler.....	566
12.4.1.1.3	Yoğunlaştırma.....	566
12.4.1.1.4	Rejeneratif adsorpsiyon	567
12.4.1.1.5	Oksitleme reaksiyonu için hava yerine oksijen kullanımı.....	572
12.4.1.2	Hidrojenleme bölümünden emisyonlar	573
12.4.1.2.1	Hidrojenin devridaimi	573
12.4.1.2.2	UOB azaltma: Yanma veya adsorpsiyon	574
12.4.1.3	Devreye alma işlemleri sırasında yoğunlaşma	574

12.4.1.4	Diğer bölümlerden emisyonlar	575
12.4.2	Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	575
12.4.2.1	Optimize edilmiş sıvı faz ayrımı	575
12.4.2.2	Suyun yeniden kullanımı	575
12.4.2.3	Biyolojik olarak elimine edilemeyen organik bileşikler uzaklaştırmak için atık su arıtma	576
12.4.2.4	Çözücü seçimi: Çalışma çözeltisindeki benzenin değiştirilmesi	577
12.4.3	Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	577
12.4.3.1	Damıtmada enerji geri kazanımı	578
12.5	GELİŞTİRİLMEKTE OLAN TEKNİKLER	579
12.5.1	H ₂ O ₂ üretmek için doğrudan sentez işlemi	579
12.5.2	Yakıt hücreleri kullanarak hidrojen peroksit üretmenin elektrokimyasal yolu	580
13	BÜYÜK HACİMLİ ORGANİK KİMYASALLARIN ÜRETİMİNE İLİŞKİN MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER (MET) SONUÇLARI	581
KAPSAM.....		581
GENEL HUSUSLAR.....		583
Mevcut En İyi Teknikler		583
Havaya emisyonlar için ortalama alma süreleri ve referans koşullar		583
Suya emisyonlar için ortalama alma süreleri		584
KISALTMALAR VE TANIMLAR		585
13.1 GENEL MET SONUÇLARI.....		587
13.1.1 Havaya emisyonların izlenmesi		587
13.1.2 Havaya emisyonlar		589
13.1.2.1 Proses fırınlarından / ısıtıcılarından havaya emisyonlar		589
13.1.2.2 SCR veya SNCR kullanımından havaya salınan emisyonlar		591
13.1.2.3 Diğer proseslerden / kaynaklardan havaya salınan emisyonlar		591
13.1.2.3.1 Diğer proseslerden / kaynaklardan emisyonları azaltma teknikleri		591
13.1.2.3.2 Termal oksitleyiciden kaynaklanan emisyonları azaltma teknikleri		593
13.1.3 Suya emisyonlar		594
13.1.4 Kaynak verimliliği		595
13.1.5 Kalıntılar		596
13.1.6 Normalden farklı çalışma koşulları		597
13.2 DÜŞÜK OLEFİNLERİN ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET SONUÇLARI		598
13.2.1 Havaya emisyonlar		598
13.2.1.1 Düşük olefin parçalama fırınından havaya emisyonlar için MET-İES'ler		598
13.2.1.2 Kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler		598
13.2.2 Suya emisyonlar		599
13.3 AROMATİKLERİN ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET SONUÇLARI		600
13.3.1 Havaya emisyonlar		600
13.3.2 Suya emisyonlar		600
13.3.3 Kaynak verimliliği		601
13.3.4 Enerji verimliliği		602
13.3.5 Kalıntılar		602
13.4 ETİL BENZEN VE STİREN MONOMERİ ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET SONUÇLARI		603
13.4.1 Proses seçimi		603
13.4.2 Havaya emisyonlar		603
13.4.3 Suya emisyonlar		604
13.4.4 Kaynak verimliliği		605
13.4.5 Kalıntılar		605
13.5 FORMALDEHİT ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET SONUÇLARI		607

13.5.1	Havaya emisyonlar	607
13.5.2	Suya emisyonlar	607
13.5.3	Kalıntılar.....	608
13.6	ETİLEN OKSİT VE ETİLEN GLİKOL ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET SONUÇLARI 609 13.6.1	
	Proses seçimi.....	609
13.6.2	Havaya emisyonlar	609
13.6.3	Suya emisyonlar	611
13.6.4	Kalıntılar.....	611
13.7	FENOL ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET SONUÇLARI.....	612
13.7.1	Havaya emisyonlar	612
13.7.2	Suya emisyonlar	613
13.7.3	Kalıntılar.....	613
13.8	ETANOLAMİN ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET SONUÇLARI.....	614
13.8.1	Havaya emisyonlar	614
13.8.2	Suya emisyonlar.....	614
13.8.3	Hammadde tüketimi	615
13.9	TOLUEN DİİZOSİYANAT (TDI) VE METİLEN İÇİN BAT SONUÇLARI	
	DİFENİL DİİZOSİYANAT (MDI) ÜRETİMİ.....	616
13.9.1	Havaya emisyonlar	616
13.9.2	Suya emisyonlar.....	618
13.9.3	Kalıntılar.....	620
13.10	ETİLEN DİKLORÜR VE VİNİL KLORÜR MONOMERİ ÜRETİMİNE İLİŞKİN MET	
	SONUÇLARI.....	621
13.10.1	Havaya emisyonlar	621
13.10.1.1	EDC parçalama fırınından havaya emisyonlar için MET-İES'ler	621
13.10.1.2	Diğer kaynaklardan havaya emisyonlar için teknikler ve BAT-AEL	621
13.10.2	Suya emisyonlar	623
13.10.3	Enerji verimliliği.....	625
13.10.4	Kalıntılar.....	626
13.11	HİDROJEN PEROKSİT ÜRETİMİ İÇİN MET SONUÇLARI.....	627
13.11.1	Havaya emisyonlar	627
13.11.2	Suya emisyonlar	628
13.12	TEKNİKLERİN AÇIKLAMALARI.....	629
13.12.1	Proses çıkış gazı ve atık gaz arıtma teknikleri	629
13.12.2	Atık su arıtma teknikleri.....	631
13.12.3	Yanmadan havaya salınan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	632
14	SON DEĞERLENDİRMELER VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALARA	
	YÖNELİK ÖNERİLER.....	633
	TERİMLER SÖZLÜĞÜ	637
I.	ISO ÜLKE KODLARI	637
II.	PARA BİRİMLERİ	638
III.	BİRİM ÖN EKLERİ, SAYI AYIRICILARI VE GÖSTERİMLER	638
IV.	BİRİMLER VE ÖLÇÜLER	639
V.	KİMYASAL ELEMENTLER	640
VI	BU BELGEDE SIKLIKLA KULLANILAN KİMYASAL FORMÜLLER.....	641
VII	KISALTMALAR	642
	REFERANSLAR.....	645

Şekiller Listesi

Şekil 1.1:	Endüstriyel organik kimyanın yapısı	1
Şekil 1.2:	Petrokimya ve hidrokarbon endüstrileri arasındaki arayüz	2
Şekil 1.3:	Organik kimya endüstrisindeki yollar.....	3
Şekil 2.1:	Benzenin propen ile alkillenmesi.....	10
Şekil 2.2:	Trigliseridlerin FAME'e trans esterleştirilmesi.....	26
Şekil 2.3:	Hidrojen siyanür üretimi	35
Şekil 2.4:	Akrilonitril üretimi proses akış diyagramı	40
Şekil 3.1:	Tipik etilen buharlı parçalama fırını	127
Şekil 3.2:	Olefin üretiminin parçalama, soğutma ve ham gaz sıkıştırma aşamaları için proses akış diyagramı	128
Şekil 3.3:	Düşük olefin ayırma aşamasının proses akış şeması (ön uç metan giderici ile) 129	Şekil 3.4:
ürünleri tipik toplam verimi	C ₂ -C ₄ geri dönüşümleri de dahil olmak üzere farklı besleme stoklarından elde edilen ortak	132
Şekil 3.5:	Proses koşullarının ürün karışımına etkisi	132
Şekil 3.6:	Buhar parçalama fırınlarından NO _x emisyonları	138
Şekil 3.7:	Buhar parçalama fırınlarından CO emisyonları	141
Şekil 3.8:	İlgili tekniklerin bir kombinasyonunun uygulanmasının ardından ortaya çıkan NO _x emisyonları	159
Şekil 3.9:	SCR'nin parçalama fırınlarından NO _x emisyonlarının azaltılması üzerindeki etkisi	161
Şekil 4.1:	Tipik aromatik işleme birimlerinin konfigürasyonu	193
Şekil 4.2:	Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyon işleminin tipik konfigürasyonu.....	194
Şekil 4.3:	Tipik sülfolan aromatik ekstraksiyon işlemi	198
Şekil 4.4:	Tipik ksilen ayırlama	200
Şekil 4.5:	Tipik para-ksilen adsorpsiyon prosesi.....	202
Şekil 4.6:	Tipik para-ksilen kristalleştirme prosesi	203
Şekil 4.7:	Tipik ksilen izomerizasyon prosesi.....	204
Şekil 4.8:	Tipik toluen hidrodealkilasyon prosesi.....	206
Şekil 4.9:	Tipik toluen oransızlaştırma prosesi	208
Şekil 4.10:	Tipik sikloheksan üretimi.....	209
Şekil 5.1:	Benzenin etilbenzen oluşturmak için alkillenmesi.....	237
Şekil 5.2:	Etilbenzenin stiren ve hidrojene dönüşümü	240
Şekil 5.3:	Peroksidasyon prosesindeki reaksiyonlar	241
Şekil 5.4:	AlCl ₃ ile katalize edilen etilbenzen üretiminin blok akış diyagramı	243
Şekil 5.5:	Zeolit katalizli etilbenzen üretiminin blok akış diyagramı	244
Şekil 5.6:	Etilbenzen dehidrojenasyon prosesinin blok akış diyagramı	257
Şekil 5.7:	Etilbenzen peroksidasyon prosesinin blok akış diyagramı	260
Şekil 6.1:	Gümüş işlemi kullanarak formaldehit üretimi için proses akış diyagramı (yüksek metanol dönüşümü).....	338
Şekil 6.2:	Metal oksit işlemi kullanarak formaldehit üretimi için proses akış diyagramı	340
Şekil 7.1:	Etilen glikol üretimi için proses akış diyagramı	364
Şekil 7.2:	Etilen oksit üretimi için proses akış diyagramı	365
Şekil 7.3:	Bir EO tesisi ve emisyon kaynaklarının blok akış diyagramı	370
Şekil 7.4:	Bir EG tesisi ve emisyon kaynaklarının blok akış diyagramı	370
Şekil 8.1:	Kümenin kümen hidroperoksite oksitlenmesi.....	397
Şekil 8.2:	Kümen hidroperoksitin fenol ve asetona bölünmesi	397
Şekil 8.3:	Kümen oksitleme prosesi.....	398
Şekil 8.4:	Fenol üretim prosesi: (1) arıtılacak atık gaz (2) arıtılacak atık su, (3) kalıntılar	401
Şekil 8.5:	Fenol geri kazanım düzeneği örneği	419
Şekil 9.1:	Sulu yolla etanolamin üretiminde proses adımlarını gösteren akış şeması	427
Şekil 9.2:	Susuz yolla etanolamin üretiminde proses adımlarını gösteren akış şeması.....	428
Şekil 10.1:	Diğer büyük hacimli kimyasal proseslerine istinaden MDI ve TDI yolları	445
Şekil 10.2:	DNT prosesinin akış şeması.....	446
Şekil 10.3:	Bir TDI üretim prosesinin blok akış diyagramı	451
Şekil 10.4:	Bir MDI üretim prosesinin blok akış diyagramı	451
Şekil 11.1:	Bir VCM üretim prosesinin blok akış diyagramı	492
Şekil 11.2:	Düşük sıcaklıkta doğrudan klorlama işleminin blok akış diyagramı	493
Şekil 11.3:	Yüksek sıcaklıkta doğrudan klorlama işleminin blok akış diyagramı	493
Şekil 11.4:	Atık su ön arıtmasından (katı giderme) sonra PCDD/F ve TAKM'nin ortalama konsantrasyonlarının korelasyonu.....	504

Şekil 12.1:	AQ'nun AHQ'ya indirgenmesi.....	550
Şekil 12.2:	AHQ'nun AQ'ya ve hidrojen peroksit'e oksitlenmesi	550
Şekil 12.3:	Hidrojenasyon ve oksitleme sırasında yan reaksiyonlar	551
Şekil 12.4:	Hidrojen peroksit üretim prosesinin blok akış diyagramı	556
Şekil 12.5:	Adsorber UOB emisyon profili	568
Şekil 12.6:	Adsorber ünitesinin çıkışındaki uzun vadeli UOB emisyonları (maksimum ortalamalar) ...	571
Şekil 12.7:	Adsorber ünitesinin çıkışındaki kısa vadeli UOB emisyonları	571

Tablolar listesi

Tablo 1.1:	Biyo-bazlı proses yollarına göre platformlar ve ince kimyasallara ⁽¹⁾ ilişkin küresel pazar projeksiyonu..8	
Tablo 2.1:	Avrupa için söndürme atık suyunun arıtma öncesi ve sonrası aralıkları.....	43
Tablo 2.2:	Avrupa için sıyırıcı dip atık suyunun arıtma öncesi ve sonrası aralıkları	43
Tablo 2.3:	Organik kimyasal üretiminde kullanılan birim süreçler.....	49
Tablo 2.4:	LVOC üretimi için kullanılan halojenleştirici maddelerin karşılaştırılması	51
Tablo 2.5:	LVOC üretim tesislerinin 2011 yılı için emisyon ve azaltma teknikleri	67
Tablo 2.6:	Her tekniğe ilişkin bilgiler	73
Tablo 2.7:	Termal oksitleyicilerden kaynaklanan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler	94
Tablo 2.8:	Kimyasal sahalarındaki atık su yönetimine bütüncül yaklaşım	98
Tablo 3.1:	AB'deki düşük olefin üreticileri (2015)	124
Tablo 3.2:	Besleme stokunun nitelendirilmesi ve kükürt içeriği (tesisler tarafından rapor edilen verilerin bir yıllık ortalamaları gösteren dökümü)	130
Tablo 3.3:	Farklı besleme stokları için bir fırından elde edilen tipik 'tek geçişli' ürün verimleri ⁽¹⁾ (%) 133	
Tablo 3.4:	Buhar parçalama fırınlarından havaya emisyonlar	137
Tablo 3.5:	Düşük olefin üretiminde farklı besleme stoklarının kullanımı	139
Tablo 3.6:	SCR'den amonyak kayması (yarım saatlik ortalama alma süreleriyle)	142
Tablo 3.7:	Kok önleme ve azaltma teknikleri ve bu teknikleri kullandıklarını bildiren tesis sayıları .	143
Tablo 3.8:	Kok giderme işleminden havaya salınan toz emisyonları	144
Tablo 3.9:	Parçalayıcıdan çıkan hidrojenin kullanımı.....	149
Tablo 3.10:	Parçalayıcıdan çıkan metan.....	153
Tablo 3.11:	Piroliz yağları ve piroliz benzininin işlenme biçimi	154
Tablo 3.12:	Kok giderme çamurunun işlenmesi	155
Tablo 3.13:	Farklı Üye Devletler ve toplam termal girdi kategorileri için, sürekli izlemeye sahip LO fırın bacalarının yüzdesi	163
Tablo 3.14:	Tekli ve paylaşılan bacalarda NO _x izleme	163
Tablo 3.15:	Tekli ve paylaşılan bacalarda CO izleme	165
Tablo 3.16:	Kaçak UOB emisyonlarını yönetmek için DO operatörleri tarafından kullanılan teknikler 173	
Tablo 4.1:	Avrupa'daki aromatik üreticileri.....	190
Tablo 4.2:	Seçici hidrojenlemedeki katalizör rejenerasyonu sırasında gaz halindeki atıklar	213
Tablo 4.3:	Bir ton ürün başına enerji kullanımı	217
Tablo 4.4:	Aromatik tesislerinden çıkan diğer ürünler.....	218
Tablo 4.5:	Veri toplamadan elde edilen kil tüketim aralıkları.....	219
Tablo 5.1:	Avrupa'daki etilbenzen ve stiren üreticilerinin çoğu.....	234
Tablo 5.2:	Benzenin alkillenmesi için kullanılan tipik zeolitlerin yapısal parametreleri	249
Tablo 5.3:	Veri toplamaya katılan etilbenzen ve stiren monomer tesislerinde (konfigürasyonlarında) kullanılan prosesler hakkında genel bilgiler	264
Tablo 5.4:	Buhar kızdırıcılarda yakıt kullanımı	270
Tablo 5.5:	Farklı EB tesisi birimlerinden gelen atık suların özellikleri	275
Tablo 5.6:	Etilbenzen ve stiren monomer üretiminden kaynaklanan kombine atık sular.....	276
Tablo 5.7:	Etilbenzen dehidrasyonu ile stiren üretiminde farklı kaynaklarından gelen atıklar	277
Tablo 5.8:	Ön arıtmadan sonra ve ortak atık su arıtma tesisinden önce farklı proses adımlarından (Tesis 2) kaynaklanan emisyonlar ve atıklar	278
Tablo 5.9:	EB ve SM üretiminde hammadde tüketimi	280
Tablo 5.10:	Stiren tesislerindeki (etilbenzen dehidrasyonu) kaynak verimliliği tekniklerine genel bakış	281
Tablo 5.11:	Katran üretimi ve etilenzen dehidrasyon işlemi uygulayan tesislerde kullanımı	285
Tablo 5.12:	Damıtmada katrandan kaçınma.....	285
Tablo 6.1:	AB'deki formaldehit üreticilerinin lokasyonları.....	334
Tablo 6.2:	Farklı proses yollarının tipik temel özellikleri	335
Tablo 6.3:	Gümüş işleminden elde edilen proses gazının bileşimi	342
Tablo 6.4:	Gümüş işleminden havaya emisyonlar (termal oksitleyici)	343
Tablo 6.5:	Gümüş işleminden havaya emisyonlar (kazan ve gaz motorları).....	343
Tablo 6.6:	Metal oksit işleminden çıkan proses gazının bileşimi.....	344
Tablo 6.7:	Metal oksit işleminden havaya emisyonlar (katalitik oksitleyici)	344
Tablo 6.8:	Havaya emisyonlar - izleme yöntemleri ve sıklıkları.....	345
Tablo 6.9:	Formaldehit depolama, ambalajlama ve sevkinden kaynaklanan UOB emisyonları	346

Tablo 6.10:	Verim, buhar ihracatı ve elektrik tüketimi arasındaki ilişki.....	347
Tablo 6.11:	Hollanda ve Almanya'daki formaldehit fabrikalarında üretilen atıklar	348

Tablo 7.1:	Avrupa'daki etilen oksit ve etilen glikol üreticileri	361
Tablo 7.2:	EO üretiminden havaya spesifik emisyonlar	371
Tablo 7.3:	EO proseslerinden havaya spesifik emisyonlar	372
Tablo 7.4:	EO proseslerinin CO ₂ tasfiyesinden havaya spesifik emisyonlar	372
Tablo 7.5:	Havaya salınan emisyonlar için izleme yöntemleri	373
Tablo 7.6:	Etilen oksit proseslerinin hammadde tüketimi	375
Tablo 8.1:	Avrupa'daki fenol üreticileri	395
Tablo 8.2:	Kümenin oksitlenmesinden kaynaklanan atık sudaki organik peroksit konsantrasyonu	406
Tablo 8.3:	Nihai atık su arıtımının akış yukarısındaki toplu atık suyun bileşimi	407
Tablo 8.4:	Besleme stoku kullanımını etkileyen parametreler	408
Tablo 8.5:	Fenol tesislerinde enerji kullanımı	410
Tablo 8.6:	Arıtmadan sonra fenol tesisinin oksitleme bölümünden çıkan emisyonlar	413
Tablo 8.7:	Fenol tesislerinde enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler	421
Tablo 9.1:	Avrupa'daki etanolamin üreticileri	425
Tablo 10.1:	Avrupa'daki TDI ve MDI üreticileri (Mart 2014).....	443
Tablo 10.2:	Yıkamadan sonra hidrojenlemeden havaya salınan emisyonlar	452
Tablo 10.3:	Paylaşılan atık gaz arıtımı için ESD'ler (mg/Nm ³).....	454
Tablo 10.4:	MDI/TDI atık gaz araştırması: Teknik Bilgiler.....	456
Tablo 10.5:	MDI/TDI atık gaz araştırması: Oksitleyicilerden ortalama emisyonlar (mg/Nm ³ , hacmen %11 O ₂).456	456
Tablo 10.6:	MDI/TDI atık gaz araştırması: Yıkayıcılardan ortalama emisyonlar (mg/Nm ³)	457
Tablo 10.7:	MDI/TDI atık gaz araştırması: Oksitleyiciler için izleme sıklıkları	457
Tablo 10.8:	MDI/TDI atık gaz araştırması: Yıkayıcılar için izleme sıklıkları.....	458
Tablo 10.9:	TDI/MDI üretimine sahip Avrupa-KSTK tesislerinden 2013 yılında TCM emisyonları....	458
Tablo 10.10:	Bir TDI üretim sahasından suya emisyonlar.....	461
Tablo 10.11:	Bir MDI tesisinin kullanımları.....	462
Tablo 10.12:	Paylaşılan bir yakma fırınında arıtılan MDI akışları	463
Tablo 10.13:	Kombine arıtmadan (RTO ve kostik yıkayıcı) sonra MDI üretiminden emisyonlar	470
Tablo 10.14:	DNT üretiminden kaynaklanan atık su - kimyasal oksitleme performansı.....	477
Tablo 11.1:	Avrupa'daki etilen diklorür ve vinil klorür monomeri üreticileri.....	489
Tablo 11.2:	EDC parçalayıcılarından havaya salınan ortalama emisyonlar	499
Tablo 11.3:	İzleme sıklıkları.....	500
Tablo 11.4:	Kombine boru sonu arıtmadan emisyon değerleri.....	501
Tablo 11.5:	Boru sonu cihazda izleme sıklıkları	502
Tablo 11.6:	Analitik yöntemler	502
Tablo 11.7:	Tahmini kaçak EDC ve VCM emisyonları	503
Tablo 11.8:	Sıyırıcı sonrası bileşim.....	504
Tablo 11.9:	Ön arıtma sonrası bileşim.....	504
Tablo 11.10:	Nihai biyolojik arıtma sonrası bileşim (yıllık ortalamalar).....	505
Tablo 11.11:	İzleme sıklığı - izleme kategorisine göre tesislerin dağılımı	505
Tablo 11.12:	Bir VCM tesisinin kullanımları (hava bazlı oksiklorlama ile).....	506
Tablo 11.13:	Bir VCM tesisinde enerji kullanımı.....	507
Tablo 11.14:	Doğrudan klorlama tesislerinde atık gaz akımlarındaki yükü azaltmak için uygulanan teknikler	512
Tablo 11.15:	Oksiklorlama tesislerinde atık gaz akımlarındaki yükü azaltmak için uygulanan teknikler.....	512
Tablo 11.16:	AB'deki EDC parçalama fırınlarından salınan ortalama emisyonlar (mg/Nm ³ , kuru, % 3 O ₂)	514
Tablo 11.17:	Bir EDC parçalayıcıdan çıkan CO emisyonlarının dağılımı.....	515
Tablo 11.18:	Paylaşılan havalandırma arıtma ünitesinde uygulanan teknikler	520
Tablo 11.19:	EDC/VCM boru sonu arıtmasından kaynaklanan emisyonlar - TUOB ve yakma parametreleri.521	521
Tablo 11.20:	EDC/VCM boru sonu arıtmasından kaynaklanan emisyonlar - prosten kaynaklanan kirleticiler.....	522
Tablo 11.21:	EDC/VCM yakma fırınlarından çıkan HCl emisyonlarının dağılımı	523
Tablo 11.22:	Nihai arıtmadan sonra atık sudaki EDC ve VCM içeriği.....	526
Tablo 11.23:	Nihai biyolojik arıtmadan sonra kirletici içeriği	527
Tablo 11.24:	EDC/VCM sıyırıcı atık suyundaki kirletici içeriği	529
Tablo 11.25:	Akışkan yataklı ve sabit yataklı oksiklorlama sistemlerinin karşılaştırılması	533
Tablo 11.26:	Ön arıtmadan sonra EDC/VCM atık suyundaki ortalama kirletici içeriği	536
Tablo 11.27:	Ön arıtmadan sonra EDC/VCM atık suyundaki kirletici içeriği - yıllık ortalamaların aralıkları.....	536
Tablo 12.1:	Avrupa'daki hidrojen peroksit üreticileri.....	548
Tablo 12.2:	Hidrojenlemeden kaynaklanan UOB emisyonları	557
Tablo 12.3:	Hidrojen peroksit işleminden kaynaklanan atık su (¹).....	559
Tablo 12.4:	Hidrojen peroksit tesisinin girdisi	561

Tablo 12.5:	Veri toplamadan elde edilen enerji verileri (2012).....	562
Tablo 12.6:	Hidrojen peroksit tesislerinde oluşan atıklar/kalıntılar.....	564
Tablo 12.7:	Oksitleme bölümünün aşağı akış yönünde bulunan oksijen bazlı tesislerden havaya UOB emisyonları	567
Tablo 12.8:	Oksidasyon bölümünün akış aşağıs yönünde bulunan adsorber ünitesinden havaya UOB emisyonları	570

Tablo 13.1:	Bir alt olefin parçama fırınından havaya NO _x ve NH ₃ emisyonları için MET-İES'ler	598
Tablo 13.2:	Formaldehit üretiminden havaya TUOB ve formaldehit emisyonları için MET-İES'ler.....	607
Tablo 13.3:	EO tesisinde kullanılan yıkama ortamındaki CO ₂ 'nin desorpsiyonundan kaynaklanan havaya organik bileşik emisyonları için MET-İES	610
Tablo 13.4:	Fenol üretiminden havaya TUOB ve benzen emisyonları için MET-İES'ler.....	612
Tablo 13.5:	Peroksit ayrıştırma ünitesinin çıkışında organik peroksitler için MET-İÇPS	613
Tablo 13.6:	TDI/MDI prosesinden havaya salınan TUOB, tetraklorometan, Cl ₂ , HCl ve PCDD/F emisyonlarına ilişkin MET-İES'ler	617
Tablo 13.7:	Ön arıtma ünitesinin çıkışındaki DNT tesisinden ileri atık su arıtımına boşaltımlar için MET-İÇPS'ler	619
Tablo 13.8:	TDA tesisinden atık su arıtımına boşaltımlar için MET-İÇPS'ler	619
Tablo 13.9:	TDI veya MDI tesisinden atık su arıtımına boşaltımlar için MET-İÇPS'ler	619
Tablo 13.10:	Bir EDC parçalama fırınından havaya NO _x emisyonları için MET İES'ler	621
Tablo 13.11:	EDC/VCM üretiminden havaya salınan TUOB'ler, EDC ve VCM toplamı, Cl ₂ , HCl ve PCDD/F emisyonlarına ilişkin MET-İES'ler	622
Tablo 13.12:	Atık su sıyrıcının çıkışındaki atık sudaki klorlu hidrokarbonlar için MET-İÇPS'ler	624
Tablo 13.13:	Akışkan yatak tasarımının kullanıldığı tesislerde katıların uzaklaştırılmasına yönelik ön arıtmanın çıkışında oksiklorlama yoluyla EDC üretiminden suya emisyonlar için MET-İÇPS'ler.....	625
Tablo 13.14:	EDC üretiminden alıcı su kütesine bakır, EDC ve PCDD/F'nin doğrudan emisyonları için MET-İES'ler.....	625
Tablo 13.15:	Oksitleme ünitesinden havaya TUOB emisyonları için MET-İES'ler	627
Tablo 14.1:	Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimi konulu MET-Ref belgesinin incelemesinde önemli kilometre taşları	633
Tablo 14.2:	Görüş ayrılıkları	634

KAPSAM

Büyük Hacimli Organik Kimyasalların üretimine yönelik bu MET-Ref, 2010/75/AB sayılı Direktifin Ek I'nin 4.1 kısmında belirtildiği üzere, aşağıdaki organik kimyasalların üretimiyle ilgilidir:

- basit hidrokarbonlar (doğrusal veya siklik, doymuş veya doymamış, alifatik veya aromatik);
- alkoller, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler ve ester, asetat, eter, peroksit ve epoksi reçinelerin karışımları gibi oksijen içeren hidrokarbonlar;
- kükürtlü hidrokarbonlar;
- aminler, amidler, azot bileşikler, nitro bileşikler veya nitrat bileşikler, nitriller, siyanatlar, izosiyanatlar gibi azotlu hidrokarbonlar;
- fosfor içeren hidrokarbonlar;
- halojenik hidrokarbonlar;
- organometalik bileşikler;
- yüzey aktif maddeler.

Bu MET-Ref aynı zamanda 2010/75/AB Direktifi Ek I kısım 4.2 (e)'de belirtilen hidrojen peroksit üretimini de kapsar.

Bu MET-Ref, yakıtların yukarıda bahsedilen faaliyetlerin bir parçası olduğu proses fırınlarında/ısıtıcılarında yakılmasını kapsar.

Bu MET-Ref, yukarıda belirtilen kimyasalların, toplam üretim kapasitesinin 20 kt/yıl değerini aştığı sürekli prosesler ile üretimini kapsar.

Bu MET-Ref aşağıdaki hususları ele almamaktadır:

- bir proses fırını/ısıtıcısı veya bir termal/katalitik oksitleyici dışında yakıtların yakılması; bu, Büyük Yakma Tesisleri MET-Ref Belgesi (LCP MET-Ref) kapsamında olabilir;
- atıkların yakılması; bu, Atık Yakma MET-Ref (WI MET-Ref) kapsamında olabilir;
- 2010/75/AB sayılı Direktifi Ek I 6.4 (b) (ii) kısmında verilen faaliyet tanımı kapsamındaki bir tesiste veya böyle bir tesisle doğrudan ilişkili bir faaliyet ile gerçekleştirilen etanol üretimi; bu, Yiyecek, İçecek ve Süt Endüstrileri MET-Ref (FDM MET-Ref) kapsamında olabilir.

Bu belgenin kapsamı, Direktif'in kapsamında olmadıkları sebebiyle, yalnızca işyeri güvenliği veya ürünlerin güvenliğini ilgilendiren konuları içermez. Bunlar, yalnızca Direktif kapsamındaki konuları etkiledikleri durumlarda belgenin konusu olurlar.

Bu belgenin kapsamı, birbirinden ayrı üretim proseslerinin sayısı ve farklılıkları açısından çok geniştir; bu nedenle bu MET-Ref, üç temel seviyede sunulan genel ve ayrıntılı bilgilerin bir karışımından oluşmaktadır. Bu seviyede:

- Tüm LVOC üretim süreçleri için geçerli olan yönetim sistemlerinin, birim süreçlerin, birim işlemlerin ve altyapının genel prensipleri.
- Ortak kimya veya üretim teknikleriyle bağlantılı genel ürün grupları. Bu grupların her biri için, temel proseslerin, çevresel sorunlarının ve kirliliğin önlenmesi/kontrolüne yönelik uygun tekniklerin bir açıklaması verilmiştir.
- Seçilmiş olan bir dizi 'örnekleyici prosese' özgü bilgiler. Bu örnekleyici prosesler iki temel kriter gereği seçilmiştir. Bunlardan ilki prosesin tesis sayısı, Üye Devletler arasındaki dağılım ve Avrupa'daki toplam üretim kapasitesi açısından LVOC sektöründe büyük endüstriyel öneme sahip olmasıdır. İkincisi ise, prosesin çevresel hususlar bakımından potansiyele sahip olmasının ve bilgi alışverişinin

operatörler ve düzenleyiciler için özellikle değerli olmasının beklenmesidir.

Bu MET-Ref kapsamındaki faaliyetleri tamamlayıcı olan diğer MET-Ref'ler şunlardır:

- Kimyasal Sektöründe Ortak Atık Su/Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW);
- Kimyasal Sektöründe Ortak Atık Gaz Arıtma (WGC) [henüz hazırlanmamıştır].

Bu belgenin kapsamında yer alan sektörle ilgili diğer referans belgeler şunlardır:

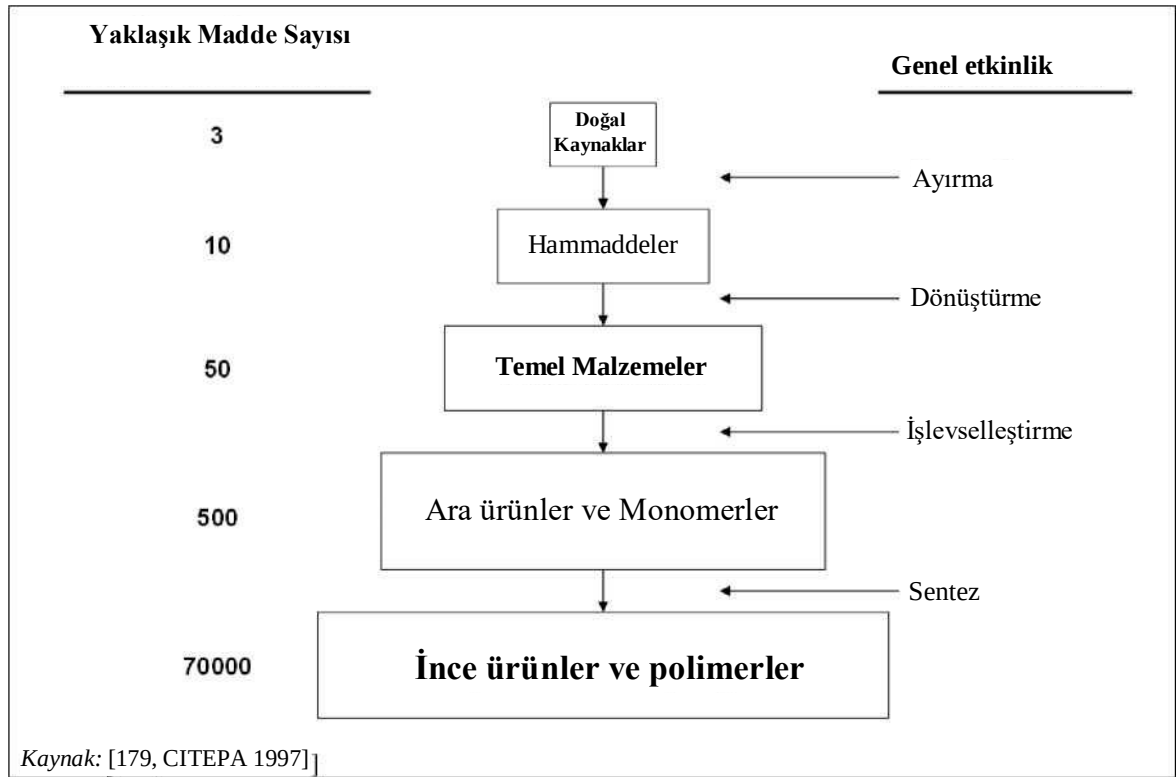
- Ekonomi ve Ortamlar Arası Etkiler (ECM);
- Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar (EFS);
- Enerji Verimliliği (ENE);
- Endüstriyel Soğutma Sistemleri (ICS);
- Büyük Yakma Tesisleri (LCP);
- Madeni Yağ ve Gazın Rafinasyonu (REF);
- EED Tesislerinin Hava ve Su Emisyonlarının İzlenmesi (ROM);
- Atık Yakma (WI);
- Atık Arıtma (WT).

1 GEREKLİ BİLGİLER

1.1 KİMYA SEKTÖRÜNÜN BİR PARÇASI OLARAK LVOC

Bu bölüm, yukarı ve aşağı yönlü kimyasal prosesler, makroekonomi ve sektörü etkileyen bazı ana faktörlerle entegrasyonu açısından LVOC endüstrisi hakkında genel bilgi sağlar.

Endüstriyel organik kimya, birkaç doğal karbon kaynağından aşamalı olarak çok çeşitli bileşiklerin üretilmesiyle karakterizedir. Bu üretim piramidi, tipik kimya endüstrisi terminolojisi kullanılarak Şekil 1.1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Endüstriyel organik kimyanın yapısı

Başlangıçtaki ayırma adımları, kimya endüstrisi için sınırlı sayıdaki yüksek hacimli **hammadde** (örneğin nafta) üretmek için birkaç **doğal** karbon **kaynağının** (ham petrol, doğal gaz ve kömür) kullanıldığı rafinerilerde gerçekleştirilir. Günümüzde organik ürünlerin yaklaşık % 95'i petrol ve doğalgazdan elde edilmektedir. Geri kalanı, azalan bir oranda kömürden ve artan bir oranda yenilenebilir biyokütleden gelmektedir.

Rafineriler bu hammaddeleri, fiziksel ve kimyasal işlemlerin karmaşık bir kombinasyonu yoluyla çeşitli **temel malzemelere** (örn. etilen, C₃-C₄ olefinleri, BTX aromatikler, sentez gazı ve asetilen) dönüştürdükleri petrokimya fabrikalarına ihraç eder.

Temel malzemeler, daha da fazla sayıda **ara ürün ve monomer** (örneğin alkoller, aldehytler, ketonlar, asitler, nitriller, aminler, klorlu organik bileşikler) üretmek için fonksiyonel grupları dahil eden başka işlem dizilerine tabi tutulur.

Ara ürünler ve monomerler, yüksek düzeyde işlevselliğe ve yüksek ticari değere sahip çok çeşitli **ince ürünlere ve polimerlere** dönüştürülür (örneğin, çözücüler, deterjanlar, plastikler, boyar maddeler ve farmasötikler).

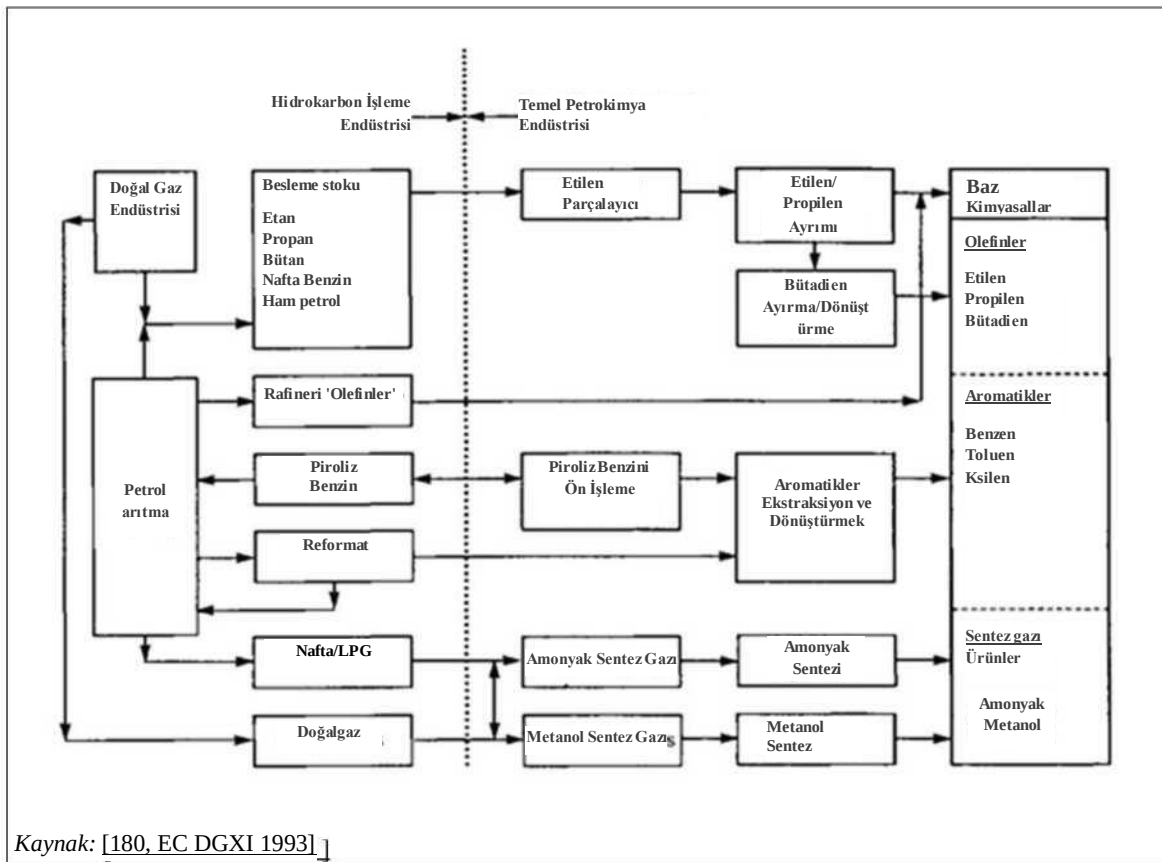
1. Bölüm

LVOC MET-Ref genel olarak, Şekil 1.1'deki piramidin orta üç işlem katmanını, yani temel malzemelerin, ara ürünlerin ve monomerlerin üretilmesi için hammadde kullanımını kapsıyor olarak düşünülebilir. Bunlar aynı zamanda 'ticari' veya 'dökme' kimyasallar olarak da bilinir.

LVOC tesisleri aşağıdaki genel özelliklere sahiptir:

- farklı prosesler arasındaki sinerjiyle yardımcı programların, depolama ve/veya azaltma sistemlerinin entegrasyonunun sağlanabildiği büyük sahalarda işletilirler;
- sınırlı bir ürün yelpazesini büyük miktarlarda üretirler;
- normal olarak seyrek kapatma ve devreye alma ile çalışırlar;
- normalde yüksek düzeyde otomatize edilmiş haldedirler ve sınırlı seviyede manuel müdahale gerektirirler;
- yüksek verimleri ve sürekli çalışmaları nedeniyle, proses veya ürün değişikliklerine kolayca uyaranamazlar

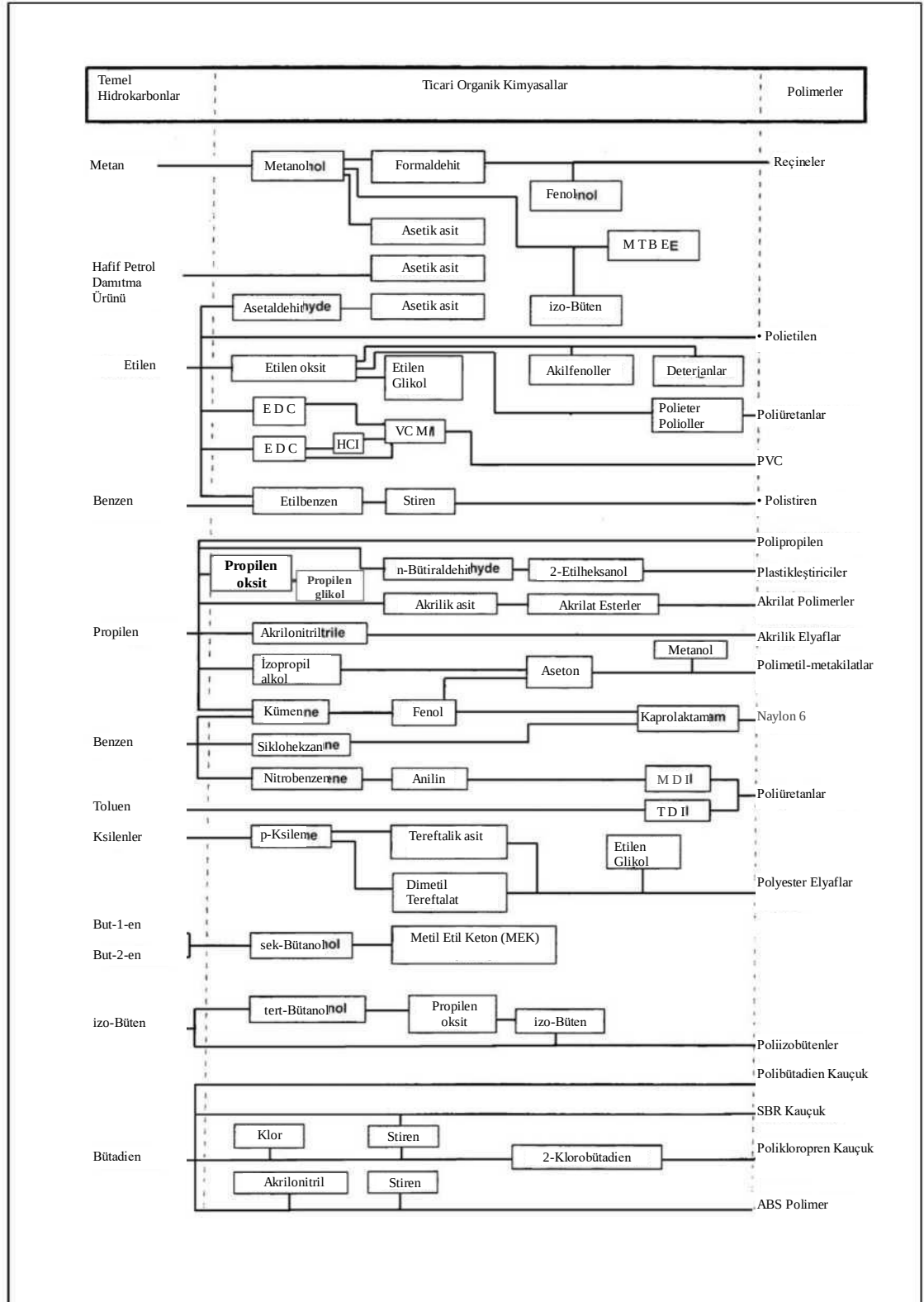
Pratikte, LVOC'nin kapsamını tanımlamak, genellikle Şekil 1.1 ile gösterilenden daha karmaşıktır. Her iki sektör de sıklıkla aynı bölgeyi işgal ettiğinden ve bazı ortak ürünlere (örneğin olefinler ve aromatikler) sahip olduğundan, rafinasyonun akış yukarısı ile ilişkisi net değildir. Bununla birlikte, genel ayırım, rafinerilerin öncelikli olarak yakıtlar (veya yakıt değiştiriciler) olarak kullanılan fraksiyonlar (hidrokarbon gruplarından oluşan) üretirken; petrokimya sanayisinin genel kimya endüstrisinde temel yapı taşları olarak kullanılmak üzere özel hidrokarbonlar üretmesidir. Rafineri ayırma işlemleri REF MET-Ref belgesinin kapsamındadır. Bu arayüz, Şekil 1.2'de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 1.2: Petrokimya ve hidrokarbon endüstrileri arasındaki arayüz

LVOC üretiminin akış aşağı yönünde, kimya sanayiinin geri kalanıyla bütünsel bir ilişki mevcuttur ve yine kesin sınırlar oluşturmak zordur. LVOC MET-Ref'in gözden geçirilmesine yönelik EED bilgi alışverişi, nispeten az sayıda kimyasala odaklanmıştır; bu kimyasalların geri kalanı ise WGC MET-Ref'inin veya Kimyasalları konu alan MET-Ref'ler stratejisinin bir parçası olarak gelecek birkaç yılda üretilecek ayrı MET-Ref'lerin kapsamına alınmıştır.

Şekil 1.3, temel hidrokarbon hammaddelerinden kaynaklanan ürün yelpazesini göstererek, endüstrinin karmaşıklığını ortaya koymaktadır. Ürünlerin çoğu, kimya endüstrisinin geri kalanı için ara ürünlerdir ve kendi başlarına sınırlı kullanıma sahiptir.



Şekil 1.3: Organik kimya endüstrisindeki yollar

LVOC üretimi genellikle büyük, yüksek oranda entegre kimyasal sahalarda gerçekleştirilir. Üretim birimlerinin entegrasyonu önemli ekonomik ve çevresel faydalar sağlayabilir, örneğin:

- kimyasalların en verimli üretimi için işletim rejimlerinin hassas bir şekilde ayarlanmasına izin veren, yüksek derecede işlem esnekliği;
- enerji kaynaklarının ve gidericilerinin dengelenmesi yoluyla enerji kullanımının optimizasyonu;
- yan ürünlerin diğer tesislerde (örneğin, parçalayıcılar, fırınlar, reaktörler) hammadde olarak kullanılarak bertaraf ihtiyacının ortadan kaldırılması veya yakıt olarak kullanılabilmesi;
- atık akışlarının artırılmasında ölçek ekonomilerin varlığı;
- nakliye sırasında ara ürün kaybının azaltılması.

Ancak entegre üretim tesislerinde çevresel performansının bazı yönlerini değerlendirmek ve karşılaştırmak duruma bağlı olarak ayrı LVOC tesislerindekiyle kıyasla daha zor olabilir.

1.2 LVOC'de ekonomik trendler

Sektör ekonomisi

LVOC üretimi, Avrupa'da ekonomik açıdan büyük öneme sahiptir. Avrupa'da üretilen çok sayıda kimyasal olmasına rağmen, üretim rakamlarına büyük şirketler tarafından üretilen nispeten az sayıda kimyasal hakimdir. Almanya, Avrupa'daki en büyük üreticidir; ancak Hollanda, Fransa, İngiltere, İtalya, İspanya ve Belçika'da da köklü LVOC endüstrileri vardır. Diğer Üye Devletlerde üretim önemli ölçüde düşüktür.

Bir bütün olarak LVOC endüstrisine özel ekonomik veriler sağlamak zordur, çünkü sektörün mutlak bir tanımı yoktur ve farklı üretim proseslerine yönelik sektörel geçmişte önemli farklılıklar vardır.

Küresel konum

Genel olarak bakıldığında, Avrupa Birliği dünyanın üçüncü büyük kimyasal ürün üreticisidir ve 2015 yılında tahmini dünya üretiminin yaklaşık altıda birini oluşturmuştur. Finansal açıdan ise, 2015 yılında Avrupa kimya sektörünün cirosu 615 milyar Euro olmuş ve bunun 519 milyar Euro'su AB ülkelerinden gelmiştir. Bu, NAFTA bölgesindeki (583 milyar Euro) ve Japonya'daki (136 milyar Euro) eşdeğer endüstrilerin cirosunu aşıyor da, Çin'in (1409 milyar Euro) gerisinde kalmaya devam etmektedir. AB kimyasallarının pazar payı 1995'te %32'den 2015'te %15'e gerileyerek, 20 yılda yarıya inmiştir. AB kimyasalları pazarına organik temel kimyasalların üretimi hakimdir ve bunların cirosu, inorganik baz kimyasalların üretimi ile üretilen cirodan yaklaşık dört kat daha fazladır. Çin (dengede olduğu) ve Japonya (hafif bir açığı olduğu) dışında, AB'nin her bir ana ticaret bölgesinde (NAFTA, Asya, Latin Amerika, Afrika, Avrupa'nın geri kalanı) fazlası vardır. 2015 yılında AB kimyasallarının ticaret fazlası yaklaşık 44,8 milyar Euro'ya ulaşmış ve bu fazlalığın %92'sini özel ve tüketici kimyasalları oluşturmuştur [178, CEFIC 2016].

Rekabet

Temel petrokimyasal ürünler, marka adı veya kullanım performansından ziyade genellikle kimyasal özelliklerine göre satılır. Herhangi bir bölgede, farklı üreticilerin ölçek, proses tesisi, hammadde kaynağı ve türü ve enerji giderlerindeki farklılıklar nedeniyle farklı üretim maliyetleri söz konusudur. Ürün farklılaştırması için çok az olasılık vardır ve bu nedenle ölçek ekonomileri özellikle önemlidir. Dolayısıyla diğer emtialar gibi, temel petrokimyasal işi de üretim maliyetinin çok büyük bir rol oynadığı fiyat rekabeti ile karakterizedir. Pazar, dökme kimyasallar için oldukça rekabetçidir ve pazar payı genellikle küresel olarak değerlendirilir.

Entegrasyon

Proses entegrasyonu, birincil kimyasal endüstrisinin ekonomisinde önemli bir faktördür. Entegrasyon hem akış yukarı (birçok proses rafinasyon ile bağlantılıdır) hem de akış aşağı (birçok LVOC ürünü ilişkili üretim prosesleri için ara ürünlerdir) yönlüdür. Bu entegrasyon, şirketlerin rekabetçi konumunu iyileştirebilir, ancak tesisler arasındaki herhangi bir maliyet karşılaştırmasını karmaşık hale getirir. LVOC'nin fiyatı, büyük ölçüde alt kullanıcıların ekonomik durumu ve talepleri tarafından belirlenir ve genellikle fiyat artışlarını alıcılara aktarmak zordur.

Karlılık

Avrupa'nın LVOC endüstrisinin karlılığı geleneksel olarak çok döngüselidir. Bu döngüsel niteliği, bir dereceye kadar ticari talebin normal döngülerini yansıtır. Bununla birlikte, döngü, yeni teknolojilerin kurulmasına yönelik yüksek sermaye yatırımı maliyetleri ile daha da belirginleşir ve operatörler, yalnızca nakit akışları iyi olduğunda ek kapasiteye yatırım yapma eğilimindedir. Kapasiteyi artırmaya yönelik projeler, uzun hazırlık sürelerine sahiptir ve uygulanmaya başladıklarında, marjları geçici olarak baskılayan aşırı kapasite meydana getirebilirler. Bunun sonucunda, üretim maliyetlerindeki düşüşler artımlı olma eğilimindedir ve birçok tesis nispeten eskidir.

Ayrıca LVOC endüstrisi oldukça yoğun enerji gerektirir ve bu nedenle karlılık, petrol fiyatlarıyla güçlü bir bağlantıya sahiptir. Bir proses temel hidrokarbonların ne kadar akış aşağı yönündeyse, petrol fiyatının istikrarsızlığının etkileri de o kadar zayıflar.

Trendler

2005-2015 arasındaki 10 yıllık dönemde, kimya endüstrisi ortalama 0,3 %, yani tüm imalat sanayi için 0,4 % olan ortalama büyüme oranının biraz altında bir büyüme oranına sahipti. Bu düşük büyüme oranları esas olarak, 2008 küresel mali krizini takiben 2009 ekonomik gerileme döneminde kimyasal üretim seviyelerindeki dramatik düşüşlerden etkilenmiştir. AB'nin kimyasal endüstrisi, ekonomik ve finansal krizin yayılma etkilerinden derinden etkilenmiştir, ancak 2010'dan bu yana toparlanma trendini takip etmektedir. 2010 yılı, AB'nin kimyasal sektörü için iyi bir yıl olmuştur ve 2009'a kıyasla % 10,2'lik bir büyüme oranı kaydedilmiştir. Bununla birlikte, 2011-2015 boyunca genel bir büyüme gözlemlenmemiştir [178, CEFIC 2016].

2005 yılında 1,29 milyon olan AB kimyasal endüstrisindeki istihdam istikrarlı bir şekilde düşerek 2010'da 1,17 milyon olmuştur. 2010 yılından bu yana istihdam sabit kalmıştır ve 2015 yılında 1,16 milyondur [178, CEFIC 2016].

Biyo-bazlı LVOC proses yolları

Biyo-bazlı organik kimyasalların endüstriyel ölçekte üretimi giderek artmaktadır. Biyo-bazlı besleme stoku, AB kimyasal endüstrisinin 5 %'ini temsil etmektedir. Endüstriyel politika ve ithalat vergileri, biyo-bazlı hammadde fiyatları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Bunlardan bazıları ya büyük ölçüde iç sübvansiyonlara bağımlıdır ya da AB dışındaki diğer ülkelerden yüksek sübvansiyon alan rakiplerden etkilenir. Biyo bazlı yakıtlarda olduğu gibi, AB'deki bazı tesisler de piyasa istikrarsızlığı nedeniyle kapatılmıştır. Bu birim süreçlerin çevresel faydaları arasında, mahsul bazlı hammaddelerin fotosentezine kıyasla genellikle daha düşük olan CO₂ emisyonları yer alır.

Tablo 1.1: Biyo-bazlı proses yollarına göre platformlar ve ince kimyasallara ⁽¹⁾ ilişkin küresel pazar projeksiyonu

Ürün Kategorisi	Ürünler	Pazar hacmi 'Biyo' 2010 ⁽²⁾	Öngörülen pazar hacmi 'Biyo' 2020 ⁽²⁾
Süksinik asit	Polimerler, tatlandırıcı	2.500	>> 1.000.000
1,4 Bütandiol	Poliesterler, poliüretanlar	< 100	> 200.000
1,3 propandiol	Polyesterler	45.000 ⁽³⁾	1.400.000
Epiklorhidrin	Epoksi reçineler	10.000	300.000
Akrilik asit	Poliakrilatlar	Pilot miktarları	450.000
İzopren	Elastomerler	Pilot miktarları	50.000
Etanol	Kimyasallar	belirtilmemiş	430.000
Laktik asit	Monomerik asit	280.000	500.000
	Polilaktik asit (PLA)	140.000	1.200.000
Sorbitol	Yüzey aktif maddeler, polietilerler, izosorbit	140.000 ⁽³⁾	300.000
	Diğerleri	1.100.000	1.340.000
(1) Novamont Spa, Valbiom NNFCC, Roquette Frères SA'dan alınan rakamlar			
(2) Ton cinsinden.			
(3) Çoğunlukla Avrupa dışında.			
Kaynak : Busch & Wittmeyer, Current market situation 2010 and market forecast 2020 [209, Nita ve ark. 2013]			

2 GENEL LVOC ÜRETİM PROSESLERİ

Kimyasal üretim sürecinin temel faaliyeti, gerekli kimyasal reaksiyonlar (**birim süreçler**) ve fiziksel değişiklikler (**birim işlemler**) kullanılarak hammaddelerin istenen **kimyasal ürünlere** dönüştürülmesidir. Bu genellikle aşağıda açıklanan beş adımı içerir:

1. Hammadde temini ve hazırlanması. Hammaddelerin ve yardımcı reaktiflerin alınması ve depolanması ve bunların reaktörlere yüklenmesi.
2. Sentez. Hammaddelerin, genellikle bir katalizör yardımıyla kimyasal reaksiyon ('birim süreçler') aracılığıyla ham ürüne dönüştürüldüğü, her prosesin özü.
3. Ürün ayırma ve iyileştirme. "Birim işlemler" kullanılarak ürün, diğer reaksiyon bileşenlerinden (örn. tepkimeye girmemiş besleme, yan ürünler, çözücüler ve katalizörler) ayrılır ve gerekli spesifikasyona göre kirleticilerden arındırılır.
4. Ürün ambalajlama, sevk ve depolama. Ürünün depolanması, paketlenmesi ve ihracatı.
5. Emisyon azaltma. Prosese entegre tedbirlerle işlenemeyen kirleticilere yönelik olarak istenmeyen sıvıların, gazların ve katıların toplanması, yeniden kullanılması, artırılması ve bertarafı.

Operatörler, proses adımlarının kârın en üst düzeye çıkarılarak ve çevreye veya çalışan sağlığı ve güvenliğine zarar verilmeksizin, etkili ve verimli bir şekilde gerçekleştirilmesini hedefler.

Bu hedeflere, birçok tamamlayıcı tesis ve faaliyetin kullanılmasıyla ulaşılır, bunlar:

- üniteleri birbirine bağlayan kapsamlı bir altyapı (örn. soğutma, vakum, güvenlik tesisleri);
- proseste kullanılmak üzere buhar veya elektrik enerjisi üreten bir enerji sistemi ve soğutma tesisleri (gerektiğinde);
- prosesin tüm senaryolar altında çalışmasını sağlayan bir yönetim sistemidir.

Bu MET-Ref, tüm LVOC proseslerinin kapsamlı bir tanımını sağlamadığından, birim süreçlerin, birim işlemlerin, saha altyapısının, enerji yönetimi ve yönetim sistemlerinin genel ilkelerinin anlaşılması önemlidir. Bu temel 'araç takımı', daha sonra herhangi bir LVOC üretim prosesinin, potansiyel çevresel etkilerinin ve emisyonların önlenmesi ve kontrol edilmesi için uygun tekniklere dair temel bir anlayış sağlar. Bu nedenle aşağıdaki bölümler, genel bir şekilde, LVOC üretimine uygulanan bu temellerin ana özelliklerini açıklamaktadır.

2.1 LVOC üretiminde kimyasal ürünler

LVOC terimi, çok çeşitli kimyasal ürünleri kapsamaktadır. Ayrıntılı bilgi alışverişi çalışması, Bölüm 3 ila 12'de açıklanan örnekleyici proseslerle üretilen kimyasallarla sınırlandırılmıştır. Bu bölümde geriye kalan kimyasal ürünlerden LVOC sektörünün her bir dalı için en önemli olanlarının çok kısa ('taslak') tanımları verilmektedir. Bu taslak açıklamalarının çoğu, revize edilmeden ve güncellenmeden 2003 yılında yayınlanan LVOC MET-Ref'in önceki sürümünden kopyalanmıştır. Akrilonitril (2003 LVOC MET-Ref'teki örnekleyici bölüme dayanarak), biyoetanol, hidrojen siyanür ve propilen oksit için yeni taslak tanımlar yazılmıştır.

Bu tanımlar, kimyasalın üretilmesi için kullanılan prosesin ticari veya çevresel olarak önemli olduğu ve bilginin kolayca elde edilebildiği durumlarda hazırlanmıştır. Açıklanan proseslerin çoğu, Avrupa'da 20 kt/yıl'dan fazla üretim kapasitesine sahiptir, ancak belirli bir proses açıklamasının dahil edilmesi (veya hariç tutulması), LVOC teriminin yasal bir yorumunu temsil ediyor olarak görülmemelidir.

Açıklamalar, kimyasal ürünlerin kısa bir özeti, üretim proseslerinden kaynaklanan önemli emisyonlar ve kirliliğin önlenmesi veya kontrolü için belirli tekniklerle sınırlandırılmıştır. Ürün ve proseslere ilk bir genel bakış sunmayı amaçladıklarından, bu açıklamalar tüm üretim yollarını tanımlamıyor olabilirler. Bu nedenle tanımlar, MET'in belirlenmesinde bir başlangıç noktasıdır ve EED'nin 14(5) ve 14(6) Maddeleri uyarınca ek bilgilere ihtiyaç duyulacaktır.

Bir sonraki kısımda açıklanan kimyasal ürünler, 4.1 (a) ila 4.1 (g) sırasıyla, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (EED) Ek I kısım 4.1'deki kategorilere göre gruplandırılmıştır. Birden fazla kategoriye ait ürünler en üst kategori altında verilmiştir. Bu nedenle, ileriki bir bölümde listelenen bir ürün, önceki bölümlere de ait olabilir; örneğin, 2.1.6'da listelenen halojenik bileşikler ayrıca azot veya oksijen içerebilir, ancak 2.1.2'de listelenen ürünler (oksijen içeren hidrokarbonlar) başka herhangi bir element (C, H ve O dışında) içermeyecektir. Bu, 2.1.2 kapsamındaki bir ürünün üretim prosesinde başka bir tür bileşiğin (örn. Azotlu veya halojenik hidrokarbonlar) bulunmayacağı anlamına gelmez.

2.1.1 Basit hidrokarbonlar

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (EED) (Ek I kısım 4.1 (a)) bu alt grubu basit hidrokarbonlar (doğrusal veya döngüsel, doymuş veya doymamış, alifatik veya aromatik) olarak tanımlar. Aşağıdaki hidrokarbonların üretimine ilişkin prosesler, bu belgenin ileriki örnekleyici bölümlerinde anlatılmıştır.

2.1.1.1 Düşük olefinler

Bu grup, bir dizi doymamış hidrokarbonu, başlıca olarak etilen, propilen, butilenler ve bütadiyenleri içerir. Plastikler, polimerler ve suni elyaflar dahil olmak üzere organik kimyaya dayalı bir dizi ürünün üretimi için önemli yapı taşlarıdır. Bu belgenin 3. Bölümünde açıklanan düşük olefinlerin üretimi için güncel olarak en yaygın uygulanan teknoloji buharla kırmadır.

2.1.1.2 Aromatikler

Aromatik tesisleri benzen, toluen, ksilenler ve sikloheksan gibi bir dizi ara kimyasal üretir. Bu üretim tesisleri genellikle aromatik komplekslerde bulunur ve bir dizi farklı konfigürasyona sahip olabilir. Rafinerilerin akış aşağısında ve fenol, stiren veya PTA gibi LVOC tesislerinin akış yukarısında çalışırlar.

Aromatiklerin üretimi bu belgenin 4. Bölümünde anlatılmıştır.

2.1.1.3 Etilbenzen

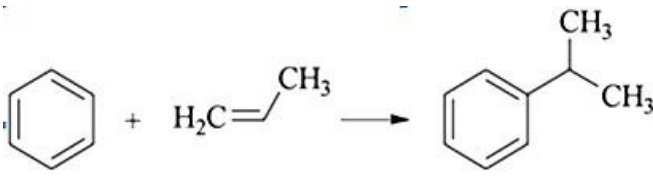
Etilbenzen, neredeyse sadece özel olarak en önemli büyük hacimli ticari kimyasallardan biri olan stiren monomer üretiminde ara ürün olarak kullanılır. Ticari olarak, etilbenzenin neredeyse tamamı benzenin etilen ile alkillenmesiyle üretilir. Bu işlem, bu belgenin 5. Bölümünde anlatılmıştır.

2.1.1.4 Stiren monomer

Polistiren ve akrilonitril bütadien stiren ve stiren akrilonitril gibi diğer stirenik reçinelerin üretiminde kullanılan önemli bir petrokimyasal olan stiren monomerin üretimine dair iki proses açıklanmıştır. 5. Bölümde, etilbenzenin dehidrojenasyonu yoluyla üretimi açıklanmıştır.

2.1.1.5 İzopropilbenzen (kümen)

Kümen üretimi, örnekleyici bir işlem olarak tanımlanmamıştır ve bu nedenle burada sadece ana hatlarıyla açıklanmıştır. Diğer alkilbenzen bileşikleri benzer bir prosesle üretilir (etilbenzen için bkz. 5. Bölüm).

Kümen üretimi	
Kullanımlar	Başta fenol ve aston olmak üzere diğer endüstriyel kimyasalların sentezinde bir ara ürün olan kümen hidroperoksit'e dönüştürülür.
Propilen ile benzen alkilasyonu	
Yaygınlık	AB içindeki üretimin yaklaşık 80-90 %'ını oluşturmaktadır
Özet	Benzenin propenle alkilasyonu ve kümeni saflaştırmak için damıtma  (ΔH = -113 kJ/mol) Şekil 2.1: Benzenin propen ile alkillenmesi
Proses seçene kleri	Alkillemeye yolu, büyük kümen tesislerinin çoğunda kullanılır. - Katalizör seçimi: zeolitler, daha iyi seçicilik ve daha basit katalizör yönetimi ile 1980'lerin sonunda piyasaya sürülmüştür. SPA (desteklenen fosforik asit), AlCl₃ ya da HF. - Sıvı faza (220 °C, SPA veya yeni zeolitler) karşı buhar fazı reaksiyonu (zeolitler sabit yatak). - Besleme stoku: normal veya reaksiyon sıcaklığını ve safsızlıkları azaltmak için seyreltilmiş.
Verim	- SPA ile %95 (propenin oligomerizasyonu); AlCl₃ ile %98. - Zeolitlerle %99 (di-izopropilbenzenin (DIPB) kümene transalkilasyonundan sonra).
Tescilli prosesler	UOP (Lummus), Exxon (Mobil/Raytheon), CR&L, Mobil Badger, Enichem, Monsanto, BASF, Dow, Kellogg, Huls, CDTech
Eş ürünler	- Düşük saflıklarda propilen besleme stoku tüketildiğinde propan elde edilir. - DIPB, hidrokinon besleme stoku olarak satılmak üzere izole edilebilir (transalkilasyon yerine).
Yan ürünler	- Ağır aromatik bileşikler (katran) yakıt olarak tüketilebilir. - Polialkillenmiş (polimerler) fazla benzen beslemesi ile önlenir. - Besleme saflığı nedeniyle bütilbenzenden kaçınılır (bütilen ve toluen). - Kümene transalkillenmiş di-izopropilbenzen. - Difeniletan. - Ksilen.
Hammaddeler	- Benzen: reaksiyondan önce kurutulması gerekir. - Propilen: propan, alkillemeye reaksiyonundan önce veya sonra çıkarılır.
Enerji	- Damıtmada kullanım için enerji, ekzotermik alkillemeye reaksiyonundan geri kazanılır. - DIPB'yi ağır katranlardan arındırmak büyük bir iş yükü gereklidir.
Hava	- Damıtma vakum sistemi, kanalizasyon edilmesi gereken (parlama veya termal oksitleyici için) havalandırma deliklerine sahip olmalıdır. - Katalizör yönetimi (özellikle SPA), mevcut benzen ile reaksiyonun akış aşağı yönünde sıklıkla filtre bakım işlemlerinin yapılmasını içerir.
Su	- Hava kondansatörleri kullanılarak soğutma suyu tüketimi (sızıntılar) azaltılabilir. - Su besleme stokundan (benzen ve C₃) damıtma ile giderilir.
Atık	- Temel atık kullanılmış katalizördür: zeolitler önemli ölçüde daha az hacim üretir. - Asit katalizörü bir fırında işlenebilir.
Koku	- Genellikle termal oksitleyici gereklidir. - Yüksek kaynama dereceli organik maddeler kokulu olabilir.
Diğer	Benzen maruz kalma: kaçak emisyonlar.

2.1.2 Oksijen içeren hidrokarbonlar

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (EED) (Ek I kısım 4.1 (b)), bu alt grubu “alkoller, aldehytler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler ile esterler, asetatlar, eterler, peroksitler ve epoksi reçinelerin karışımları gibi oksijen içeren hidrokarbonlar” olarak tanımlar.

Aşağıdaki oksijen içeren hidrokarbonların üretimine yönelik işlemler, bu belgenin ileriki örnekleyici bölümlerinde açıklanmaktadır:

- **Etilen oksit ve etilen glikoller:** (bkz. 7. Bölüm).
- **Formaldehit:** (bkz. 6. Bölüm).
- **Fenol:** (bkz. 8. Bölüm).
- **Propilen oksit:** Propilen oksidin stiren monomer ile ortak üretimi 5. Bölüm’de açıklanmaktadır. Diğer proses yollarıyla propilen oksit üretimi, küçük bir açıklama olarak dahil edilmiştir (aşağıdaki 2.1.2.8 kısmına bakınız).
- **Hidrojen peroksit** (bkz. 12. Bölüm). (Hidrojen peroksit organik bir kimyasal olmamasına rağmen, organik kimyasallar kullanılarak üretildiği ve kullanılan kimyasal prosesler diğer LVOC için kullanılanlara benzer olduğu için bu belgeye dahil edilmiştir.)

Aşağıdaki kimyasal ürünler örnekleyici bir işlem olarak tanımlanmamıştır ve dolayısıyla burada yalnızca ana hatlarıyla açıklanmıştır.

2.1.2.1 Alkoller

2.1.2.1.1 Etilheksanol

2-Etilheksanol esas olarak yumuşak polivinil klorür için ester plastikleştiricilerin (özellikle di-2-etilheksil ftalat - DOP) imalatında alkol bileşeni olarak kullanılır. İkinci en büyük uygulaması, kaplama malzemeleri (özellikle emülsiyon boyalar), yapıştırıcılar, baskı mürekkepleri, emprenye maddeleri ve reaktif seyreltici/çapraz bağlama maddeleri üretmek için kullanılan 2-etilheksil akrilat üretimidir. Ayrıca 2-etilheksil nitrat bir setan sayısı iyileştiricidir ve 2-etilheksil fosfatlar kayganlaştırıcı yağ katkı maddesi olarak kullanılır. Aynı zamanda yüzey aktif madde (köpük önleyici maddeler, dağıtıcılar, yüzdürme maddeleri) üretimi ve çözücü (polimerizasyon katalizörleri için ve özütleme maddelerinde) olarak da kullanılır.

Bütiraldehit (bütanal), 2-etilheksanol prosesi için ana besleme stokudur ve normalde aynı tesiste üretilir. Bütiraldehit imalatı okso sentez yolu ile yapılır (propilen ve CO/H₂ sentez gazı hidroformilasyonu). Bu, 130–150 °C’de ve 100–300 bar’da homojen bir kobalt katalizörü kullanan bir ekzotermik gaz/organik sıvı faz reaksiyonudur. 2-etilheksanol ürünlerinin saflığı konusundaki yüksek talepler, bütiraldehit hammaddesinde de benzer saflık taleplerini beraberinde getirir. İzobütiraldehit, hidroformilasyon sırasında daha fazla (kobalt katalizörleriyle) veya daha az ölçüde (rodyum katalizörleriyle) oluşur ve karışık aldolizasyonu önlemek için ayrılması gerekir. Ardından gelen bütiraldehitten 2-etilheksanol üretiminde dört temel aşama mevcuttur:

1. **Aldolizasyon ve dehidrasyon:** Bütiraldehit hammaddesinin 2-etilheksenale aldol yoğunlaşması, sulu bir sodyum hidroksit katalizörü varlığında hızla gerçekleşir. Ardından hidroksialdehitin dehidrasyonu derhal gerçekleştirilir, çünkü aldol kararsızdır ve ürün kalitesini ve verimini bozabilir. Reaksiyon karışımında lokal olarak aşırı ısınmalardan kaçınılmalıdır zira bu durum, verimi azaltan ikincil reaksiyonlara neden olabilir ve iyice karıştırma gerekir. Aldehitin sulu sodyum hidroksit çözeltisine oranı 1:10 ila 1:20 aralığındadır. Sulu / organik sıvı faz reaksiyonu, bir karıştırma pompasında, paketlenmiş bir kolon veya bir karıştırma kabında gerçekleştirilebilir. Çeşitli prosesler, 80–150 °C

sıcaklıkta ve 0,5 MPa'nın altındaki basınçlarda işletilerek >98 % oranında dönüştürme sağlar. Aldolizasyon reaksiyonunun ısısı buhar üretimi için kullanılabilir (örneğin 120 kg buhar / t butiraldehit), ancak bu sadece işlem 150 °C'ye yakın yürütüldüğünde mümkündür (ve bu yaygın değildir).

2. **Faz ayırma ve saflaştırma:** Reaksiyon karışımı, bir üst organik faza (ara ürün 2-etilheksenal) ve bir alt sulu faza (aldolizasyon çözeltisini içeren) ayrılır. 2-etilheksenal, sodyum hidroksiti uzaklaştırmak için proses suyu ile yıkanır (atık su ortaya çıkar) ve ardından damıtma ile saflaştırılır. Sonraki buharlaşmada enerji talebini azaltmak için fraksiyonel yoğunlaştırma ile ürünün su içeriği azaltılır. Sulu aldolizasyon çözeltisinin çoğu geri dönüştürülebilir, ancak geri kalanı bir yan akış yoluyla sistemden çıkarılmalıdır, çünkü aldolizasyon çözeltisi reaksiyonda üretilen su ile seyreltik hale gelir. Bu sızıntı aynı zamanda aldolizasyon yan ürünlerini de ortadan kaldırır. Sızıntının KOİ değeri, biyolojik arıtma verimliliğinin düşük olduğu durumlarda (KOİ giderimi < % 90) ön işleme gerektirecek kadar yüksektir. Uygun ön işleme yöntemleri oksitleme, asit arıtma/filtreleme ve ekstraksiyondur (değerli ürünlerin kısmi geri dönüşümüne izin verir).
3. **Hidrojenleme:** Faz ayırıcıdan gelen doymamış organik ürün (2-etilheksenal), tek bir aşamada (örn. sabit nikel veya bakır katalizör) veya birkaç aşamada (gaz-sıvı fazların bir kombinasyonu, bir pompada veya damlatmalı yataklı reaktörde sıvı-sıvı fazlar) hidrojene edilebilir. Hidrojenleme aşaması, 100 % dönüşüm ve > 99 % seçicilik sağlar. C = C çift bağının ve aldehit grubunun hidrojenlenmesi için reaksiyon ısısı nispeten yüksektir (178 kJ/Mol) ve buhar üretimi ile enerjinin geri kazanımını sağlar. Verimi düşürecek herhangi bir lokal aşırı ısınmayı önlemek için, sıcaklık kontrol edilmelidir. Tek aşamalı hidrojenlemede, ısıyı dağıtmak (150–200 °C) için hidrojenleme ürünüyle yeniden karıştırma önerilmektedir ve diğer işlemlerin aksine, yeterli dönüşümü sağlamak için başlangıçta orta basınç gereklidir. Modern tesisler normalde, kalan az miktarlardaki karbonil bileşiklerini gidermek ve yüksek dereceli 2-etilheksanol elde edilmesini sağlamak için iki aşama kullanır. Başlangıç gaz fazı reaksiyonunu, bir sıvı faz reaksiyonu izler. Heterojen hidrojenleme katalizörleri olarak nikel, bakır veya karışık sistemler tercih edilir. Katalizörün optimizasyonu yüksek seçiciliği, yan ürünlerin daha kolay ayrılmasını (enerji tasarrufu sağlar) ve katalizör ömrünü uzatarak (> 2500 t ürün/t katalizör) atıkların azaltılmasını sağlayarak verimliliği artırır. Reaksiyon, hidrojen fazlalığıyla gerçekleşir ve bu geri dönüştürülür. Daha yüksek bir saflıktaki hidrojen kullanımı (hacmen % 97,5 yerine hacmen % 99,9) atık gaz hacimlerini yaklaşık 1,3 m³/t'den yaklaşık 0,05 m³/t etilheksanol'e düşürebilir.
4. **Damıtma:** Hidrojenleme ürününün fraksiyonel damıtması, normalde üç aşamada gerçekleşir. İlk aşamada hafif uçlar başlıkta ayrılır ve 1-bütanol üretimi için kullanılabilir. İkinci aşamada, başlıkta saf 2-etilheksanol toplanır. Üçüncü aşamada, geri dönüştürülebilir ara fraksiyonlar (ısıtma amacıyla kullanılabilen) ağır petrolden ayrılır.

Proses varyantları: Aldoks işlemi, aldolizasyon ve okso reaksiyonlarının tek bir aşamada birleştirildiği bir proses varyantıdır. Bu proses, ABD'de Shell ve ABD ve Japonya'da Exxon tarafından kullanılmaktadır. Orijinal okso katalizöre Zn, Sn, Ti, Al veya Cu bileşikleri veya potasyum hidroksit (KOH) gibi yardımcı katalizörlerin eklenmesi, üç reaksiyon adımının (propen hidroformilasyonu, aldol yoğunlaştırması ve hidrojenleme) aynı anda gerçekleşmesini sağlar. Shell, Aldoks prosesinde KOH ko-katalizörüne ek olarak ligandla modifiye edilmiş bir hidroformilasyon katalizörü kullanır.

Tüketim: Bir ton 2-etilheksanol yapmak için gerekli hammaddeler şunlardır: 1145 kg 100 %'lük bütiraldehit, 360 m³ hidrojen ve 1 kg nikel veya bakır katalizör. Verim ≥ 98 %'dir.

Cevresel hususlar

Hava: Hidrojenlemeden ve ara ürünlerin depolanmasından kaynaklanan atık hava, saha elektrik santralinde yakılabilir veya atık gaz olarak yanma işlemine tabi tutulabilir. Nihai ürünün depolanmasından (doldurma işlemi) çıkan atık gaz akışı, arıtılmadan atmosfere salınabilir. Tahmini maksimum kayıp, bir ton ürün için 4 g toplam C'dir.

Su: Atık su, esas olarak sulu aldolizasyon aşamasından gelen reaksiyon suyu ve ara ürün 2-etilheksenal'in yıkanmasından elde edilen proses suyudur. Tipik atık su üretim oranı 0,15-0,2 m³/t üründür. C₄ bileşikler (özellikle n-bütiraldehit ve sodyum bütirat) atık sudaki organiklerin kabaca 50 %'sini teşkil eder, geriye kalan ise C₈ bileşiklerinden (ya da C> 8) oluşur. Bunlar, balıklar için akut toksisiteye sahip (LID = 32–45) ve KOİ < 50 g/l (10 kg KOİ/t ürün) olan bir atık su meydana getirir. Atık su, belediye atık su arıtma tesislerinde orta düzeyde biyo-bozunurluk gösterir ve bu da proses suyunun KOİ değerini 60 %, reaksiyon suyunun KOİ değerini ise >90 % oranında azaltabilir. Bu, balıklar için toksisiteyi ortadan kaldırmak için yeterlidir. KOİ giderimini iyileştirmek için, atık su sülfürik asit ile nötrleştirme ve faz ayırma (40 % KOİ azalması sağlamak için) ve 2-etilheksanolü geri kazanmak için damıtma ile birlikte 2-etilheksanol ile ekstraksiyon (toplam ön işlem için 75 % KOİ azaltımı sağlayacak şekilde) yoluyla ön işlemden geçirilebilir. Ön işlem ve biyolojik işlemden sonra organik yük 0,4 kg KOİ/t ürün'e düşürülür (toplam giderme 95 %). Benzer bir performans, uyarlanmış bir atık su tesisinde yıkama aşamasının ve arıtmanın optimize edilmesiyle atık su akışını en aza indirerek elde edilebilir. Ekstraktın yakılmasıyla enerji kazanılabilir. İşveç'teki bir fabrikada uygulanan atık su arıtımı dekantasyon, sıyırma, biyoreotlarda biyolojik arıtma, çökeltme ve kum filtrasyonunu içermektedir ve organik yükü %99'dan fazla azaltmaktadır.

Atıklar: Genellikle bertaraf edilecek atık çok azdır veya hiç yoktur. Son ayırlama adımından gelen atıklar <50 kg/t ürün değerindedir ve enerji değerlerini geri kazanmak için yakılır. Kullanılmış hidrojenleme katalizöründen gelen bakır ve nikel <0,4 kg/t ürün miktarında olup geri kazanılır.

2.1.2.1.2 Bisfenol aseton (BPA)

Bisfenol A veya 4,4-izopropilidenedifenol olarak da bilinen BPA, polikarbonat ve epoksi reçinelerin üretiminde kullanılan bir hammaddedir. BPA, fenol ve asetonun iki proses varyantı yoluyla yoğunlaşma reaksiyonu ile üretilir:

BPA Yolu 1 : Aseton ve fenolün katalize edilmiş reaksiyonu, aseton tüketimini en üst düzeye çıkarmak için fazla fenol ile gerçekleştirilir. Reaksiyon ürünü BPA, BPA izomerleri, BPA oligomerleri, fenol, hidrojen klorür ve sudan oluşur. Hidrojen klorür katalizörü damıtma ile geri kazanılır ve bu aynı zamanda bir atık su akışı oluşturur. Daha fazla damıtma ile fenol geri kazanılır. BPA, BPA izomerleri ve BPA oligomerleri daha sonra, sıcak toluen çözücü kullanılarak ağır katranın bir yan ürününü bırakacak şekilde uzaklaştırılır. Kalan sıvının soğutulması BPA'nın kristalleşmesine neden olur ve bir santrifüjde sıvıdan ayrılmasını sağlar. Santrifüjden gelen yaş toz eritilir ve vakumla toluenden sıyırılır. Santrifüjden ve sıyırıcıdan gelen toluen, hafif katran yan ürünü (BPA-C) olarak geri kazanılır. Eriyik, nihai bir BPA pelet ürünü verecek şekilde prillenir.

BPA Yolu 2 : Bu yolda, BPA ayrıca asetonun fazla fenol ile katalitik reaksiyonu ile de üretilir; ancak kristalize edilir ve sıcak toluen saflaştırma adımı olmadan ileri işleme tabi tutulur. Aseton dönüşümü neredeyse 100 %'dür ve sonraki kolonda yan ürünlerin oluşumunu önler. Reaksiyon ürünü BPA, BPA izomerleri, fenol ve sudan oluşur. BPA soğutularak kristalize edilir ve daha sonra süzülerek karışımdan ayrılır. Filtreden gelen BPA, kalıntı fenolden flaşla sıyırılır. Erimiş BPA nihai ürünü vermek üzere prillenir. Filtreden gelen sıvı (fenol, BPA, BPA izomerlerinden ve ağır uçlardan oluşan), BPA izomerlerinin BPA'ta izomerize edilerek ana kristalizasyon ünitesine geri dönüştürüldüğü bir geri kazanım ünitesine gönderilir. Buradaki bir tasfiye akışı, ağır uçları (katranları) yakılmak üzere giderir. Epoksi reçine üretimi için BPA kullanılan bazı durumlarda, nihai BPA'nın kristalizasyon ve filtrasyon yoluyla saflaştırılması gerekli değildir.

Yol 1'e dair çevresel hususlar

Hava: Asit gazı temizleme sisteminden HCl; fenol havalandırılmalı gaz yıkayıcıdan fenol; toluen havalandırılmalı gaz yıkayıcı ve prilleme kulesinden toluen; BPA peletlerinin taşınması ve depolanmasından çıkan toluen içeren gaz; kızgın yağ fırından çıkan baca gazı emisyonları.

Su: Su reaksiyonu ürünü damıtma ile ayrılır, kostik ile nötralize edilir ve merkezi olarak işlenir.

Atıklar: Katran akışları müşteriler tarafından yeniden kullanıldığı için spesifik atık yoktur.

Enerji: Reaksiyon ekzotermiktir.

Yol 2'ye dair çevresel hususlar

Hava: Fenol havalandırılmalı gaz yıkayıcıdan çıkan hafif emisyonlar yakılır. Metil merkaptan katalizör olarak kullanıldığında, çıkış gazı alevlenir. Prilleme kulesinden çıkan atık gaz, filtreleme gerektiren küçük miktarlarda katı BPA içerir. BPA pullarının taşınması ve depolanmasından kaynaklanan fenol içeren gaz da bir sorun teşkil eder.

Su: Su reaksiyonu ürünü, çözünmüş fenol ve asetonu geri kazanmak için özel bir ünitelerde (damıtma kuleleri ve sıyrıcılar) yıkanır ve daha sonra biyolojik olarak arıtılır.

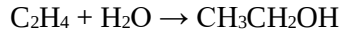
Atıklar: Ağır son atıklar yakma fırınında yakılır.

Enerji: Reaksiyon ekzotermiktir.

2.1.2.1.3 Etanol

Kimyasal sentezle üretilen etanol

Günümüzde endüstriyel etanolün büyük bölümü fermantasyon yoluyla üretilmektedir (bkz. aşağıda verilen biyoetanol). Bununla birlikte, özel amaçlar için kullanılacak endüstriyel etanol (örn. etanol harmanının bileşiminde özel taleplerin söz konusu olduğu farmasötik, sentetik veya analitik amaçlar), etilenin yaklaşık 240 °C'de ve 68 barg'de gözenekli kil yatakları üzerinde desteklenen katı bir fosforik asit katalizör üzerinde buhar fazı hidrasyonu ile üretilir.



Reaktör ürünü, etanolü ayırmak için su ile yıkanır. Reaksiyona girmemiş etilen geri dönüştürülür. Etanol, sulu çözeltisinden bir dizi damıtma ve ardından benzen ile azeotropik damıtma yoluyla elde edilir. Alternatif etanol üretim yolları, etilenin H₂SO₄ ile dolaylı hidrasyonu ve alkolik fermentasyondur (bkz. aşağıda verilen biyoetanol).

Çevresel hususlar

Hava: Proses havalandırma deliklerinden çıkan hidrokarbonlar.

Su: Damıtma işleminden önce sulu ürünün yıkanmasından kaynaklanan kostik atık ve damıtma işleminden kaynaklanan fosfatlar. Reaktörler bakır iç kaplamaya sahiptir ve reaktör katalizörünün her rejenerasyonunda, sulu atıkta bir bakır konsantrasyonu yükselişi mevcuttur.

Atıklar: Harcanmış katalizörden çıkan organik çözücüler, fosforik asit ve fosfatlar.

Fermentasyonla üretilen etanol (biyoetanol)

Biyoetanol	
Kullanımlar	Etanol, yiyecek ve içeceklerde (~15 %), yakıt olarak ve diğer endüstriyel kullanımlar için (~85 %), örneğin motor yakıtı, benzin veya solvent için katkı maddesi olarak kullanılır. Alkollü içecekler ve diğer gıda maddeleri için etanol üretimi FDM MET-Ref'in kapsamında değerlendirilmektedir.
Şeker (alkollü) fermentasyonu	
Yaygınlık	AB içindeki etanol üretiminin büyük çoğunluğunu oluşturur. Avrupa'da büyük ölçekli etanol üretimi ağırlıklı olarak tahıllara (örn. buğday, arpa, tritikale, çavdar ve mısır), şeker pancarından şeker üretiminden (örn. difüzyon suyu, berrak su, konsantre su ve melas) ve ayrıca nişasta üretiminden elde edilen (B-, C- nişasta) ara, eş ve yan ürünlere dayanmaktadır. Biyoetanol üretim prosesiyle ilgili daha fazla ayrıntı FDM BREF'te bulunabilir.
Özet	Biyoproses: şekerlerin mikrobiyal (maya) fermentasyonu, $C_6H_{12}O_6 + \text{maya} \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2 + \text{ısı}$ ardından damıtma, dehidrasyon ve denatürasyon (opsiyonel).
Proses seçenekleri	• Şekerden etanole dönüşüm, yaygın ve en basit yoldur. • Nişastalı mahsüller, glikoz elde etmek için karbonhidratların hidrolizini gerektirir. Enzimler, nişastayı şekere dönüştürmek için kullanılır: $(C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O + \text{enzim} \rightarrow 2 C_6H_{12}O_6)$ • Ligno-selülozik besleme stoğu, hemiselülozun şekerlere biyokimyasal dönüşümünü gerektirir (selülozun demo aşamasında şekerleştirilmesi).
Verim	• Bir gram glikoz, 0,51 g etanol ve 0,49 g CO₂ üretebilir. • 1 ton tahıldan yaklaşık 390 litre etanol üretilir. • Fermentasyon reaktörlerinde hacmen % 9–15'lik alkol çözeltisi elde edilir.
Tescilli prosesler	• Cargill, Abengoa, CropEnergies, Tereos, Ineos, Novozymes, Genecor, Diversa.
Eş ürünler ve yan ürünler	• CO₂ • Tahıllardan etanol: ◦ Çeşitli biçimlerdeki kalıntılar: i) damıtık tahıl çözünür maddeleri (DGS); ii) kurutulmuş yoğunlaştırılmış damıtma çözünür maddeleri (CDS) veya iii) kurutulmuş damıtık tahıl çözünür maddeleri. Lif ve protein, çiftlik hayvanı yemi olarak kullanılabilir. Bir ton mısır için 320 kg DDGS. Hayvan yemi olarak kullanılır. ◦ Gluten ve kepek (fermentasyondan önce ayrılmış ise, aşağıdaki kuru ayırmaya bakınız). • Şeker pancarından elde edilen etanol: vinas, şeker pancarı posası, kurutulmuş lapa, fuzel yağları (hayvan yemi veya yakıt olarak kullanılır). • Etanol verimi, gliserol, süksinat, daha yüksek organik alkoller (propandiol, fuzel yağları gibi) gibi küçük miktarlarda yan ürünlerin oluşmasıyla azaltılabilir. • Mısırın yaş öğütülmesi tohum oluşturur (50 % yağ).
Hammaddeler	Halihazırda en yaygın proses, şeker ve/veya nişasta içeren hammaddelerin (örneğin tahıl, berraklaştırılmış ve konsantre su veya melas) fermentasyonu yoluyla etanol üretimidir. Güncel olarak, kullanılan hammadde çeşitliliğinin artırılmasında (ligno-)selüloz kullanımı söz konusudur. Bu amaçla, ilk pilot ve / veya gösteri tesisleri zaten mevcuttur.
Enerji	• 10–20 MJ/litre (düşük değerler modern kuru öğütme teknolojisidir). • Etanolün damıtma yoluyla saflaştırılması enerji yoğun bir süreçtir. • Ayrıca DDGS öğütme, jet pişiriciler, kurutucular ve peletleme makineler de enerji yoğundur. • Nişasta bazlı yol daha fazla enerji tüketir. • Geri kazanım: düşük sıcaklıkta proses ısısı gerektiğinden kombine ısı ve güç (CHP) üretimi imkanı; AAT'de çürütücüden çıkan biyogaz. • Yeni yüksek basınçlı damıtma sistemleri buhar tüketimini % 40 azaltmıştır (hacmen 96 % etanolün her litresi için 3,0–4,2 kg buhar). Düşük basınçlı damıtma kolonlarında buhar rekompresyon sistemi kullanılarak enerji maliyetleri 80 % 'e kadar azaltılabilir.

Biyoetanol	
	Termo toleranslı maya ve selüloolitik enzimlerin kombine şekerleştirme fermentasyon işlemi kullanılması bir avantajdır; çünkü selülozun hidrolizi için optimum sıcaklık 45-50 °C'dir ve büyük ölçekli fermentasyon sırasında soğutmaya ilişkin sorunlar basitleştirilebilir.
Hava	Fermentasyon, damıtma ve kurutma sırasında UOB emisyonları meydana gelir. Bunların azaltılması için termal veya katalitik oksitleyiciler, adsorpsiyon veya (biyolojik) absorpsiyon (biyo yıkayıcı) kullanılabilir. - Fermentasyonla ve ayrıca kurutucu bacasında CO₂ üretilir. - Hammaddenin teslimi, ambalaj ve sevki, öğütülmesi (tahılların) veya yan ürünlerin kurutulması sırasında toz (PM₁₀) oluşur. - Tesisteki kazanlarda yanma ile CO, NO_x, SO_x oluşur. - Ortak ürün kurutması mevcutsa, karbon monoksit de ortaya çıkabilir. - Yardımcı sistemlerden diğer emisyonlar: AAT'den salınan hidrojen sülfür ve UOB'ler, soğutma kulelerinden PM₁₀, nakliye yolu trafiğinden kaçak PM₁₀ ve UOB emisyonları ve ekipman sızıntıları. Depolanan yaş damıtık tahıl yığınının buharlaşan potansiyel UOB kayıpları. (Kuru ayırlama:) Çoğu ayırlama sistemi, mısır tanesini nişasta (endosperm), tohum ve kepek olmak üzere üç ana bileşene ayırır. Mısır etanol prosesine girmeden önce çekirdekteki fermente olabilen nişastadan fermente edilemeyen materyali uzaklaştırarak bitki iyileştirebilir. fermentasyonda organiklerin kullanımını azaltırken iş hacmi, böylece daha az UOB emisyonu (yaklaşık 10 % daha az) üretir.
Su	- Tüketimin büyük bölümü (70 %) enerji üretimiyle ilgilidir; tesisi çalıştıran kazan sistemi ve proses suyu ile ekipmanın soğutulmasında kullanılır. Geri kalanı (30 %) fermentasyon prosesi, beslemenin işlenmesi ve soğutma ile ilgilidir. ~ 4 kg çekilen su/kg etanol üretimi. - Atık su arıtımı için anaerobik çürütücüler tercih edilir, çünkü yük yüksek KOİ ve BOİ'ye sahip ve temel olarak organik.
Atık	- Kullanılmış moleküler elekler, kullanılmış membranlar, AAT çamuru. - Yan ürünler ve eş ürünler (değerlendirilmiyorsa).
Koku	Termal oksitleyiciler veya biyo-temizleyiciler yaygın olarak fermentasyon gazlarının veya DDGS kurutmadan kaynaklanan gazların kokularının giderilmesinde kullanılır.

2.1.2.1.4 İzopropil alkol (izopropanol)

İzopropil alkol, dolaylı veya doğrudan hidrasyonla üretilir.

Homojen bir katalizör olarak sülfürik asit kullanıldığı propilenin **dolaylı hidrasyonu**, izopropil alkol ve diğer dört çözücüyü (di-izopropil eter, dimetil keton, ikincil butil alkol ve metil etil keton) üretir. Karışık C₃ ve karışık C₄ akımlarındaki propilen ve bütilenler, ilgili alkil sülfatları oluşturmak üzere 70-75 %'lik sülfürik asit ile reaksiyona girer; bu sülfatlar ardından ilgili alkollere hidrolize edilir. Yan ürünler olarak ilgili eterler oluşturulur. Ham alkoller, suyla bir izopropil alkol eşkaynarı ve nispeten saf bir ikincil butil alkol verecek şekilde, damıtma yoluyla saflaştırılır. Bunlar satılabilir veya pirinç katalizör üzerinde dehidrojenasyon yoluyla ilgili ketonlara dönüştürülebilir.

Propilenin **doğrudan hidrasyonunda** buhar fazında, sıvı fazda veya buhar-sıvı karışımı halinde heterojen bir katalizör kullanılır. Propilen beslemesi, propanı çıkarmak için önce damıtma yoluyla saflaştırılır. Propilen daha sonra buhar fazında hidratlanır. Ana yan ürün di-izopropil eterdir, ancak diğer yan ürünler arasında n-propanol, aseton, heksanol ve düşük molekül ağırlıklı polimer bulunur. Reaksiyon, gözenekli kil yataklarda 42-46 %'lik fosforik asit katalizör üzerinde yaklaşık 180 °C'de ve 34 barg'de gerçekleşir. Ürün, izopropil alkolü ayırmak için suyla yıkanır. Reaksiyona girmemiş propilen geri dönüştürülür ve propan birikmesini önlemek için bir tasfiye alınır. Son olarak izopropil alkol, sürükleyici olarak sikloheksan kullanılarak damıtma yoluyla azeotropik olarak saflaştırılır.

Dolaylı hidrasyona dair çevresel hususlar

Hava: Atık proses gazlarının yakılmasından kaynaklanan karbon oksitler, azot oksitler ve kükürt oksitler; tank havalandırma deliklerinden, sıyırıcılardan, kondansatörlerden ve reaksiyon süresi tanklarından hidrokarbonlar; soğutma kulesinden izopropil alkol; çözücü atıklarının yakılmasından krom; kostik çamurun yakılmasından nikel.

Su: Sulu toplayıcı deşarjlarından alkoller, ketonlar, furfural, bakır ve çinko, harcanmış sülfürik asit ve kostik soda.

Atıklar: Rejenere edilmiyorsa harcanmış pirinç katalizörü; yakma fırınından çıkan kül.

Doğrudan hidrasyona dair çevresel hususlar

Hava: Tank ve proses havalandırmalarından gelen hidrokarbonlar; kaçak hidrokarbon salınımları.

Su: Suyula yıkamadan kaynaklanan propanoller, organik fosfatlar ve inorganik fosfatlar.

Atıklar: Harcanmış katalizör olarak fosforik asit ve fosfatlar.

2.1.2.1.5 Metanol

Metanol; formaldehit, asetik asit ve MTBE üretimi için solvent ve besleme stoku olarak kullanılır. Metanol, doğal gazın katalitik parçalanmasıyla (buhar reformasyonu) oluşan sentez gazının (karbon monoksit, karbondioksit ve hidrojen) katalitik dönüşümü ile oluşur. Bu prosesin yüksek ve düşük basınçlı versiyonları mevcuttur.

Çevresel hususlar

Hava: Başlıca emisyonlar karbondioksit ve nitrojen oksitlerdir. Buhar üretimi kesilerek NO_x emisyonları azaltılabilir.

Su: Biyolojik arıtma.

Atıklar: Atıklar geri dönüştürülür veya yakılır.

Enerji: Kendi kendini destekleyen proses (enerji açısından nötr).

2.1.2.1.6 Okso alkoller

C₄ butanoller ile C₂₀ alkoller arasında değişiklik gösteren okso alkoller, hidroformilleme veya karbonlilleme/hidrojenleme ile üretilir. Örneğin, olefinler ve sentez gazı, daha sonra okso alkollere hidrojene edilen aldehytleri oluşturmak üzere katalitik olarak reaksiyona sokulur. Yan ürünler hafif bir okso alkol fraksiyonu (yakıt olarak kullanılır) ve yüksek bir okso alkol fraksiyonudur (okso alkoller geri kazanmak için parçalanır).

- **Hidroformilleme** ile normal butil alkol üretiminde, sentez gazı ve propilen 170 °C'de ve 70 barg'de, katalizör üzerinde reaksiyona sokulur. Reaksiyona girmemiş propilen ve sentez gazı çıkarılır ve alkolde oluşan katalizör karışımı, normal butil alkolü izobutil alkolden ayırmak için damıtılır.
- C₇-C₁₅ alkoller, ilgili olefinlerin ve sentez gazının bir katalizör üzerinde 180–200 °C'de ve

50 barg'da reaksiyona sokulmasıyla üretilir. Çıkan gazın basıncının düşürülmesi ve geri dönüştürülmesinden sonra, ham ürün vakumla damıtılır. Ham alkol, format yan ürünlerini sabunlaştırmak için kostik soda ile muamele edilir, suyla yıkanır ve daha sonra reaksiyona girmemiş olefinleri, yan ürün parafin hidrokarbonları ve ağır fraksiyonları uzaklaştırmak için damıtılır. Alkoller, iz miktarlardaki aldehitleri gidermek amacıyla

yüksek bir sıcaklıkta ve basınçta, nikel katalizör üzerinde hidrojenlenir.

Karbonilleme / hidrojenleme aşamasında, sıvı olefinler 145 ° C ve 260-270 barg'da karbon monoksit ve hidrojen ile reaksiyona girerek sıvı aldehytler ve ağır uçlarso dahil yan ürünler verir. Aldehytler, karbon monoksit ve hidrojenden ayrılır, hidrojen ile buharlaştırılır ve ardından ilgili alkolü vermek üzere hidrojenlenir. Alkol soğutulur, hidrojenden ayrılır ve reaksiyona girmemiş olefinleri, metanolü, suyu ve ağır uçları çıkarmak için damıtma yoluyla saflaştırılır.

Hidroformilleme yoluna dair çevresel hususlar

Hava: Proses atık gazlarının yakılmasından kaynaklanan ve tesisteki ejektör çıkışlarından çıkan karbon oksitler, azot oksitler ve kükürt oksitler. Tesis boşaltma pompası deliklerinden ve çamur yakma sistemlerinden çıkan n-bütanol ve karışık hidrokarbonlar.

Su: Kirlenmiş sulu proses atıklarından gelen askıda katı maddeler, bütanoller, aldehytler ve bütıl format.

Atıklar: Kükürt giderme ve dönüştürücü katalizörlerden ve aktif karbon emicilerden çinko oksit, kobalt, molibden, krom oksit, demir oksit, bakır oksit ve aktif karbon.

Karbonilleme/hidrojenleme yoluna dair çevresel hususlar

Hava: Katalizör bırakma kaplarından ve reaktör blöf sisteminden çıkan karbon oksitler. Hidrorafiner havalandırmalarından çıkan alkoller.

Su: Ejektör kondensatındaki hidrokarbonlar. Yıkama sularındaki metanol.

Atıklar: Harcanmış katalizör.

2.1.2.1.7 Propilen glikol

Propilen glikol, çözücü olarak ve organik sentezde kullanılır. Propilen oksidin (PO) monopropilen glikol ve dipropilen glikol (MPG ve DPG) oluşturmak üzere suyla hidrasyonu ile üretilir. Reaksiyondan önce PO, kostik soda ile saflaştırılır (yıkılır). Yan ürünler, tripropilen glikol ve daha yüksek bileşiklerdir. Damıtma yoluyla farklı ürünler ayrılır (MPG ve DPG, kolonun yan akışlarıdır). Damıtma kolonunun üst ve alt akışı, harici olarak işlenerek ürün haline getirilir.

Çevresel hususlar

Hava: Ana emisyon karbondioksittir.

Su: Bir kostik soda çözeltisi ortaya çıkar ve atık su arıtma tesisine yönlendirilir veya harici olarak yakılır.

Atıklar: Biyolojik atık su arıtma tesisinde arıtılan asitler ve bazlar.

Enerji: Enerji geri kazanımlı ekzotermik proses.

2.1.2.1.8 Tersiyer bütül alkol (TBA)

TBA, MTBE üretiminde kullanılan bir hammaddedir. TBA, izobutenin doğrudan hidrasyonu ($C_4H_8 + H_2O$) ile; izobütenin dolaylı hidrasyonu ($C_4H_8 + H_2SO_4$) ile; veya propilen oksit üretimi esnasında (Oxirane prosesi) ($C_3H_6 + C_4H_{10} + O_2$) yan ürün olarak üretilebilir. TBA ayrıca, tersiyer bütül hidroperoksit (TBHP) yan ürününün, TBA ve propilen oksit üretmek için propilen ile reaksiyona girerek izobutanın havayla oksitlenmesi ile de oluşturulur.

Cevresel hususlar

Su: Özel bir deşarj tespit edilmemiştir. Atık su biyolojik olarak arıtılır.

Enerji: Endotermik proses.

2.1.2.2 Aldehitler ve ketonlar

6. Bölümdeki formaldehit işleminin açıklamasına ek olarak, diğer aldehitler ve ketonlar aşağıdakileri içerir.

2.1.2.2.1 Asetaldehit

Asetaldehit etilen ya da C_3/C_4 alkanlarının oksitlenmesiyle veya etanolün oksidatif dehidrojenasyonu ile üretilir. Etilenin oksitlenmesi, Cu veya Pd klorürler ile homojen kataliz yoluyla sulu çözelti içinde gerçekleştirilir. Tek adımlı proses, biyolojik arıtmayla kolayca bozulan/hidrolize edilen klorlu yan ürünlerin (kloroasetaldehit) oluşmasına yol açar. İki aşamalı proses ise, hidroliz yoluyla etkin bir şekilde ön işleme tabi tutulabilen önemli miktarda bozunmaz klorlu madde konsantrasyonlarına yol açar.

2.1.2.2.2 Aseton

Aseton, propilenin oksitlenmesi ile ($C_3H_6 + \frac{1}{2} O_2$); izopropanolün dehidrojenasyonu veya oksitlenmesi (C_3H_7OH) ile veya fenol üretimi için kümen prosesinde yan ürün olarak üretilebilir (bkz. 8. Bölüm).

2.1.2.2.3 Sikloheksanon/ol

Sikloheksanon/ol, sikloheksanın oksitlenmesi ile katalitik olarak üretilir. Yan ürünler adipik, glutarik ve süksinik asittir (C_1-C_5 asitleri). Ara reaksiyon ürünü (sikloheksilester) su ile ayrıştırılır. Hidrolizden elde edilen sulu faz, suda çözünür organik asitler ve katalizörü ("asidik atık su akışı") içerir. Organik faz, esterleri ve peroksitleri ayrıştırmak için NaOH ile yıkanır ve "alkali atık su" ortaya çıkarır. Reaksiyon karışımı damıtma ile daha da saflaştırılır. Yeni tesislerde, sikloheksanon/ol fenolün hidrojenlenmesiyle üretilir.

Cevresel hususlar

Su: Katalizör, asidik atık su akışından kristalleştirme yoluyla geri dönüştürülür ve bu işlem ya oksitleme veya özütleme ön arıtımıyla (yüksek organik yükü azaltmak için) iyileştirilebilir. Diğer bir seçenek, yan ürün organik asitlerin geri kazanılması ve kalan sulu kalıntının yakılmasıdır. Alkali atık su arıtılır (isteğe bağlı organik asitlerin geri kazanımı) ve arıtma sonucunda yakılacak bir kalıntı ortaya çıkar. Kalan atık su yüksek verimlilikle biyolojik olarak arıtılır (>90 % KOİ giderimi).

2.1.2.2.4 Metil etil keton (MEK)

MEK, 2-bütanolün (C_4H_9OH) katalitik dehidrojenasyonu ile üretilir.

2.1.2.2.5 Metil izobütil keton

Metil izobütil keton veya hekson, asetonun kendi kendine yoğunlaşması ve ardından bir iyon değişim reçinesi varlığında paladyum katalizör üzerinde hidrojenleme yoluyla üretilir.

2.1.2.3 Karboksilik asitler**2.1.2.3.1 Asetik asit**

Asetik asit üç yolla üretilir:

- Asetaldehitin oksitlenmesi, manganasetat varlığında, 50–80 °C'de ve 10 barg'da havada katalitik olarak meydana gelir. Oksitlenme reaksiyonu ürünü; reaksiyona girmemiş asetaldehit, metil asetat, aseton, karbon monoksit, karbon dioksit ve nitrojen gibi gazları uzaklaştırmak için damıtılır. Formaldehit ve formik asit safsızlıkları ile ham buzlu asetik asit elde edilir. Asidin nihai saflaştırılmasında potasyum permanganat, sodyum diklorat veya diğer oksidantların varlığında damıtma yer alır.
- Hafif hidrokarbonların sıvı faz katalitik oksitlenmesi havada 150–200 °C'de ve 40–50 barg'da meydana gelir. Sulu reaksiyon ürünü, asetik, formik ve propiyonik asitler ve aseton üreten bir dizi damıtma kolonunda saflaştırılır. Reaktörden çıkan zayıf çıkış gazı kurutulur ve aktif karbon yataklarında geri kazanılır. Kalan gaz yakılır.
- Metanolün karbonillenmesinde, Hastelloy C tarafından inşa edilmiş kaplar ve 700 barg basınçta, iyot varlığında bakır/kobalt katalizör sistemleri kullanılabilir. Buna alternatif olarak, 33–36 barg basınçta ve 150–200 °C sıcaklıkta katalizör sistemi olarak rodyum/fosfin kompleksleri ve iletici olarak hidrojen/metil iyodür kullanılabilir. Saflaştırma, katalizör karışımını, suyu, karışık asitleri ve diğer safsızlıkları gidermek için çok sayıda damıtmayı içerir.

A ve B yollarına dair çevresel hususlar

Hava: Aktif karbon yataklarından/termal yıkım sisteminden gelen hafif hidrokarbon çıkış gazı. Vakum pompası deşarjlarından asetik asit, asetaldehit, aseton, karbon monoksit ve diğer organikler. Aseton, metil asetat, benzen, asetik asit, metil etil keton, esterler, metanol ve bazı yüksek kaynama noktalı bileşenleri içeren aseton geri kazanım ünitesinden temizlenmiş havalandırma gazları. Özel kontrol teknikleri, çıkış gazı genişleticilerinin kullanımıyla ısı ve gücün geri kazanımı ve atık ısı geri kazanımı dahil olmak üzere, reaktör çıkış gazının termal oksitlenmesini içerebilir.

Su: Vakum sistemlerinden asetik asit, ketonlar, metanol ve asetaldehit. Damıtma ünitesinden gelen butirik ve süksinik asitlerin ve sulu akımların nihai kalıntıları. Aseton geri kazanım ünitesinden metanol, etanol ve eser miktarda aseton ve sodyum tuzları içeren su. Propiyonik asidin hidro-ekstraktif damıtılmasının boşaltımı, propiyonik asit, asetilaseton ve 2,4-heksadien içerir.

Atıklar: Kurutuculardan, aktif karbon yataklarından ve katalizör sistemlerinden kaynaklanan atıklar. Nikel oksalat ve krom ve demir oksitlerle kirlenmiş bir cam-kurşun karışımı içeren korozyon ürünleri.

C yoluna dair çevresel hususlar

Hava: Bir termal yıkım ünitesine havalandırılmadan önce hafif bir geri kazanım sisteminde emilen ve temizlenen reaktörden çıkan ve az miktarda hidrojen iyodür içeren yüksek basınçlı çıkış gazı. İlk iki damıtma kolonundan gelen ve az miktarlarda hidrojen iyodür içeren bir termal yıkım ünitesine gönderilmeden önce soğutulmuş asetik asit içeren düşük basınçlı bir absorber sisteminden geçen, alevlenmiş hafif uçlar. Özel kontrol teknikleri arasında, prosese geri dönüştürülen metanol veya asit kullanan çıkış gazı temizleyiciler bulunabilir.

Su: Katalizör eklenmesi sırasında iyot yıkayıcıdan çıkan sıvı. Asetik asitle kontamine olmuş son kolon hafif uç yıkayıcılarından çıkan sıvı.

Atıklar: Ağır asitler kolonundan gelen ağır fraksiyonlar (potasyum tuzları ve katalizör ile birlikte propiyonik ve asetik asitleri içerir).

2.1.2.3.2 Akrilik asit

Akrilik asit (prop-2-enoik asit)	
Kullanımlar	Akrilatların üretiminde ara ürün.
Propenin oksitlenmesi	
Yaygınlık	AB’de 2014 yılındaki üretimin 100 %’ünü oluşturmaktadır.
Özet	Propenin buhar fazında hava ve buhar ile heterojen katalitik oksidasyonu ($2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHOOH} + \text{H}_2\text{O}$).
Proses seçene kleri	- Oksitleme, tek bir aşamada veya akrolein aracılığıyla iki aşamada gerçekleştirilebilir. - Akrilik asit, suya veya bifenil veya difenil eter gibi yüksek kaynama noktalı (> 160 °C) bir organik çözücüye absorbe edilebilir. - Suya emilen akrilik asit, daha sonra, akrilik asitten daha düşük (hafif çözücü) veya akrilik asitten daha yüksek (ağır çözücü) bir kaynama noktasına sahip olan bir organik çözücüye ekstrakte edilir.
Verim	- Tek aşamalı yolun maksimum verimi 60 %’tir. - İki aşamalı oksitlenmenin kullanılması, her aşama için çalışma koşullarının seçicilik ve verim bakımından optimize edilmesine ve böylece daha iyi verim elde edilmesine imkan sağlar. İşlem, toksik bir akrolein ara maddesi ile ilerler. İlk aşama verimi olarak > 85 % (hem akrolein hem de akrilik asit için) ve ikinci aşama verimi olarak > 99 % (akrolein dönüşümü) elde edilebilir. - Akrilik asidi emmek için yüksek derecede kaynayan bir organik çözücünün kullanılması, havalandırma gazlarında daha yüksek akrilik asit kayıpları nedeniyle daha düşük verimlerle sonuçlanabilir. - Su emildikten sonra ağır bir ekstraksiyon çözücüsünün kullanılması, düşük ürün kalitesine neden olabilir.
Tescilli prosesler	Ayrı prosesler, proses sahibine veya prosesi ruhsatlandıran makama aittir.
Eş ürünler	Yok.
Yan ürünler	Asetik asit.
Hammaddeler	- Akrilik asidin reaktör gazında emilmesi için organik çözücülere ihtiyaç duyulur. - Akrilik asit kolayca polimerize edildiğinden, inhibitörler (hidrokinon gibi) sıklıkla kullanılır ve damıtma kolonları normalde düşük basınçta çalıştırılır (kolonların sıcaklık profillerini azaltmak için).
Enerji	- Reaksiyon ekzotermiktir ve bu nedenle reaksiyon gazlarından ısı geri kazanılabilir (örn. buhar üretimi için). - Reaktörün havalandırma gazını taze buharla ikame etmek mümkün olabilir. - Akrilik asidin yüksek derecede kaynayan bir organik çözücüye emilmesi, atık su sıyırma ve çözücü kurutmanın enerji talebini ortadan kaldıracığından, daha düşük enerji tüketimi ile sonuçlanır. - Ağır bir özütleme çözücüsünün kullanılması, damıtılmasına gerek olmadığından daha az enerji harcar.

Akrilik asit (prop-2-enoik asit)	
Hava	- Akrolein (zehirli) içerebileceğinden, akrilik asidin emilmesinden sonra kalan reaktör gazının havalandırılması gerekir. - Akrilik asit emilimi için yüksek derecede kaynayan bir organik çözücünün kullanılması, daha yüksek seviyelerde akrilik asit içeren ve aynı zamanda muhtemelen bir miktar absorprijon solventini de içeren bir atık reaktör gaz akımı ortaya çıkaracaktır.
Su	- Bifenil ve difenil eter gibi yüksek derecede kaynayan organik çözücüler çevre için tehlikelidir. - Akrilik asidi emmek için su kullanılması sulu bir atık akışına neden olacaktır. Bu, çözücülerden arındırılmalı ve daha sonra biyolojik arıtmaya tabi tutulmalıdır.
Atık	- Tek aşamalı oksitleme için kullanılan katalizörlerde kullanım ömrü beklentisi nispeten sınırlıdır ve bu nedenle sık sık değiştirilmeleri gerekir. - Propeni akroleine dönüştürmek için kullanılan katalizörler uzun ömürlüdür; 10 yıllık kullanımdan sonra değiştirilmeleri yeterli olabilir. - Akrilik asidin damıtma yoluyla son izolasyonu, yakıt olarak kullanılabilir bir ağır bir fraksiyon üretir. Akrilik asit dimerini işleme geri döndürülebilen monomere dönüştürerek, bu miktar en aza indirilebilir (ve verim en üst düzeye çıkarılabilir).
Koku	- Akrolein güçlü bir kokuya sahiptir. - Yüksek derecede kaynayan organik çözücüler kokulu olabilir. - Akrilik asit ekstraksiyonu için kullanılan bazı hafif organik çözücüler (örn. bütıl asetat, 2-büanon) karakteristik kokulara sahiptir.

2.1.2.3.3 Adipik asit

Ticari adipik asit üretimi iki aşamada gerçekleştirilir. İlk aşamada, sikloheksanın oksitlenmesi veya fenolün hidrojenlenmesi, bir sikloheksanon/sikloheksanol karışımı (keton alkol olarak bilinir) verir. İkinci aşamada, keton alkol katalitik olarak (bakır, vanadyum tuzları) nitrik asit ile oksitlenir. Yan ürünler, glutarik asit ve Bernstein asitleri ve azot oksitler, özellikle N_2O 'dur. NO_x , hava ile sıyrılır ve atık gaz akışı verir. Su, reaksiyon karışımından damıtma yoluyla çıkarılır ve bir atık su akışı elde edilir. Adipik asit, iki aşamalı kristalizasyon/santrifüj ve su ile yıkanarak izole edilir ve saflaştırılır.

Cevresel hususlar

Hava: Bu işlem, sıyırma kolonlarından ve kristalleştiricilerden önemli miktarlarda azot oksit (N_2O) açığa çıkarır. N_2O açısından zengin olan bu çıkış gazı iki şekilde yeniden kullanılabilir:

- nitrik asit üretmek üzere buhar varlığında yüksek sıcaklıklarda yakma ile (bu şekilde N_2O çıkış gazından faydalanılır ve aynı zamanda nitrik asit üretiminde ortaya çıkan N_2O 'dan kaçınılır) veya
- benzenin fenole seçici oksidasyonu için N_2O kullanarak.

N_2O yeniden kullanılmayacak ise, en yaygın olarak kullanılan iki boru ucu tekniği katalitik ayrışma ve termal yıkımdır:

- Katalitik ayrışmada, N_2O 'yu N_2 ve O_2 'ye ayrıştırmak için metal oksit katalizörler (örn. MgO) kullanılır. Kuvvetli şekilde ekzotermik olan reaksiyondan gelen ısı, buhar üretmek için kullanılabilir. Katalizörün tipik olarak yılda iki kez değiştirilmesi gerekir.
- Termal yıkımda, atık gazlar ve metan karışımı yakılır. N_2O bir oksijen kaynağı olarak hareket eder ve azota indirgenir; ortaya NO emisyonları ve bir miktar artık N_2O çıkar. Yanma işlemi, buhar oluşturmak için kullanılabilir. N_2O ayrışmasının ısısı yakıt enerjisi ile birleştiğinde düşük maliyetli buhar sağlanmasına yardımcı olur.

İndirgeme fırını teknolojisi Bayer tarafından geliştirilmiş ve işletimi 1994 yılında başlamıştır. Diğer bir Alman üretici olan BASF, 1997 yılında Ludwigshafen fabrikasına bir katalitik sistem kurmuştur. Haziran 1998'de, Rhodia'nın bir yan kuruluşu olan Fransız Alsachimie şirketi, Chalampe sahalarında N_2O 'yu nitrik aside dönüştüren bir sistemi devreye almıştır.

Katalitik ayrışma ve termal yıkım maliyetleri genel olarak benzerdir.

Diğer emisyonlar: Kurutma, ambalaj ve sevkten kaynaklanan adipik asit partikülleri. Keton alkol bölümünde hammaddeler, emiciler ve saflaştırma kolonlarından çıkan diğer organikler. Asit işleme, ambalaj ve sevkten kaynaklanan kaproik, adipik, valerik, butirik, propiyonik ve asetik asitler (hepsi keskin kokulara sahiptir).

Su: Sikloheksanon/ol aşaması: Keton alkol saflaştırmadan çıkan katalizör ve organikler. Yağlı su. Bakır, vanadyum ve sülfürik asit ile adipik, borik, glutarik ve süksinik asitler içeren düşük pH'lı atık akışları. Özel kontrol teknikleri, katalizörlerin bakır veya vanadyum tuzları gibi inorganik tuzları uzaklaştırmak için iyon değiştirme sistemleri ve borik asit ve diğer yan ürünleri geri kazanmak için buharlaştırma ve kristalleştirme. Atık sudaki kalan organik bileşenler, biyolojik olarak arıtılır. Organik yükler, optimize edilmiş faz ayırma ve organik fazın yakılması ile ekstraksiyon yöntemleriyle azaltılabilir.

Adipik asit aşaması: Birinci santrifüjün (ham adipik asitin) anasivisinin bir kısmı oksidasyon reaktörüne geri dönüştürülür, bir miktar sızıntı ise HNO_3 'ü, katalizörü ve organik asitleri geri dönüştürmek üzere işlenir. İkinci santrifüjlemeden elde edilen anasivisi ve yıkama suyu, birinci santrifüj aşamasında yeniden kullanılır. Damıtmadan çıkan atık su akışı, biyolojik olarak yüksek verimlilikle (>90 % KOİ giderme) arıtılır. Sonuç olarak, kirlenmemiş soğutma suyu akışlarının ayrılması, sulu atık akışlarının geri dönüştürülmesi, HNO_3 'ün geri kazanılması ve kesintili işlemden sürekli çalışmaya geçilmesi ile mevcut bir tesiste atık su akışı 98 % ve KOİ yükü 86 % azaltılabilir (Bayer) . Biyolojik arıtma sonrası emisyonlar < 3 kg TOK/t ürün değerindedir.

Atıklar: Tesisin temizliğinden keton alkol katalizörü. Keton alkol üretiminden uçucu olmayan organik kalıntılar ve organik geri kazanım artıkları. Katranla kirlenmiş kum, oksitleyici kalıntıları, keton alkol çukurunun kalıntıları gibi kapatmada ortaya çıkan atıklar. Borik asit süprüntüleri. Kostik yıkama artıkları.

2.1.2.3.4 Karboksilik asit

Karboksilik asit vanilin, etil vanilin, alantoin, iyon değişim reçineleri üretiminde ve ilaç endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Glioksilik asit üretimi için birkaç farklı işlem mevcuttur:

- **Glioksalın oksitlenmesi:** su içindeki bir glioksal çözeltisi, nitrik asit veya azot oksitlerle oksitlenir. İlk ayırma aşamasında, oksalik asit yaklaşık 20 °C'lik sıcaklıklarda kristalize edilir. -10 °C ile 0 °C arasındaki sıcaklıklara ileri soğutma ile glioksilik asit kristalleşir.
- **Asetaldehitin oksitlenmesi:** Glioksal üretimi için asetaldehidin oksitlenmesi sırasında %10'luk glioksilik asit üretilir. Sıcaklıkta artış ve daha yüksek nitrik asit konsantrasyonları, daha yüksek miktarlarda glioksilik asit sağlayacaktır.
- **Etilenin oksitlenmesi:** Etilen, paladyum tuzu varlığında nitrik asit ile glioksilik aside oksitlenir.
- **Maleik anhidritin ozonolizi:** ozonoliz ile glioksilik asit üretiminde hammadde, maleik anhidrittir. Bu proseste -15 °C ile -25 °C arasındaki sıcaklıklar kullanılır. Yan ürünler formik asit ve karbonik asittir. Avantajı, oksitleme için nitrik asit yerine ozon kullanılmasıdır; dolayısıyla daha düşük emisyon seviyeleri beklenebilir. Bu işlemin dezavantajı ise ozon üretimi için gerekli olan yüksek miktardaki elektrik enerjisidir. Ozonoliz tesislerinden çıkan egzoz gazı yakılır. Ozonoliz tesislerinden gelen sıvı yan ürünler, kontamine çözücüler ve damıtma artıkları yakılabilir.

2.1.2.3.5 Formik asit

Formik asit, asetik asit üretiminin bir yan ürünü olarak (sıvı faz katalitik oksitleme) veya metil format, formamid yoluyla metil format veya sodyum format bazlı yollardan üretilebilir.

2.1.2.3.6 Metakrilik asit

Metakrilik asit, aseton siyanohidrin işlemi ile veya izobütülen ya da tersiyer bütanolün buhar fazında katalitik oksitlemesi ile üretilir. Aseton siyanohidrin işlemi, siyanohidrinin karıştırılmalı bir reaksiyon kabında amide dönüştürülmesi ile başlayan beş aşamadan oluşur. Amit daha sonra metakrilik aside hidrolize edilir. Metakrilik asit, bir faz ayırıcı içinde geri kazanılır ve damıtma yoluyla saflaştırılır. Organik malzeme geri dönüşüm için geri kazanılır ve kullanılmış asit geri kazanılabilir.

Cevresel hususlar

Hava: Yan ürün asit ayırıcısından çıkan havalandırma gazları. Karbon monoksit, kükürt dioksit ve metakrilik asit gibi organik bileşikler içeren, reaktör ve hidrolizörden çıkan havalandırma gazları. Kontrol teknikleri, bir gaz brülöründeki yakıt bakımından zengin havalandırmanın yıkımını içerir.

Su: Organik içeren vakum sistemlerinden çıkan atık akışları. Organik geri kazanım ünitesinden çıkan atık su. Özel kontrol teknikleri arasında organiklerin tasfiye suyundan geri kazanılmasını yer alır.

2.1.2.3.7 Propiyonik asit

Propiyonik asit, asetik asit üretiminin bir yan ürünü olarak veya okso işlemi ile üretilir.

2.1.2.3.8 Tereftalik asit

Tereftalik asit, önce asetik asit taşıyıcı bir sıvıda para-ksilenin ham tereftalik asit üretmek üzere oksitlenmesiyle ve ardından saf tereftalik asidin geri kazanılmasını sağlamak için ham ürünün seçici katalitik hidrojenlenmesi ile üretilir. Hem oksitleme hem de saflaştırma aşamalarında reaksiyon ürünlerinin kristalleştirilmesi, ardından katı-sıvı ayrımı (bir santrifüj veya filtre kullanılarak) ve proses çözücülerinden/yan ürünlerden saf tereftalik asidi geri kazanmak için katıların kurutulması kullanılır. Özel kontrol teknikleri şunlardır: Yan ürün organik asit ve katı kalıntı halindeki katalizör izlerinin geri kazanımı; reaktör koşullarının yan ürün üretimini en aza indirmek üzere optimizasyonu; pik BOİ yükleri (ekipman yıkamasından veya işlem tıkanıklığından) için lagünler ve çıkış gazlarının yakılması.

Cevresel hususlar

Hava: Oksitleme aşamasından çıkan karbon monoksit, asetik asit, metil asetat, para-ksilen ve metil bromür içeren çıkış gazları. Çözücü geri kazanım kolonu havalandırması (karbon monoksit, metil asetat, para-ksilen ve asetik asit içerir). Atmosferik absorber havalandırması (asetik asit ve metil asetat içerir). Tereftalik ve asetik asitler içeren arıtma tesisi yıkayıcılarından çıkan atık gazlar. Çıkış gazı kurutucu havalandırmaları (metil asetat, asetik asit ve para-ksilen içerir).

Su: Çözücü geri kazanımından ve asetik asit dehidrasyon kolonlarından gelen ve asetik asit, formaldehit, metil asetat, para-ksilen ve metanol içeren sulu kondensat. Ham tereftalik asidin saflaştırılmasından elde edilen atık su para-toluik asit, tereftalik asit, benzoik asit

ve diğer organik asitler ile birlikte manganez ve kobalt tuzları içerir. Kalıntı arıtma kristalleştirici buhar eğitimcilerinden gelen sulu kondensat. Yan ürünün geri kazanımı. Yüksek BOİ yükleri nedeniyle biyolojik arıtma.

Atıklar: Kalıntı geri kazanımından gelen filtre keki.

2.1.2.4 Esterler

2.1.2.4.1 Akriyat

Akriyat, akrilik asidin çeşitli alkoller (örn. CH_3OH veya $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ile esterleştirilmesiyle elde edilir. Son derece kokulu olan emisyonlar, hem atık su hem de atık gazın yakılmasıyla en aza indirilir.

2.1.2.4.2 Dimetil tereftalat (DMT)

DMT, elyaf ve fotoğraf filmi üretimi için polyester reçine üretmek için kullanılır. DMT, para-ksilen ve metanolün eşzamanlı esterleştirme ile oksidasyonu yoluyla üretilir. İlk oksitleme aşamasında, p-ksilen, hava ile katalitik olarak p-toluilik asit (PTS) ve suya oksitlenir. İlk esterleştirme adımı PTS ve metanolü PTE'ye (para-toluilasetik metilester) ve suya dönüştürür. PTE daha sonra MMT'ye (monometil tereftalat) ve suya oksitlenir. İkinci esterleştirme aşamasında, MMT ve metanolden DMT ve su oluşturulur. Ham DMT, damıtma yoluyla saflaştırılır. DMT üretiminde kullanılan metanol, polimerizasyon aşamasından (PET üretimi) geri dönüştürülebilir. Atık su akışı yakılabilir, ancak aynı zamanda bir atık su arıtma tesisinde de arıtılabilir. Reaksiyon ekzotermik olsa bile, işlemi doğru sıcaklıkta (ürünlerin erime noktasının üzerinde) tutmak için büyük miktarda enerji gereklidir. DMT ayrıca tereftalik asit ve metanolün esterleştirilmesiyle de üretilebilir.

Cevresel hususlar

Hava: Oksitleme reaktörü çıkış gazındaki yüksek organik toz konsantrasyonları soğutma (ısı geri kazanımı ile), yıkama (kutupsal bileşikleri çıkarmak için) ve aktif karbon filtrasyonu ile azaltılır. Organik kalıntılar yakılır ve atık gazlar filtrelenir (kobalt ve manganezi çıkarmak için). Havalandırma gazları bir yıkayıcıda yıkanır ve kalan gaz yakılır.

Su: Atık su akışı yakılır.

Atıklar: Tehlikeli atıklar yakılır.

Enerji: Enerji geri kazanımlı ekzotermik proses.

2.1.2.4.3 Etil asetat

Etil asetat, asetik asit ve metanolün ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) esterleştirilmesi ile veya Tishchenko reaksiyonu kullanılarak asetaldehitten üretilir.

2.1.2.5

Biyodizel olarak kullanılan yağ asidi metil esterleri

Biyodizel (FAME)	
Kullanımlar	Bu tür kaynaklardan elde edilen geri dönüştürülmüş malzemeler de dahil olmak üzere yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyodizel; katışıksız veya mineral yakıtlarla harmanlanmış olarak nakliye ve enerji üretimi için, yağlayıcı olarak ve diğer organik maddelerin üretiminde ara ürün olarak kullanılır.
Yağ asitlerinin bitkisel veya hayvansal yağlardan transesterifikasyonu	
Yaygınlık	AB'deki biyodizel üretiminin yaklaşık 90 %'ını oluşturmaktadır.
Özet	Trigliseritler, uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esterlerine, temelde metanol olmak üzere basit alkollerle reaksiyona sokularak transesterlenir. Yan ürün gliseroldür. $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + 3 \text{HO}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Katalizör}} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array} + 3 \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 $ Şekil 2.2: Trigliceridlerin FAME'e trans esterleştirilmesi Bazı tesislerde, serbest yağ asitleri aynı veya ayrı reaksiyon aşamalarında esterlenir. Biyodizel ve gliserol fazları daha sonra ayrıştırılmalı ve saflaştırılmalıdır. İşlem adımları, yerçekimi ile çöktürme, santrifüjleme, damıtma ve filtrelemeyi içerebilir.
Proses seçenekleri	- Reaktant: Transesterifikasyon/esterleştirme birkaç alkolle gerçekleştirilebilmesine rağmen, metanolün bazı avantajları vardır: - Mümkün olan en düşük metanol/hammadde kütle oranını gerektirir. - Su ve metanol arasındaki ayırma, etanol ile karşılaştırıldığında basit damıtma (dahili geri dönüşüm) ile yapılabilir. - Biyodizel için yakıt spesifikasyonu esas olarak metil esterlere dayanmaktadır. - Çalışma koşulları: düşük sıcaklık (reaksiyon karışımının kaynama noktasının altında) ve düşük basınçlı (tipik olarak atmosferik koşullar) işlem ve fazla alkol. - Katalizör: homojen (alkali veya asit), heterojen, enzimler. - Tek veya çoklu besleme stokları: bitkisel yağlar, hayvansal katı yağlar veya atık pişirme yağları. Bazı teknolojiler, ek olarak besleme stokunun daha yüksek serbest yağ asitleri ile işlenmesini; serbest yağ asitlerinin asit katalizörlü ön esterleşmesinden ve ardından transesterifikasyondan yararlanarak, veya yağlı materyalin tamamının yüksek sıcaklıkta asit esterleşmesi ile tek bir adımda biyodizele dönüşümü ile sağlayabilir.
Verim	Proses seçeneklerine ve besleme stokuna bağlı olarak 80–99 % arasındadır.
Tescilli prosesler	Agrarteknik Schlaitdorf, Axens, BDI, CD-Technology, GEA Westfalia, CPM Sket, CMB, DeSmet Ballestra, Energea Lurgi, STH Engineering.
Eş ürünler	Gliserol (tesisin toplam üretiminin yaklaşık 10 %'u).
Yan ürünler	Yağlı tohum işleme, biyodizel işleminin bir parçası değildir, ancak bu da atıkların veya eş ürünlerin oluşumuna neden olabilir.
Hammaddeler ve katalizörler	'Birinci nesil': Kolza tohumu yağı, soya yağı, palm yağı, ayçiçek yağı, kanola yağı, ayrıca hayvansal yağ ve kullanılmış yağlar (yine C18 baskın) gibi C18'in baskın olduğu yemeklik yağlar. 'İkinci Nesil': kullanılmış yemeklik yağ; AR&GE kapsamındaki yakıtlar (jathropa yağı, yosun yağı, diğer mikroorganizmalardan elde edilen yağ) veya C18 olmayan esterler. - Sodyum metilat veya potasyum etilat (karışımda kullanılan alkol ve katalizörler). - Alkol: (başta metanol, ancak etanol/bütanol de mümkündür). - Sodyum veya potasyum hidroksit. Hidroklorik asit ve sülfürik asit (reaksiyon aşamasından sonra alkalileri nötralize etmek için).
Enerji	Pompalar, kontrol sistemleri vb. için elektrik, spesifik enerji tüketimi: 50-160 kW/t biyodizel. Reaktanları ısıtmak, damıtma vb. için buhar ve diğer termal enerji, spesifik enerji tüketimi: 300–480 kWh / t biyodizel.
Hava	UOB'ler. Başta metanol olmak üzere bazı tehlikeli bileşikler.
Su	Atık su: kazan, su yumuşatıcı ve soğutma kulesi blöf.

Biyodizel (FAME)	
	- Safsızlıkları gidermek için biyodizel ürünü yıkanır. Yıkama suyu gliserol, metanol, tepkimeye girmemiş besleme yağları ve bir miktar biyodizel içerir. Bazı küçük ölçekli biyodizel operatörleri, ham FAME'in tamamının damıtılması yerine safsızlıkları gidermek için reçineler veya organik emiciler kullanabilir. - Metanol, damıtılarak bu sudan çıkarılır ve proseste yeniden kullanılır. - Biyodizel yıkama suyu ve ham gliserin (metanol geri kazanımı ile veya olmaksızın) çok yüksek bir BOİ'ye (10.000–15.000 mg/l) sahiptir; bununla birlikte, gliserol ve metanolün biyobozunurluğu yüksektir ve yeterli kapasiteye sahip bir atık su arıtma tesisine yüklenmeleri halinde, tamamen biyolojik olarak parçalanabilir. - Biyodizel işleminden kalan metanolün çoğu ham gliseroldür, ancak genellikle geri kazanılır. - Gliserol yan ürününden kullanılmayan katalizör ve sabunlar nötralize edilir ve çıkarılır. Bu aşamada tuzlar da oluşabilir ve gübre olarak kullanılmak üzere başka bir yan ürün olarak geri kazanılabilir. - Kullanılan suyun büyük bölümü dahili olarak geri dönüştürülür.
Atık	- Safsızlıkları gidermek için biyodizel, kalan katalizör monogliseridlerini vb. çıkarmak için filtrelenebilir. Ortaya çıkan filtre keki atıktır. - Süzme çamuru, filtre yardımcısı, reçineler ve biyodizele doymuş torbalar gibi kullanılmış filtre araçları kendiliğinden yanabilir. - Ham gliserol gibi metanol içeren atıkların parlama noktası düşük olacak ve muhtemelen tehlikeli atık olarak sınıflandırılacaktır. - Nötralize edilmeyen kullanılmış katalizör içeren atıklar aşındırıcı nitelikte olabilir ve muhtemelen tehlikeli atık olarak sınıflandırılır.
Koku	Prosesin koku yayma potansiyeli vardır ve koku kontrol tedbirleri gereklidir.

2.1.2.6 Asetatlar

2.1.2.6.1 Vinil asetat

Vinil asetat, etilenin oksitlenmesi ($C_2H_4 + \frac{1}{2} O_2 + CH_3COOH$) veya asetik asite katalitik olarak asetilen eklenmesi ($C_2H_2 + CH_3COOH$) yoluyla üretilir. Etilen, asetik asit ve oksijen, silika yatakları üzerinde potasyum asetat destekli bir paladyum ve altın asal metal katalizör üzerinde 160 °C'de ve 8 barg'de bir buhar fazı reaksiyonuna girer. Ürün söndürülür, sıcak potasyum karbonat kullanılarak karbon dioksit giderilir ve dönüştürülmemiş oksijen ve etilen geri dönüştürülür. Yan ürünler olarak asetaldehit, etil asetat ve yüksek esterler oluşur. Tasfiye akışı, inert oluşumunu engeller. Dönüşmemiş asetik asit, damıtma yoluyla ham üründen ayrılır ve geri dönüştürülür. Vinil asetat, bir dizi damıtma kolonunda saflaştırılır. Ayrıca asetilen ve asetik asitten de vinil asetat üretilir.

Cevresel hususlar

Hava: Reaktör döngüsü tasfiyesinden gelen hidrokarbonlar. Absorpsiyon/desorpsiyon sisteminden çıkan karbondioksit.

Su: Su sıyırmadan kaynaklanan nötralize sulu atıktaki sodyum asetat.

Atıklar: Yüksek kaynama noktalı maddeler, hafif uçlar vb. yakıt olarak kullanılır.

2.1.2.7 Eterler

2.1.2.7.1 Glikol eterler

Mono, di ve daha yüksek glikol eterler, bir alken oksit (etilen veya propilen oksit) ve bir alkolden (metanol veya n-bütanol) katalitik olarak üretilir. Ürünler damıtma yoluyla saflaştırılır ve artık akımlar (katalizör içeren) yakılır.

Cevresel hususlar

Hava: UOB'ler, etilen oksit ve propilen oksit (çoğunlukla kaçak kaynaklardan).

Su: Biyolojik arıtma.

Atıklar: Kayda değer atık

yoktur.

Enerji: Ekzotermik proses.

2.1.2.7.2 Metil tert-bütil eter (MTBE) ve etil tert-bütil eter (ETBE)

MTBE, petrol için önemli bir katkı maddesidir ve daha fazla bilgi REF MET-Refte sağlanmıştır. Küçük ölçekli üretimi, izobütanın dehidrojenasyonu ve izobütanın oksitlenmesi ile gerçekleşir. Bununla birlikte, MTBE'nin büyük bölümü, bir asit katalizör varlığında izobütene metanol eklenmesiyle üretilir ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_8$). Ham ürün damıtma yoluyla saflaştırılır. Üretimin bir rafineriye entegre edilmiş olduğu durumlarda, beslenme stoku olarak farklı bütanlar, bütanlar ve izobütan içeren bir karışım kullanılır ve izobütan reaksiyona girdikten sonra diğer bileşikler rafineriye geri gönderilir. Metanol geri kazanılır. Tersiyer bütıl alkol, dimetil eter ve di-izobütanın yan ürünleri yakıt olarak kullanılabilir.

ETBE, MTBE'ye benzer bir işlemle ancak metanol yerine etanol kullanılarak üretilir. ETBE üretimi REF MET-Refte açıklanmaktadır.

Cevresel hususlar

Hava: Boru çıkışı teknolojisi: alevlendirme kullanımı. Ağırlıklı olarak kaçak kaynaklardan UOB kayıpları.

Su: Atık su fiziksel (filtrasyon ve yerçekimiyle ayırma ile kum/yağ giderme) ve biyolojik olarak arıtılır.

Atıklar: Kayda değer atık belirlenmemiştir. Kullanılmış katalizör harici olarak arıtılır. Kalan sıvılar geri dönüştürülür veya yine harici olarak arıtılır.

Enerji: Ekzotermik proses.

2.1.2.8 Epoksitler

Etilen oksit 7. Bölüm'de ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Propilen oksit üretimi, bu belgeye yalnızca ana hatlarıyla dahil edilmiştir.

Propilen oksit (stiren ile ortak üretim hariç üretim prosesleri)	
Kullanımlar	Propilen oksit (PO), dünya çapında yılda 7 milyon tondan fazla üretimi ile önemli bir endüstriyel üründür. Yaklaşık 70 %'i, poliüretan üretiminde hammadde olarak kullanılan polieter poliollerin üretiminde kullanılmaktadır. Geri kalanı, doymamış polyesterler için bir hammadde olarak propilen glikol üretiminde ve gıda ürünleri ve kozmetik ürünlerde katkı maddesi olarak kullanılır.
Proses seçene kleri	Mevcut üretim yolları şunlardır: • Stiren ile ortak üretim. Bu, stiren üretimi ile ilgili 5. Bölümde açıklanmaktadır. • Klorohidrin prosesi. Bu, klorür besleme stoku üretmek için yüksek elektrik kullanımı ve bir ton PO başına yaklaşık 40 ton atık su ve 2 ton klorür tuzu üretimi nedeniyle, büyük bir çevresel ayak izine sahiptir. Hem etilen oksit, hem de PO üretimi için temel proses olan bu yöntemin kullanımı, gümüş katalizörlü daha verimli bir doğrudan epoksidasyon işleminin geliştirilmesi ile 1940'lardan beri azalmaktadır. Klorohidrin prosesi, AB'de yalnızca bir Üye Devlette mevcuttur ve bu belgede daha fazla ele alınmamaktadır. • Propilenin hidrojen peroksit ile epoksidasyonu. İlk reaksiyon aşaması, çözücü olarak sıvı fazda metanol kullanılarak 30 bar'da ve 90 °C'nin altında, 90 % oranında hidroperoksit (HP) dönüşümüne ulaşır. Üretilen PO, damıtma yoluyla reaksiyon karışımından çıkarılır. Daha fazla olefin eklenir ve ikinci reaksiyon aşaması 99 %'un üzerinde bir HP dönüşümü sağlar. Üretilen PO tekrar damıtma yoluyla reaksiyon karışımından çıkarılır. TS-1 katalizörü kullanan optimize edilmiş proseste, 94 %'ü aşan bir toplam PO seçiciliği elde edilebilir. Reaksiyona girmemiş propilen çıkış gazı akımı, güvenlik nedenleriyle iz miktarlardaki oksijenin çıkarılmasından sonra ana reaktöre geri döndürülür. Hidrojen peroksit tamamen dönüştürülür ve işlemdeki propilen dönüşümü neredeyse niceldir. Metanol çözücü geri dönüştürülür ve nihai su akışı, atık su arıtma ünitesine boşaltılmadan önce glikol ve metoksipropanol kalıntıları açısından test edilir. Çevresel faydaları, mevcut PO teknolojilerine kıyasla atık suyun 70-80 % ve enerji kullanımının 35 % oranında azaltılması ve daha basit bir hammadde entegrasyonu ve ortak ürünlerden kaçınılması ile altyapıyı ve fiziksel ayak izinin azaltılmasıdır. Ancak bu işlemlerde hidrojenin suya dönüşmesi şeklinde ekstra enerji kaybı meydana gelir. Bu yol, en küçük çevresel ayak izine yol açar. Bununla birlikte, Avrupa'da sadece bir üretim tesisi olduğu için mevcut bilgiler sınırlıdır. Dolayısıyla bu konu, bu belgede daha ayrıntılı ele alınmamaktadır. • Propilenin organik peroksitler ile epoksidasyonu. Bir Japon kimya şirketi, kümen hidroperoksit (CMHP) kullanarak yalnızca PO üreten bir yöntem geliştirmiştir. Kümen, kümen hidroperoksit elde etmek için havada oksitlenir. Kümilalkol (CMA) ve PO, yüksek aktiviteli bir titanyum epoksidasyon katalizörü varlığında CMHP ve propilenden elde edilir. CMA, kümen elde etmek için hidrojene edilir ve kümen prosese geri dönüştürülür. Bu işlem, bu belgede daha ayrıntılı ele alınmamaktadır. • Eriyik tuzlar kullanılarak epoksidasyon. Propilenin eriyik haldeki alkali-nitrat tuzları kullanılarak epoksidasyonu için bir proses, ABD'de bulunan bir şirket tarafından geliştirilmiştir. Bu işlemde, propilen-hava karışımının eriyik bir alkali-nitrat tuz karışımından geçirilmesiyle 15 %'lik propilen dönüşümü için 65 %'lik bir PO seçiciliği rapor edilmektedir. Nitro oksit (N₂O) özellikle de Fe-ZSM-5 zeoliti bulunmasından sonra, seçici tepkimeleri % 80'e kadar ulaşabildiğinden propilen epoksitlenmesi için alternatif bir oksitleyici madde olarak yaygın bir şekilde incelenmiştir. Bu teknik yaygın olarak uygulanmadığından, belgede daha ayrıntılı ele alınmamıştır.

2.1.2.9 Anhidritler

2.1.2.9.1 Asetik anhidrit

Temel üretim yolları, asetik asit/keten yolu ve metil asetatın karbonillenmesidir:

- Asetik asit/keten yolunda asetik asit, keten ve su vermek için 700 °C'de ve azaltılmış basınç altında katalitik olarak ayrıştırılır (parçalanır). Alternatif olarak, pozitif basınç da kullanılabilir. İşlemden çıkan ürün buharları keten, reaksiyona girmemiş bazı asetik asit ve yan ürünleri içerir. Keten, damıtma ile geri kazanılan asetik anhidrit vermek üzere, azaltılmış basınç altında asetik aside ilave edilir.
- Karbonilleme yolunda metanol, metil asetat üretmek için ilk önce asetik asit (muhtemelen geri dönüştürülmüş bir kaynaktan) veya asetik anhidrit ürünün bir kısmı ile esterlenir. Metil asetatın karbonilenmesi, asetik anhidrit verir. Bu yol, metanolün asetik aside karbonillenmesi ile ilişkilidir.

2.1.2.9.2 Maleik anhidrit

Maleik anhidrit, doymamış polyester üretiminde, fumarik ve maleik asit üretiminde, pestisitlerin, fungusitlerin, böcek ilaçlarının ve ot öldürücülerin üretiminde ara ürün olarak ve yağlama yağı için katkı maddesi olarak kullanılır. 1991 yılında, maleik asit üretim kapasitesinin 36 %'sı hala benzenin oksitlenmesine dayanmakta, geri kalanı ise C₄ bileşiklerinin, özellikle bütan ve bütün oksitlenmesiyle üretilmekteydi. Ftalik anhidrit üretiminden az miktarda maleik anhidrit yan ürün olarak ortaya çıkar.

Benzenin oksitlenmesi: Reaktörlerin çoğu, bu reaksiyon için sabit yataklı bir katalizör kullanır, ancak akışkan yataklı reaktörler de kullanılmaktadır. Çeşitli benzen oksitleme proseslerinin hepsinde V₂O₅ bazlı benzer katalizörler kullanılır (MoO₃ ile modifiye edilebilir). Oldukça ekzotermik olan reaksiyon nedeniyle, normal şartlarda 13.000'e kadar harici olarak soğutulmuş borudan oluşan boru demetli reaktörler kullanılır. Reaksiyon ısını gidermek ve buhar üretmek için, erimiş tuzlar sirkülasyonlu ısı değişimi sıvısı olarak kullanılır (buhar üretimi için ısının yaklaşık 80 %'i kullanılabilir). Benzen/hava karışımının oksitlenmesi 350–450°C ve 1,5–2,5 bar'da, katalizörler üzerinde yaklaşık 0,1 saniye kalma süreleriyle ve hava fazlalığı ile gerçekleşir. Maleik anhidritin reaksiyon gazı karışımından ayrılması için, reaksiyon gazı birkaç ısı eşanjöründe soğutulur. Son soğutucudaki sıcaklık, anhidritin yoğunlaşma sıcaklığının altındadır ve anhidritin 50 % ila 60 %'ı, doğrudan reaksiyon gazı karışımından elde edilir. Kalan kısım, maleik asit halinde ürün geri kazanım absorberinde suyla yıkanır. 40 %'lık maleik asit, genellikle ksilen ile eşkaynar damıtma yoluyla maleik anhidrite dönüştürülür. Bu noktada bazı proseslerde çift etkili vakumlu buharlaştırıcı kullanabilir.

Cevresel hususlar

Hava: Ürün geri kazanım absorberinin havalandırmasında CO, CO₂, benzen, formaldehit maleik asit ve formik asit bulunur; benzer adsorpsiyon ile (örn. aktifleşmiş karbon üzerinde) geri kazanılır ve üretim sürecinde yeniden kullanılır. Kaçak benzen, maleik asit ve maleik anhidrit emisyonları da bu maddelerin depolanması, ambalajlanması ve sevki ile ortaya çıkar. Vakum pompalarından ve ksilen sıyırma kolonundan çıkan ksilen emisyonları.

Su: Atık suyun ksilen içeriği, ksilen sıyırma kolonunda ekstrakte edilir. Atık su, merkezi biyolojik tesislerde arıtılır.

Enerji: Yüksek derecede ekzotermik reaksiyon.

Bütünün oksitlenmesi: Bütün oksitleme prensibi, benzenin oksitlenmesi çok benzerdir. Yine V₂O₅ bazlı bir katalizör ile sabit yataklı boru reaktörleri kullanılır. Reaksiyon

350–450 °C ve 2–3 barda gerçekleşir. Bu reaksiyonun önemli yan ürünleri CO₂, CO, formaldehit ve asetik, akrilik, fumarik, krotonik ve glioksilik asittir. Akışkan yatakta V₂O₅-H₃PO₄ katalizörü kullanılan bir proses varyantı, sabit reaksiyon sıcaklıklarında daha kolay ısı giderme avantajına sahiptir. İlerleyişteki benzen oksidasyonunun aksine, maleik anhidridin kısmi yoğunlaşması meydana gelmez. Reaksiyon gazı, seyreltik sulu maleik asit çözeltisi ile yıkanır. Seyreltik maleik asit çözeltisi, vakum altında veya su sürükleyici ajanların yardımıyla konsantre edilir. Dışa atım gazı, yakılarak uzaklaştırılabilen başlangıçtaki hidrokarbonların 10 % ila 20 %'sini içerir. Dehidrasyon birimlerinden gelen emisyon dikkate alınmalıdır.

Bütanın oksitlenmesi: N-bütan, maleik anhidrit üretimi için en ekonomik hammaddedir. İşlem koşulları, benzen oksidasyonu için olanlar ile benzerdir. Katalizörler vanadyum oksit bazlıdır, ancak fosfor ve Fe, Cr, Ti, Co, Ni, Mo oksitleri gibi ileticiler bakımından farklılık gösterirler. Sabit yataklı ve akışkan yataklı prosesler (örn. ALMA işlemi) kullanılır. Ekzotermik reaksiyon ısısı reaktörden uzaklaştırılarak yüksek basınçlı buhar üretilir. Dehidrasyon ünitelerinden emisyonlar gerçekleşir. Reaktörün dışa atım gazı (yıkamadan sonra), reaksiyona girmemiş girdi malzemeleri olan bütan ve karbon monoksit içerdiğinden, yakılır.

2.1.2.9.3 Ftalik anhidrit

Ftalik anhidrit, ortoksilenin (veya naftalenin) hava ile gaz (veya sıvı) fazında katalitik oksidasyonu ile üretilir. Reaktör gazları soğutulur ve ham ürün, gerekli saflığa getirilmek üzere vakumla damıtmadan önce kondansatörlerde desüblimleşir. Çıkış gazları ya suyla yıkanır ya da yakılır.

Cevresel hususlar

Hava: Şalterli yoğunlaştırıcı yıkayıcıdan çıkan gaz ftalik anhidrit, maleik anhidrit, çeşitli asitler, kükürt dioksit ve karbon monoksit içerir. Yakılmış kalıntılardan gelen yanma ürünleri ve damıtma kolonlarından gelen ilave yükler. Özel kontrol teknikleri arasında eşkaynar dehidrasyon gibi işlemlerle maleik anhidridin geri kazanılmasıyla şalterli yoğunlaştırıcının çıkış gazlarının yaş yıkanması; yıkayıcının artık gazının, veya yıkayıcı kullanılmıyorsa yoğunlaştırıcının çıkış gazının katalitik yakılması; tüm hidrokarbon kalıntılarının yakılması veya yakıt olarak kullanılması yer alır.

Su: Şalterli yoğunlaştırıcı çıkış gazı yıkayıcıdan gelen asidik yıkama sıvısı veya maleik anhidridin geri kazanımından gelen atık su.

Atıklar: Damıtma kolonlarından ve imbiclerden çıkan katı organik kalıntılar.

2.1.3 Kükürtlü hidrokarbonlar

Endüstriyel Emisyonlar Direktifinde (EED) (Ek I 4.1(c) kısmı) 'kükürtlü hidrokarbonlar' terimini açıklayacak bir örnek vermemektedir.

Temel tioalkoller gibi ürünler ticari kimyasallar olarak kabul edilebilir. Örneğin, metantiyol oldukça büyük bir ölçekte üretilir ve amino asit metiyonin üretimi için kullanılır (bunun için AB'deki mevcut kapasite 150 kt/yıl'dır). Bununla birlikte, diğer birçok ürün, LVOC için nominal 20 kt/yıl eşiğinin altında üretilecek ve uzman üreticilerle sınırlandırılacaktır. Daha önemli ürünlerden bazıları şunları içerir:

- kükürt içeren amino asitler: metiyonin, sistein;
- merkaptanlar: metantiyol, etantiyol, bütanitiol;
- dialkil sülfidler: dimetil sülfür, dietil sülfür;
- tiuram sülfidler: tetrametil tiuram monosülfid;

- asitler: tiyoasetik asit, tiyoglikolik asit;
- ditiokarbamatlar: dimetil ve dibutilditiokarbamatlar;
- heterosiklikler: tiofen, tiyazol;
- diğerleri: dimetilsülfoksit;
- doğrusal alkil benzil sülfonatlar ve doğrusal alkilfenil etoksilatlar (APEO) (deterjan imalatı).

Bu belgede örnekleyici bir bölümde açıklanan kükürtlü hidrokarbonlar bulunmadığından, aşağıdaki kimyasal ürünler burada yalnızca ana hatlarıyla açıklanmıştır.

2.1.3.1 Kükürt bileşikleri

2.1.3.1.1 Karbon disülfür

Karbon disülfür, buharlaştırılmış kükürt ve hidrokarbonların (metan, etan, propilen veya doğal gaz gibi) reaksiyonuyla üretilir. Gaz karışımının sıcaklığı 580–650 ° C'ye çıkarılır ve karbon disülfür ve hidrojen sülfür üretmek için 2,5 barg ile 5 barg arasındaki basınçlara tabi tutulur. Yoğunlaştırılmamış karbon disülfür, kokusuz gazyağı içinde absorpsiyonla hidrojen sülfürden geri kazanılır, ardından buharla sıyrılır ve kombine karbon disülfür akışları, damıtma yoluyla saflaştırılır. Hidrojen sülfür, bir Claus tesisinde tekrar kükürde dönüştürülür.

Cevresel hususlar

Hava: Karbon disülfür ve hidrojen sülfür, stabilizatör besleme tamburunun taşmasından buharla sıyrılır ve tutuşturma sistemine gönderilir. Absorber kolonundan çıkan gazlar hidrojen sülfür, kükürt ve karbon disülfür içerir ve Claus ünitesinde kükürt geri kazanımından önce sürüklenen damlacıkları gidermek için bir tel örgü filtreden geçer. Karbon disülfür denge bacası havalandırması bir metan (doğal gaz) örtüsü ile canlı tutulur ve böylece tutuşturma sistemine sürekli bir boşalım (muhtemelen karbon disülfür ile kirlenmiş) sağlanır. Denge bacası yakalama kabı taşmasından karbon disülfürü sıyırmak için basınçlı hava kullanılır ve ortaya çıkan gaz akışı, önemli düzeyde bir karbon disülfür konsantrasyonuna sahipse arıtma gerektirecektir. Üretim tesisinden çıkan kokusuz gazyağı, tankerlerin doldurulması sırasında yayılan karbon disülfür buharlarını emmek için kullanılabilir. Kükürt yoğunlaştırıcıların kılıflı boru tesisatı tutuşturma bacasına boşaltım yapar. Fırının devreye alınması sırasında metan beslemesi oluşturulur ve kükürt, istenen dönüşüm elde edilene kadar yavaşça verilir.

Su: Stabilizatör besleme tamburundan gelen sulu tabakanın gazı buharla giderilir ve soğuk su ilave edilen bir yakalama kabına aktarılır. Kükürt bileşiklerinin birikmesini önlemek için zayıf yağ sisteminin tasfiyesi tamamlanır ve bunlar polisülfür kostik sıvı kullanılarak sıyrılır.

Atıklar: Kükürt filtreleri süzme çamuruyla kaplanır ve periyodik olarak uzaklaştırılır (birtakım kükürt ve inorganik safsızlıklar ile birlikte).

2.1.3.1.2 Ditiyokarbamatlar

Ditiokarbamatlar, ikincil veya üçüncül aminlerin sulu bir alkali çözeltisinin karbon disülfürle reaksiyonu ile üretilir. Sulu ditiyokarbamatlar, daha sonra süzülen ve kurutulan bir metal ditiyokarbamat bulamacı üretmek için sulu bir metal tuzuna ilave edilebilir. Çinko, nikel ve bakır ditiyokarbamatlar temel ürünlerdir.

2.1.3.1.3 Tiyoller

Tiyoller, bir dizi işlemle üretilebilir. Etanetiyol, bir asit katalizör üzerinde etilen ve hidrojen kükürtün buhar fazı reaksiyonu ile hazırlanır. Metantiyol de benzer şekilde ilgili alkolden hazırlanır. Diğer birincil tiyoller, birincil alkenlere UV ışığı destekli hidrojen sülfid ilavesiyle hazırlanır. Tersiyer alkantioller, katı bir katalizör üzerinde sürekli bir akış reaksiyonu ile, ilgili tersiyer alken ve hidrojen kükürt ile hazırlanır. Tiyoferol, benzensülfonil klorürün kırmızı fosfor reaksiyonu veya monoklorobenzen ve hidrojen kükürdün yüksek sıcaklıktaki reaksiyonu ile hazırlanır. Tiyoller için kullanılan proses ekipmanı ve depolama kapları karbon çeliği, alüminyum, paslanmaz çelik veya diğer bakır içermeyen alaşımlardan üretilir. Karbon çeliğinde depolanan tiyoller kuru tutulur ve demir kükürt komplekslerinin oluşumunu önlemek için inert bir gazla örtülür. Kauçuk, hortumlar veya contalar için uygun bir malzeme değildir.

Cevresel hususlar

Hava: Reaktörlere doldurulmadan önce varillerin açılması buhar oluşumuna sebep olur ve bunlar lokal olarak çıkarılır ve karbon adsorberlere gönderilir veya yakılır. Kullanılmış variller, bir tambur arındırma tesisinde hafifçe ısıtılır ve çıkarılan buharlar emilir, yakılır veya kostikle yıkanır. Harmanlama tankları bir karbon absorbere, yakma fırınına veya kostik yıkayıcıya havalandırılır. Karayolu tankerleri, kalan kokuları gidermek için bir karbon emici ile donatılmıştır. Tankerde kullanılan metanol genellikle yakılır.

Su: Harcanmamış hipoklorit içeren tankerlerin son sulu yıkama akışları, atık su arıtımına boşaltılır.

Atıklar: Ditiokarbamat ve diğer kükürt kompleksleri içeren atık su arıtma çamurları ve filtre kekleri, katı atık sahasına gönderilir.

2.1.3.1.4 Tiyofer

Tiyofer üretiminde üç ticari proses vardır. İzlenecek yollardan biri, furan ve hidrojen sülfidin, hetero-poliasit destekli bir metal oksit katalizörü üzerinde 300-400 °C'de buhar fazı reaksiyonudur. İkinci yol, 500 °C de bir alkali-metal oksit katalizör üzerinde karbon disülfid ile C₄ bileşiklerinin (1-büten, bütadien, n-bütanol ve 2-bütenal) sürekli reaksiyondur. Üçüncü proses, bütan ve kükürdün karışık bir metal oksit katalizör üzerinde 500-600 °C'de sürekli reaksiyonunu içerir.

2.1.3.2 Kükürt bileşiklerinin üretiminde genel hususlar

Aşağıdaki teknikler, kükürt içeren organik kimyasalları içeren çoğu işlemle ilgilidir.

Atık gazlar:

- Atık proses gazlarının hidrojen kükürt içermesi muhtemeldir ve bunlar, uygulanabilir olduğu durumlarda, kükürt geri kazanımına tabi tutulur.
- Normal çalışma sırasında, esas olarak karbon disülfür içeren atık akışları kokusuz gazyağı içinde adsorbe edilir. Ortaya çıkan hidrojen kükürt, kükürt ve karbon disülfür içeren akım, kükürt dioksit ile karbon oksitler ve su buharı elde etmek üzere yakılabilir. Kükürt oksitlerin salınımını en aza indirecek yöntemler dikkate alınır. Uygun olduğu durumlarda, herhangi bir yakma ekipmanından önce kükürt geri kazanım üniteleri yerleştirilir.
- Kirlenmiş özütleme havası en kolay şekilde yakılarak işlenebilir. Ayrıca, karbon veya biyolojik filtrelerin kullanımı değerlendirilebilir. Amin, kostik yıkama veya diğer sistemler belirli salımlar için uygun olabilir.

- Koku, özellikle tiollerin ve diğer organik kükürt bileşiklerinin imalatında belirgin bir sorundur. Kapalı alanlarda kaçak salınımlardan kaynaklanan kokuları ortadan kaldırmak için adsorpsiyon yatakları ve biyofiltreler kullanılabilir.
- Genellikle fazla sıvıyı gaz akışlarından çıkarmak için siklonlar kullanılır.
- Birçok kükürt bileşiği düşük koku eşiklerine sahiptir ve geleneksel ekipman tasarımları (örneğin flanşlı borular, santrifüj pompalar) kabul edilemez salınım düzeylerine sahip olabilir. Bu, tamamen dikişli boru tesisatı, salmastrasız pompalar ve yıkama ekipmanının kullanılması sonucunda ortaya çıkar.

Atık sular:

- Yıkama sistemlerinden, proses atıklarından ve ekipmanın rutin temizliğinden sıvı atıklar oluşacaktır. Atık sular, karbon disülfür veya hidrojen sülfür, merkaptanlar veya diğer organik kükürt bileşiklerini içerebilir.
- Atık suların çevreye boşaltılmadan önce birincil ve ikincil arıtmaya ihtiyaç duyması muhtemeldir.
- Buhar veya havayla sıyırma, hidrojen sülfür ve karbon disülfür gibi kirletici maddeleri uzaklaştırabilir ve atığı biyolojik arıtmaya hazırlayabilir, ancak ortaya çıkan atık gazın yakılması gerekecektir. Havayla sıyrılmış H_2S , güvenlik nedeniyle Claus ünitesinde kükürt geri kazanımına gönderilemez.
- Gazyağı ile kirlenmiş sulu atıklar (karbon disülfür işlemi), yağın ayrılmasını gerektirecektir. Mümkün olduğu durumlarda, kontamine gaz yağı, polisülfid kostik sıvı ile sıyrılarak sahada rejenere edilir.
- Harcanan yıkayıcı sıvılar, inert kükürt kloratları oluşturmak üzere hipoklorit ile arıtılabilir. Atık sudaki kokuların giderilmesi için, hipoklorit veya diğer kolayca işlenen oksidanların (hidrojen peroksit veya ozon gibi) kullanılması düşünülebilir.

Atıklar:

- Atıkların organik kükürt bileşiklerini içermesi muhtemeldir. Operatörler, katı atık sahasına bertaraf edilmeden önce kükürt bileşiklerinin giderildiğinden ve atıkların kükürt bileşiklerinin salınımını engelleyecek ve kokuları sınırlandıracak şekilde muhafaza edildiğinden emin olmalıdır.

2.1.4 Azotlu hidrokarbonlar

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (EED) (Ek I 4.1(d) kısmı) bu alt grubu aminler, amidler, azotlu bileşikler, nitro bileşikler veya nitrat bileşikleri, nitriller, siyanatlar, izosiyanatlar gibi nitrojenli hidrokarbonlar' olarak tanımlar. Patlayıcı üretiminde kullanılan nitro bileşikler, EED Ek I'in 4.6 kısmına dahil edilmiştir ve LVOC değil, OFC MET-Ref belgesi kapsamındadır. [\[205, COM 2006\]](#)

Aşağıdaki azotlu hidrokarbonların üretimindeki prosesler, bu belgenin örnekleyici bölümlerinde anlatılmıştır:

- **Etanolamin** (bkz. 9. Bölüm).
- Toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen difenil izosiyanat (MDI) (bkz. 10. Bölüm).

Aşağıdaki kimyasal ürünler bu belgede örnekleyici bir bölümde açıklanmamıştır ve bu nedenle burada yalnızca ana hatlarıyla açıklanmıştır.

2.1.4.1 Hidrojen siyanür

Hidrojen siyanür (HCN) [132, Gail ve ark. 2011]	
Kullanımlar	Sodyum siyanür ve potasyum siyanür üretimi (bkz. SIC MET-Ref). Metil metakrilat (polimeri üretmek için), adiponitril (nylon-6,6 üretmek için), metiyonin (bir amino asit), EDTA ve NTA (şelatlama maddeleri) üretimi.
Metan ve amonyağın gaz fazı reaksiyonu	
Yaygınlık	HCN'nin büyük bölümü, Andrussow ve Degussa işlemleri ile üretilir.
Özet	Amonyak ve metan, HCN oluşturmak üzere reaksiyona sokulur (aşağıda Proses seçenekleri kısmında açıklandığı gibi). a: Andrussow Prosesi b: BMA Prosesi
Kaynak: [195, CEFIC 2011]	
Şekil 2.3: Hidrojen siyanür üretimi	
Proses seçenekleri	• Andrussow amonoksidasyon prosesi: Metan ve amonyağın, oksijen (hava) varlığında yaklaşık 1200 °C'de ve bir platin katalizör üzerinde yaklaşık olarak atmosferik basınçta reaksiyonu: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O}$ Reaksiyonun kendisi ve yan reaksiyonları (metan ve amonyağın kısmi oksitlenmesi) ekzotermiktir. Reaksiyonu, hızlı soğutma (buhar üretimli ısı eşanjörü), fazla amonyağı gidermek için sülfürik asit veya monoamonyum fosfat çözeltisi ile asit yıkama, suda HCN absorpsiyonu ve sıyırma/damıtma ve yoğunlaştırma ile ürün geri kazanımı izler. • Degussa (BMA) prosesi: Metan ve amonyağın, platin katalizörle kaplanmış harici ısıtılmalı boru demetlerinde yaklaşık 1200 °C'de ve yaklaşık olarak atmosferik basınçta reaksiyonu: $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + 3 \text{H}_2$ Reaksiyon endotermiktir. Enerji, gazla çalışan bir proses fırını tarafından sağlanır. Akışı aşağı işleme Andrussow prosesine benzerdir. Daha az ilgili olan diğer proses yolları: • Shawinigan prosesi: Elektrotlar ile ısıtılan akışkan bir kok yatağında propan gibi hidrokarbonların, HCN ve H₂ oluşturmak üzere amonyak ile reaksiyona sokulması. Yaklaşık 1500 °C'de katalizörsüz termal reaksiyon. • Formamid ile üretim. • Metanolün amonoksidasyonu. HCN ayrıca akrilonitril üretiminde bir yan ürün olarak elde edilir.
Verim	• Andrussow prosesi: Metan için % 60–70; amonyak için yaklaşık % 70. • Degussa (BMA) prosesi: Metan için % 90–94; amonyak için yaklaşık % 80–87.

Eş ürünler	Hidrojen (Degussa prosesi).
Yan ürünler	Amonyak yıkamadan elde edilen amonyak sülfat veya amonyak fosfat.
Hammaddeler	- Metan ve amonyak: Katalizörü korumak için yüksek saflıkta olmalıdır. - Hava (Andrussow prosesi için).
Enerji	- Buhar üretimi ile yüksek sıcaklıklı işlemde ısı geri kazanımı. - Degussa (BMA) prosesi: proses fırını tarafından üretilen enerji (ısı).
Hava	- Andrussow prosesi: H_2, CO ve N_2 içeren proses çıkış gazı ısıtma için kullanılabilir veya metanatlanarak besleme stoku olarak prosese geri dönüştürülebilir. - Degussa (BMA) prosesi: Proses çıkış gazı esas olarak, yakıt olarak kullanılan veya yeniden kullanılan (gerekirse, saflaştırmadan sonra) hidrojen içerir.
Su	- HCN absorberdan atık su ve ürün geri kazanımı. - Ana potansiyel kirlenici, konsantrasyona/yüke bağlı olarak ön arıtma gerektirebilecek HCN'dir. pH kontrolü ile havaya emisyonlar önlenir. - Diğer kirleniciler, yan reaksiyonlardan ortaya çıkan amonyak ve organik bileşikler olabilir.
Atık	Harcanmış katalizör.
Diğer	HCN uçucu, son derece zehirli ve yanıcıdır. BP 25.6 C.

2.1.4.2 Aminler

Aminler, bir veya daha fazla hidrojen atomunun alkil gruplarıyla değiştirilmesiyle amonyaktan türetilir. Aminler, değiştirilen hidrojen atomu sayısına (bir, iki veya üç) bağlı olarak birincil, ikincil veya üçüncül olarak sınıflandırılır. **Etanolamin** 9. Bölümde açıklanmıştır.

2.1.4.2.1 Etilaminler ve izopropilaminler

Etilaminler ve izopropilaminler, bir hidrojenleme katalizörü (örneğin Raney nikeli) varlığında, yüksek sıcaklık ve basınçta susuz amonyakın etanol veya izopropanol ile gaz fazı reaksiyonu ile üretilir.

Etilaminler ve izopropilaminler genellikle aynı tesiste sefer bazında üretilir. Birincil, ikincil ve üçüncül etilaminler aynı anda üretilir, ancak üçüncül izopropilamin sterik engelleme ile sınırlandırılır. Dietilamin genellikle en önemli üründür; ancak çeşitli ürünlerin imalatı, göreceli pazar talepleri ve fazlalık ürünün geri dönüştürülebilirliği tarafından yönetilir. İlgili damıtma sisteminde varyasyonlar olmakla beraber, dünya çapında temel bir reaktör sistemi tasarımı kullanılmaktadır.

2.1.4.2.2 Metilaminler

Amonoliz birim süreci, aminlerin, özellikle monometilamin (MMA), dimetilamin (DMA) ve trimetilamin (TMA) metilaminlerinin üretiminde önemlidir. Metilaminler, 260–320 °C'de ve 20 barg'dan daha yüksek bir basınçta amonyakın metanol ile katalizlenmiş buhar fazı alkilasyonunda bir dengede üretilir. Ekzotermik reaksiyon, sabit bir amorf silis-alümina katalizör yatağı üzerinde gerçekleştirilir. Ham reaksiyon karışımı amonyak fazlası, mono-, di- ve trimetilaminler, reaksiyon suyu ve üstü açık metanolden oluşur ve genellikle bir damıtma dizisinde saflaştırılır.

Çevresel hususlar

Hava: Metilamin içeren proses havalandırma çıkışları, geri kazanımı (sıyırıcıda) ve geri dönüşümü sağlamak için bir absorpsiyon sistemine yönlendirilir. MMA, DMA ve TMA'nın düşük koku eşiği nedeniyle, depolama ambalaj ve sevk tesislerinin iyi tasarımı ve pompalar üzerindeki contalar ve borulardaki flanşların sayısının en aza indirilmesi sayesinde sızıntılar da en aza indirilir. Kokuyu gidermek için yedek sistemler olarak biyolojik arıtma veya yakma gerekli olabilir.

Su: Reaksiyonda atık su ortaya çıkar ve yıkayıcı su tasfiyelerinden (çözünür aminler ve amonyak içerir) kaynaklanır. Yıkama sistemlerindeki su kullanımı minimuma indirilmiştir. Atık suyun biyolojik arıtımı.

Atıklar: Harcanmış katalizör.

2.1.4.2.3 Kuaterner amonyum tuzları

Aminlerin alkillenmesi, kuaterner amonyum tuzu oluşturur (genel formülü $R_4N^+X^-$ 'tir; X tipik olarak halojenür iyonu, R ise alifatik veya aromatik bir gruptur). Aminler, serideki bir sonraki yüksek amini oluşturmak için bir alkil halojenür ile reaksiyona girer ve reaksiyon, kuaterner tuzu üretmek üzere son aşamaya ilerleyebilir. Trimetilamin (TMA), sulu bir çözelti olarak klorlanmış kuaterner tuzu üretmek için etilen diklorür (EDC) ile reaksiyona sokulur. İşlem, iki sıvı beslemenin EDC fazlalığı ile, 2,5 barg ve 100 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ekzotermik parti reaksiyonunu içerir.

2.1.4.2.4 Anilin

En önemli aromatik aminlerden biri anilindir. Nitrobenzenin indirgenmesi (Bechamp prosesi) veya nitrobenzenin katalitik hidrojenasyonu (gaz halinde veya sıvı fazda) ile üretilir. Nitrobenzen ve anilin üretimi genellikle entegredir. Nitrobenzen üretimi belgenin 2.1.4.4 kısmında açıklanmaktadır.

Cevresel hususlar

Hava: Nitrolama proseslerinden kaynaklanan NO_x emisyonları genellikle, atmosfere boşaltımdan önce su ya da zayıf nitrik asit çözeltisiyle yıkama ile artırılır. Bu şekilde malzemeler proste yeniden kullanılmak üzere geri kazanılır. Akış yukarı yönündeki arıtmanın etkinliğine bağlı olarak, gerekli olabilecek kostik yıkama ile NO_x kalıntıları nötrale edilir ve bu, ayrıca bir cilalama adımı olarak kullanılabilir; ancak asitin geri kazanımını sağlamaz. Havalandırma gazları (esas olarak metan ve hidrojen) yüksek bir kalorifik değere sahiptir ve yakıt olarak kullanılabilir veya yakılabilir.

Su: Alkali su ('kırmızı su') özellikle toksiktir ve yıkama sırasında organik fazdan sızan nitrofenoller ve pikratları içerir. Tipik konsantrasyonları 1.000 ppm ile 10.000 ppm arasındadır. Nemli hava oksidasyonu, yakma ve yakma ile devam eden odun kömürü adsorpsiyonu, veya biyokütleyle beslenen nitrofenollerin konsantrasyonunu azaltmak için diğer kaynaklardan yeterince büyük akışlara sahip bir tesisin mevcut olduğu durumlarda biyoarıtma gibi çeşitli azaltma teknikleri uygulanmıştır. Asidik su akışı genellikle buharla sıyırma ve nötrleştirme ve ardından boşaltma öncesinde geleneksel bir biyo-arıtma tesisinde arıtmayla yönetilir.

Atıklar: Katalizör kalıntıları (örn. nikel, paladyum, bakır, silika) katı atık depolama sahasında bertaraf edilebilir veya yakma, metal geri kazanımı veya metaller ve/veya katıların nihai bir ürüne, örneğin çimentoya dahil edilmesiyle enerji geri kazanımı için ihraç gibi yollarla geri dönüştürülebilir.

2.1.4.2.5 Sikloheksilamin

Anilin daha sonra, bir katalizör (kobalt, nikel veya rutenyum/paladyum) varlığında anilin sıvı fazda hidrojenlenmesi yoluyla sikloheksilamin üretmek için kullanılabilir.

2.1.4.2.6 Etilendiamin

Etilendiamin (1,2-diaminoetan) üretiminde ilk önce etilen diklorür (EDC) ve amonyak, ara dietilentriamin hidroklorürü oluşturmak için reaksiyona sokulur.

Ara ürün, sodyum hidroksit ile nötralize edilir ve aminlere, tuza ve suya dönüştürülür. Etilendiamin kristalizasyon ve damıtma ile ayrılırken, amonyak ve sodyum hidroksit geri kazanılır. Yan ürünler dietilentriamin (DETA), yüksek poliaminler ve amonyum tuzlarıdır. Ayrıca EDC'nin kısmi ayrışması nedeniyle vinil klorür de oluşur.

İsveç'teki bir etilendiamin prosesinde, klorlu reaktanlar kullanılmamaktadır. Fabrika, iki sürekli aşamada çalıştırılmaktadır. İlk aşamada, etilen oksit ve amonyaktan monoetanolanin (MEA) oluşturulur; ikinci aşamada ise MEA, etilen amin oluşturmak için tekrar amonyak ile reaksiyona sokulur. Tepkimeye girmeyen amonyak her bir aşamada yeniden sirküle edilir. Ara ve son ürünler damıtma yoluyla saflaştırılır.

2.1.4.2.7 Melamin

Melamin reçineler, tutkal ve disiyanamid veya üreden dekoratif yüzeyler elde etmek için 2,4,6-triamino sym-triazin kullanılır.

- Disiyanamid, bir sıvı faz reaksiyonla (örneğin, amonyak veya sıvı amonyak ile karıştırılmış bir metanol çözücü kullanılarak) ekzotermik olarak melamine dönüştürülebilir, ancak bu, çözücülerin geri kazanılmasını ve temizlenmesini gerektirir. Katı faz reaksiyonunda asıl sorun, reaksiyon ısısının giderilmesi ve böylece yan ürün oluşumunun en aza indirilmesi ve melaminin bozunmasını önlemektir.
- Melamin, üreden yüksek basınç altında veya yüksek derecede endotermik bir reaksiyonla katalizörler kullanılarak üretilir. Ürenin çoğu, amonyak ve karbondioksit ayrışır ve üre üretimi amacıyla geri kazanılır. Yüksek basınç kullanan proses varyantları arasında Allied Chemicals prosesi, Montecatini prosesi ve Nissan prosesi bulunmaktadır. Katalitik düşük basınçlı prosesler arasında ise Chemie Linz prosesi, Hollanda Staatsmijnen prosesi ve BASF prosesi yer almaktadır.

2.1.4.3 Amidler

Amidler, formamid (HCONH_2), karbamid (üre) ($\text{CO(NH}_2)_2$) gibi bir organik bağa bir asil grubu ($-\text{CONH}_2$) ile karakterize edilir.

2.1.4.3.1 Akrilamid

Akrilamid, akrilonitril ve suyun, 100 °C ve 4 barg'da ve bakır bazlı bir katalizörle çalıştırılan sürekli karıştırmalı bir tank reaktördeki reaksiyonu ile üretilir. Katalizörü aktive etmek için hidrojen kullanılır. Ürün, elde edilen sulu çözeltiden buharla sıyrılır. Reaksiyona girmemiş akrilonitril, neredeyse tam kimyasal dönüşüm sağlamak üzere proses içinde geri dönüştürülebilir.

Cevresel Hususlar

Hava: Akrilonitril. Kalan atmosferik emisyonlar bir yıkayıcıda artırılır.

Su: Çöktürme/flokülasyon ile ayrılma sonrası katalizörden çıkan bakır.

Atıklar: AMD polimer, bakır çamuru, atık su arıtma çamuru.

Enerji: Ekzotermik proses. Enerji geri kazanımı uygulanmaktadır.

2.1.4.3.2 Üre

Üre ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) esas olarak gübre, tarımsal yem katkı maddeleri, reçineler ve tutkallar (formaldehit ile yoğunlaşma reaksiyonları), melamin, boyalar ve verniklerin üretiminde kullanılır. Üre, amonyum karbamat oluşturmak için yüksek basınçta (200–250 bar) ve sıcaklıkta (160–200 °C) sıvı amonyak ve sıvı karbondioksitin ekzotermik reaksiyonu ile üretilir. Amonyak ve karbondioksit hammaddelerinin kullanımı, geri kazanım ve geri dönüşüm yoluyla optimize edilebilir ve günümüzde 'Tam Geri Dönüşüm' prosesleri mevcuttur (geleneksel geri dönüşüm ya da sıyırma yoluyla). Amonyum karbamat, endotermik olarak daha düşük bir basınçta üre ve suya ayrışır. Üre çözeltisi, buharlaştırıcıda erimiş üreye konsantre edilir (amonyak ve siyanik aside ayrışmayı en aza indirmek için kısa kalma süreleri uygulanır). Alternatif olarak üre kristalleştirilir ve ardından santrifüjle çözeltiden ayrılır. Proseste, arıtılması gereken atık gaz ve atık su üretilir.

Konuya ilişkin daha fazla bilgi, LVIC-AAF MET-Ref'te ve EFMA'nın (Avrupa Gübre İmalatçıları Birliği) 'Üre ve Üre Amonyum Nitrat Üretimi' başlıklı kitapçığında bulunabilir. LVIC MET-Ref, üre ve üre amonyum nitrat üretimi hakkında, mevcut en iyi tekniklerin de dahil edildiği bir bölüm içerir.

2.1.4.4 Nitro bileşikler

Büyük ölçekte gerçekleştirilen temel nitrolama reaksiyonları, nitrobenzen üretmek için benzenin nitrolanması ve toluenin dinitrotoluene (10. Bölümde ayrıntılı olarak anlatılan bu işlem, toluen diizosiyanat ile poliüretan üretiminde kullanılır) ve trinitrotoluene (patlayıcı olarak kullanılır) nitrolanmasıdır. Nitrolama reaksiyonlarının ortak özellikleri şunlardır:

- bu işlemde büyük miktarlarda asit gazı çıkar;
- reaksiyonu yürütmek için fazla miktarda asit kullanılır;
- azot oksitler (NO_x) bakımından zengin gaz akımlar oluşur ve bunlar nitrik asidi geri kazanmak ve/veya NO_x emisyonlarını azaltmak için damıtılır.

Aromatiklerin nitrolanmasında, reaktöre bir organik malzeme ile bir nitratlama maddesi (genellikle sülfürik asit ve nitrik asitten oluşan 'karışık bir asit') yüklenir. Çok çeşitli çalışma koşulları kullanılabilir ancak tipik olarak atmosferik basınç ve yaklaşık 100 °C sıcaklık kullanılır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından karışım soğutulur. Organik faz ve asidik sulu faz ayrılır. Organik faz asidi uzaklaştırmak için yıkanır. Ürün, basınçlı filtrasyon kullanılarak soğutulmuş reaksiyon karışımından ayrılır. Bu adımlardan kaynaklanan salınımlar genellikle şunları içerir:

- asidik buharlar;
- reaksiyona girmemiş fazlalık nitratlama maddesi;
- UOB emisyonları;
- çoğunlukla yıkamadan kaynaklanan asidik atık sular.

2.1.4.5 Nitriller**2.1.4.5.1 Akrilonitril**

Akrilonitril, ticari olarak en önemli nitril üründür ve aşağıda yalnızca ana hatları ile açıklanmıştır.

Akrilonitril	
Kullanımlar	- Stiren akrilonitril, akrilonitril bütadien stiren (ABS) gibi poliakrilonitril ve ko-polimerlere polimerizasyon. - Akrilonitrilin dimerizasyonu, belirli poliamidlerin sentezinde kullanılan adiponitrili üretir. - Akrilamid ve akrilik asidin endüstriyel üretiminde öncü.
Propilenin amoksidasyonu (BP/SOHIO prosesi)	
Yaygınlık	AB'deki tüm tesislerin tamamında ve dünya çapındaki tesislerin çoğunda kullanılır (LVOC 2003: Dünya çapındaki kapasitenin 95 %'i).
Özet	Şekil 2.4: Akrilonitril üretimi reaksiyonunun proses akış diyagramı Reaksiyon Akrilonitril (C_3H_3N), propilenin ekzotermik katalitik amoksidasyonu ile üretilir. Propilen, akışkan yataklı bir reaktörde az miktarda stokiometrik oksijen ve amonyak fazlalığıyla reaksiyona girer: $C_3H_6 + NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow C_3H_3N + 3 H_2O -515 \text{ kJ/mol } C_3H_3N$ Katalizör, silika üzerinde ağır metal oksitlerin (esas olarak molibden, bizmut, demir, antimon ve/veya tellür) bir karışımıdır. Akrilonitrile dönüşüm için, 400–500 °C'lik çalışma sıcaklıkları, 150–250 kPa basınçlar ve birkaç saniyelik kalma süresi gereklidir. Reaktörde, küçük miktarlarda akrolein, asetik asit, akrilik asit, propiyonitril ve metakrilonitrilin yanında, büyük miktarlarda hidrojen siyanür ve asetonitril yan ürünleri oluşur. Reaksiyon ayrıca büyük hacimde reaksiyon suyu üretir. Bir ton akrilonitril için toplamda yaklaşık 1,5 ton reaksiyon suyu ortaya çıkar; bunun yaklaşık 1 tonu ana reaksiyondan ve yaklaşık 0,5 tonu yan reaksiyonlardan gelir. Reaktör çıkış gazı, karbon oksitler (propilenin tam oksitlenmesinden) ve propan (propilen beslemesindeki safsızlıklar nedeniyle) içerir. Katalizörün bazı ince kısımları reaksiyon gazı ile sürüklenir; bunun büyük bölümü ise siklonlar tarafından yakalandıktan sonra reaktöre geri gönderilir. Kaybedilen katalizörü yenilemek ve katalizörün aktivitesini ve seçiciliğini korumak için akrilonitril reaktörlerine düzenli olarak katalizör eklenir. Söndürme sistemi Reaktör çıkış gazı, yoğunlaşma sıcaklığına getirilecek kadar söndürülmeli ve fazla amonyak uzaklaştırılmalıdır. Safsızlıklar var olduğundan dolayı, amonyağın geri dönüşümü imkansızdır ve sülfürik asit ile uzaklaştırılması gerekir. Söndürme sistemi için iki alternatif: tek aşamada söndürme ve asit arıtımı ('asidik söndürme'); veya

iki ayrı adımda söndürme ve asit arıtımıdır ('bazik söndürme'). 'Asidik söndürme'de, reaktörden çıkan gaz, su içinde sirküle edilen bir sülfürik asit ve amonyum sülfat çözeltisi ile temas ettirilir. Sistemi asidik halde tutmak ve amonyak ilerlemesini önlemek için taze sülfürik asit eklenir. Sıcak reaktör çıkış gazının söndürülmesiyle oluşan buharlaşma kayıplarını dengelemek için tesisten su veya tercihen geri dönüşüm akışları eklenir. Amonyum sülfatın aşırı doymasını önlemek için bir tasfiye alınır. Söndürme ayrıca katalizörü de uzaklaştırır, bu daha sonra çöktürme ve/veya süzme yoluyla temizlemeden çıkarılır.	
Avantajlar - Düşük pH nedeniyle daha yüksek akrilonitril geri kazanım verimliliği - Söndürme bölümünde daha düşük polimer üretimi - Atık su akışlarını yeniden	Dezavantaj Kristalizasyon ünitesi için ek enerji tüketimi
"Bazik söndürme"nin ilk adımında, reaktörden çıkan gaz su ile söndürülür. Su kayıpları, taze su eklenerek veya tesisin atık su akıntıları geri dönüştürülerek karşılanır. İnce katalizör parçaları reaktör çıkış gazından çıkarılır. Bununla birlikte, su ilavesi, organik asitlerle birlikte sistemden temizlenmesi gereken yüksek kaynama noktalı oligomerik bileşiklerin ve organik amonyum tuzlarının oluşumuna neden olur. İkinci aşamada, gaz, fazla amonyağı uzaklaştırmak üzere sülfürik asit ile izotermal olarak arıtılır. Asitliği korumak için taze asit eklenmelidir, ancak ilave su gerekmez.	
Avantajlar - İnce katalizörler parçalarının ve amonyağın ayrı ayrı çıkarılması - Amonyum sülfat içeren küçük bir atık akışı	Dezavantajlar - Söndürmedeki yüksek pH nedeniyle daha düşük akrilonitril geri kazanımı - Söndürmede daha yüksek polimer oluşumu
Amonyum sülfat ünitesi Söndürme tasfiyesindeki amonyum sülfat, satılabilir bir yan ürün üretmek için kristalleştirme ile geri kazanılır. Kristalizasyon aşamasında bir atık sıvı akışı üretilir. Kristalizasyon işleminin bir miktar amonyum sülfat, organik madde ve muhtemelen katalizör parçacıkları içeren atık akışları yakılır veya nihai atık su arıtımına yönlendirilir.	
Geri kazanım bölümü Söndürme bölümünü geçtikten sonra, organikler tipik olarak reaktör çıkış gazlarından emilerek (soğutulmuş suyla yıkama ile) geri kazanılır. Kalan atık gaz arıtmaya gönderilir. Temizleyici sıvısı, akrilonitril ve hidrojen siyanür ürünlerinin başüstünde asetonitrilden ayrıldığı bir özütleyici damıtma kolonuna (geri kazanım kolonu) gönderilir. Asetonitril tercihen ürün olarak satılmak üzere rafine edilir, ancak sıyrılıp yakılması da mümkündür (enerji geri kazanımı ile). Geri kazanım kolonunun dip tortularında, yüksek kaynama noktalı organik bileşikler (yakılmak üzere) ve sulu bir akış olarak atık su arıtımına gönderilen organik asitlerin bazı amonyum ve/veya sodyum tuzları bulunur.	
Saflaştırma Akrilonitril, hidrojen siyanür ve az miktarda su içeren geri kazanım kolonundan gelen ek yükler, akrilonitril ve hidrojen siyanür ürünleri üretmek için damıtılır. Bazı tesis tasarımlarında, enerji tüketimini azaltmak için 'baş kolon' (hidrojen siyanürü rafine etmek için) ve 'kurutma kolonu' (suyu çıkarmak için) birleştirilir. Hidrojen siyanür yakılabilir veya sahada başka ürünlere dönüştürülebilir veya satılabilir (eğer pazarı varsa). Depolanıyorsa, polimerleşmeyi önlemek için düşük bir sıcaklıkta muhafaza edilmeli ve asetik asit, fosforik asit, sülfürik asit ve sülfür dioksit eklenerek asidik tutulmalıdır. Hidrojen siyanür, reaktif ve toksik yapısı nedeniyle birkaç günden fazla depolanmaz. Satılamaması veya kullanılamaması durumunda	

	bu malzeme yakılır. Bu nedenle tüm sahalar, üretilen hidrojen siyanürün tamamını yok etme kapasitesine sahip olmalıdır. Hidrojen siyanür yan ürünü, aşağıdakileri üretmek için diğer kimyasal işlemlerde kullanılabilir: • kostik soda çözeltisi ile reaksiyon yoluyla sodyum siyanür (NaCN); • aseton ile aseton siyanohidrin (ACH); • benzaldehit ile benzaldehit siyanohidrin (BCH); • Akrilonitril ve hidrojen ile 1,4-diamino bütan (DAB); • DAB'nin bir yan ürünü olarak pirrolidin (PRD). Son aşama, akrilonitrilin, akrilonitril kolonunda rektifikasyon ile saflaştırılmasıdır. Kurutma kolonu ve akrilonitril kolonu, damıtma sıcaklığını düşürmek ve akrilonitril polimer oluşumunu azaltmak için düşük basınçta çalıştırılabilir. Nihai ürünü depolama sırasında gerçekleşebilecek olası polimerizasyon reaksiyonlarına karşı korumak için, akrilonitrile MEHQ (hidrokinonun monometil eteri) gibi küçük miktarlarda inhibitörler eklenir. Akrilonitril kolonunun altındaki kalımda bir miktar yüksek kaynama noktalı nitril bulunur.
Verim	• 85 % (propilenin satılabilir ürünler olan ACN ve organik yan ürünlere dönüşümü). • 70-80 % (propilenin ACN'ye dönüşümü). Ana yan reaksiyonlar: propilenin CO, CO₂, HCN veya asetonitrile oksitlenmesi
Yan ürünler	• Sahada diğer ürünlere dönüştürülen, ürün olarak satılan (kullanımı mevcutsa), yakma ile bertaraf edilen veya bu üçünün bir kombinasyonu uygulanan hidrojen siyanür ($C_3H_6 + 3 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 3 HCN + 6 H_2O$; -942 kJ/mol C₃H₆ ile) • Saflaştırılan ve ürün olarak satılan ve/veya yakma ile bertaraf edilen asetonitril ($C_3H_6 + 1,5 NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow 1,5 CH_3CN + 3 H_2O$; -545 kJ/mol C₃H₆ ile). • Ürün olarak geri kazanılabilen (örneğin gübre olarak) amonyum sülfat (fazla amonyağın nötrleştirilmesinden).
Hammadde	• Propilen. • Amonyak. • Hava veya saf oksijen. • Proseste kullanılan bir dizi yardımcı kimyasal şunları içerebilir: - o sülfürik asit (reaksiyona girmemiş amonyağın nötralizasyonu için); - o katalizör (silika üzerinde Mo, Bi, Fe, Sb veya Te gibi ağır metal oksitler); - o hidrokinon (proses içi akrilonitril stabilizatörü olarak); - o hidrokinonun monometil eteri (akrilonitril ürünü stabilizatörü olarak); - o asetik asit (proses içi pH kontrolü ve hidrojen siyanür stabilizasyonu için); - o soda külü (proses içi pH kontrolü için); - o kükürt dioksit (hidrojen siyanür stabilizatörü); - o fosforik asit (hidrojen siyanür stabilizatörü).
Enerji	Propilenin akrilonitrile amoksidasyonu, ekzotermik bir reaksiyondur. Proses, kullandığından (buhar, elektrik) daha fazla enerji (esas olarak buhar) sağlar. Akrilonitril tesisinin net entalpi fazlalığı 340-5 700 MJ/t akrilonitril aralığındadır. Reaksiyon ısı, akrilonitril prosesinin ısı ihtiyaçlarını karşılamak, reaksiyon hava kompresörünün çalıştırmak (türbin ile) ve sahaya yüksek veya düşük basınçlı buhar ihraç etmek gibi amaçlar için buhar üretimde kullanılır. Geri kazanım kolonu beslemesinin ön ısıtmasını gerçekleştirmek ve amonyak ve propileni buharlaştırmak için, örneğin atık gaz arıtmadan ve sıyırılmış yıkama suyundan gelen ısı da geri kazanılır. Propilen ve amonyağın buharlaşmasının gizli ısı, yıkama suyunu soğutmak için kullanılır.
Hava	Havaya temel emisyon, söndürme ve absorpsiyon bölümlerinden geçtikten sonra reaktörden çıkan gazdır. Yoğunlaşmayan bileşenler (azot, oksijen, karbon monoksit, karbon dioksit, propilen, propan ve argon) ile buharlaştırılmış su ve organik kirlenici (akrilonitril, hidrojen siyanür ve diğer organik maddeler) kalıntılarını içerir ve bazı durumlarda, reaksiyonda üretilen asetonitrili içerebilir. Reaksiyonlar için normal hava yerine zenginleştirilmiş hava kullanılmasıyla akışın hacmi azaltılabilir. Çıkış gazı akımı, katalizör verimliliğinin iyileştirilmesiyle de azaltılabilir. UOB yükünün tipik olarak 15-80 kg/t akrilonitril aralığında olduğu (asetonitrilin geri kazanımının olmadığı istisnai durumlarda 130 kg/ton'a kadar), ayrıca 50-100 kg/t asetonitril aralığında CO, 70-400 kg/t asetonitril aralığında CO₂ ve 0,03-0,04 kg/t asetonitril aralığında NO_x değerleri bildirilmiştir. Atık gaz tipik olarak ısı geri kazanımlı bir termal veya katalitik oksitleyiciye yönlendirilir. Daha küçük akışlar için (örn. depolamadan), bazen yıkayıcılar kullanılır. Oksitleyicilerin kullanımıyla < 0,5 mg/Nm³, yıkayıcı sistemlerinin kullanımıyla < 5 mg/Nm³'lük akrilonitril konsantrasyonları

elde edilebilir.

Ortaya çıkan atık suyun büyük bölümü, söndürme bölümünden ve proses sıyırıcı dip tortularından kaynaklanır. Nihai arıtma ile ilgili olarak, ana kirletici parametreler KOİ/TOK ve TN_b'dir.

Söndürme bölümü

Reaksiyon, sıyrılmış bir atık su halinde tasfiye edilen su üretir. Söndürme atık suyu akış(lar)ı amonyum sülfat ve (genellikle yüksek kaynama noktalı) organik bileşikler içerir. Çoğu durumda, amonyum sülfat kristal yan ürün olarak geri kazanılır veya sülfürik asit üretmek için artırılır. Yüksek kaynama noktalı bileşen içerikli geri kalan akım, kükürt bileşiklerini uzaklaştırmak için arıtılabilir ve ardından yakılabilir veya biyolojik olarak arıtılabilir. Hafif bileşenler içeren akış biyolojik olarak artırılır veya yeniden işlenmek üzere akrilonitril tesisine geri dönüştürülür. Tablo 2.1'de arıtma öncesi ve sonrası atık su verileri verilmiştir.

Tablo 2.1: Avrupa için söndürme atık suyunun arıtma öncesi ve sonrası aralıkları

		Aritılmamış (ham söndürme atığı)	Aritıldıktan sonra* (nihai emisyon)
Atık su (birleşik akışlar)	Birimler	Aralık	Aralık
Toplam akış	kg/t akrilonitril	350–900	-
Amonyum sülfat	ağ. %	15–37	-
TOB	ppm ağırlık	15.000–25.000	-
TOB	kg/t akrilonitril	5,3–18	0–1 **
* Arıtma biyolojik veya yakma yoluyla olabilir.			
** Biyolojik arıtmada, TOK için giderme oranının $\geq$ %90 olması beklenmektedir.			

Sıyırıcı dip suyu

Absorberlarda organik türleri soğurmak için kullanılan su, geri kazanım kolonunda uzaklaştırılan akrilonitril ve hidrojen siyanüre sahiptir. Kalan su, hafif bileşenlerin çıkarıldığı ve ham asetonitril olarak geri kazanıldığı sıyırma kolonunda işlenir. Sıyırıcının dip suyu, buharlaştırma yoluyla konsantre edilir. Kondensatlar biyolojik arıtmaya yönlendirilir. Esas olarak ağır organik bileşiklerden oluşan konsantre yakılır veya geri dönüştürülür. Arıtma öncesi ve sonrası atık su konsantrasyonları Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2: Avrupa için sıyırıcı dip atık suyunun arıtma öncesi ve sonrası aralıkları

		Aritılmamış (ham sıyırıcı dipleri)	Aritıldıktan sonra* (nihai emisyon)
Atık su (birleşik akışlar)	Birimler	Aralık	Aralık
Toplam akış	kg/t akrilonitril	500–2.000	-
TOB	ppm ağırlık	4.000–20.000	-
TOB	kg/t akrilonitril	8–15	0,1–0,4 **
* Arıtma biyolojik veya yakma yoluyla olabilir.			
** Biyolojik arıtma için; TOK giderme oranının $\geq$ %90 olması beklenmektedir.			

Yan ürün geri kazanımı

Saf hidrojen siyanür, ideal olarak yeniden kullanım ve/veya satış için prosesten geri kazanılır. Her halükarda, geri kazanılan tüm hidrojen siyanürün sürekli olarak yakılmasını sağlayacak tesislere ihtiyaç vardır.

Asetonitril, ticari sınıf bir ürün oluşturmak üzere saflaştırılabilir. Bunun uygulanmadığı durumlarda, saflaştırılmamış asetonitril yakıt olarak yakılır.

Dönüştürülmemiş amonyak fazlalığı, sülfürik asit ile reaksiyona sokulur ve saflaştırılarak gübre olarak satılabilen bir amonyum sülfat çözeltisi üretilir. Yeniden kullanılabilir katı amonyum sülfat elde etmenin tek yolu, kristalizasyondur. Alternatif olarak, amonyum sülfat özel bir üniteye sülfürik aside dönüştürülebilir.

	Sıvı kalıntılar Ağır kalıntılar, söndürme sisteminden (ince katalizör kısımları ve ağır organik maddeler) ve sıyırıcı kolonların tabanından (ağır organik bileşikler/polimerler) geri kazanılır. Ağır kalıntı akımları ilk önce konsantre edilerek daha sonra tercihen ısı geri kazanımı ile yakılabilir (saha içinde veya dışında). Katı atıklar Kullanılmış katalizör, çökeltme ve/veya filtreleme yoluyla söndürme atık suyundan ayrılır ve bertaraf edilir veya metal geri kazanımı için arıtmaya tabi tutulur.
Depolama	Akrilonitril ve hidrojen siyanürün tehlikeli özellikleri nedeniyle, bunların depolanması, ambalajlanması ve sevkinde güvenlik çok önemlidir. Akrilonitril, başlatıcılar mevcutsa kendi kendine polimerleşme özelliğine sahiptir ve yanıcıdır. Bu nedenle ürüne stabilize edici maddeler eklenebilir ve güçlü bir şekilde tepkimeye girebilecek veya ısıl sürüklenme reaksiyonunu tetikleyebilecek safsızlıkların girişini önlemeye yönelik tedbirler alınır. Akrilonitril, tipik olarak atmosferik basıncıdaki azotun altındaki tanklarda depolanır. Akrilonitrilin kararlılığını sağlamak için çözeltide minimum miktarda oksijen bulunmalıdır. Tank havalandırmaları tipik olarak sulu yıkayıcılara yönlendirilir. Saf hidrojen siyanür büyük hacimlerde depolanmaz, ancak sürekli yeniden kullanımına veya imhasına yardımcı olmak için tipik olarak küçük hacimli bir tampon tank kullanılır. Hidrojen siyanür satılacaksa, nakliye gereksinimleri ile tutarlı olarak depolama kapasitesi en aza indirilir.

2.1.4.5.2 Adiponitril

Adiponitril, naylon sentezinde bir ara maddedir. Bütadienin hidrosiyantasyonu veya akrilonitrilin elektro-hidrodimerizasyonu ile üretilir. Akrilonitrilin elektro-hidrodimerizasyonu, kurşun kaplı karbon çelik elektrotlar içeren reaktörlerde gerçekleştirilir. Ham adipodinitril akışı, bir ürün akışı ve yakılacak yüksek/düşük kaynama noktalı fraksiyonlar üretmek üzere vakumla damıtılır. Elektrolitten fosfat ve borat türlerinin büyük kısmını geri kazanmak için bir kristalleştirici kullanılır. Kristalleştiriciden gelen sulu faz, kurşunun uzaklaştırılması için yönlendirilir; burada, santrifüj ile ayrılmak üzere bir kurşun çamuru oluşturmak için sodyum hidrojen sülfid eklenir.

2.1.4.5.3 Hekzametilendiamin

Adiponitril, yüksek basınçlı veya düşük basınçlı bir proses ile, heksametilendiamin (HMD) üretmek için katalitik olarak hidrojenlenebilir. Yüksek basınçlı proseste sıvı amonyak, yan ürünlerin oluşumunu baskılamak için kullanılır ve tipik hidrojenleme sıcaklıkları 80-150 °C olan bu işlem, amonyağı sıvı fazda koruyan 200–340 barg aralığında çalışma basınçları ile sonuçlanır. Düşük basınçlı prosesteki yan ürünlerin oluşumunu baskılamak için ise alkol ve/veya sulu bir alkali kullanılır. Hidrojenleme katalizörü, bir katalizör bulamacı veya sabit bir indirgenmiş kobalt, demir, rutenyum veya Raney nikel yatağı olabilir.

2.1.4.6 Siyanatlar/izosiyanatlar

Siyanatlar ve izosiyanatlar –NCO radikalini içerir. Mono-izosiyanatlar ticari olarak kullanılır, ancak bu terim genellikle di-izosiyanatlar için kullanılır. Toluen di-izosiyanat (TDI) ve metilen difenil di-izosiyanat (MDI), bu dokümanın 10. Bölümünde açıklanmaktadır.

2.1.4.7 Diğer

2.1.4.7.1 Kaprolaktam

Kaprolaktam, poliamid-6 (nylon) üretiminde kullanılan ana hammaddelerden biridir. Kaprolaktam, bir kısmı boya üretiminde çözücü olarak kullanılan ara sikloheksanon (ketoheksametilen) aracılığıyla üretilir. Bir kaprolaktam üretim birimi tipik olarak dört aşamadan oluşur:

- 1) Sikloheksanon (ANON) tesisi: Sikloheksanon, katalitik olarak fenol ve hidrojenle üretilir. Yan ürünleri sikloheksanol ve kalıntılardır (katran). Sikloheksanol, hidrojen üretimi gerçekleşirken sikloheksanona dönüştürülür. Katran, ısı üretimi amacıyla yakılır. Reaktörlerden çıkan atık gaz hidrojen ve metan içerir. Metan, hidrojen gazı için bir safsızlıktır. Atık gaz, sahanın yakıt gazı sisteminde kullanılır veya tutuşturulur.
- 2) Hidroksilamin fosfat oksim (HPO) tesisi: Kaprolaktam üretiminde temel ara ürün olan oksim, fosfat yolu kullanılarak üretilir. Bu, inorganik bir sıvının (amonyum nitrat, fosforik asit ve su) ve bir organik akımın (esas olarak toluenden oluşan) iki sirküler karşı akımlı sıvı akımını kullanır.
- 3) Hidroksilamin sülfat oksim (HSO) ve kaprolaktam saflaştırma tesisi: HSO yolundan gelen oksim artı fosfat yolundan gelen oksim, sülfat yoluyla kaprolaktama dönüştürülür.
- 4) Kaprolaktam bitirme tesisi: benzen ile kaprolaktam ekstrakte edilir. Ardından suyla yıkama ile amonyum sülfat ve organik safsızlıklar giderilir. Kalan benzen bir sıyrıcıda buharlaştırılır. İyon değişimi, katalitik hidrojen arıtma, buharlaştırma ve damıtma yoluyla ileri saflaştırma sağlanır.

Cevresel hususlar

Hava: Sikloheksanon tesisinin tank havalandırmalarından ve vakum sistemlerinden sikloheksanon, sikloheksanol, benzen ve sikloheksan emisyonları gerçekleşir. HPO tesisinin tank havalandırmalarından ve vakum sistemlerinden sikloheksanon; tank havalandırmadan toluen; katalitik NO_x arıtma ünitesinden ise NO_x ve NO₂ emisyonları gerçekleşir. HSO tesisinin tank havalandırmalarından ve vakum sistemlerinden sikloheksanon ve benzen emisyonları; SO₂ emisyonları; katalitik NO_x arıtma ünitesinden ise NO_x ve NO₂ emisyonları gerçekleşir. HPO ve HSO tesislerinden çıkan atık gazlar yakıt olarak kullanılır veya tutuşturulur. Azot oksit ve amonyaklı atık gazlar bir katalizör üzerinde azot ve suya dönüştürülür. Benzen tankları bir buhar imha ünitesine bağlıdır. Oleum, fenol ve amonyak depolama tanklarındaki havalandırmalar, sulu yıkayıcılarla donatılmıştır. Yükleme ve boşaltmadan kaynaklanan kayıpları azaltmak için dengeleme hatları kullanılır.

Su: Atık su buharla sıyrıldıktan sonra, temel kirletici kalıntıları kaprolaktam, sikloheksanon ve oksimdir ve atık su biyolojik olarak arıtılabilir. Ana TOK yükü, sikloheksanon üretiminde kaynaklanır. Sikloheksanondan kaprolaktamın üretimi için spesifik su hacmi 0,1–1 m³/t, KOİ yükü ise 1–10 kg/t aralığındadır. Amonyak satılabilir bir ürün olarak ayrılabilmesine rağmen, atık sular yine de önemli amonyak yüküne sahip olabilir; ancak bu yük biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon ile azaltılabilir.

Atıklar: Sikloheksanon üretiminden ortaya çıkan katran yakılır. Katalizörler geri kazanılır.

Enerji: Atık ısı geri kazanımı yaygın olarak uygulanmaktadır.

2.1.4.7.2 Piridin

Piridin (C_5H_5N) dünyanın her yerinde asetaldehit ve formaldehitin katalize amonoliziyle üretilir. **Metilpiridin**, piridin kullanımını içeren 2,2-bipiridil üretim prosesinin bir yan ürünüdür. **Dimetilpiridin**, yaş piridin geri kazanım tesisinde bir yan ürün olarak üretilebilir.

2.1.5 Fosfor içeren hidrokarbonlar

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (EED) (Ek I kısım 4.1(e)) “fosfor içeren hidrokarbonlara” herhangi bir örnek vermemektedir.

Bunlar özel bir ürün grubudur ve çoğu tarımsal böcek öldürücüler için önemlidir. Ancak bu tür ürünlerin üretimi bu belgenin kapsamında değildir. Bitki koruma ürünlerinde ve biyositlerde kullanılan fosfor içeren bileşikler, EED Ek I kısım 4.4'e dahil edilmiştir ve OFC MET-Ref kapsamındadır [205, COM 2006].

2.1.6 Halojenik hidrokarbonlar

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (EED) (Ek I kısım 4.1(f)) “halojenik hidrokarbonlara” herhangi bir örnek vermemektedir.

Klorlu ürünler büyük ticari öneme sahiptir ve az sayıda büyük hacimli bromlu ürün vardır. Ticari olarak en önemli halojenleme reaksiyonu, **etilen diklorür/vinil klorür monomerinin (EDC/VCM)** üretimidir ve bu, **11. Bölüm'de** örnekleyici bir işlem olarak ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Ticari veya çevresel açıdan önemli diğer halojenleme reaksiyonları şunlardır:

- EDC'nin trikloroetilen ve perkloroetilene klorlanması;
- metanolün metil klorüre hidroklorlanması (ve metilen klorüre ileri klorlama);
- klorokarbonların (örneğin kloroform) hidrokloroflorokarbonlara (HFC'ler) hidroflorlanması.

Aşağıdaki kimyasal ürünler bu belgede örnekleyici bir bölümde açıklanmamıştır ve bu nedenle burada yalnızca ana hatlarıyla açıklanmıştır.

2.1.6.1 Alil klorür

Alil klorür, propilenin klorlanmasıyla üretilir. Önemli miktarlarda ortaya çıkan klorlanmış yan ürünler (HCl, dikloropropan, 1,3-dikloropropilen) damıtma yoluyla ayrılır ve yakılır. HCl, satılmak üzere yakma fırınından geri kazanılır. Atık gazlar alkali bir sıvıyla temizlenir ve kalsiyum ve sodyum hipoklorit ortaya çıkar. Bazı tesisler atık gazı yakarak atık su oluşumunu engelleyebilir.

2.1.6.2 Kloroflorokarbonlar (CFC'ler)

CFC'ler, soğutma sıvısı ve TFE (tetrafloroetilen) monomerinin üretimi için hammadde olarak kullanılır. CFC'ler bir katalizör yardımı ile, kloroform ve hidrojen florürden üretilir. Yan ürün olarak hidrojen klorür oluşur ve su içerisinde % 30'luk HCl çözeltisi olarak satışa sunulur.

Cevresel hususlar

Hava: Atık gazlar termal olarak yakılır. Suda % 30'luk bir HCl çözeltisi satılmak üzere geri kazanılır. Klor buharları, klor imhasına gönderilir. Kirleticiler, çoğunlukla kaçak kaynaklardan gelen UOB'ler, halojenlenmiş aromatik hidrokarbonlar, freonlar ve triklorometandır.

Su: Hava sıyırıcılar atık sudaki organik bileşikleri (örneğin kloroform) çıkarır ve buharı yakma fırınına iletir. Başlıca kirleticiler, inorganik klor ve flor bileşikleridir.

Atıklar: Kullanılan katalizör harici olarak yenilenir.

Enerji: Endotermik proses.

2.1.6.3 Epiklorohidrin

Epiklorohidrin, iki aşamalı bir sulu faz reaksiyonu ile üretilir. Epiklorohidrin (kloropropilen oksit) üretiminin ilk aşamasında alil klorür ve hipoklorit reaksiyona girerek diklorohidrin ve HCl üretilir. Kombine bir hidroliz/rektifikasyon ünitesinde, diklorohidrin ayrıca sulu çözeltiden anında ayrılan epiklorohidrin oluşturmak için dikloro izopropanol ile reaksiyona sokulur. Yan ürünler arasında trikloro propan, tetrakloro propileterler ve kloroeter bulunur. Atık sudaki organik yük, ürün rektifikasyon kolonunun uzatılmasıyla azaltılabilir. Kireç ve diğer inorganik katılar süzülerek ayrılır. Organik yükün (TOK) büyük bölümü, biyolojik olarak parçalanması kolay olan gliserinden oluşur. Biyolojik arıtmaya alternatif olarak hipoklorit ile arıtma, KOİ ve AOX'u ortadan kaldırmak için uygulanır (90 % azalma ve 3 mg/l'lik artık AOX). Arıtma sonrası emisyonlar, yaklaşık olarak

3,5 kg KOİ/t ürün, 150 g AOX/t ürün ve 3 g EOX/t ürün seviyelerindedir. Sulu proses aşamalarında kalsiyum hidroksit yerine sodyum hidroksit uygulanması, ağır metallerin salınımını ve atık su çıkışının ilgili toksisitesini azaltabilir.

2.1.6.4 Kloro-asetik asit

Asetik asidin klorlanmasıyla (mono)kloro asetik asit üretilir. HCl yan ürünü soğutulur, yoğunlaştırılır ve reaktöre geri dönüştürülür ve herhangi bir artık asit, yıkayıcıda giderilir. Dikloroasetik asit ve hidrojen yan ürünleri, monokloro asetik asit, HCl gazı ve bazı istenmeyen aldehitlere (alkali yıkayıcıda çıkarılır) dönüştürülür. Fazla hidrojen atmosfere verilir. Atık su, yüksek miktarda organo-klor bileşiği içerir, ancak biyolojik arıtmaya uygundur.

2.1.6.5 Etil pentaklorotiyofen (EPCT)

EPCT, fosfor pentasülfür ve etanolün dietilditiofosforik asit (DETA) oluşturmak için reaksiyona sokulmasıyla üretilir. DETA, EPCT ve bir kükürt çökeltisi üretmek üzere klorlanır. Ayrıca 3.2.5 ve 3.2.6 sayılı kısımlara bakınız.

Cevresel hususlar

Hava: Etanol depolama tankından solunum salımları doğrudan atmosfere salınır. Reaktörün çıkış gazları, binanın kostik yıkayıcısının boşaltımından ve depolama tankı havalandırma deliklerinden çekilen kirli yanma havasıyla yakılır.

Su: Harcanan yıkayıcı sıvısı sık sık boşaltılır. Adsorberdeki (su yıkayıcı) hidrojen klorür dumanlarından hidroklorik asit (32 %) üretilir ve ticari olarak satılır veya alkali sıvı atık akımlarını nötralize etmek için kullanılır.

Atıklar: DETA filtresinin kartuşları toplanır ve atılmak üzere saha dışına gönderilir. Klorlamada oluşan kalıntılar çelik tamburlara boşaltılır ve sızdırmaz hale getirilmeden ve düzenli depolama alanına atılmadan önce soğumaya bırakılır.

2.1.7 Organometalik bileşikler

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (EED) (Ek I 4.1(c) kısmında) 'organometalik bileşiklere' herhangi bir örnek vermemektedir.

Organo-kurşun, organo-lityum, organo-magnezyum ve organo-kalay bileşiklerinin üretimi 2003 tarihli LVOC MET-Ref belgesinde açıklanmıştır. Söz konusu dönemde üretim düşüşte olmasına rağmen, yakıt katkı maddesi olarak kullanılmak üzere önemli hacimlerde kurşun alkiler üretilmekteydi. O zamandan beri, kurşun alkilerin üretimi daha da azalmıştır ve herhangi bir organometalik bileşiğin halihazırda LVOC olarak kabul edilecek, yeterli miktarlarda üretildiğini gösteren hiçbir bilgi yoktur.

2.2 LVOC üretiminde birim süreçler

LVOC üretmek için kullanılan birçok farklı kimyasal reaksiyon türü vardır. Bazı reaksiyonlar (örn. oksihalojenasyon) bir veya iki ürüne özeldir, diğer bazı reaksiyonlar ise (örn. oksitleme, halojenleme ve hidrojenleme) birçok işlemde kullanılır. Bu nedenle, LVOC üretiminden kaynaklanan emisyonların büyük bölümü, sık kullanılan birkaç birim işlemde kaynaklanmaktadır.

Tablo 2.3, çevre açısından en önemli birim süreçlerin bazı temel özelliklerine genel bir bakış sağlar. Bunu, ana birim süreçlerin kısa açıklamaları ve bunların potansiyel çevresel etkilerinin genel bir değerlendirmesi takip eder.

Tablo 2.3: Organik kimyasal üretiminde kullanılan birim süreçler

Proses	Besleme malzemesi		Koşullar		Ürünler
	Reaktifler	Süstratlar	Kataliz	Faz	
Oksitleme	Oksijen (Hava)	Parafinler, Olefinler, BTX-Aromatikler	Heterojen	Gaz	Asitler, Anhidritler, Epoksitler
			Homojen	Gaz-Sıvı	Alkoller, Aldehitler, Ketonlar, Asitler
			Yok	Gaz-Sıvı	Hidroperoksitler
Amoksidasyon	Oksijen, NH ₃	Olefinler, Alkil aromatikler	Heterojen	Gaz	Nitriller
Klorlama	Klor	Olefinler, Aromatikler,	Homojen	Gaz-Sıvı	Kloro-organikler
		Olefinler, Parafinler	Yok	Gaz-Sıvı	Kloro-organikler
Hidrojenleme	Hidrojen	CO, Aldehitler, Nitriller, Nitro bileşikler	Heterojen	Gaz	Alkoller, Aminler
Hidroformilasyon (Okso sentez)	H ₂ , CO	Olefinler	Homojen	Gaz-Sıvı	Aldehitler, Alkoller
Dehidrojenasyon		Parafinler, Olefinler, Alkil aromatikler, Alkoller	Heterojen	Gaz	Olefinler, Diolefinler, Aromatikler, Aldehitler, Ketonlar
Alkilleme	Olefinler, alkoller, kloro-organikler	Aromatikler	Heterojen	Gaz	Alkil-aromatikler
			Homojen	Gaz-Sıvı	Alkil-aromatikler

Kaynak: Griesbaum [179, CITEPA 1997]

2.2.1 Oksitleme

Saf oksijen ve atmosferik oksijen, LVOC üretiminde kullanılan en önemli oksitleyici maddelerdir. Atmosferik hava, saf oksijenden çok daha düşük bir maliyetle temin edilebilir olmasına rağmen, havada bulunan inert azot bileşeni reaksiyon ürünlerini seyreltecek ve çok daha büyük atık gaz akımları oluşturacaktır. Hidrojen peroksit, oksitleyici madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır ve üretimi Bölüm 12'de açıklanmaktadır.

Asal metal bazlı heterojen katalizörler, endüstriyel ölçekli oksitleme işlemlerinde baskın bir rol oynar; bunun önemli bir örneği, etilen oksit oluşturmak için etilen ve oksijen arasındaki gümüş katalizli gaz fazı reaksiyonudur (bkz.

7. Bölüm). Etilen hala yüksek seçicilikle doğrudan epoksitine oksitlenebilen tek olefindir. Diğer önemli endüstriyel oksitleme prosesleri asetik asit (bkz. 2.1.2.3), formaldehit (bkz. 6. Bölüm), fenol (bkz. 8. Bölüm), akrilik asit (bkz. 2.1.2.3), aseton ve adipik asit (bkz. 2.1.2.3) üretimidir.

Oksitleme reaksiyonları ekzotermiktir ve çıkan ısı proseste yeniden kullanılabilir. Heterojen olarak katalize edilen doğrudan oksitleme proseslerinde ve konsantre hidrojen peroksit veya organik peroksitleri içeren reaksiyonlarda yangın ve patlama riskleri mevcuttur.

Oksitleme proseslerine dair çevresel hususlar

Organik bileşiklerin oksitlenmesi, bazı yan ürünlerin (su dahil) ve kısmi ve tam oksitlenmesinden kaynaklanan atıklar üretir. Organik kimya endüstrisinde, aldehytler, ketonlar, asitler ve alkoller gibi bileşikler genellikle hidrokarbonların kısmi oksitlemenin nihai ürünleridir. Bununla birlikte, kısmi oksitleme reaksiyonlarının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi, genellikle malzemenin istenenden daha fazla oksitlenmesini önlemek için gereklidir, çünkü bu işlem, karbondioksit ve birçok istenmeyen gaz, sıvı veya yarı katı toksik yan ürün üretir [92, Sikdar et al. 1998].

Hava: Uçucu organiklerin emisyonları, reaksiyona girmemiş besleme, yan ürünler ve aldehytler ve asitler gibi ürün kayıplarından kaynaklanabilir. Organik bileşiklerin üretiminde normalde bir miktar karbondioksit üretilir; çünkü belirli bir miktarda karbonun tamamen oksitlenmesini önlemek mümkün değildir. Özellikle formaldehit olmak üzere aldehytler, çalışanların maruz kalımını en aza indirmek için dikkatli şekilde ambalaj ve sevk gerektirir ve bu, atmosferik emisyonları sınırlar. Asit gazları genellikle atık akışlarından uzaklaştırılmalıdır.

Su: AAT'de biyolojik bozunmayı sağlamak için, herhangi bir asidik bileşeni nötralize etmek ve biyolojik aktiviteyi engelleyebilecek klorlu türleri uzaklaştırılmak/yok etmek gerekir.

Atıklar: Oksitleme reaksiyonları katran ve kül üretebilir. Aynı zamanda kullanılmış katalizörlerin değiştirilmesinden veya yenilenmesinden de atıklar ortaya çıkacaktır.

Enerji: Genel anlamda, oksitleme reaksiyonları ekzotermiktir ve ısıнын geri kazanılması ve yeniden kullanılması için iyi fırsatlar sağlar.

2.2.2 Halojenleme

Halojenleme, ilave veya yer değiştirme reaksiyonları ile organik bir moleküle halojen atomlarının verilmesidir. Organik sentezinde bu işlem, moleküler halojenlerin ilavesini (örn. Cl₂, Br₂, I₂ veya F₂) ya da karbon-karbon çift bağlarına hidrohalojenasyonunu (HCl, HBr ya da HF ile) içerebilir. Yer değiştirme reaksiyonları, olefin, parafin veya aromatiklerdeki hidrojen atomlarının halojen atomları ile değiştirilmesini içerir. Klorlama, en önemli endüstriyel halojenleme reaksiyonudur. Klorlu organik ürünler arasında klorlu aromatikler, fosgen, klorlu metanlar, klorlu etanlar bulunur; bu bileşiklerle ilgili toksisite sorunları ek kontrol tedbirleri gerektirebilir. Doğrudan klorlama ile 1,2-dikloroetan (EDC) üretimi 11. Bölümde açıklanmaktadır.

Halojenleme işlemleri tipik olarak, organik bir besleme stokunun bir katalizör varlığında yükseltilmiş bir sıcaklıkta basınçlı bir sürekli reaktörde halojen veya halojenür ile reaksiyona sokulduğu, büyük ölçekli tesislerde gerçekleştirilir. Karışımın karmaşıklığına bağlı olarak bir dizi kolonda yoğunlaştırma ve damıtma ile ayrılan bir dizi halojenli organik ürün oluşur. İstenmeyen yan ürünler mümkün olduğunca prosese geri dönüştürülür. Reaksiyona girmemiş halojenler ve halojenürler geri kazanılır ve mümkün olan her yerde işleme veya başka bir üretken kullanıma geri döndürülür. Bir gaz akışını havalandırmanın gerekli olduğu durumlarda, VOC salınımı uygun bir teknikle (örneğin yakma, adsorpsiyon) azaltılır. Acil durum havalandırmaları

uygun azaltma tesislerine sahip bir toplama sistemine yönlendirilir. Damıtmalardan kaynaklanan ağır uçlar gibi kalıntılar yakılır.

Halojenleme, çok çeşitli reaksiyon seçenekleriyle karakterize olmasına rağmen, bir dizi çevresel husus hemen hemen tüm seçeneklerle ilişkilidir. Bunlar:

- organo-halojenlerin havaya, suya ve toprağa salınım potansiyeli;
- dioksin oluşma potansiyeli;
- karmaşık depolama, ambalaj ve sevk tekniklerinin gerekli olabilmesi;
- halojenürler ve halojen gazların oluşması ve su ve/veya kostik yıkamayla azaltılmasının gerekmesidir.

Halojenleştirici madde seçimi doğal olarak reaksiyon kimyasına bağlıdır, ancak alternatif ajanların güçlü ve zayıf yönlerinin dikkate alınması, kullanımlarındaki bazı genel faktörlere ilişkin bir fikir verir (bkz. Tablo 2.4).

Tablo 2.4: LVOC üretimi için kullanılan halojenleştirici maddelerin karşılaştırılması

Halojenleştirici madde	Avantaj(lar)	Dezavantaj(lar)
Klor	Çoğu reaksiyon yalnızca, çıkış gazından kolayca uzaklaştırılabilen yan ürün gaz akımları oluşturacaktır. Reaksiyonun tamamlanması üzerine genellikle yalnızca çok az miktarda klor kalır.	Normalde sofistike depolama ve işleme tesisleri gereklidir.
Alüminyum klorür	Kolaylıkla bulunabilir. Karmaşık depolama tesisleri gerektirmez. Diğer yaklaşımlar kullanılarak üretilmesi zor olan maddeleri üretmeye yönelik kimyasal reaksiyonları gerçekleştirmek için kullanılabilir.	Nemli hava ile kolayca temas eden dumanlar, hidrojen klorür ve alüminyum hidroksit oluşturur. Alüminyum tuzları içeren önemli miktarda sulu atık üretir. Bu atık su genellikle oldukça asidiktir. Katıların reaksiyon kabına yüklenmesi, özel katı ambalaj ve sevk ekipmanı gerektirebilir.
Hidrojen halojenürler	Susuz formda veya sulu çözelti olarak kolaylıkla bulunabilir. Gazlı yan ürün oluşturmayabilir.	Genellikle sofistike depolama, ambalaj ve sevk tesisleri gereklidir.

Halojenleştirme proseslerinde neredeyse her zaman bir reaksiyon kabı (organik beslemeyi seçilen halojenleştirici ajan ile birleştirmek için) ve bir ayırma tekniği (atığı üründen ayırmak için) olacaktır. Reaktörlerden başlıca salınımlar, UOB'ler (potansiyel olarak organo-klorinler), halojenürler/halojenler ve sulu bir reaksiyon ortamı çözeltisi (HCl veya inorganik tuzlar) olacaktır. Ayırma işlemlerinden yıkama suları (filtrelemeden) ve uçucu organik bileşikler (buharlaşmadan) ortaya çıkabilir.

Halojenleme proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Atık gazların arıtılması öncelikle asidik akışlar, reaksiyon gazları ve nötr atık akışları arasında bir ayırım yapılmasını gerektirir. Tanklardan, damıtma kolonlarından ve proses havalandırma deliklerinden gelen hava akımları, düşük sıcaklıkta yoğunlaşma veya yakma gibi teknikler kullanılarak toplanabilir ve arıtılabilir. Asit akışlarının arıtılması daha problemlidir; çünkü asit gazları ve suyla temas eden herhangi bir ekipman, aside dayanıklı malzemelerden yapılmış veya iç kaplamalı olmalıdır. Atık gazın halojen içeriği değerli bir hammaddeyi temsil eder ve kirlilik kontrol teknikleri, geri kazanımı ve yeniden kullanımı için bir fırsat sunar (hidrojen halojenürler veya sulu çözelti olarak). Bunun için kullanılan teknikler şunları içerebilir:

- ürün geri kazanımı (sıvı akımlarının buharla sıyrılması ve ardından işleme geri beslenmesi yoluyla);
- asit gazının kolayca halojenlenen bir bileşikle (tercihen işlemde kullanılan bir hammadde) yıkanması;
- sulu asit vermek için asit gazının suda emilmesi (çoğunlukla çevre koruma için kostik yıkama);
- organik bileşenlerin organik çözücülerle yıkanması;
- organik yan ürünlerin başka bir işlemde hammadde olarak kullanılmak üzere yoğunlaştırılması (örn. 1,1,2-trikloroetanın 1,1-dikloroetilene dönüştürülmesi).

Su: Halojenli hidrokarbonların (özellikle aromatiklerin) biyolojik olarak parçalanabilirliği halojen içeriği arttıkça azaldığından atık su akışlarında da önemli hususlar vardır. Biyolojik atık su arıtma tesislerinde yalnızca düşük derecede klorlama içeren klorlu hidrokarbonlar, ancak konsantrasyonları belirli seviyeleri aşmadığı takdirde bozunur. Klorlu bileşikler içeren atık su, genellikle sıyırma, özütleme ve adsorpsiyon (aktif karbon veya polimerik reçineler üzerinde) yoluyla biyolojik arıtmadan önce masraflı bir ön arıtma gerektirir. Hidrojen klorürü ayırmak için reaksiyon gazlarının suyla söndürülmesinden kaçınılması (örneğin klorlu etanlar ve etilenlerin üretiminde) ile, atık su kirliliği önemli ölçüde azaltılabilir.

Atıklar: Reaktör artıkları veya kullanılmış katalizörler gibi kaynaklardan katı atıklar ortaya çıkabilir. Yakma, organik bileşenlerin imhası için yaygın bir yöntemdir, ancak PCDD/F oluşumunu önlemek için yakma koşullarına dikkat edilmelidir.

2.2.3 Hidrojenleme

Katalitik hidrojenleme, bir katalizör varlığında organik moleküle hidrojen eklenmesini ifade eder. Doymamış bir molekülün çift bağına doğrudan hidrojenin eklenmesini; azot içeren bileşiklerde oksijenin değiştirilmesiyle amin oluşumunu; ve aldehitlere ve ketonlara ilavesiyle alkol üretimini içerebilir. Bu reaksiyonlar, çoğu fonksiyonel grubu genellikle ılımlı koşullar altında ve yüksek seçicilikle, kolayca azaltmak için kullanılır. Hidrojenleme ekzotermik bir reaksiyondur ve denge, çoğu çalışma sıcaklığında genellikle hidrojene edilmiş ürüne doğru uzanır. Sikloheksan (bkz. 4.Bölüm), hidrojen peroksit (bkz. 12. Bölüm), fenol (bkz. 8. Bölüm) ve toluen diamin (TDA) (bkz. 10. Bölüm) gibi çok çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılır. Hidrojenleme katalizörleri heterojen veya homojen olabilir. Heterojen katalizörler katıdır ve gazlarda veya sıvılarda ayrı bir faz oluşturur. Oldukça yanıcı gazlar ve buharlar için geçerli olan genel güvenlik tedbirleri, özellikle hidrojen için geçerlidir. Hidrojen, diğer gazların çoğundan daha geniş olan konsantrasyon limitlerinin üzerinde, havada ve oksijende yanıcıdır. Kapalı bir alandaki yanıcı karışımlar, bir alev veya kıvılcımla tutuşursa patlayacaktır ve bu nedenle, tanklardan ve ekipmandan hidrojen gazı sızıntısını önlemek için özel tedbirler alınmalıdır.

Hidrojenleme proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Hidrojenleme reaksiyonlarından kaynaklanan UOB emisyonları nispeten düşüktür, ancak hidrojen açısından zengin havalandırma akımları tipik olarak yanma ünitelerinde azaltılır. Hidrojenle ilgili olası sorunlar, yem hammaddelerindeki kükürt safsızlıklarından veya hidrojen üretiminin kendisinin toz ve kül yan ürünlerinden kaynaklanabilir. Kükürt bileşiklerinin az miktarları (örn. SO₂, H₂S) seyreltik kostik çözeltilerde veya aktifleşmiş kömür üzerinde absorbe edilebilir. Daha büyük miktarların sıvı veya katı kükürde dönüştürülmesi gerekebilir.

Su: Oksijenli bileşiklerin hidrojenlenmesinde (örn. anilin veya TDA üretiminde) su üretilebilir ve atık su haline gelir. Hidrojenleme reaksiyonlarından kaynaklanan spesifik atık su hacimleri genellikle düşüktür. Hidrojene okso ürünleri genellikle iyi

biyolojik olarak parçalanabilirlik ve düşük toksisite, anilin bileşikler ise biyolojik muameleye ek önlemlere ihtiyaç duyabilir.

Atıklar: Harcanmış katalizörler bazen atık olarak arıtılır veya değerli metaller için geri kazanılır. Hidrojenleme reaksiyonları çok az istenmeyen yan ürün oluşturur, veya hiç oluşturmaz. ‘Yeşil yağ’ (asetilenlerin ve dienlerin polimerizasyon ürünü) olarak adlandırılan ürünün oluşumu, hidrojenleme reaktörlerinin olası bir yan etkisidir.

2.2.4 Esterleştirme

Esterleştirme, tipik olarak bir organik asit ve bir alkolden esterlerin oluşturulmasıdır. En yaygın esterleştirme yöntemi, konsantre bir alkol ile konsantre bir karboksilik asidin suyun ortadan kaldırılmasıyla reaksiyona girmesidir. Esterleştirme bir denge reaksiyonudur. Sadece güçlü karboksilik asitler bir katalizör olmadan yeterli hızda reaksiyona girebilir, bu nedenle reaksiyona yardımcı olmak için genellikle güçlü bir mineral asit (sülfürik asit veya hidrojen klorür gibi) eklenmelidir. Asit anhidritler, örneğin dialkil ftalat üretiminde kullanılır ve trigliseritler, biyodizel olarak kullanılmak üzere yağ asidi metil esterleri (FAME) üretmek için trans esterleştirilir. Esterleştirme reaksiyonlarının ana ürünleri dimetil tereftalat, etil akrilat, metil akrilat ve etil asetat, butil asetat ve FAME'dir.

Esterleştirme proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Çözücü buharları toplanabilir ve arıtılabilir (örn. yakma, adsorpsiyon).

Su: Esterleştirme reaksiyonlarının tek yan ürünü su olduğundan, atık su oluşumu genellikle düşüktür. Katı polimer bazlı iyon değişim reçinelerinin seçimi, katalizör nötralizasyonu ve ilgili atık su arıtma ihtiyacını ortadan kaldırır. Çoğu ester, düşük toksisiteye sahiptir; çünkü su veya nemli hava ile temas halinde kolayca hidrolize olurlar. Bu nedenle asit ve alkol bileşenlerinin özellikleri daha önemlidir.

Atıklar: Atık akışları, herhangi bir organik çözücü, su ve alkol bileşeninin geri kazanılmasıyla (ve yeniden kullanılmasıyla) azaltılabilir. Atık su arıtımından kaynaklanan her türlü atık yakılabilir (kaynama noktaları yüksekse) veya yeniden kullanım için damıtma yoluyla geri kazanılabilir (düşük kaynama noktalı bileşenler için).

2.2.5 Alkilleme

Alkilleme, bir alkil grubunun yer değiştirme veya ekleme yoluyla organik bir bileşiğe dahil edilmesidir. Altı tür alkilleme reaksiyonu vardır:

- karbona bağlı hidrojenin değiştirilmesi (örneğin, etilen ve benzenden etilbenzen);
- azota bağlı hidrojenin değiştirilmesi;
- bir alkol veya fenolün hidroksil grubundaki hidrojenin değiştirilmesi;
- karbon-metal bağı oluşturmak için metale katma;
- kuaterner bir amonyum bileşiği oluşturmak için tersiyer amine katma;
- kükürt veya silikona çeşitli ilaveler.

Alkillemenin başlıca kullanımı, REF MET-Ref kapsamında olan, benzinde kullanılan alkilatların rafinerilerde üretimidir. Diğer önemli alkilleme ürünleri arasında etilbenzen (bkz. 5.Bölüm), izopropilbenzen (kümen), lineer alkilbenzen, tetrametil kurşun ve tetraetil kurşun bulunur. Alkilleme genellikle 200 °C'den yüksek sıcaklıklarda ve atmosferik basınçların üstünde, sıvı fazda gerçekleştirilir. Katalizörler hidroflorik, sülfürik veya fosforik asittir. Daha yüksek sıcaklıklar, beklenen ürün özgünlüğünün azalmasına ve

artan yan ürün oluşumuna neden olur. Daha yeni bazı alkilleme işlemleri (örneğin etilbenzen ve kümen için), daha verimli olabilecekleri ve daha düşük emisyonlara sahip olabilecekleri için zeolit katalizörleri kullanır. Alüminyum triklorür veya bor triflorür gibi Lewis asitleri de katalizör olarak kullanılabilir.

Alkilleme proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Alkilleme reaksiyonları ile havaya UOB emisyonları ortaya çıkabilir; etilbenzen için 5. Bölüme ve ayrıca izopropilbenzenin kısa tanımına (2.2.1) bakınız.

Atıklar: Zeolit katalizörlerine dayalı olmayan daha eski işlemler daha fazla atık üretme eğilimindedir. Alkil halojenürler ve sülfatlar atık ürün bertarafına ilişkin sorunlara neden olur [92, Sikdar ve ark. 1998].

2.2.6 Sülfonasyon

Sülfonasyon, bir sülfonik asit grubunun (veya karşılık gelen tuz veya sülfonil halojenürün) bir karbon atomuna bağlanması işlemidir. Ayrıca, oluşan ürünlerden bağımsız olarak herhangi bir organik bileşiğin sülfürik asit ile işlenmesidir. Deterjanların çoğunu (karışık lineer alkil benzenleri kükürt trioksit gazı veya dumanlı sülfürik asit ile sülfonatlayarak) ve izopropil alkol (propilenin sülfonasyonu ile) üretmek için kullanılır. Lineer alkilbenzenler için en yaygın olarak kullanılan sülfonatlama maddesi kükürt trioksittir.

Reaksiyonlar çok çeşitli hammaddeleri ve ürünleri kapsar; ancak çoğu, yüksek miktarda asit ihtiyacı (reaksiyonu yürütmek için) ve asit gazı çıkımı ile karakterizedir. Sülfonasyon genellikle kükürt trioksit (SO_3) açısından zengin gaz akımı oluşturur; bu akım %98 sülfürik asit içerek seramik dolgulu bir yıkayıcıda artırılabilir ve ardından sisi gidermek için kartuş filtre kullanılır.

Aromatiklerin sülfonasyonunda, reaktöre organik malzeme artı sülfonatlama maddesi (genellikle sülfürik asit ve nitrik asidin 'karışık bir asidi') yüklenir. Çok çeşitli çalışma koşulları kullanılabilir, ancak tipik olarak atmosferik basınç ve 100 °C'lık bir sıcaklık söz konusudur. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından, karışım su veya buz içinde (muhtemelen ayrı bir kapta) söndürülür. Reaktörden salınımlar şunları içerebilir:

- reaksiyon ve söndürmeden kaynaklanan asit buharları (büyük ölçüde sülfürik asit);
- reaksiyonu yürütmek için fazlalığın kullanımından kaynaklanan reaksiyona girmemiş sülfonatlayıcı;
- UOB emisyonları;
- asidik atık sular.

Ayrırma aşamasında, söndürülen karışım, basınçlı filtrasyon kullanılarak ayrılır. Bu faaliyetten kaynaklanan salınımlar aşağıdakileri içerebilir:

- Reaksiyona girmemiş hammadde ve asitle kirlenmiş süzüntü. Bunların bir kısmı geri dönüştürülebilir, ancak çoğu alçıtaşı oluşturmak için kireçle nötralize edilir.
- Nötrleştirilmesi gereken, seyreltik asitik yıkama suları (ürünün filtrede yıkanmasından)

Kükürt trioksit gazı normalde **alifatiklerin sülfonasyonunda/sülfatlanmasında** kullanılır. Reaksiyon, asidik buharlar, UOB'ler ve asidik atık sular üretir. En önemli ürünler deterjanlarda kullanılan lineer alkil sülfonatlarıdır (LAS). Atık gaz akımları ayrıca asit reaksiyon ürününün nötrleştirilmesinden ve herhangi bir yerinde kükürt trioksit üretiminden de kaynaklanabilir.

Sülfonasyon proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Reaksiyon ve söndürmeden kaynaklanan asit buharları (büyük ölçüde sülfürik asit). Reaksiyonu yürütmek için fazlalığın kullanımından kaynaklanan reaksiyona girmemiş sülfonatlayıcı. (SO_3 /hava reaktörlerinden gelen havadaki SO_2 ve SO_3 - tesisler genellikle kükürt brülörleri ve SO_2 'den SO_3 'e dönüşümle entegredir).

UOB emisyonları sülfone edilen türlere bağlıdır ve bunların çoğu büyük moleküllerdir.

Su: Reaktörden çıkan asidik atık sular ve nötralizasyon gerektiren seyreltik asidik yıkama suları (ürünün filtre üzerinde yıkanmasından kaynaklanan). Reaksiyona girmemiş olan hammadde ve asitle kirlenmiş, ayırma aşamasından çıkan süzöntü.

Atıklar: Dumanlı sülfürik asit (oleum) son derece güçlü bir oksitleyicidir, bu nedenle sülfonatlayıcı olarak kullanıldığında, bertaraf edilmesi gereken katran yan ürünleri üretebilir. Harcanan dumanlı sülfürik asidin de yenilenmesi veya bertaraf edilmesi gerekecektir.

2.2.7 Dehidrojenasyon

Dehidrojenasyon, hidrojenin organik bir bileşikten uzaklaştırılarak yeni bir kimyasal oluşturması işlemidir (örneğin doymuş bileşikler doymamış bileşiklere dönüştürmek için). Dehidrojenasyon sırasında C-C bağ yırılması meydana gelmez. Alkollerin dehidrojenasyonu ile aldehit ve keton üretmek için kullanılır. Önemli ürünler arasında aseton, sikloheksanon, metil etil keton (MEK) ve stiren bulunur. Bu birim süreç, belgenin etilbenzen dehidrojenasyonu ile ilgili örnekleyici bir bölümünde daha ayrıntılı olarak incelenmektedir (bkz. Bölüm 5). AB'de ayrıca propandan propilen üretmek için de kullanılmaktadır.

Dehidrojenasyon proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Hidrojen açısından zengin büyük havalandırma akışları üretilir ve diğer işlemler için hidrojen beslemesi veya yakıt olarak kullanılabilir. Uçucu hidrokarbonlar, temizleme ve tasfiye gazlarında bulunacaktır ve muhtemelen yararlı enerji üretimi ile birlikte toplama ve işleme gerektirecektir. Asit gazı yakma fırınlarından kükürt dioksit emisyonları ortaya çıkabilir.

Su: Söndürme suyu, seyreltme buharı ve koksuzlaştırma suyu tahliyeleri, arıtma gerektiren başlıca proses akışlarıdır. Yüksek kirlilik yüküne sahip atık su akışları, biyolojik bozunma tesisine kabul edilmeden önce ön arıtma gerektirebilir. 'Yeşil yağ' gibi diğer sıvı atıklar (etilen üretiminde asetilen dönüşümünden) buhar veya enerjiyi geri kazanmak için yakılabilir.

Atıklar: Proses atıkları, sülfür yıkamada, temizleme asitlerinde, katalizörlerde, katranlarda, polimerlerde, atık yağlarda, kok kömüründe ve geri dönüştürülemeyen özütleme ajanlarında (örneğin N-metilpirolidon) kullanılan kostik veya aminleri içerir.

2.2.8 Parçalama

Parçalama, büyük hidrokarbon moleküllerini, ayrılabilen ve daha ileri işlemlere tabi tutulabilen, daha küçük hidrokarbon zincirlerinin bir karışımını üretmek için uygulanan bir işlemdir. İşlem, kimya endüstrisi için besleme olarak gerekli olan çok büyük hacimlerde etilen, propilen, bütünler ve butadienler üretmek amacıyla, uygun hidrokarbon besleme stoklarına (örneğin nafta, etan, LPG) uygulanır. Termal piroliz veya EDC'nin vinil klorür ve HCl'ye parçalanması homojen, birinci dereceden, serbest radikal zincirleme tepkime olarak meydana gelir (düşük olefinler için Bölüm 3'teki örnekleyici prosese ve EDC parçalama için Bölüm 11'e bakın). Parçalama, katalitik veya termal proses yolları ile sağlanabilir.

Olefinler genellikle petrol fraksiyonlarının buharla parçalanmasıyla üretilir. Hidrokarbon akışı ısıtılır, buharla karıştırılır ve besleme stokuna ve işlenen malzemeye bağlı olarak, 500-680 ° C'lik başlangıç parçalama sıcaklıklarına kadar ısıtılır. Tipik çıkış sıcaklıkları 775-875 ° C'dir. Doymuş hidrokarbonların doymamış bileşiklere dönüşümü oldukça endotermiktir ve bu nedenle yüksek enerji girdileri gereklidir. Yüksek sıcaklıkta

kırma ayrıca parafin gazlarından, naftalardan, gaz yağlarından veya diğer hidrokarbonlardan piroliz benzini üretmek için kullanılır.

Parçalama proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Parçalayıcı fırın işlemlerinden azot oksitler ortaya çıkar.

Atıklar: Prensip, parçalama işleminden elde edilen tüm yan ve eş ürünler, sonraki kimyasal dönüşümler için hammadde olarak veya yakıt olarak kullanılmak üzere işlenebilir.

Enerji: Parçalama, önemli bir enerji kullanıcısıdır.

2.2.9 Hidroliz

Hidroliz, iki veya daha fazla yeni madde oluşturmak için organik bir bileşiğin suyla reaksiyonudur. Hidrasyon, suyun bozunmasına neden olmaksızın bir bileşikle reaksiyona girdiği proses varyantıdır. Bu yollar, alkoller (örneğin etanol), glikoller (örneğin etilen glikol, propilen glikol) ve propilen oksit üretiminde kullanılır. Etilen glikol üretimi 7. Bölüm'de örnekleyici bir proses olarak ele alınmıştır).

Hidroliz proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Reaktörlerden çıkan UOB'ler genellikle düşüktür.

Su: Çoğu durumda, hidroliz ve hidrasyon ürünleri biyolojik olarak bozunabilir.

2.2.10 Karbonilleme

Karbonilleme (karboksilleme), organik bir bileşiğin karbon monoksit ile birleşimidir. Bir ek karbon atomu içeren aldehytlar ve alkoller üretmek için kullanılır. Başlıca ürünlerden biri asetik asittir. Hidroformilleme ('okso' işlemi), olefinlerin karbon monoksit ve hidrojenler ('sentez gazı') bir kobalt veya rodyum katalizör varlığında (örn. n-bütiraldehit, izo-oktil alkol ve izodekanol üretiminde) reaksiyona sokulduğu bir varyanttır. Etilheksanol üretiminin bir açıklaması 3.3.2.1'de bulunabilir.

Karbonilleme proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: İşlem tipik olarak, CO₂, CO, H₂ ve diğer UOB harici bileşiklere ek olarak, bazı UOB'leri de içeren büyük hacimli, sıcak havalandırma akışları üretir. Artık gaz geri kazanılır ve yakıt olarak kullanılır veya yakılır.

Su: Biyolojik arıtmadan önce atık sudan uzaklaştırılacak ağır metaller (katalizörden).

Atıklar: Harcanan katalizörler.

2.2.11 Oksiasetilleme

Oksiasetilleme, doymamış bir asetat ester üretmek için bir olefine oksijen ve bir asetil grubunun eklenmesini içerir. Etilen, asetik asit ve oksijenden vinil asetat üretmek için kullanılır.

2.2.12 Nitrolama

Nitrolama, bir hidrojen atomunun (organik bir bileşikte) bir veya daha fazla nitro grubu (NO_2) ile değiştirilmesini içerir. Birçok nitrolama reaksiyonu güvenlik nedenleriyle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilse de, yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve yüksek oksitleyici ortam nedeniyle yan ürünler kaçınılmazdır. Alifatikler nitrolanabilir (örn. Nitro-parafinler) ancak aromatiklerin nitrolanması ticari açıdan daha önemlidir (örn. nitrobenzen ve nitrotoluenler gibi patlayıcılar ve sevk yakıtları). Bununla birlikte, patlayıcı nitro bileşiklerin üretimi, bu belgenin kapsamında değildir. Patlayıcı üretiminde kullanılan nitro bileşikler, EED Ek I'in 4.6 kısmına dahil edilmiştir ve OFC MET-Ref kapsamındadır [205, COM 2006]. Nitrolama, toluen diizosiyanat (TDI) üretiminde bir ara ürün olarak dinitrotoluen üretmek için kullanılır (10. Bölümdeki örnekleyici proselere bakın).

Nitrolama proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Reaksiyondan ve söndürmeden kaynaklanan asit buharları (büyük ölçüde nitrik veya sülfürik asit). Reaksiyonu yürütmek için fazlalık miktarda kullanım nedeniyle, reaksiyona girmemiş nitrolama maddesi çıkar. UOB emisyonları. Azot oksitler açısından zengin gaz akımları.

Su ve atık: Aromatik nitrolama, nötrleştirme ve bertaraf veya geri kazanım (örn. damıtma yoluyla) ve yeniden kullanım gerektiren büyük miktarlarda atık karışık asit üretebilir. Ürünler ve yan ürünler genellikle zayıf biyolojik bozunurluğa sahiptir ve toksiktir, bu nedenle sulu atıkların çıkarılması veya yakılması gibi tedbirler gereklidir [92, Sikdar ve ark. 1998].

Ayrıca nitro bileşiklerin üretimi hakkında, belgenin 2.1.4.4 kısmında verilen bilgilere de bakınız.

2.2.13 Dehidrasyon

Kimyasal dehidrasyon, suyun dışarı atılmasıyla yeni bir bileşiğin olduğu bir ayrışma reaksiyonudur. Bu işlemin ana ürünü olan üre, amonyum karbamatin dehidrasyonu ile üretilir.

2.2.14 Amonoliz

Amonoliz, aminleme maddeleri olarak amonyak veya birincil ve ikincil aminlerin kullanıldığı amin oluşturma işlemidir. Amonolitik reaksiyonlar ayrıca, aminlerin bir amonyak-hidrojen karışımı ve bir hidrojenleme katalizörü kullanılarak doğrudan karbonil bileşiklerinden oluşturulduğu hidroammonolizi içerir.

Amonolizin başlıca ürünleri karbamik asit, etanolaminler (bkz. 9. Bölüm) ve alkilaminlerdir.

Amonoliz proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Etanolamin üretimine bağlı olarak, reaktörlerden çıkan UOB'ler azdır, ancak damıtma ile ilişkili atık gazlar vardır. Koku problemlerinden kaçınmak ve amonyağı geri kazanmak için amonyak veya amin içeren çıkış gazı yıkanır veya yakılır. Akrilonitril üretiminde hidrojen siyanür ve asetonitril üretilir ve hidrojen siyanür geri kazanılabilir.

Su: Reaksiyona girmemiş amonyak, sıyırma yoluyla alkali atıklardan geri kazanılabilir ve prosese geri dönüştürülür. Atık suda kalan amonyak sülfürik asitle nötralize edilebilir (gübre olarak kullanılmak üzere amonyum sülfat çökeltisi üretir) veya biyolojik olarak arıtılabilir. Metanol ve aminler gibi safsızlıklar içeren atık sular yakılarak veya biyolojik arıtma yoluyla bertaraf edilebilir.

Atıklar: Sıyrıcı diplerinden çıkan katı atıklar yakılır. Harcanan katalizörler.

2.2.15 Yoğunlaşma

Yoğunlaşma, iki veya daha fazla molekülün birleşip su, alkol veya başka bir düşük molekül ağırlıklı bileşik çıkardığı kimyasal bir reaksiyondur. Reaktantların her biri, ayrılan bileşiğin bir kısmına katkıda bulunur. Yoğunlaşmada ilk adım ekleme olduğundan, katılma reaksiyonlarıyla bazı örtüşmeler gerçekleşir. Asetik anhidrit, bisfenol A ve etil hekzanon üretiminde yoğunlaştırma kullanılır.

Yoğunlaştırma proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Reaktör emisyonları genellikle düşüktür ve tipik olarak bir yakma ünitesinde azaltılır. Damıtma işlemleri bir emisyon kaynağı olabilir.

Su: Spesifik atık su hacimleri genellikle düşüktür; faz ayrımından sonra geri dönüşüm mümkün değilse, atık su esas olarak reaksiyon suyundan oluşur. Atık su, genellikle orta veya zayıf düzeyde biyobozunluluk gösteren yüksek kaynama noktalı bileşenlerden (yoğuşma ürünleri/yan ürünler) ve daha iyi biyolojik bozunmaya sahip düşük kaynama noktalı bileşenlerden oluşur.

2.2.16 Fermantasyon

Temel olarak yiyecek veya içecek üretmek için kullanılan fermantasyon işlemleri, FDM MET-Ref kapsamında ele alınmaktadır. Ana ürünün kimyasal veya yakıt olarak kullanıldığı durumlarda, kimya endüstrisine yönelik MET-Ref'lerin kapsamında değerlendirilmektedir. Fermantasyon, mikroorganizmaların neden olduğu ve karbondioksit, ısı ve etanol, bütanol/aseton, sitrik asit ve ksantan sakızı gibi organik kimyasallar üreten bir kimyasal değişim sürecidir (bkz.2.1.2.1.3'te verilen kısa biyoetanol açıklaması). Şeker pancarı ve buğday sapı dahil olmak üzere çok çeşitli lignoselüloz biyokütle malzemeleri, besleme stoku olarak kullanılabilir. Fermantasyon, 10 % veya daha az oranda istenen ürünü içeren seyreltik bir ürün akışı üretir ve daha sonra konsantre edilmesi veya ayrılması gerekir, örneğin etanol genellikle enerji yoğun bir işlem olan damıtma ile fermantasyon sıvısından ayrılır. Proses varyantları şunları içerir:

- organizma türüne göre: prokaryot (bakteri, siyanobakteriler) veya ökaryot (maya, yosun vb.);
- besin türüne göre: karbon kaynağı (mısır şekeri, nişasta, selüloz), azot kaynağı (soya fasulyesi, mısır suyu), fosfor kaynağı vb.
- reaktörler kesikli veya sürekli olarak çalışabilir ve fermentör veya biyoreaktör olabilir;
- ürün tipine göre: biyokütle (maya), metabolik ürünler (enzimler), modifiye edici bileşikler, rekombinant ürünlerin üretimi.

Fermantasyon proseslerine dair çevresel hususlar

Hava: Fermentör çıkış gazı, atık et suyu ısısının etkisiz hale getirilmesi sırasında ve kültivasyon sırasında güçlü kokulara sahip olabilir. Proses parametreleri ve baca konumları kokuyu azaltabilir. Çıkış gazı, yıkama veya başka yollarla arıtılabilir. Termal oksitleyiciler koku ve UOB emisyonlarını azaltabilir. Fermantasyondan ve tesisin tahıl ambalaj ve sevk alanları gibi diğer kısımlarında toz oluşabilir.

Su: Fermente et suları, hem belediye atık su arıtma tesislerindeki organizmalar hem de yerel su yollarındaki tatlı su/tuzlu su türleri için kayda değer toksisiteye sahip olabilir. Genellikle, aktif ürün bileşeni anti-parazitik veya anti-enfektif, yani diğer yaşam formlarını öldürmek için elenen bileşikler varsa, bir miktar su toksisitesi gözlenir.

Çevreye büyük miktarlarda sıvı salınımı, alıcı sudaki biyokimyasal oksijen ihtiyacını (BOİ) artırabilir.

Atık: Et suyu atıklarının bertaraf edilmesiyle ilgili endişeler en başarılı şekilde fermentör atığının bir hayvan yemi katkı maddesi veya uygulanabilir olduğunda bir mahsul gübresi olarak kullanılmasıyla giderilmiştir.

2.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

LVOC proseslerinden kaynaklanan emisyonların özellikleri ve ölçeği oldukça değişkendir. Emisyonlar, ham madde bileşimi, ürün yelpazesi, ara ürünlerin nitelikleri, yardımcı malzemelerin kullanımı, proses koşulları, proses içi emisyon önleme tedbirlerinin kapsamı ve boru sonu arıtmanın türü gibi faktörlere bağlıdır.

Proses emisyonlarının çok spesifik nedenleri olabilir:

- Hammaddeler, işlemde değişmeden geçen ve atık su veya atık gazla atılan kirletici maddeler içeriyor olabilir (örn. MDI işlemi, fenol (anilin besleme stoğunda) ve metanol (formaldehit besleme stoğunda) varlığından kaynaklanan emisyonlara sahiptir).
- Proses, havayı bir oksidan olarak kullanabilir ve bu, atmosfere havalandırılması gereken bir atık gaz (esas olarak azottan oluşan) oluşturur (örneğin, EDC işleminde oksiklorinasyon, formaldehit işleminde metanol oksidasyonu ve fenol işleminde kümen oksidasyonu).
- Proses reaksiyonları, ürünle karışan (örn. formaldehit üretimi) ve ayırma gerektiren (ör. MDA, TDA veya EDC üretiminde olduğu gibi) su ortaya çıkarabilir.
- Yan ürünler, proses reaksiyonlarından veya istenmeyen yan reaksiyonlardan oluşabilir. Bu yan ürünlerin istenen ürünlerden ayrılması gerekir ve çoğu zaman hammadde (örneğin, düşük olefin parçalayıcılarda) veya yakıt olarak kullanılabilir.
- Reaksiyona girmemiş hammaddeler ve çözücüler gibi yeniden kullanım için malzemelerin geri kazanılmasından kaynaklanan kayıplar.

Her prosese özgü tüketim ve emisyon seviyeleri vardır. MET-Ref belgesinin incelemesi için toplanan veriler, standartlaştırılmış bir anket kullanılarak, kimyasalların üretilmesine yönelik proseslere odaklanmıştır:

- düşük olefinler;
- aromatikler;
- etilbenzen;
- etilbenzen dehidrojenasyonundan elde edilen stiren;
- stiren ve propilen oksidin ortak üretimi;
- formaldehit;
- etilen oksit ve etilen glikol;
- fenol;
- etanolaminler;
- TDI ve MDI;
- EDC ve VCM.
- hidrojen peroksit;

Her işlemde kaynaklanan emisyonlar ve atık akışları da işletim senaryosuna bağlı olarak zaman içinde değişiklik gösterecektir. Bu nedenle, olası emisyon kaynakları ve atık akışları aşağıdaki durumlarda dikkate alınmalıdır:

- normal çalışma koşulları veya rutin çalışma (yani, kararlı çalışma altında beklenen emisyonlar);

- normal çalışma dışındaki koşullar veya rutin olmayan çalışma (örn. devreye alma, devreden çıkarma, bakım, hizmet dışı bırakma); ve
- acil durumlar (örneğin yangınlar, patlama).

Bununla birlikte, LVOC proseslerinde birçok ortak faaliyet de söz konusudur, bu nedenle emisyonların ve atık akışlarının nerede ortaya çıkabileceğinin ve bu akışların neleri içerebileceğinin genel bir şekilde değerlendirilmesi mümkündür. Bu bölümde açıklanan emisyonlar ve atık akışları kapsamlı nitelikte değildir, ayrıca tüm akışlar her proseste kesinlikle meydana gelmeyecektir; ancak bu bölüm, düzenleyici kişinin belirli ayrıntıları açıklığa kavuşturmak üzere süreci değerlendirebileceği olası emisyon kaynakları ve bileşenleri için bir kontrol listesini sağlar.

LVOC fabrikaları genellikle tesis sınırları içinde ('ISBL' - inside battery limits) ve tesis sınırları dışında ('OSBL' - outside battery limits) olan ekipman ve proses birimlerinden oluşuyor olarak tanımlanır. Bu tanımlar katı değildir ve fabrikanın içinde bulunduğu genel tesis yapısına bağlı olabilir. Bazı sahalarda, ana prosesle doğrudan ilişkili üretim faaliyetleri söz konusudur, bazı sahalarda ise aynı faaliyetler ayrı tesislerde (yani fiziksel olarak birbirinden uzak ve/veya başka bir şirket tarafından işletilen) gerçekleştirilebilir.

LVOC prosesleri, tipik olarak temel hizmetleri (buhar, güç ve soğutma suyu) ve atık su/atık gaz arıtımı sağlanmasını gerektirir. Sadece sınırlı sayıdaki birkaç durumda, LVOC tesisleri özel hizmetlere sahip tamamen bağımsız birimlerdir. Daha tipik olarak, LVOC tesisleri, ortak hizmetlerin merkezi tesisler tarafından sağlandığı (örneğin, özel elektrik/buhar üretim tesisi, atık su arıtma ve yakma tesisleri) entegre bir (petro-)kimyasal kompleks ve/veya rafinasyon kompleksinin parçasıdır.

Diğer birimlerle entegrasyon, belirli düşük değerli akışların satılabilir eş veya yan ürünler olarak işlenmesine veya hammadde veya yakıt olarak kullanılmasına imkan sağlayabilir ve böylece bertaraf gerekliliğini ortadan kaldırabilir.

Bu nedenlerden dolayı, emisyonlar hakkında sağlanan bilgiler genellikle tutarlı bir temelde raporlanmamaktadır, dolayısıyla tesisler arasındaki doğrudan karşılaştırmalar yapılırken dikkatli olunmalıdır. Bununla birlikte, uygulanabilir olduğunda, karşılaştırmalar yapmak için veri toplamasından elde edilen bilgiler farklı örnekleyici prosesler ile bir araya getirilmiştir.

2.3.1 Havaya emisyonlar

2.3.1.1 Emisyon kaynakları

Genel LVOC üretim sürecinin bileşenleri, havaya salınan potansiyel emisyon kaynaklarının tanımlanması için yararlı bir yapı sağlar. Atık gaz akışları kabaca kanalize (yönlendirilmiş) ve kanalize olmayan (difüz) emisyonlara ayrılabilir (bkz. CWW MET-Ref). Pratikte, yalnızca kanalize emisyonlar arıtılabilir. Difüz emisyonlar söz konusu olduğunda, atık gaz yönetiminin amacı bunların önlenmesi ve/veya en aza indirilmesidir. Genellikle emisyonları azaltmak için difüz emisyonların ileri arıtmayla yakalanması gerçekleştirilir.

- Hammadde temini ve desteği:
 - aşağıdaki gibi çeşitli konumlardan gelen kanalize emisyonlar:
 - hammaddelerdeki safsızlıkların giderilmesi için damıtma kolonları ve sıyırma kolonları üzerindeki havalandırma delikleri;
 - ön karıştırma kapları üzerindeki havalandırma delikleri;
 - yalnızca başlatma veya kapatma işlemlerinde kullanılan tahliye havalandırma deliklerini veya ön ısıtma ekipmanı havalandırma deliklerini.

- aşağıdaki gibi çeşitli konumlardan gelen kanalize emisyonlar:
 - reaksiyon ekipmanına hizmet eden ayrı havalandırmalar (örn. tasfiyeler, yoğunlaştırıcıların inert havalandırma delikleri, boşaltma kapları, proses temizleyicileri);
 - katalizör hazırlama ve katalizör rejenerasyonu ile bağlantılı delikler;
 - çözücü rejenerasyon ekipmanı;
 - emniyet tahliye sistemleri (örneğin, basınç tahliye valfleri, patlama diskleri);
- aşağıdakileri içeren difüz emisyonlar:
 - normal çalışma koşulları sırasında flanşların, vanaların, pompa contalarının vb. emisyonları;
 - çalıştırma ve kapatma gibi normal çalışma koşulları dışındaki ve bakıma giren ekipmanın emisyonları.
- Ürün ayırma ve iyileştirme:
 - aşağıdaki gibi çeşitli konumlardan gelen kanalize emisyonlar:
 - ayırma ekipmanı (örneğin damıtma kolonları, sıyırma kolonları, kristalleştiriciler, yoğunlaştırıcılar);
 - kurutma ve katı madde ambalaj ve sevk ekipmanı;
 - çözücü rejenerasyonu ve saflaştırma yatakları;
 - pompalardan ve kompresör contalarından, vanalardan, flanşlardan, konektörlerden ve borulardan, drenajlardan veya havalandırma tapalarından veya contalarından sızıntılar gibi kaçak emisyonlar dahil olmak üzere; noktasal, doğrusal, yüzeysel veya hacimsel kaynaklardan difüz emisyonlar.
- **Malzemelerin depolanması, ambalajlanması ve sevkiyatı:** Emisyon kaynakları hakkında ayrıntılı bilgi EFS MET-Ref [\[191, COM 2006 \]](#) belgesinde bulunabilir, ancak genel anlamda emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilir:
 - aşağıdaki gibi çeşitli konumlardan gelen kanalize emisyonlar:
 - depolama tankı havalandırmaları;
 - noktasal, doğrusal, yüzeysel veya hacimsel kaynaklardan çıkan difüz emisyonlar, örneğin:
 - depolama ekipmanından ve ambalaj ve sevk işlemleri sırasında kanalize edilmemiş emisyonlar (örneğin, varil, kamyon ve konteynerlerin doldurulması);
 - konveyörlerden partikül kayıpları;
 - dökülmelerden kaynaklanan buharlaşma kayıpları.
- Emisyon azaltma:
 - aşağıdaki gibi çeşitli konumlardan gelen kanalize emisyonlar:
 - orijinal atık akımında bulunmayan ikincil kirleticileri (örn. PCDD/F, partikülleri) ve yanma gazları üretebilen atık gaz yakma birimleri (örn. alevler, yakma tesisleri);
 - atık su sıyırıcılar (çözünmüş organikleri gaz faza aktarmak için hava veya buhar kullanarak);
 - emisyon kontrol ekipmanı (azaltılmamış kirleticiler veya azaltma sisteminde üretilen kirleticileri içermesi muhtemel filtreler, yakma fırınları/oksitleyiciler veya adsorberler);
 - noktasal, doğrusal, yüzeysel veya hacimsel kaynaklardan çıkan difüz emisyonlar, örneğin:
 - atık su toplama sistemleri (drenajlardan, dengeleme tanklarından gelen uçucu organik bileşikler);
 - atık su arıtma tesisleri;
 - katı atık depolama, ambalajlama ve işleme.
- Enerji, kamu hizmetleri ve altyapı:
 - aşağıdaki gibi çeşitli konumlardan gelen kanalize emisyonlar:

- depolama tankları (ortam sıcaklığında değişiklikler meydana geldiği sırada, doldurma ve havalandırma esnasında yer değiştirmeden kaynaklanan kayıplar - esas olarak buhar basıncına bağlı kayıp oranına sahip UOB'ler);
- yükleme ve boşaltma sırasında konteynerler ve kaplar (karayolu, demiryolu ve deniz yolunda kullanılan tankerler);
- depolama tankları (örtme gazları);
- proses fırınları, buhar kazanları, kombine ısı ve güç üniteleri, gaz türbinleri ve gaz motorları gibi enerji sağlayan birimler;
- sahada atık gazların yakılması veya sıvı veya katı atıkların yakılması;
- genel havalandırma sistemleri;
- noktasal, doğrusal, yüzeysel veya hacimsel kaynaklardan çıkan difüz emisyonlar, örneğin:
 - atık suyun taşınması ve bertarafından kaynaklanan ikincil emisyonlar (örneğin, çukurlardan, lağımlardan, kanalizasyonlardan ve atık su işleme tesislerinden gelen uçucu maddeler);
 - ekipmandan (örneğin kompresörler, pompalar) ve bağlantı elemanlarından (örneğin flanşlar, vanalar) kaynaklanan kaçak kayıplar;
 - soğutma kulelerinden geçen proses akışları (örneğin ekipman sızıntısı ile kirlenmiş) soğutma suyu;
 - erişim için hazırlık aşamasında, çalışma alanı ve temizlik (örneğin bakım).
- **Yönetim sistemleri:** Yönetim sistemlerindeki yetersizlikler ya da operasyonel kontrolün başarısızlığı, sonradan meydana gelecek emisyonlarla birlikte proseste aksamalara ya da başka olaylara neden olabilir. Çevre Yönetim Sistemleri ile ilgili ayrıntılı bilgiye CWW MET-Ref belgesinde bulunabilir.

LVOC üretiminden kaynaklanan temel hava kirleticileri kategorisi uçucu organik bileşiklerdir (UOB'ler). Buna karşın, aşağıda açıklandığı üzere önemli miktarda toz, asit gazları ve yakma gazları da olabilir.

2.3.1.2 Kirletici türü: Organik bileşikler (UOB'ler)

Bazı organik bileşiklerin emisyonları, fotokimyasal ozon oluşturma potansiyeline (POCP), ozon tükenme potansiyeline (ODP), küresel ısınma potansiyeline (GWP) toksisiteye, kanserojenliğe ve koku nedeniyle yerel rahatsızlık potansiyeline sahip olduğundan, önemli çevresel kaygılara neden olmaktadır. Bu nedenle, UOB emisyonlarının önlenmesi, LVOC proseslerinin işleyişinde karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir.

EED'nin 3(45). Maddesinde UOB'ler, 293,15 K'da 0,01 kPa veya daha fazla buhar basıncına sahip veya belirli kullanım koşulları altında karşılık gelen bir uçuculuğa sahip organik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Atık gaz akışlarındaki organik kirleticilerin ölçümünde, örneğin TUOB (toplam uçucu organik bileşikler) olarak, kirletici maddelerin uçuculuğu değerlendirilmediği gibi, konuyla da ilgili değildir. **Bu nedenle, bu belgede kullanılan UOB ifadesi, uçuculuğuna bakılmaksızın atık gazda bulunan herhangi bir katı olmayan organik bileşik anlamına gelmektedir.**

UOB'ler ifadesi, oldukça çeşitli bir grup maddeyi kapsamakta olup, hidrokarbon veya ikame edilmiş hidrokarbon olarak, gaz fazında havaya salınan tüm organik bileşikleri içermektedir. Bunların özellikleri ve buna bağlı kontrol ihtiyacı büyük ölçüde farklılık göstermektedir ve UOB'leri zararlılıklarına göre kategorize etmek üzere sistemler geliştirilmiştir.

Aldehitler, merkaptanlar, aminler ve diğer kükürt içeren bileşikler gibi bazı UOB'ler son derece kokulu olabilir. Bu, önleyici tedbirlerin (örneğin, kaçak emisyonları azaltmak için yüksek bütünlüklü ekipman) ve kayıpların azaltılmasının özellikle sıkı tutulmasını gerektirebilir. UOB'ler tipik olarak şunlardan meydana gelir: proses havalandırmaları; sıvıların ve gazların depolanması ve aktarılması; kaçak kaynaklar; aralıklı havalandırmalar. Kayıplar, besleme stoku veya proses akışının gaz olduğu durumlarda en yüksek seviyededir; bu gibi durumlarda, UOB kayıpları toplam üretimin 2 %'sini aşabilir.

Noktasal UOB kaynakları son yıllarda iyi düzeyde kontrol edilmektedir; birçok tesisin temel UOB emisyonlarının kaynağı kaçak kayıplar (pompalar, vanalar, tanklar vb.) haline gelmiştir.

Bazı birim süreçlerde (örn. hidroformilasyon, dehidrojenasyon, yoğunlaşma) önemli UOB emisyon faktörlerine sahip reaktörler yer alır, fakat yüksek kalorifik değerleri bunları genellikle yakma cihazlarında azaltma için uygun hale getirir. Diğer birim proseslerde ise (örneğin amminasyon, amonoliz, yarıma, esterleştirme, florlama, hidrasyon, nötrleştirme, oligomerizasyon, fosgenleme, parçalama, kükürtleme) hiçbir reaktör havalandırma deliği olmadığı (dolayısıyla UOB emisyonları olmadığı), ancak sonraki damıtma birimlerinden önemli UOB emisyonlarının meydana gelebileceği bildirilmiştir.

Aşağıdakilerin oluşturulmasında kullanılan proseslerde UOB emisyonlarına ilişkin veriler olduğu rapor edilmiştir:

- TDI/MDI (bkz. 10.3.1);
- etilen oksit (bkz. 7.3.1);
- formaldehit (bkz. 6.3.1);
- fenol (bkz. 8.3.1);
- hidrojen peroksit (bkz. 12.3.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.3.1).

2.3.1.3 Kirletici türü: Toz

Genel olarak bakıldığında, LVOC üretiminde toz emisyonları önemli bir sorun değildir. Ancak yine de toz emisyonları aşağıdaki gibi faaliyetlerden kaynaklanabilir:

- katı hammaddelerin koşullandırılması;
- katı ürünlerin kurutulması;
- katalizör rejenerasyonu;
- atık işleme.

2.3.1.4 Kirletici türü: Yanma gazları

Bu MET-Ref belgesi, temel amacın enerji üretmek olduğu yakma işlemlerine yöneliktir. Belge, sadece ana etkenin kimyasal bir dönüşüm veya reaksiyon olduğu (örneğin, düşük olefin parçalayıcılar veya EDC parçalama) yakma işlemlerine yöneliktir. (Bkz. 3. ve 11. Bölümler).

Yanma gazları; proses fırınları, buhar kazanları, türbinler ve motorlar gibi birincil kaynaklardan ve aynı zamanda kirletici azaltımından (örneğin, oksitleyiciler, yakma fırınları ve alevler) kaynaklanabilir. Proses fırınları genellikle tek bir prosese tahsis edilirken, buhar ve elektrik üreten üniteler genellikle kimyasal kompleksin tamamına hizmet etmektedir. Bunların emisyonlarının tek bir prostesten kaynaklandığı kolayca söylenemez.

Yakma birimleri, yanma koşulları (örneğin CO_2 , H_2O , NO_x , C_xH_y , CO , toz) ve yakıt bileşimi (örneğin SO_2 , yakıt NO_x , metaller, toz) ile bağlantılı havaya emisyonlar oluşturmaktadır [93, InfoMil 2000].

LVOC sektöründe yaygın olarak kullanılan gaz yakıtlar arasında doğal gaz ve proseslerden kaynaklanan düşük kaynama noktalı gaz fraksiyonlar (örneğin, hidrojen, C_1C_4 hidrokarbonlar) bulunmaktadır. Gaz yakıtlar genel olarak temiz bir şekilde yanar ve en düşük oranda emisyon oluşumuna neden olur. Gaz yakıtlarda normal olarak kükürt oranı düşük olup düşük oranda bağlı azot içermektedir, dolayısıyla da yakılmaları kaynaklı yakıt SO_x ve yakıt NO_x emisyonları nispeten düşüktür. Emisyonlar, hava ön ısıtması (daha yüksek termal NO_x emisyonları) ve yakıttaki kükürt veya azot bileşikleri (yakıt NO_x ve yakıt SO_2 emisyonları) nedeniyle artabilir.

Yüksek sıcaklıkta çalışan proses fırınlarındaki sıcaklıklar da termal NO_x emisyonlarını arttırabilir.

LVOC sanayisinde kimi zaman sıvı yakıtlar da kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan sıvı yakıtlar, prostesten gelen yüksek kaynama noktalı fraksiyonlar ve endüstriyel gaz yağı veya fuel oil'dir. Emisyonlar esas olarak yakıttaki yabancı madde konsantrasyonuna bağlıdır. Özellikle, 'ağır' sıvı yakıtlar toz ve ağır metal (kül içeriği nedeniyle) emisyonlarına ve NO_x ve SO₂ emisyonlarına (azot ve kükürt içeriği nedeniyle) neden olabilir ve bunların kurum oluşturma potansiyeli yüksektir.

Yakma proseslerinden kaynaklanan emisyonlar hakkında daha fazla bilgi LCP MET-Ref belgesinden alınabilir. NO_x ve CO emisyonları hakkındaki veriler, aşağıdakileri üretmede kullanılan proses fırınları için rapor edilmiştir:

- düşük olefinler (bkz. 3.3.1);
- VCM (bkz. 11.3.1).

Atık gaz işlemeden (oksitleyiciler, yakma tesisleri) kaynaklanan NO_x, CO ve PCDD/F emisyonlarına ilişkin veriler, aşağıdakilerin üretiminde kullanılan prosesler için rapor edilmiştir:

- TDI/MDI (bkz. 10.3.1);
- formaldehit (bkz. 6.3.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.3.1).

2.3.1.5 Kirletici türü: Asit gazları

Üretim proseslerinde üretilen asit gazlar, temel olarak, halojenleme ve diğer reaksiyonlar sırasında yan ürünler olarak oluşan hidrojen klorür ve hidrojen florürdür. Bazı proseslerden kaynaklanan SO₂ salımının yanında, halojenleştirici maddelerin (hidrojen klorür, klor, bromin gibi) salınma potansiyeli de vardır.

Klor ve hidrojen klorür emisyonlarına ilişkin veriler, aşağıdakileri üretiminde kullanılan proseslere ilişkin olarak rapor edilmiştir:

- TDI/MDI (bkz. 10.3.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.3.1).

2.3.1.6 Kirletici türü: Dioksinler

Poliklorlu dibenzodioksinler (dioksinler), poliklorlu dibenzofuranlar (furanlar) ve poliklorlu bifeniller (PCB'ler), klor kullanılan üretim proseslerinin kirleticileri olarak ortaya çıkabilir. Dioksinler yüksek sıcaklıkta yakılarak yok edilebilir. Yakma fırınlarının ve klor içeren atık gazları arıtan termal oksitleyicilerin dışa atım gazlarının soğutulması sırasında dioksinlerin yeniden sentezinin önlenmesi önemlidir.

Atık gaz işlemi sonrasında PCDD/F emisyonlarına ilişkin veriler, aşağıdakilerin üretiminde kullanılan prosesler için rapor edilmiştir:

- TDI/MDI (bkz. 10.3.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.3.1).

2.3.2 Suya emisyonlar

2.3.2.1 Emisyon kaynakları

Atık su doğrudan kimyasal reaksiyonlar ile, örneğin kondensat veya reaksiyon suyu olarak ortaya çıkabilmekle beraber, kimya sanayisindeki atık suyunun büyük bölümü, sentez karışımının fiziko-kimyasal ilerleyişinden kaynaklanmaktadır.

Genel LVOC üretim proseslerinin bileşen parçaları, suya salınan emisyonların potansiyel kaynaklarının tanımlanması için yararlı bir yapı sağlar. Tüm kaynaklar için; sadece yüzey sularına (nehirler, göller, denizler) giren atık su akışlarının değil, aynı zamanda doğrudan veya dolaylı olarak (toprağın kirlenmesi yoluyla) toprak ve yeraltı sularına yapılan boşaltımların önlenmesine de dikkat edilmelidir. Suya emisyonlar hakkında bilgi CWW MET-Ref belgesinde bulunabilir, ancak genel olarak kaynaklar arasında aşağıdakiler yer almaktadır:

- Hammadde temini ve desteği:
 - depolama tankı taşmaları;
 - karıştırma kapları (örn. taşma, yıkama).
- Sentez:
 - su eklenir (reaktant çözücü veya taşıyıcı olarak);
 - proste reaksiyon suyu oluşur (örneğin bir yoğunlaşma reaksiyonundan);
 - hammaddede su bulunur;
 - proses tasfiyeleri ve sızıntıları (özellikle 'ana sıvıların');
 - organik buhar akımlarının söndürülmesi.
- Ürün ayırma ve iyileştirme:
 - su, ürün yıkamada kullanılır ve ürün/atık kalıntılarını alır;
 - harcanan nötrleştirici maddeler (asit veya alkali);
 - iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonu;
 - çözücünün geri kazanımı;
 - vakum üretimi.
- **Malzemelerin depolanması, ambalajlanması ve sevkiyatı:** Emisyon kaynakları hakkında daha fazla ayrıntılı bilgi EFS MET-Ref belgesinde bulunabilir, ancak genel anlamda emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilir:
 - yükleme/boşaltma sırasında olası dökülmeler;
 - tanklardan ve boru sistemlerinden olası sızıntılar;
 - varillerden ve diğer konteynerlerden olası dökülmeler.
- **Emisyon azaltma:** konuyla ilgili ayrıntılı bilgi CWW MET-Ref belgesinde bulunabilir, ancak genel olarak emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilir:
 - proses sularını nötralize etmek için kullanılan asitler veya alkaliler;
 - ortamlar arası etki olarak, olarak hava azaltma sistemleri (örneğin kullanılmış gaz yıkayıcı sıvı);
 - çamurların susuzlaştırılması;
 - sızdırmazlık tamburlarından ve knock-out tamburlarından sızan su.
- **Enerji/Kamu Hizmetleri:** konuyla ilgili ayrıntılı bilgi LCP MET-Ref belgesinde bulunabilir, ancak genel olarak emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilir:

- soğutma suyu sistemlerinde hidrokarbon kirliliği (örn. ekipman sızıntısından);
 - kazan besleme suyunun sızıntısı (korozyon önleyiciler, biyositler ve kireç içerir);
 - su demineralizasyon tesisinden sızıntı;
 - soğutma sistemi blöfö;
 - hammadde, ürün veya atıkla kirlenmiş buhar yoğunlaşması (örn. ekipman sızıntısı).
- Altyapı:
 - temizlik işlemleri (erişimi kolaylaştırmak için kapların, boruların ve diğer ekipmanların yıkanması, örneğin bakım amacıyla);
 - yangın söndürmede kullanılan su;
 - çatılardan ve sert zeminden yağmur suyu akıntısı;
 - noktasal olmayan kaynaklar (örn. proses ekipmanından sızıntılar, dökülmeler);
 - mekanik ekipmandan (örn. kompresörler) çıkan petrol;
 - vakum oluşturmada kullanılan buhar püskürteçlerinin kondensatının kirliliği;
 - vakum pompaları üzerindeki sulu salmastralar;
 - boru hatlarındaki buhar kondensatı;
 - ofisler, kantinler, laboratuvarlar ve atölyelerden gelen genel saha atık suları;
 - hidrokarbon tutma ve/veya asit gazı absorpsiyonu için kullanılan su perdeleri.
 - **Yönetim sistemleri:** Emisyonlar, yönetim sistemlerinin yetersizliği veya operatörlerin prosedürlere uymaması nedeniyle ortaya çıkabilecek proses aksaklıklarından veya olaylardan kaynaklanabilir. Çevre Yönetim Sistemleri ile ilgili ayrıntılı bilgiye CWW MET-Ref belgesinde bulunabilir.

2.3.2.2 Atık su yükleri

Atık su hacmi: 10 m³ / ton - ürün değerinin üzerinde (örn. propilen oksit ve epiklorohidrin üretimi için klorohidrin prosesi) spesifik atık su hacimlerinin görüldüğü proseslerin sayısı çok azdır. Bu prosesler arasında, ürünün ayrılmasından sonra sulu çözeltinin geri dönüştürülmeden boşaltıldığı hidroliz reaksiyonu aşamaları yer almaktadır.

TOK/KOİ: Biyolojik arıtmadan önce tesis çıkışında, 10 kg/ton değerinden daha büyük KOİ yüklerinin görüldüğü çok fazla proses bulunmamaktadır. Proseslerin çoğunda aşağıdaki özellikler görülmektedir:

- sulu çözeltide reaksiyon (klorohidrin prosesleri, asetaldehit üretimi) veya çözünür yan ürünlerin gaz faz reaksiyonlarından (örn. akrilonitril) veya organik fazlardan (örn. aromatiklerin nitrolanması, esterleştirmeler) sulu halde uzaklaştırılması;
- TOK/KOİ'yi azaltmaya yönelik ön arıtma yoktur.

LVOC proseslerine özgü atık yükleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

.

Tablo 2.5: LVOC üretim tesislerinin 2011 yılı için emisyon ve azaltma teknikleri

Ürün	Atık su hacmi (m ³ /t)				Biyolojik arıtma öncesi emisyonlar											
					KOİ (kg/t)				AOX (Adsorbe olabilen organik olarak bağlı halojenler)					AOX (mg/l)		
	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	10–100	> 100	< 1	1–10	> 10
1. Olefinler																
C1=;C2=;C3=		x				x										
1.3-Bütadien		x			x											
Asetilen			x				x									
2. BTX																
Benzen / Toluen	x				x											
Etilbenzen / Kümen		x			x				x							
Stiren			x		x											
3. EDC/VC, kloroorganikler																
EDC (doğrudan klorlama ile)	x				x				x					x	x	
EDC (oksiklorlama ile)		x				x				x					x	
Metil klorür			x			x	x			x				x		
Epiklorhidrin				x			x						x		x	
Klorobenzen		x			x						x					x
Etilklorür			x		x						x				x	
4. Oksijenli																
Formaldehit	x	x			x	x										
Metanol/Bütanol/Büten		x			x											
Etilen oksit		x					x									
Fenol			x				x									
Propilen oksit (klorohidrin prosesi ile)				x				x					x			x
Asetik asit		x						x								
EG/PG		x				x	x									
Ftalik anhidrit			x				x									
Adipik asit			x				x									
Akrilik asit / ester		x					x									
Asetaldehit			x					x					x			x (> 100 mg/l)

2. Bölüm

Ürün	Atık su hacmi (m³/t)				Biyolojik arıtma öncesi emisyonlar											
					KOİ (kg/t)				AOX (Adsorbe olabilen organik olarak bağlı halojenler)					AOX (mg/l)		
	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	> 10	< 0,1	0,1–1	1–10	10–100	> 100	< 1	1–10	> 10
2-Etilheksanol		x				x										
İzopropanol			x				x									
Etanol			x			x										
Bisfenol A		x				x										
Glikoleter		x			x				x							
Metil metakrilat		x					x									
Asetik anhidrit/Asetik asit		x					x									
Etil asetat		x				x										
FAME		x					x			x						
Metil etil keton	x				x											
Kloroasetik asit			x				x						x			x (> 100 mg/l)
1.4-Bütandiol/Formaldehit			x					x								
Maleik anhidrit				x			x									
Sikloheksanol / Sikloheksanon		x					x									
5. Organik azot																
Nitrobenzen		x					x			x						
Akrilonitril			x					x								
Kaprolaktam		x					x				x					
Anilin			x			x	x			x						
TDA			x					x								
TDI (+ Fosgen)			x				x					x			x	
Etanolamin		x				x										
MDA			x			x										
MDI (+ Fosgen)		x			x					x						

Kaynak: UBA, Almanya 2000, TÇG 2015 tarafından revize edilmiştir

2.3.2.3 Kirletici türleri

Atık sulardaki kirleticilerin doğası oldukça proses spesifik olmalıdır. Ancak, LVOC prosesleri için ortak bazı karakteristiklerden bahsedilebilir:

- Sudaki yağ/organik karışımları: Yağlar, proseslerde o kadar yaygın olarak kullanılmaktadır ki, yağların atık suları kirletme riski yüksektir. Diğer organik kirleticilerin oluşmasına hammaddeler, yan ürünler ve çözücülerin kullanımı neden olabilir. Bu kirleticiler bir emülsiyon olarak veya ayrı bir faz olarak ortaya çıkabilir.
- Biyobozunur organikler (genellikle BOİ olarak ölçülür).
- Ayrışmayan organik maddeler, yani geleneksel biyobozunmaya uğramayan maddeler. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam organik karbon (TOK), adsorbe edilebilir organik bağlı halojenler (AOX) veya ekstrakte edilebilir organik bağlı halojenler (EOX) gibi parametrelere ilişkin biyoeliminasyon testleri ile ölçülebilir.
- Uçucu organik bileşikler.
- Ağır metaller (genel olarak katalizör kullanımından kaynaklanır).
- Azot bileşikleri ($\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$) ve fosfat (proseste kullanıldığında).
- Asit/alkali atıklar.
- Askıda katı maddeler.
- Isı.

2.3.3 Hammadde tüketimi

Kimyasal tesis işletmecileri, doğal olarak daha kârlı bir iş elde etmek için hammaddelerin yüksek verimli bir şekilde kullanılması arayışında olacaktır. EED'nin Ek III kısmında, mevcut en iyi teknik seçilirken hammaddelerin tüketimi ve niteliği bir kriter olarak belirtilmektedir.

Bir kimyasal prosesin genel verimi, kimyasal reaksiyon seçiciliği veya fraksiyonasyon verimi gibi birçok tasarımsal ve operasyonel özellikten etkilenmektedir. Birçok kimyasal proseste, ikincil ürünlerin, yan ürünlerin veya kalıntıların oluşumunu azaltmak için alınan tedbirler de hammadde kullanımını azaltacaktır.

Hammaddelerin saflığı veya kaynağı aşağıdakiler üzerinde etkili olabilir:

- besleme stokunun fiyatı ve bulunabilirliği;
- besleme stokunun ön işlemden geçirilmesi ihtiyacı;
- ekipman güvenilirliği (korozyon nedeniyle);
- katalizörün ömrü (zehirler);
- belirli emisyonların özellikleri (örneğin havalandırılacak hafif bileşenler);
- proses güvenilirliği;
- ileri arıtma ihtiyacı;
- emisyonların özellikleri ve türü.

2.3.4 Enerji tüketimi

Kimyasal tesis işletmecileri, daha kârlı bir işletmeye sahip olmak için doğal olarak daha düşük enerji kullanımı arayışında olacaktır. EED'nin Ek III kısmında, mevcut en iyi tekniğin seçilmesinde enerji kullanımından bir kriter olarak bahsedilmektedir.

Enerjinin tüketimi ve geri kazanımı, LVOC sektörleri açısından önemli bir konudur. Genel teknikler ENE MET-Ref belgesinde açıklanmaktadır.

Bu belgede yer alan her örnekleyici bölümde, enerji kullanımını azaltmaya yönelik tedbirlerin bir listesi yer almaktadır. Bu aynı zamanda proses ısısından enerji geri kazanma imkanlarını da kapsamaktadır.

Bir proseste kullanılan enerji miktarı ile bu enerjinin tüketilmesiyle gerçekleşen hava emisyonları (bir yanma işleminde) arasında açık ve doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. İlgili hava emisyonları NO_x, CO_x, SO_x, vb. formundadır. Enerjinin sağlanması (fırın veya kazanın işletimi) tarafından emisyonları azaltmaya yönelik teknikler ve tedbirler LCP veya REF MET-Ref belgelerinde yer almaktadır. Bu belgede, enerji ihtiyacını azaltmaya yönelik tekniklere ve tedbirlere yer verilmiştir.

2.3.5 Su kullanımı

CWW MET-Ref, su kullanımını azaltmaya yönelik olarak her kimyasal tesisin tasarımı veya işletilmesi sırasında uygulayabileceği yatay veya genel tedbirler hakkındadır. Bu kapsamda soğutma suyu arıtmasının optimizasyonunu (çevrim) ve buhar (kondensat) kullanımına dayalı olmayan vakum sistemlerinin seçimi yer almaktadır.

Bu belgede, su kullanımının daha düşük seviyelerde gerçekleşmesi için bir operatörün belirleyebileceğinden daha fazla prosese özgü özellikler hakkında başka tedbirler de yer almaktadır. Proseste oluşan atık su kaynağında arıtma, yıkama gibi yoğun su kullanımı olan proseslerde suyun geri dönüştürülmesini sağlayabilir.

2.3.6 Atık oluşumu

Sıvı ve katı kalıntı kaynakları yüksek oranda prosese özeldir. Bazı durumlarda, faydalı malzemeler kalıntılardan geri kazanılabilir. Geriye kalan malzeme ise atık halini alır. Atıklardaki temel kirleticiler şunlardan kaynaklanabilir: Kullanılan hammaddeler ve prosesler; inşaat malzemeleri; korozyon/erozyon mekanizmaları ve bakımda kullanılan malzemeler. Genel anlamda ise, atıklar aşağıdakileri içerebilir:

- Hammadde temini ve desteği:
 - spesifikasyon dışı hammaddeler.
- Sentez:
 - Kullanılan katalizör ve katalizör desteği. Katalizörler kimyasal deaktivasyon, fiziksel bozulma veya kirlenme nedeniyle tükenir. Katalizörlerin bileşimi büyük ölçüde değişiklik göstermekte olup çoğu zaman yüksek düzeyde gizli tutulur. Birçoğu değerli metal esaslıdır, bu nedenle katalizörleri bertarafa göndermek yerine sahada veya saha dışında geri kazanmak ekonomik olarak daha makuldür.
 - Kapatma nedeniyle oluşan atıklar (örneğin organik kalıntılar).
 - Ekipman içindeki korozyon ve erozyon ürünlerinden kaynaklanan kontaminasyon (örn. demir ve diğer metallerin oksitleri).
 - Ürün ayırma ve iyileştirme.
 - Kullanılan saflaştırma ortamı. Su ya da istenmeyen yan ürünler (örn. aktif karbon, moleküler elekler, filtre ortamı, kurutucular, iyon değişim reçineleri) gibi safsızlıkları gidermeye yönelik olarak çeşitli ortamlar kullanılmaktadır.
 - Yan reaksiyonlar sonucunda üretilen istenmeyen bileşikler.
 - Proses artıkları (örneğin damıtma kolonlarından gelen ağır organik kalıntılar (örn. katranlar ve mumlar), kaplardaki çamurlar). Bunlar yan ürün, başka bir proses için hammadde veya yakıt olarak değerlendirilebilir.

- Kullanılan reaktifler (ör. organik çözücüler - bunlar geri kazanmada/yeniden kullanmada ya da kalorifik değeri yakalamada bir yakıt kullanmak açısından değerli olabilir).
- Spesifikasyon dışı ürünler.
- **Malzemelerin depolanması, ambalajlanması ve sevkiyatı:** Emisyon kaynakları hakkında ayrıntılı bilgi EFS MET-Ref belgesinde bulunabilir, ancak genel anlamda emisyonlar aşağıdakilerden kaynaklanabilir:
 - ambalaj atıkları (örneğin kullanılmış variller, çuvallar);
 - tanklarda gerçekleşebilecek ürün polimerizasyonu.
- Emisyon azaltma:
 - dökülme durumunda temizlik için kullanılan adsorbanlar;
 - hava kirleticilerinin azaltılmasıyla ortaya çıkan katılar (örneğin elektrostatik çökticilerde oluşan toz, torba filtreler);
 - atık su arıtmadan kaynaklanan çamurlar;
 - su kirleticilerinin azaltılmasıyla ortaya çıkan katılar (örneğin, atık sudan çöken katalizör katıları, filtre keki).
- Enerji/yardımcı tesisler:
 - fırınlardan, ısıtıcılardan ve diğer yanma ekipmanlarından çıkan kül/is.
- Altyapı:
 - devreden çıkartılan tesis ekipmanları;
 - inşaat malzemeleri (örneğin metal, beton, yalıtım malzemeleri);
 - ofisler, kantinler ve laboratuvarlardan kaynaklanan genel saha atıkları;
 - kullanılmış temizlik maddeleri (örneğin fosforik asit);
 - kullanılmış yağlar (yağlama, hidrolik vb.);
 - kullanılan ısı aktarım akışkanları;
- **Yönetim sistemleri:** Emisyonlar, yönetim sistemlerinin yetersizliği veya operatörlerin prosedürlere uymaması nedeniyle ortaya çıkabilecek proses aksaklıklarından veya olaylardan kaynaklanabilir.

2.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, belgenin kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve izlenmelerine dair ilgili hususlar açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve devreden çıkartılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Çevre yönetim sistemlerini, prosese entegre teknikleri ve boru çıkışı tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra, kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların/ olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte eski haline getirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve durdurma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık kesintiler ve operasyonların kesin olarak sonlandırılması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır.

Burada açıklanan veya sayılan tekniklerin, tüm LVOC proseslerine geniş ölçüde uygulanabilir olduğu kabul edilmektedir. Bunlar, örnekleyici bölümlerde tekrardan kaçınmak adına burada açıklanmış olup, örnekleyici bölümlerde açıklanan proseslerin bir veya daha fazlası için MET olarak düşünülebilir. Ancak, LVOC sektöründeki hammaddelerin, proseslerin ve çalışma koşullarının kayda değer değişkenliği nedeniyle, bazı tekniklerin uygulanabilirliğinin duruma göre gözden geçirilmesi gerekebilir. Belirli bir prosese ya da proses grubuna özgü teknikler, ilgili örnekleyici bölümde açıklanmıştır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bununla birlikte, bir tekniğin başka bir MET-Ref belgesinde tam olarak tarif edildiği durumda, söz konusu açıklama burada tekrarlanmaz. Teknik basitçe listelenir ve ilgili MET-Ref'e bir referans yapılır (çoğu durumda bu CWW MET-Ref belgesidir). Bazı teknikler için, örneğin LVOC sektörü içinde uygulanabilirlikleri hakkında ek bilgiler verilebilir. Yalnızca LVOC proseslerine özgü teknikler tam olarak açıklanmıştır.

Bu bölümde, sektörde uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesi yer almayabilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

Tablo 2.6: Her tekniğe ilişkin bilgiler

Bölümler içindeki başlık	Verilen bilginin türü
Açıklama	Tekniğin MET sonuç bölümlerinde kullanılabileceği şekilde kısa bir açıklaması.
Teknik açıklama	Kimyasal denklemlerin veya diğer denklemlerin, resimlerin, diyagramların ve akış şemalarının uygun şekilde kullanıldığı daha ayrıntılı ve kısa bir teknik açıklama.
Elde edilen çevresel faydalar	Tekniğin uygulanmasıyla elde edilecek başlıca potansiyel çevresel faydalar (enerji tüketiminin düşürülmesi, suya, havaya ve toprağa salınan emisyonların azaltılması, ham madde tasarrufu, üretim veriminde artış, atık miktarının azaltılması vb.)
Çevresel performans ve işletme verileri	İlgili bağlamsal bilgilerle birlikte, tekniğin uygulandığı iyi performans gösteren (bir bütün olarak çevresel açıdan) tesislerden alınan gerçek ve tesise özgü performans verileri (emisyon seviyeleri, ham madde, su ve enerji tüketim seviyeleri ve üretilen atık miktarları dahil). Aşağıdaki hususlarla ilgili diğer faydalı bilgiler: • tekniğin nasıl tasarlanacağı, çalıştırılacağı, sürdürüleceği, kontrol edileceği ve hizmet dışı bırakılacağı; • tekniğin kullanımına ilişkin emisyonların izlenmesine dair hususlar; • tekniğin hassasiyeti ve dayanıklılığı; • kazaların önlenmesi ile ilgili konular. Özellikle farklı çevresel etkilere ve bunların etkileşimlerine dair anlayışın güçlendirilmesi söz konusu olduğunda, örneğin belirli çevresel performans seviyelerinin aynı anda elde edilemeyeceği anlamına gelecek şekilde farklı çıktılar arasında uzlaşmaların sağlandığı durumlar için, girdiler (örneğin hammadde ve yakıt, enerji ve suyun özellikleri ve miktarı) ile çıktılar (ürünler, emisyonlar, kalıntılar/atıklar) arasındaki bağlantılar, vurgulanmaktadır. Emisyon ve tüketim verileri, ilgili çalışma koşulları (örneğin; tam kapasite yüzdesi, yakıt bileşimi, (azaltma) tekniğinin atlanması, normal çalışma koşulları dışındaki referans koşulların dahil edilmesi veya hariç tutulması), örnekleme ve analitik yöntemler ve istatistiksel sunum (örneğin; kısa ve uzun vadeli ortalamalar, maksimumlar, aralıklar ve dağılımlar) hakkında verilen ayrıntılı bilgiler ile sınırlıdır. Azaltma tekniğinin tam kapasitede kullanılmasını engelleyen ve/veya tekniğin tam veya kısmi olarak es geçilmesini gerektiren koşullar/durumlar ve tam azaltma kapasitesinin geri kazanılması için alınan tedbirler hakkındaki bilgilere de yer verilmektedir.
Ortamlar arası etkiler	Tekniğin uygulanmasıyla ilişkili çevre üzerindeki olumsuz etkiler, bir bütün olarak çevre üzerindeki etkinin değerlendirilmesi için teknikler arasında karşılaştırma yapılmasına imkan sağlar. Bu, aşağıdaki gibi konuları içerebilir: • hammadde ve su tüketimi ve özellikleri; • enerji tüketimi ve iklim değişikliğine katkısı; • stratosferik ozon tüketme potansiyeli; • fotokimyasal ozon oluşturma potansiyeli; • havaya salınan emisyonlardan kaynaklanan asitleşme; • ortam havasındaki toz varlığı (mikropartiküller ve metaller dahil); • havaya veya suya emisyonlardan kaynaklanan toprak ve su ötrofikasyonu; • sudaki oksijeni tüketme potansiyeli; • kalıcı/toksik/biyolojik olarak birikebilen bileşenler (metaller dahil); • kalıntı/atık oluşumu; • kalıntıları/atıkları yeniden kullanma veya geri dönüştürme imkanının sınırlandırılması; • gürültü ve/veya koku oluşumu • artan kaza riski.

	Ekonomi ve Ortamlar Arası Etkilere İlişkin Referans Belge (ECM) dikkate alınmalıdır.
Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar	Tekniğin, sektör genelinde uygulanıp uygulanamayacağı belirtilir. Aksi takdirde, söz konusu tekniğin sektör içinde kullanımına ilişkin temel genel teknik kısıtlamalar belirtilir. Örneğin: • tekniğin uygulanamayacağı sektördeki tesislerin veya proseslerin türü; • bazı genel durumlarda uygulamaya dair kısıtlılıklar; örneğin: • güçlendirme ile ilgili faktörleri (örneğin alanın müsaitliği) ve halihazırda kullanılan tekniklerle etkileşimleri dikkate alarak, yeni veya mevcut bir tesisle ilgili olup olmadığı; • tesis boyutu, kapasitesi veya yük faktörü; • üretilen ürünün miktarı, türü veya niteliği; • kullanılan yakıt veya ham madde türü; • iklim koşulları. Bu kısıtlamalar, nedenleri ile birlikte belirtilmiştir. Bu kısıtlamaların, tek bir tesis için tekniğin uygulanabilirliğini etkileyebilecek olası yerel koşulların bir listesi olması amaçlanmamıştır.
Ekonomi	Maliyetler (bu maliyetlerin nasıl hesaplandığına/tahmin edildiğine ilişkin ayrıntılar dahil olmak üzere sermaye/yatırım, işletme ve bakım) ve olası tasarruflar (örn. azaltılmış hammadde veya enerji tüketimi, atık masrafları, diğer tekniklere kıyasla azaltılmış geri ödeme süresi) ile bunların nasıl hesaplandığı/tahmin edildiği ile ilgili ayrıntılar dahil olmak üzere gelirler veya diğer faydalar hakkında bilgiler. Maliyet verileri tercihen Euro (EUR) cinsinden verilmektedir. Başka bir para biriminden dönüştürme yapılması durumunda, veriler asıl para biriminde ve verilerin toplandığı yıl belirtilerek gösterilmektedir. Ekipman veya hizmetin fiyatı/maliyeti satın alma yılıyla birlikte gösterilir. Tekniklerin maliyetlerini bağlama oturtmak için sektöre ilişkin piyasa hakkındaki bilgiler verilmektedir. Yeni inşa edilen, yenilenen ve mevcut tesislere ilişkin bilgilere yer verilmektedir. Bu, mümkün olduğunda, ilgili sektör için tekniğin ekonomik uygulanabilirliğinin değerlendirilmesini de sağlamalıdır. Tekniğin maliyet etkinliği hakkında bilgiler (örneğin, azaltılmış kirletici kütlesi başına EUR cinsinden) ve bunların hesaplanması için ilgili varsayımlar raporlanabilir. Ekonomi ve Ortamlar Arası Etkiler (ECM) Referans Belgesi ve İzleme Genel Prensipleri (MON) Referans Belgesi, sırasıyla ekonomik yönler ve izleme maliyetleri bakımından dikkate alınmaktadır.
Uygulamanın itici gücü	Uygulanabildiği hallerde, bugüne kadar tekniğin uygulanmasını sağlayan veya teşvik eden özel yerel koşullar, gereklilikler (örneğin mevzuat, güvenlik tedbirleri) veya çevresel olmayan tetikleyiciler (örneğin verimin artması, ürün kalitesinin iyileşmesi, sübvansiyonlar ve vergi indirimleri gibi ekonomik teşvikler) sunulur. Bu alt bölüm çok kısa olmalı ve maddeler halinde düzenlenmiş bir liste kullanılmalıdır.
Örnek tesisler	Tekniğin uygulandığı ve bilgilerin toplandığı ve bölümün yazılmasında kullanılan tesise (tesislere) atıf. Tekniğin AB'de veya dünya genelinde ne kadar kullanıldığının bir göstergesi.
Referans literatür	Bölüm yazılırken kullanılan ve teknikle ilgili daha ayrıntılı bilgiler içeren literatür veya diğer referans materyal (örneğin kitaplar, raporlar, çalışmalar). Referans materyalin çok sayıda sayfadan oluştuğu durumlarda, ilgili sayfaya (sayfalara) ya da bölüme (bölümlere) atıfta bulunulacaktır.

2.4.1 Yönetim teknikleri

Aşağıda listelenen teknikler, CWW MET-Ref belgesinde tam olarak açıklanmış olup genel olarak tekniklerin LVOC sektöründe uygulanabileceği kabul edilmiştir.

- Çevre Yönetim Sistemleri (ÇYS).
- Stratejik yönetim araçları:
 - risk değerlendirmesi;
 - kıyaslama;
 - yaşam döngüsü değerlendirmesi (LCA).
- Aşağıdakilerle ilgili şeffaf bilgiler:
 - Saha ve ilgili çevre koşulları;
 - üretim prosesleri;
 - üretim prosesine özgü kirletici özellikleri;
 - emisyon akışlarının karakteristikleri;
 - yerel faktörler
 -
- Envanter yönetim araçları:
 - saha envanteri;
 - akış envanteri ya da kayıt:
 - su kullanımının ve atık su tahliyesinin azaltılması;
 - atık gaz emisyon miktarının belirlenmesi;
 - kütle dengeleri.
- İşletimsel yönetim araçları:
 - Proses ve/veya tesis modifikasyonlarına dair değişikliklerin yönetimi.
 - Kriterlerin ve hedeflerin belirlenmesi ve düzenli olarak gözden geçirilmesi dahil olmak üzere uygun performans göstergelerinin seçimi. (Santrallerin farklı operatörlere ait olduğu durumlarda, hammaddelerdeki, proseslerdeki, çalışma koşullarındaki ve ticari gizlilik konularındaki değişkenlik nedeniyle sektörde sadece az sayıda karşılaştırılabilir tesisin bulunduğu yerlerde, kıyaslama imkanı sınırlı olabilir).
 - İzleme, hem emisyon izleme hem de performans göstergelerinin izlenmesi (emisyon izleme hakkında daha ayrıntılı bilgi bu bölümün sonraki kısımlarında verilmiştir).
 - Seçilen emisyon kontrol seçeneklerinin uygulanması.
 - Kalite kontrol yöntemleri (NB. CWW MET-Ref belgesindeki kalite kontrol yöntemleri atık su arıtımı ile sınırlıdır).
- Güvenilirlik araçları:
 - korozyonu önlemeye yönelik en iyi uygulamalar;
 - çalışma süresini en üst düzeye çıkarmaya yönelik güvenilirlik programı;
 - yedek arıtma sistemleri (risk değerlendirmesi esas alınarak).
- Güvenlik ve acil durum araçları:
 - yangın söndürme suyunun ve geniş çaplı dökülmelerin yönetimi;
 - kirlilik olayına müdahalenin planlaması.

2.4.2 Proses ısıtıcılarından/fırınlarından gerçekleşen hava emisyonlarını en aza indirmeye yönelik teknikler

LVOC kurulumlarında, iki temel yakma işlemi türü vardır. Bunlar:

- bir ilave fayda olarak enerji üretmek için yakma;
- belirli bir kimyasal prosese ısı sağlamak için yakma (EDC pirolizi veya düşük olefin parçalama gibi).

Temel amacın ilave bir fayda olarak enerji üretimi olduğu yakma tesislerinin, örn. buhar, ısı, elektrik veya kombine ısı ve güç gibi, emisyonları, bu belgenin kapsamı dışındadır. Bu tür tesislere uygulanabilecek tüm emisyon kontrol tekniklerine ilişkin açıklamalar, LCP MET-Ref belgesinde bulunabilir.

Bu belge, ikinci tür işlemleri kapsamaktadır. Bu kısımda, belirli bir kimyasal prosese yönelik olarak ısı üretimi/tedarikinde uygulanan teknikler yer almaktadır. Enerji talebini en aza indirmeye yönelik teknikler veya tedbirler, örnekleyici bölümlerde bulunabilir.

Yüksek kalorifik değere sahip proses çıkış gazları, sıvı kalıntılar veya katı kalıntılar bir yakma ünitesinde yakıt olarak yakılabilir ve ısı elektrik üretimi için buhar olarak geri kazanılabilir, veya bir proses ısıtıcısında/fırınında yakıt olarak yakılarak bir prosese ısı sağlamak için kullanılabilir.

2.4.2.1 NO_x emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Bu teknikler esasen büyük yakma tesislerinde uygulananlarla aynıdır; bununla birlikte, kimyasal prosesin özel gereksinimleri nedeniyle uygulanabilirliklerinde bazı farklılıklar söz konusu olabilir. Aksi belirtilmedikçe, tüm teknik açıklamalar (10-başlıklı formatı) LCP MET-Ref belgesinde bulunabilir ve bu nedenle burada tekrarlanmamıştır.

NO_x ile ilgili temel teknikler

- **Yakıt seçimi:** Sıvı yerine gaz (diğer bir deyişle doğal gaz ve/veya gaz yakıt) kullanımının artırılması, NO_x oluşumunu azaltacaktır. Bununla birlikte, uygulanabilirlik çeşitli faktörler sebebiyle sınırlı olabilir. Örneğin gaz yakıtın yüksek oranda hidrojen ihtiva etmesi durumunda ortaya çıkan yüksek yanma sıcaklıkları dolayısıyla artan NO_x oluşumu; mevcut tesislerdeki brülörlerin tasarımı; veya sahanın genel hidrokarbon dengesi (sahada üretilen, yüksek kalorifik değere sahip sıvı veya katı kalıntılar, kalıntılardan maddelerin geri kazanılmasının ekonomik olmadığı durumlarda enerji sağlamak için sahada yakılacaktır).
- **Düşük NO_x ve ultra düşük NO_x brülörleri:** Düşük NO_x brülörleri, hava veya yakıtın kademeli olarak eklenmesiyle hem pik alev sıcaklığını hem de pik oksijen konsantrasyonunu azaltma yetenekleri nedeniyle NO_x oluşumunu azaltma potansiyeline sahiptir. Bu etki, ultra düşük NO_x brülörlerinde olduğu gibi yanma gazlarının geri dönüşümü veya sıkıştırılmasıyla artırılabilir. Mevcut proses fırınları/ısıtıcılarının tasarımı nedeniyle, uygulanabilirlik kısıtlı olabilir.
- **Baca gazı devridaimi:** Oksijen içeriğini azaltma ve dolayısıyla alevin sıcaklığını düşürme etkisiyle temiz yakma havasının bir kısmını değiştirmek için yakma odası içindeki baca gazının bir kısmının devridaim edilmesidir. Bu durum, NO_x oluşum potansiyelini azaltacaktır. Bazen iç baca gazı devridaimi olarak adlandırılan baca gazı devridaimi, (yukarıda anlatıldığı gibi) ultra düşük NO_x brülörlerine özgü bir özellik olabilir ya da doğrudan ultra düşük NO_x brülörleri ile bağlantılı olmayan ayrı bir strateji olarak da uygulanabilir (harici baca gazı devridaimi). Mevcut proses fırınları/ısıtıcılarının tasarımı nedeniyle, uygulanabilirlik kısıtlı olabilir (örneğin mevcut EDC özellikleri için geçerli

değildir).

- **Aşamalı yakma:** Kademeli yakma, brülör yakınına hava veya yakıt enjeksiyonunun aşamalandırılmasıyla NO_x emisyonlarını azaltır. Yakıt veya hava bölünmesi ve böylece pik alev sıcaklığının düşürülmesi ve termal NO_x oluşumunun azaltılması, birinci brülör yanma bölgesindeki oksijen yoğunluğunu azaltır. Uygulanabilirlik, küçük proses fırınlarının iyileştirilmesinde alan kısıtlamaları ile sınırlı olabilir, bu da kapasiteyi düşürmeden yakıt/hava kademelendirmenin güçlendirilmesini sınırlamaktadır. Mevcut EDC parçalayıcıları bakımından uygulanabilirlik, proses fırınının tasarımı ile sınırlanabilir.
- **İnert seyrelticilerin kullanımı:** Alevin sıcaklığını düşürmek için buhar, su, azot gibi 'inert' seyrelticiler kullanılır (yakmadan önce yakıtla önceden karıştırılarak veya doğrudan alev bölmesine enjekte edilerek). Buhar enjeksiyonu CO emisyonlarını artırabilir. Genel olarak uygulanabilir bir tekniktir.

NO_x için geçerli olan ikincil teknikler

- **Katalitik olmayan seçici indirgeme (SNCR).** SNCR, yüksek sıcaklıklarda ($850\text{--}1.100^\circ\text{C}$) amonyak veya üre kullanılarak, gaz fazı reaksiyonu yoluyla yakmadan kaynaklanan baca gazlarından azot oksitleri gidermek için uygulanan, katalitik olmayan bir prosestir. Yüzde 25 ila 75 arasında azaltma gerçekleştirilerek NO_x emisyonlarının 200 mg/m^3 'ün altına indirilmesi sağlanabilir. Islak yıkayıcılar, amonyak kaymasını gidermeye yönelik olarak SNCR'nin akış aşağı yönünde kullanılabilir ve böylece amonyağın SNCR sistemine kasten aşırı dozlanmasını sağlar. Yıkayıcıda geri kazanılan amonyak, SNCR ünitesinde kullanılmak üzere geri dönüştürülebilir. Mevcut proses ısıtıcılarına/fırınlarına uygulanabilirlik ise sıcaklık penceresi ($900\text{--}1.050^\circ\text{C}$) ve reaksiyon için gereken kalma süresi ile sınırlı olabilir.
- **Katalitik DeNO_x olarak da bilinen katalitik seçici indirgeme (SCR).** Amonyak/üre buharı, reaksiyonu tamamlamak üzere bir katalizörden geçirilmeden önce bir enjeksiyon ızgarası aracılığıyla baca gazı ile karıştırılır. Farklı sıcaklık aralıklarında çeşitli katalizör formülasyonları mevcuttur: $300\text{--}500^\circ\text{C}$ için zeolitler, $200\text{--}400^\circ\text{C}$ 'de kullanılan geleneksel baz metaller ve $150\text{--}300^\circ\text{C}$ 'de en düşük sıcaklık uygulamalarında kullanılan metaller ve aktif karbon. Katalizörün asgari çalışma sıcaklığı, SO_3 konsantrasyonuna bağlıdır (bkz. CWW MET-Ref). SCR ile, 200 mg/Nm^3 'ün üzerindeki giriş konsantrasyonları için genellikle %80 ila %95 arasında giderme verimliliği elde edilebilir. Gazla çalışan kazanlarda ve fırınlarda SCR kullanılarak $10\text{--}20\text{ mg/Nm}^3$ kalıntı NO_x yığın seviyeleri elde edilebilir. Ağır kalıntılar yakılırken $<100\text{ mg/Nm}^3$ NO_x emisyonu elde edilebilir. Mevcut proses fırınlarına/ısıtıcılarına uygulanabilirlik, alan kullanılabilirliğine bağlı olarak kısıtlı olabilir.

Hem SCR hem de SNCR uygulamasından amonyağın havaya olan emisyonlarının da hesaba katılması önemlidir. Amonyagın veya ürenin dozlanması, amonyakta aşırı kayma olmaksızın NO_x indirgemesi etkili olacak şekilde optimize edilmelidir. Bu birimlerden tipik amonyak emisyonları 5 mg/Nm^3 ila 15 mg/Nm^3 aralığındadır.

Azaltma teknikleriyle bağlantılı olarak, NO_x emisyonları hakkındaki veriler, aşağıdakilerin üretiminde kullanılan proses fırınları için rapor edilmiştir:

- düşük olefinler (bkz. 3.4.1);
- VCM (bkz. 11.4.1).

2.4.2.2 CO emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

CO ile ilgili temel teknikler: Optimize edilmiş

yakma

Teknik açıklama

Optimize edilmiş yakma (CO ve yanmamış maddelerin hava emisyonlarını azaltmak için), ekipmanın iyi dizayn edilip işletilmesiyle elde edilir. Bu, yanma bölgesindeki sıcaklık ve kalma süresinin optimizasyonu, yakıt ile yanma havasının etkin bir şekilde karıştırılması ve yakma kontrolünü de içerir. Yakma kontrolü, uygun yakma parametrelerinin (örn. O₂, CO, yakıt/hava oranı ve yanmamış maddeler) sürekli izlenmesi ve otomatik kontrolüne dayanır. LCP MET-Ref belgesine bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

CO ve UOB'lerin havaya salınan emisyonlarının azalması.

Ortamlar arası etkiler

Artan oksijen düzeyleri NO_x emisyonlarını da artırma etkisine sahip olabilir.

CO ile ilgili ikincil teknikler

Proses ısıtıcıları ve fırınlarından kaynaklanan CO emisyonlarını azaltmaya yönelik olarak kullanılan ikincil teknik bulunmamaktadır.

Azaltma teknikleriyle bağlantılı olarak, CO emisyonları hakkındaki veriler, aşağıdakilerin üretiminde kullanılan proses fırınları için rapor edilmiştir:

- düşük olefinler (bkz. 3.4.1);
- VCM (bkz. 11.4.1).

2.4.2.3 SO_x emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

SO_x ile ilgili temel teknikler: Yakıt seçimi

Bu teknik, düşük potansiyel kirlilik oluşturan bileşik içeriğine sahip (yani yakıttaki daha düşük kükürt içeriği) yakıtların kullanımından (destek/yardımcı yakıt dahil) oluşmaktadır. Gaz yakıtların kükürt içeriği genellikle sıvı yakıtlardan daha düşüktür. Mevcut tesislerde, uygulanabilirlik brülörlerin tasarımı ile sınırlanabilir.

Uygulanabilirlik, tesisin genel hidrokarbon dengesinin hesaba katılması ihtiyacıyla sınırlı olabilir. Bazı LVOC prosesleri, dahili olarak üretilen, ticari olmayan yakıtlar olarak kullanılan sıvı kalıntıları veya yan ürünler üretir. Bunun nedeni, içerdikleri bileşiklerden herhangi birinin, örneğin stiren monomer/propilen oksit prosesinden ve etilen parçalayıcı kalıntısından daha düşük ve ağır uçların geri kazanımının ekonomik olmamasıdır. Bu akımlar, genellikle <1.000 ppm kükürt içeriğine sahiptir, dolayısıyla bunların yakıt olarak kullanılması SO_x emisyonu oluşturur. Bununla birlikte, bu akımlar yakıt olarak yakılmasaydı, yerinde veya saha dışında yakılmaları gerekecekti, bu da emisyon oluşmasına neden olacak ve tesisin daha fazla geleneksel yakıt yakmasını gerekecekti. Bu da maliyetleri, emisyonları ve hammadde kullanımını artıracak ve enerji verimliliğini azaltacaktır.

SO_x ile ilgili ikincil teknikler: Kostikle yağ yıkama

SO_x, sodyum hidroksit (kostik soda) gibi bir alkali emici kullanarak yağ gaz yıkama ile çıkarılır. SO_x esas olarak sülfat/sülfat olarak uzaklaştırılacak ve absorban rejenere edilmeyecektir. Mevcut tesislerde uygulanabilirlik, alan kullanılabilirliği ile sınırlı olabilir.

2.4.2.4 Toz emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Toz ile ilgili birincil teknikler

- Yakıt seçimi: Sıvı yakıtlardan gaz yakıtlara geçiş. Tipik olarak, gaz yakıtların yanmasından kaynaklanan toz emisyonları çok düşüktür ve bunlar için ikincil arıtma gerekmez. Mevcut tesislerde, uygulanabilirlik brülörlerin tasarımı ile sınırlanmış olabilir. Yukarıdaki 2.4.2.3 kısmında açıklandığı üzere, uygulanabilirlik, tesisin genel hidrokarbon dengesinin hesaba katılması ihtiyacıyla sınırlı olabilir.
- Sıvı yakıtların atomizasyonu: Sıvı yakıtın damlacık boyutunun azaltılmasında yüksek basınç kullanılması. Mevcut optimal brülör tasarımında genellikle buhar atomizasyonu yer alır.

Toz ile ilgili ikincil teknikler

- Kumaş, seramik veya metal filtreler. Kumaş filtreler: Bir elek veya diğer mekanizmalar kullanılarak partikülleri çıkarmaya yönelik, gazların içinden aktığı gözenekli dokuma veya keçeli kumaş. Kumaş filtreler, bir grupta bir arada barındırılan bir dizi ayrı kumaş filtre ünitesi ile yaprak, kartuş veya torba şeklinde olabilir. Keramik filtreler: Keramik malzeme kullanımı. HCl, NO_x SO_x ve dioksinler gibi asidik bileşiklerin çıkarılacağı durumlarda, filtre malzemeleri, katalizörler ile donatılmıştır ve reaktiflerin enjekte edilmesi gerekli olabilir. Metal filtreler: Metal filtrelerde yüzey filtrasyonu sinterlenmiş gözenekli metal filtre elemanları ile yapılmaktadır.
- Yaş toz yıkama. Kullanılan çözücünün su veya sulu bir çözelti olduğu yerlerde, yıkama yoluyla tozun giderilmesi, gelen gazın su ile yoğun bir şekilde karıştırılmasıyla tozun ayrılmasını gerektirmekte olup çoğunlukla santrifüj kuvveti kullanılarak kaba parçacıkların uzaklaştırılması işlemi ile birlikte gerçekleştirilir. Bunu sağlamak için, gaz yüzeysel olarak içeriye salınır. Çıkarılan katı toz, toz temizleyicinin altında toplanır. Yaş yıkama, gaz halindeki kirleticileri de absorbiyopsn yoluyla giderir. Örneğin, kostikle yaş yıkama, hem tozu hem de HCl gibi asit gazlarını temizleyecektir.

Yukarıda açıklanan tüm teknikler hakkında daha fazla bilgi, LCP MET-Ref belgesinde bulunabilir.

2.4.2.5 Yakma ile bağlantılı olarak gerçekleşen havaya emisyonların izlenmesi

LCP MET sonuçlarına göre, MET, termal kapasitenin 50 MW veya daha fazla olduğu durumlarda yakma tesislerinin hava emisyonların sürekli izlenmesidir. Bu sonuç genellikle LVOC sahalarındaki büyük yakma tesisleri için geçerlidir.

Bir yakma tesisinin temel amacı, termal kırma veya EDC çatlatma/piroliz için daha düşük olefin fırını gibi bir kimyasal dönüşüm gerçekleştirmek olduğunda, bu tesislerin çalışması LVOC MET-Ref belgesi kapsamındadır ve 3. ve 11. Bölümlerde açıklanmıştır. Bu tesislerden havaya salınan emisyonların izlenmesi, en az LCP MET-Ref belgesi kapsamındaki yakma tesislerinde yapılan izleme kadar hassas olmalıdır.

Kirleticilerin sürekli olarak izlendiği durumlarda, emisyon ölçümlerinin referans koşullarına, örneğin sıcaklık ve O₂ içeriğine göre standardizasyonu için gerekli olan parametrelerin sürekli olarak izlenmesi gerekecektir.

2.4.3 Proses ısıtıcıları/fırınları dışındaki havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

LVOC üretim alanlarının hava emisyonları, aşağıdaki maddelerin bir kısmını veya tamamını kapsayabilir:

- hidrojen;
- Uçucu organik bileşikler (UOB'ler)
- inorganik bileşikler, örneğin hidrojen halojenürler, hidrojen kükürt, kükürt dioksit, azot oksitler, amonyak ve karbon monoksit;
- toz;
- koku (bkz. 2.4.9).

Bu kısımda, söz konusu emisyonları önlemeye, en aza indirmeye, geri kazanmaya veya azaltmaya yönelik olarak LVOC sektöründe sıklıkla uygulanan bazı teknikler ayrıntılı olarak ele alınmaktadır. Bu teknikler bazen birbirinden ayrı, bazen de birleşik akışlara uygulanır. Atık gaz akımlarının birkaç tipte kirletici içerdiği durumlarda, bir dizi tekniğin sırayla uygulanması gerekebilir. Bu nedenle, LVOC sahalarında atık gaz arıtımı çok bileşenli olabilir ve entegre bir atık gaz yönetimi ve arıtma stratejisinin kullanılmasını gerektirebilir.

Bu ve diğer birçok teknikle ilgili tüm ayrıntılı bilgiler CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur.

2.4.3.1 Sürüklenmeyi azaltmaya yönelik teknikler

CWW MET-Ref belgesi uyarınca, çökeltme odaları ve sis filtreleri gibi katıları ve/veya sıvıların sürüklenmesini azaltmaya yönelik tekniklerin kullanılması halihazırda MET olarak kabul edilmektedir.

2.4.3.2 Atık gaz toplama sistemleri

CWW MET sonuçlarına göre, sahanın çevre yönetim sisteminin bir parçası olarak atık gaz akışlarının bir envanterinin oluşturulması ve sürdürülmesi MET'tir. CWW MET sonuçlarının uygulanması temel alınarak, atık gaz toplama ve arıtma sistemlerinin seçimi ile ilgili kararlar alınabilir. Bu bölümde, uygun olduğu durumlarda bunların LVOC sektöründeki uygulamaları hakkında daha ayrıntılı bilgi verilmesi amaçlanmakta olup, belgenin örnekleyici bölümlerinde özel örnekler de yer almaktadır.

2.4.3.2.1 Kanalize atık gaz akışları

Açıklama

Atık gaz akışlarının kanalize edilmesi.

Teknik açıklama

Birkaç farklı proses emisyon noktasından gelen emisyonlar, ortak bir boru sisteminde toplanır. Toplanmalarının ardından, emisyonlar geri kazanım veya azaltma teknikleri kullanılarak arıtmaya tabi tutulabilir. Atık gaz toplama sistemi, saha çapında bir sistem olabileceği gibi belirli bir işlemde kaynaklanan emisyon noktalarıyla da sınırlandırılabilir, veya her ikisinin kombinasyonundan oluşabilir. Atık gaz toplama sistemlerinin daha ayrıntılı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde yer almaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Arıtma olmasaydı azaltılmadan salınabilecek küçük atık gaz kaynaklarının arıtılması.
- Her akışa ayrı ayrı uygulanması durumunda kullanılmayan daha etkili bir geri kazanım veya azaltma tekniğinin uygulanması.

- Olası malzeme veya enerji geri kazanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu tekniğin etkinliği hakkında doğru bilgi elde edilmesi zordur, çünkü bu, tesisin yerleşimi veya bu emisyonların kaynaklarının dağılık yapısı gibi sahaya özgü etmenlere bağlıdır. Elde edilen azaltma seviyesi, daha sonra uygulanan boru çıkışı tekniğine bağlıdır.

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, boru sistemleri, fanlar ve ortak bir azaltma sistemini içine alan bir saha altyapısı gerektirir. Sürece dahil edilmeleri en kolay tasarım aşamasında olan bu sistemler genellikle yeni tesislere uygulanabilir. Uygulanabilirlik, işletilebilirlik (ekipmana erişim) veya sağlık (zararlı maddelerin düzeyinin artmış olduğu yerlere operatörün içeriden erişmek durumunda olması) ile ilgili endişeler veya güvenlik nedenleriyle; örneğin farklı kaynaklardan gelen emisyonların toplanmasının havalandırma sistemindeki alt patlayıcı sınırın üzerindeki konsantrasyonların oluşmasıyla sonuçlanabileceği veya ortak havalandırma sisteminin yangın ve/veya patlamaların bir proses ünitesinden diğerine yayılmasında bir etmen olduğu durumlarda, sınırlı olabilir. Mevcut sahalarda uygulanabilirlik, çeşitli kısıtlamalar nedeniyle sınırlı olabilir, ancak sürekli iyileştirme sürecinin bir parçası olarak bu teknikleri zaman içinde dahil etmek için çalışmalar yürütülmelidir. Bu teknik EDC/VCM, TDI, MDI, vb. gibi asidik ve toksik bileşikler içeren prosesler için genel olarak geçerlidir.

Ekonomi

Tekniklerin maliyeti her tesis için ayrı olacaktır. Yeni tesisler için maliyetler daha düşük olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatına uygun hareket edilmesi.

Örnek tesisler

Kanalize etme işlemi, tüm LVOC sektörü genelinde atık gaz akışlarını toplamak için kullanılır, örneğin:

- termal azaltma için (bkz. 2.4.3.5.5 ve 2.4.3.5.6);
- adsorpsiyon (bkz. 2.4.3.5.3) veya temizleme/absorpsiyon gibi diğer azaltma teknikleri (bkz. Bölüm 2.4.3.6.1) için.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.2.2 Difüz emisyonlara özel gaz toplama sistemi

Açıklama

Difüz emisyonlara yönelik, özel gaz toplama sistemi.

Teknik açıklama

Difüz emisyonlar, kaynağa yakın arıtma için emisyonları yakalayarak ve kanalize ederek düşürülür -örneğin sistemlerin karayolu tankeri yükleme/boşaltma ve örnekleme gibi belirli proses işlemlerinden atık gaz emisyonlarını kapalı bir döngü sistemine veya ayrı bir başlığa toplamaya yönelik tasarımı ve işletilmesi yoluyla azaltılması gibi-. Bu teknik, kanalize edilmiş emisyon akışları ile birlikte kullanılarak uygulanabilir (bkz. 2.3.1.1).

Elde edilen çevresel faydalar

Difüz emisyonların azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Amaca uygun hale getirilen bu lokalize sistemler, kaynağa yakın hammadde (veya enerji) geri kazanımını da sağlayabilir.

Ortamlar arası etkiler

Difüz emisyonlarda azaltma ile, proses güvenliğinin artması ve operatörün zararlı maddelere daha az maruz kalması da mümkündür.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir bir tekniktir. Özellikle difüz emisyon akışlarında tehlikeli, toksik veya mutajenik bileşiklerin bulunduğu durumlarda veya kapalı döngü sistemleri emisyonların nihai prosesten daha kolay ve daha ucuz olduğu durumlarda uygulanması mümkündür.

Ekonomi

Tekniklerin maliyeti her tesis için ayrı olacaktır. Yeni tesisler için maliyetler daha düşük olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatına/koruma ile ilgili mevzuata maliyet etkin bir şekilde uyum sağlamak.
- Operatör sağlığının ve güvenliğinin iyileştirilmesi.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.3 Hava emisyonlarının izlenmesi**2.4.3.3.1 Azaltıcı faaliyetler sonrası hava emisyonlarının izlenmesi**

Prosesten kaynaklanan kirletici madde konsantrasyonunu ölçmek için kanalize kaynaklardan havaya salınan tüm emisyonlar izlenmelidir. Ek olarak, azaltma ekipmanının düzgün çalıştığını doğrulamak için de izleme gereklidir. Bu izleme, kirletici konsantrasyonunun doğrudan ölçümü veya proses parametrelerinin izlenmesi şeklinde olabilir. Bu da azaltma sisteminin performansı hakkında faydalı alternatif bilgiler sağlayabilir.

Boru çıkışı azaltma cihazından kaynaklanan emisyonların izlenmesinin yanı sıra, bazı durumlarda, ya azaltılmadan ya da sadece ön arıtmadan sonra, temel proses operasyonlarından kaynaklanan emisyonların da izlenmesi uygun olabilir. Bu tür bir izleme, hammadde ve/veya ürün kayıpları veya proses verimliliği hakkında önemli bilgiler elde edilmesini sağlayabilir. Bu, özellikle arıtmadan/azaltmadan önce birçok proses emisyon çıkışının birleştirildiği durumlar için geçerlidir.

Kullanılması gereken izleme türü, yani sürekli veya periyodik izleme (ve periyodik izlemenin sıklığı), emisyonun ölçeği ve çevresel önemi ve emisyon değişkenliği gibi bir dizi faktöre bağlı olacaktır. Bazı ülkelerde, kütle emisyon eşliğinin üzerinde sürekli izleme gerektiren, kütle emisyon oranına dayalı bir eşik yaklaşımı izlenmektedir.

Bir çok kimyasal tesis sahasında, sıvı ve katı atıkların ısıl işlemine yönelik atık yakma tesisi yer almaktadır. Bu yakma tesisleri aynı zamanda gaz emisyonları için kullanılan azaltma cihazları olarak da işlev görebilir. Atık yakma tesisleri için ayrıntılı izleme gereklilikleri, EED Ek VI'te ve WI MET-Ref belgesinin MET sonuçlarında belirtilmiştir.

İzleme gereklilikleri, ilgili olduğu yerlerde, azaltma tekniklerinin ve örnekleyici bölümlerde gösterilen proseslerin açıklamasında daha ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

2.4.3.3.2 Difüz hava emisyonlarının izlenmesi

Difüz emisyonlar, bacalar gibi belirli emisyon noktalarından salınmayan ve kanalize olmayan emisyonlardır. LVOC sektöründeki en yaygın difüz emisyonlar UOB'ler olup bu emisyonlar, şunlardan kaynaklanabilir:

- konteyner doldurma alanları veya atık su arıtma tesisleri gibi 'alan' kaynaklar; veya
- boru flanşları, vanalar, pompalar ve diğer basınçlı bileşenler gibi 'noktasal' kaynaklar.

Kaçak UOB emisyonları, sızıntı yapan bileşenlerin tespiti ve onarımı veya değiştirilmesiyle azaltılabilir. Bu, genellikle sızıntı tespit ve onarım (STO) programı olarak bilinen yapılandırılmış bir yaklaşım benimseyerek sağlanabilir. Güncel olarak sızıntıların belirlenmesinde iki izleme yöntemi kullanılmaktadır:

- taşınabilir analizörler kullanılarak koklama; veya
- taşınabilir kızılötesi detektörler kullanılarak optik gaz görüntüleme.

Difüz UOB emisyonlarını önlemek ve azaltmak için uygulanan tekniklerin genel etkililiğini değerlendirmede iki izleme yöntemi daha bulunmaktadır:

- diferansiyel absorpsiyon LIDAR (DIAL) yöntemi;
- güneş örtüleme akısı (solar occultation flux-SOF) yöntemi.

Kimya/petrokimya sektöründeki difüz UOB emisyonlarını önleme ve azaltma teknikleri CWW MET-Ref belgesinde açıklanmış olup bunlar, LVOC tesislerini özellikle ilgilendirmektedir.

2.4.3.4 İnorganik bileşiklerle ilgili teknikler

2.4.3.4.1 Hidrojenin geri kazanımı ve kullanımı

Hidrojenin ürün, besleme stoku veya yakıt olarak kullanılmak üzere geri kazanımı ve saflaştırılması REF MET-Ref belgesinde açıklanmış olup burada tekrar ele alınmamıştır. Bu teknik belirli LVOC proseslerinde uygulanabilir.

- Hidrojenleme reaksiyonlarından kalan fazlal hidrojen, kullanım verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için beslemeye geri dönüştürülebilir - örneğin aromatiklerin, TDI/MDI, fenol ve H_2O_2 'nin üretiminde-.
- Proses akışlarından ve atık gaz akışlarından hidrojeni geri kazanmak ve saflaştırmaya yönelik diğer seçenekler ise bir adsorpsiyon tekniğinin, yani basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) veya metan ve hidrojenin kriyojenik ayrılmasının uygulanmasıdır. Bunlar, düşük olefinler gibi hidrojenleme reaksiyonlarından gelenler haricindeki hidrojen bakımından zengin akışlar söz konusu olduğunda da uygulanabilir.

Açıklama

Hidrojenleme reaksiyonlarının beslenmesinde hidrojen zengin akışların yeniden kullanılmasını sağlamak için (boru tesisatı, kompresör vb.) sistemlerin kurulması ve çalıştırılması gereklidir.

Teknik açıklama

Hidrojen, hidrojenleme reaksiyonlarının beslenmesinde yeniden kullanılmak üzere, hidrojen bakımından zengin akışlardan geri kazanılır. Geri dönüşümlü bir kompresörün kullanılması gerekebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Ham madde kullanımının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

H₂O₂ tesislerinde hidrojenlemeden kaynaklanan UOB emisyonları ile ilgili emisyon değerleri 12.3.1.2 kısmında verilmiştir.

Ortamlar arası etkiler

Bu teknik, kompresör ve soğutucu kullanımı dolayısıyla enerji tüketiminde artışa neden olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Hidrojenleme reaktöründen çıkan gazlara genel anlamda uygulanabilir. Uygulanabilirlik, düşük hidrojen içeriği nedeniyle geri kazanım için enerji talebinin aşırı olduğu veya hidrojene talep olmadığı durumlarda kısıtlı olabilir.

Ekonomi

Bu teknik, daha düşük hidrojen tüketimi nedeniyle daha düşük hammadde maliyetlerine sahip olmakla birlikte, daha yüksek sermaye yatırım maliyetlerine ve daha yüksek enerji maliyetlerine yol açmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük besleme stoku maliyeti.

Örnek tesisler

Hidrojenleme reaksiyonları normalde hidrojenin molar oranının fazlalığında işletilmekte, reaksiyon çıkışından H₂ yönünden zengin bir baca gazı çıkarmaktadır. Bu nedenle, hidrojenlemenin kullanıldığı çoğu proste, sikloheksan (bkz. Bölüm 4), fenol (bkz. Bölüm 8), toluen diamin (TDA) (bkz. Bölüm 10) ve hidrojen peroksit (bkz. Bölüm 12) dahil olmak üzere, hidrojen geri kazanımı gerçekleştirilir.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için REF MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.4.2 Kullanılmış havanın geri kazanılması ve yeniden kullanılması**Açıklama**

Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan havanın geri kazanılması ve yeniden kullanılması.

Teknik açıklama

Hava kullanılan oksidasyon reaksiyonlarında oksijen tüketilir ve UOB'ler uygun bir azaltma tekniği kullanılarak uzaklaştırılır. Bundan sonra daha fazla saflaştırılabilen ve kullanılabilen, azot bakımından zengin bir akış meydana gelir.

En önemli husus proses güvenliğidir. Kalan oksijenin saha içinde yer alan azot başlık sistemine girmesine izin verilmemelidir. Sürekli izleme ve proseslerin gözlemlenmesi şarttır. Kalite de dikkat edilmesi gereken bir konudur, örneğin düşük saflıktaki azot, tamamlanmış ürün tanklarında kullanılamaz.

Elde edilen çevresel faydalar

Azot üretim tesisinin daha az azot üretmesi gerekeceğinden, enerji kullanımı azalacaktır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknik, proses güvenliğinden ödün vermeksizin düşük saflıktaki azot kullanımlarının mevcut olduğu yerlerde uygulanabilir.

Bazı tesislerin, yeniden kullanılan gazda yeterince düşük oksijen içeriği sağlamak için emniyet sistemlerine yatırım yapması gerekecektir.

Ekonomi

Teknik, ekonomik olarak uygun olmayabilir; böyle bir sistemi emniyetli bir şekilde çalıştırmak için, normal azot kullanımına devam etmekle karşılaştırıldığında yatırım maliyetleri daha yüksek olabilir.

Uygulamanın itici gücü

İşletme maliyetlerinde marjinal azalma.

Örnek tesisler

Bazı formaldehit tesisleri.

Referans literatür

[88, Wallace 2005].

2.4.3.4.3 HCl'nin geri kazanımı

Bkz. 2.4.3.6 (Asit gazlarına yönelik teknikler).

2.4.3.4.4 Kükürt üretimi için H₂S'nin geri kazanımı

Hidrojen sülfidin geri kazanılması, genellikle bir emici kullanılarak yaş yıkama yoluyla gerçekleşir ve daha sonra hidrojen sülfür açısından zengin bir akım üretmek için, ayrı bir kolonda yenilenir. Daha sonra saf kükürt üreten bir kükürt geri kazanım ünitesine (SRU) gönderilir. Söz konusu teknik, REF MET-Ref belgesinde açıklandığından, burada tekrarlanmamaktadır.

Bu teknik bazen düşük olefin üretimi dahil olmak üzere bazı LVOC proseslerinde de uygulanabilmektedir. Teknik, aşağıdakiler için uygulanabilir olmayabilir:

- SRU'ya sahip bir rafinerinin yakınında bulunmayan prosesler;
- kükürt bileşiklerinin emisyonları 1 t/gün değerinin altında olan prosesler.

2.4.3.5 Organik bileşiklerin (UOB) kanalizasyon emisyonlarına yönelik teknikler

Dikkate alınacak teknikler kapsamında şunlar yer alır:

- difüz emisyonların önlenmesi, tespiti ve kontrolü
- uygun atık gaz toplama sistemleri (bkz. 2.4.3.1);
- sıkıştırma;
- yoğunlaştırma ve kriyojenik yoğunlaştırma;
- absorpsiyon (bkz. 2.4.3.5);
- adsorpsiyon;
- yakma ünitesinde yakıt olarak kullanım;
- katalitik oksidasyon;
- termal oksidasyon.

Bu teknikler, LVOC sektöründe yaygın bir şekilde uygulanmakta olup bunların uygulama örnekleri, örnekleyici bölümlerin birçoğunda yer almaktadır. Asit gazların artırılmasına yönelik absorpsiyonun (veya yağ yıkmanın) uygulanma olasılığı daha yüksektir ve bu nedenle 2.4.3.5.3 kısmında tanımlanmıştır. CWW BREF'te daha kapsamlı bir teknik listesi bulunabilir. Tekniklerin yalnızca bir veya iki LVOC işleminde kullanıldığı durumlarda, bunların uygulamaları ilgili örnekleyici bölümde açıklanmıştır. Bu teknikler aynı zamanda depolama tesislerine kurulan buhar geri kazanım ünitelerinde de kullanılmaktadır.

2.4.3.5.1 Difüz emisyonların önlenmesi, tespiti ve kontrolü

Difüz emisyonlar, bacalar gibi belirli emisyon noktalarından salınmayan ve kanalize olmayan emisyonlardır. LVOC üretim tesislerinde, difüz UOB emisyonları aşağıdakilerden kaynaklanabilir:

- konteyner doldurma alanları ve atık su arıtma tesisleri gibi 'alan' kaynaklar;
- proses tesisindeki boru flanşları, vanalar, pompalar ve diğer basınçlı bileşenler gibi 'noktasal' kaynaklar; (noktasal kaynaklardan yayılan difüz emisyonlar, kaçak emisyonlar olarak adlandırılır.)

Tek bir kaynaktan yayılan difüz emisyonlar çok küçük miktarlarda olabilir, biriken bu küçük kayıplar LVOC üretim sahasında kayda değer seviyede olabilir.

CWW MET-Ref belgesinde bir bütün olarak kimya endüstrisinden kaynaklanan difüz emisyonlar genel olarak ele alınmakta olup UOB'lerin difüz emisyonlarını önlemek ve/veya azaltmak için bir dizi teknik açıklanmaktadır. Bu teknikler özellikle şunlardır:

- proses ve tesis tasarımıyla ilgili teknikler;
- kurulum ve devreye alma;
- tesis işletimi, özellikle bir STO (sızıntı tespit ve onarım) programının benimsenmesi;
- önleyici ve azaltıcı tedbirlerin etkinliğinin değerlendirilmesi;
- dolaylı soğutma.

Bunların tümü genellikle LVOC sektörüne uygulanabilir ve CWW MET-Ref belgesinde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu nedenle burada tekrarlanmamaktadır.

Sıvıların ve katıların depolanması, aktarılması, ambalaj ve sevki ve taşınması ile ilgili olarak LVOC sektöründe yüksek düzeyde bir çevresel koruma potansiyeline sahip olduğu değerlendirilen teknikler, EFS MET-Ref belgesinde açıklananlardır. Dolayısıyla bu teknikler, bu belgede tekrarlanmamaktadır.

2.4.3.5.2 Yoğunlaştırma

Yoğunlaşma, atık gaz akışındaki organik buharların sıcaklığını yoğuşma noktasının altına düşürerek ayrıştıran ve ortadan kaldıran bir tekniktir. LVOC sektöründe, genellikle ilk arıtma aşaması olarak emisyon kaynağına yakın şekilde uygulanan bir geri kazanım tekniğidir. Atık gaz akımının ileri arıtımı normalde akış aşağı yönde uygulanmaktadır.

Açıklama

Yoğunlaştırma, doğrudan soğutma (gaz ve soğutma sıvısının teması) veya dolaylı soğutma (bir ısı eşanjörü ile soğutma) şeklinde gerçekleştirilir. Soğutucunun seçimi, elde edilmesi gereken sıcaklığa bağlı olacaktır.

Teknik açıklama

En basit su soğutmalı sistemlerden soğutucu akışkanlara ve kapalı çevrim inert gaz yoğunlaştırma sistemlerine, farklı tipteki mevcut yoğunlaştırma sistemlerinin tam bir açıklamasına CWW MET-Ref belgesinde yer verilmiştir.

Elde edilen çevresel faydalar

Yoğunlaştırma, hammadde ve ürünlerin geri kazanılmasını sağlar. Bu da ilave atık gaz arıtma ekipmanının gerekli boyutunu/kapasitesini azaltacaktır.

Çevresel performans ve işletme verileri

İlave performans bilgileri CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur.

Ortamlar arası etkiler

Dolaylı soğutma tercih edilir; çünkü doğrudan soğutma ilave bir ayırma aşaması ve atık su çıkışına neden olur. Su geri dönüştürülmüyor ise, soğutma suyu sistemlerinde kayda değer miktarlarda su tüketimi meydana gelebilir. Soğutmalı sistemler malzeme ve enerji tüketir. Ayrıca, soğutucu gazlarla ilgili difüz emisyonların ortaya çıkma olasılığı da vardır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yoğunlaştırma, yüksek giderme verimliliğine ve UOB'lerin yeniden kullanılmak üzere geri kazanılması özelliğine sahip, kompakt ve sağlam bir teknolojidir. Basit soğutma suyu sistemleri kolaylıkla yenilenebilir. Daha karmaşık soğutucu akışkan bazlı sistemler, iyileştirme veya yeni bir tesise takılma amacıyla monte edilebilir. Kriyojenik yoğunlaştırma, buz oluşumu nedeniyle yaş gaz akışları için uygun değildir. Uygulanabilirlik, soğutma sıvısının bulunabilirliği ile sınırlı olabilir. Ayrıca, saha soğutmanın entegrasyon ve optimizasyon seviyesine (örn. pinch analizi ile) de bağlı olabilir .

Ekonomi

En basit haliyle yoğunlaştırma, genellikle düşük maliyetli bir tekniktir. Ürün geri kazanımı potansiyeline sahiptir. Daha ayrıntılı bilgi, CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur.

Uygulamanın itici gücü

Yoğunlaştırma veya kriyojenik yoğunlaştırmanın uygulanmasının temelinde, malzemelerin yeniden kullanım için geri kazanımı ve boru çıkışı arıtmada kirletici yükünü azaltma olmak üzere ekonomik sebepler yatar.

Örnek tesisler

Yoğunlaştırma, aşağıdakiler dahil olmak üzere birçok LVOC prosesinde kullanılır:

- Fenol üretiminde kümen, kümen hidroperoksit üretmek için hava ile oksitlenir. Tepkimeye girmemiş kümeni geri kazanmak için yoğunlaştırma kullanılır.
- Tolüen diizosiyanat (TDI) üretiminde, tolüen nitratlanarak dinitrotoluen (DNT) üretilir. Yoğunlaştırma, ayrılan maddeleri ve ürünleri geri kazanmak için kullanılır.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.5.3 Adsorpsiyon

LVOC sektöründe uygulanan adsorpsiyon, düşük konsantrasyonların ve UOB yüklerinin, kokuların veya PCDD/F gibi potansiyel olarak zararlı diğer emisyonların azaltılmasına yönelik bir boru sonu tekniğidir. Bu teknik, aynı zamanda, düşük seviyelerde istenmeyen kirleticileri ortadan kaldırmak için proses havasını (örneğin kurutma için) ön işlemden geçirmek veya ara işlem akışlarını arıtmak için de kullanılabilir. Adsorpsiyon ayrıca organik malzemeyi geri kazanmak ve yükü nihai atık gaz azaltımına indirmek için bir ön arıtma olarak da kullanılır. Adsorpsiyon sürecinin kapsamlı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde yer almaktadır. Bu açıklamanın bir özeti ve LVOC'ye uygulanabilirliği ile ilgili bilgiler aşağıda yer almaktadır.

Açıklama

Adsorpsiyon, bir proses çıkış gazı veya atık gaz akımındaki bileşikler katı bir yüzey (tipik olarak aktif karbon) üzerinde tutma yoluyla uzaklaştırmaya yönelik bir tekniktir.

Adsorpsiyon, bir akışkan içindeki bir bileşiğin moleküllerinin, belirli bileşikler diğerlerine tercih eden ve böylece bu bileşikler akışkandan uzaklaştıran katı bir yüzey üzerinde tutulduğu bir ayırma yöntemidir. Tipik olarak, aktif karbon üzerine adsorpsiyon yoluyla bir atık gaz akışından UOB gibi gaz halindeki bir bileşiği çıkarmak için kullanılır.

Rejeneratif adsorpsiyonda, yüzey olabildiğince adsorbe edildiğinde, adsorbe edilen materyal adsorbanın rejenerasyon döngüsünün bir parçası olarak desorbe edilir. Kirleticiler desorbe edildiğinde genellikle çok daha yüksek bir konsantrasyonda bulunur; bu, ya geri kazanılabilecekleri ya da daha etkili bir şekilde imha edilebilecekleri anlamına gelir.

Rejeneratif olmayan adsorpsiyonda, kullanılan adsorban atılır.

Teknik açıklama

Adsorpsiyon sürecinin ve mevcut adsorpsiyon ekipmanı türlerinin kapsamlı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde verilmiştir. Bu tekniklerin performansla daha ilgili olan parametreleri burada kısaca ifade edilmiştir:

- Tasarım: Proses çıkış gazı genellikle, bazı kirleticilerin yoğunlaştırıldığı ve adsorberlerden önce prosese geri dönüştürüldüğü bir yoğunlaştırıcıdan (veya yoğunlaştırıcılardan) geçer. Adsorberlere yönelik tasarım kriterleri arasında, istenen nihai emisyon konsantrasyonu ve gerekli yatakların boyutu ve sayısı yer alır.
- Tasarıma göre seçilen rejenerasyon sıvısı: Normalde düşük veya orta basınçlı buhar; bununla birlikte vakum veya inert gaz rejenerasyonu da kullanılabilir.
- Adsorban malzeme: En yaygın adsorban aktif karbondur (örn. odun kömüründen). Zeolitler ve polimerler gibi diğer malzemeler etkilidir ve belirli organik türlere göre oldukça seçici hale getirilebilir. Adsorban materyal, kirleticileri geri kazanmada normalde buharla periyodik olarak rejener edilir. Buharın yoğunlaşması, sulu bir atık su elde edilmesi ile sonuçlanır (çözünmeyen bileşiklerin ayrılmasından sonra).
- Adsorpsiyon yönetimi: Bu özellik, operatörün adsorpsiyon performansını optimize etmek için yaptığı tüm etkinlikleri içerir. Bunlar, çalışma ve rejenerasyon sürelerini optimize etmeye yönelik adsorpsiyon performans trendlerinin izlenmesi; kirletici madde sızıntısını önlemek amacıyla emisyon eşik değerine yaklaşılması durumunda alınacak tedbirleri (değiştirme veya tesis kapatma gibi) içeren prosedürler; adsorpsiyon kapasitesinin planlanmayan şekilde erken tükenmesine karşı yeterli taze adsorbanın mevcut (yerinde) olmasının sağlanmasını içerir.
- Rejenerasyondan sonra adsorber ile soğutma: Buhar rejenerasyonunun sonunda adsorber yatak hem sıcak hem de yaştır. Soğutulmadan tekrar hat üzerine koyulursa, atık gazlar başlangıçta sıcak, yaş aktif karbon yatağı ile temas halinde olacak ve UOB'lerin optimum şekilde adsorbe edilmediği kısa bir süre olacaktır. Bu, deşarjda yüksek bir UOB konsantrasyonu ile sonuçlanacaktır. Ancak, tipik olarak birkaç saat süren bir adsorpsiyonda, bu durum yalnızca birkaç dakika sürer. Adsorpsiyonun başlangıcındaki pik emisyonları azaltmak için, adsorber yatak boşaltımdan geri dönüştürülen hava kullanılarak soğutulabilir, ancak ilave elektrik gücü gerekli olacaktır (bu, yukarıda bir teknik olarak listelenmiştir).

Elde edilen çevresel faydalar

- Nihai atık gaz arıtmasına giren organik yükün azaltılması.
- Havaya emisyonların azaltılması.
- Organik malzemenin yeniden kullanım için geri kazanıldığı durumlarda, ilgili organik maddenin daha az kullanılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Performans verileri ile ilgili olarak Bölüm 8 (fenol) ve Bölüm 12'ye (hidrojen peroksit) bakınız.

Adsorban zamanla doymuş hale gelecektir. Rejenerasyon döngüsü doyma gerçekleşmeden önce başlatılmazsa, UOB çıkışı olacaktır.

İlave performans bilgileri CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur.

Ortamlar arası etkiler

- Adsorbanın yenilenmediği durumlarda, malzemenin atık olarak atılması gerekecektir.
- Adsorbanın rejenerasyonunda genellikle buhar olarak enerji tüketilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

- Adsorpsiyon, LVOC sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, genellikle sadece düşük konsantrasyonlarda kirletici içeren atık akışlarına uygulanabilir. Daha yüksek konsantrasyonlar, adsorbanın daha sık yenilenmesiyle sonuçlanacağından, farklı tekniklerin daha uygun olması muhtemeldir. Genellikle ayrı emisyon kaynaklarına lokal olarak kurulabilir.
- GAK (granüler aktif karbon) nemli gaz akımları için uyarlanmamıştır ve ketonlar ve metan gibi bazı bileşikler için uygun değildir.

Ekonomi

Adsorpsiyon, termal oksidasyon gibi bazı diğer tekniklerle karşılaştırıldığında nispeten düşük maliyetlidir. Ayrıca ürün geri kazanımı potansiyeline sahiptir.

Uygulamanın itici gücü

- Düşük konsantrasyonlu atık gaz akışlarından hammadde geri kazanımı.
- UOB emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

Adsorpsiyon, aşağıdaki LVOC proseslerinde kullanılır:

- Hidrojen peroksit (H_2O_2) üretiminde, rejeneratif adsorpsiyon, hem oksitleyici çıkış gazından hidrokarbonları geri kazanmak hem de havaya UOB emisyonlarını azaltmak için kullanılır.
- Fenol üretiminde ise adsorpsiyon, oksitleyici çıkış gaz akımından tepkimeye girmemiş kümeni geri kazanmak ve UOB yükünü son prosese kadar azaltmak için kullanılır. Ayrıca hidrojenasyondan kaynaklanan atık gaz için nihai azaltma yöntemi olarak kullanılır.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.5.4 Yakma ünitesinde yakıt olarak kullanım

Açıklama

Isıl değeri yüksek proses çıkış gazları bir yakma ünitesinde (gaz motoru, kazan vb.) yakıt olarak yakılır ve ısı buhar olarak veya elektrik üretimi için geri kazanılır. Yakma birimleri hakkında daha ayrıntılı bir açıklama için, LCP MET-Ref belgesinde yanmalı motorlar ve buhar prosesleri ile ilgili bölümlere bakınız. Bunlar, alternatif olarak, prosese ısı sağlamak için bir proses ısıtıcısında veya fırında yakılabilirler.

Teknik açıklama

Organik çözücüler, reaksiyona girmemiş organik hammaddeler, yan ürünler veya yanıcı seyrelticiler nedeniyle proses çıkış gazlarının kalorifik değeri yüksek olabilir. Proses çıkış gazı, elektrik ve/veya buhar üretmek üzere yakıldığı bir gaz motoruna veya kazana yönlendirilir. Kazanda ayrıca geleneksel bir yakıt kullanabilir, bu durumda atık gazların verimli yanmasını sağlamak için ayrı brülörler kullanılması gerekebilir. Prosesin başlatılmasını, kapatılmasını ve proses ve yanma ünitesinin normal çalışma koşulları dışında kalan koşulları karşılamak için, çıkış gazlarını tahliye etme veya bunları tutuşturarak yakma kapasitesi gerekli olabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Havaya daha az UOB emisyonu.
- Enerji verimliliğinin iyileştirilmesi; sahada buhar üretimi veya elektrik üretimi için daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Formaldehit için 6. Bölüme ve etilen oksit (EO) için 7. Bölüme bakınız.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Proses çıkış gazları, yalnızca yüksek kalorifik değere sahip maddelerin geri kazanılması ve kullanılması ekonomik veya uygulanabilir olmadığında yakıt olarak kullanılmalıdır.

Teknik, gümüş prosesi kullanan formaldehit tesisleri için uygulanabilir, ancak metal oksit prosesi için geçerli değildir.

Mevcut tesislerde, tekniğin kurulumu yalnızca büyük çaplı tesis iyileştirmeleri sırasında gerçekleştirilebilir. Ayrıca, sadece sahada buhar veya elektrik talebinin mevcut olduğu durumlarda geçerlidir.

Teknik, merkaptanlar gibi son derece kokulu maddelerin yok edilmesinde etkilidir.

Akış sıcaksa veya yüksek oksijen seviyeleri içeriyorsa, nispeten düşük kalorifik değere sahip akışlara da uygulanabilir.

Çıkış gazı prosesindeki maddeler kolay yanıcı olmalıdır.

Teknik, asit gazları ve PCDD/F salımını artıracak ve gaz motoru veya kazanında korozyona neden olabilecek halojenli organikler içeren akışlar için geçerli değildir.

Ekonomi

Buhar ve/veya elektrik üretiminden kayda değer faydalar.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Maliyet azaltma.

Örnek tesisler

Bu teknik, etilen oksit tesislerinin zararlı maddelerden

arındırılması için kullanılır. Gümüş prosesinin kullanılması

suretiyle formaldehit tesislerinde de kullanılır.

Referans literatür

[93, InfoMil 2000].

2.4.3.5.5 Katalitik oksitleme

LVOC sektöründe, katalitik oksitleme, UOB'lerin azaltılmasına yönelik bir boru sonu tekniğidir. Normalde aynı LVOC işleminin farklı bölümlerinden veya bir dizi farklı LVOC işleminden çekilen bir kombine atık gaz akışı üzerinde uygulanmaktadır. Katalitik oksitleme prosesinin kapsamlı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde yer almaktadır. Bu açıklamanın bir özeti ve LVOC'ye uygulanabilirliği ile ilgili bilgiler aşağıda yer almaktadır.

Açıklama

Katalitik oksitleme, bir atık gaz akımındaki atık gazların ve/veya kokuların UOB içeriğinin, kirletici maddelerin bir karışımının hava ile ısıtılarak oksitlenmesidir. Alev alanından geçtikten sonra atık gazın bir katalizör yatağından geçerek termal oksitleyicilere göre daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında dönüşümü sağlaması dışında, termal oksitlemeye benzer bir şekilde çalışır.

Teknik açıklama

Katalitik oksitleme sürecinin ve mevcut katalitik oksidasyon ekipmanı türlerinin kapsamlı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde verilmiştir. Uygulamaya bağlı olarak bir dizi farklı tipte katalizör kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Katalitik oksitleme, atık gaz akımında bulunan UOB türlerinin yüksek düzeyde yok edilmesini sağlayabilir.

Katalitik oksitlemeden gelen ısı, saha içinde veya dışında kullanılmak üzere geri kazanılabilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bir azaltma tekniği olarak katalitik oksitlemenin kullanıldığı durumlarda, aşağıdakilerin üretimine dair UOB emisyonu verileri bildirilmiştir:

- etilen oksit (bkz. 7.4.1);
- formaldehit (bkz. 6.4.1);
- fenol (bkz. 8.3.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.3.1).

Katalitik oksidasyondan kaynaklanan NO_x emisyonları genellikle düşük (atık gazdaki azot içeren bileşiklerin konsantrasyonu düşük olduğu sürece) ve sıcaklıklara ve destek yakıtı ihtiyacına bağlı olarak termal oksidasyondan daha az olacaktır.

Fenol ve EDC/VCM tesislerinden veri toplanırken, sadece birkaç tesis tarafından katalitik oksitleme kullanıldığını bildirilmiş olup bu durumlarda termal oksitlemeden daha yüksek UOB emisyonları gözlemlenmiştir.

Katalitik oksitleyicinin performansı birçok faktöre bağlıdır, örneğin:

- katalizör seçimi;
- katalizör yataklarının sayısı dahil, oksitleyicinin tasarımı.

Ortamlar arası etkiler

Katalizörün periyodik olarak yenilenmesi veya değiştirilmesi gerekecektir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, orta ila yüksek UOB yüklerine sahip ve akış ve yüklerinde yalnızca ufak dalgalanmaların olduğu LVOC proseslerinden havaya UOB emisyonlarının azaltılması için uygundur. Daha düşük çalışma sıcaklığı, termal oksitleyicilerden daha küçük oksitleyicilerin kullanımını mümkün kılar ve daha düşük NO_x ve CO emisyonları sağlar ve aynı zamanda, genellikle daha az takviye yakıtı kullanılmasını gerektirir.

Bununla birlikte, atık gaz, katalizör için zehirli olabilecek veya bir inhibitör olarak hareket edebilecek halojenli UOB'ler, partiküller, bazı metaller, fosfor ve inorganik halojenler gibi bazı bileşikleri uzaklaştırmada bir ön arıtmaya ihtiyaç duyabilir.

Ekonomi

Katalitik oksitleyicilerin yatırım maliyeti, termal oksitleyicilerden daha yüksektir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Katalitik oksitleyiciler, aşağıdaki LVOC proseslerinde kullanılır:

- Oksijen bazlı proses kullanılarak etilen oksit üretimi. Karbon dioksit sıyırıcıdan gelen üst akım, karbon dioksit ve az miktarda UOB (esas olarak etilen, metan ve etilen oksit) içerir. Bu akım katalitik bir oksitleyici kullanılarak arıtılabilir, ardından neredeyse saf, satılabilir bir karbondioksit akışı üretmek için kurutulabilir.
- Metal oksit prosesi kullanılarak formaldehit üretimi. Adsorber çıkış gazının kalorifik değeri düşüktür. UOB'leri (esas olarak formaldehit, metanol ve dimetil eter) azaltmak için bir katalitik oksitleyici kullanılır.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.5.6 Termal oksitleme

LVOC üretiminde, termal oksitleme, UOB'lerin azaltılmasına yönelik bir boru sonu tekniğidir. Normalde aynı LVOC işleminin farklı bölümlerinden veya bir dizi farklı LVOC işleminden çekilen bir kombine atık gaz akışı üzerinde uygulanmaktadır. İdeal olarak, bu havalandırma akımlarından bazılarında, termal oksitleyiciye yüklemeyi azaltmak ve malzemeyi yeniden kullanmak üzere knock-out tamburları, kondansatör veya absorber vb. aracılığıyla halihazırda belirli bir arıtma yapılmış olacaktır. Termal oksitleme işleminin (rejeneratif termal oksitleme dahil) kapsamlı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde verilmiştir. Bu açıklamanın bir özeti ve LVOC'ye uygulanabilirliği ile ilgili bilgiler aşağıda yer almaktadır.

Açıklama

Termal oksidasyon (genellikle 'atık yakma' olarak adlandırılır, ancak 'yakma' terimi sıvı ve katı atıkların yakılmasıyla sınırlı olmalıdır), kendiliğinden yanma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa ısıtılan atık gazların ve/veya atık gaz akımındaki kokulu maddelerin UOB içeriklerinin bir yakma odasında, karbon dioksit ve suyun tamamen yakılmasını sağlamak üzere yeterli süre boyunca oksitlenmesidir.

Teknik açıklama

Normal çalışma koşulları altında UOB emisyonlarını azaltma teknikleri arasında şunlar yer alır:

- yakma kontrolü: oksitleyici içindeki oksijen konsantrasyonunun ve sıcaklık profilinin kontrol edilmesi;
- oksitleyici tasarımı: boyutlandırma (örneğin kalma süresi), tasarım özellikleri (karıştırma);
- oksitleyici tipi: rejeneratif, tek geçişli vb.

Yakma, CO ve NO_x'in hava emisyonlarının en aza indirirken, organik bileşiklerin uzaklaştırılmasını maksimize etmek üzere optimize edilir.

Termal oksitleyici içindeki NO_x emisyonlarını azaltma teknikleri arasında şunlar yer alır:

- düşük NO_x brülörlerinin kullanımı;
- yardımcı yakıt ihtiyacının azaltılması - örneğin bir rejeneratif termal oksitleyici (RTO) kullanarak -;
- düşük nitrojen içeriğine sahip bir yardımcı yakıtın seçilmesi.

NO_x emisyonlarını azaltmaya yönelik diğer teknikler:

- NO_x öncüllerinin proses çıkış gaz akışlarından uzaklaştırılması: termal işlemden önce NO_x öncüllerinin çoğu örneğin yıkama, yoğunlaştırma veya adsorpsiyon yoluyla (mümkünse yeniden kullanmak için) (örneğin DNT tesisleri için bkz. 10.4.1.1) çıkarılır;
- SCR veya SNCR ile nihai azaltma (bkz. 2.4.2.1).

Termal oksitleme sürecinin ve mevcut termal oksitleme ekipmanı türlerinin kapsamlı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde verilmiştir.

Elde edilen çevresel faydalar

Termal oksitleme, atık gaz akımında bulunan UOB türlerinin neredeyse tamamen yok edilmesini sağlayabilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

UOB imha oranı %98 ila >%99,9'dur ve UOB kalıntıları (TOK olarak ifade edilir) 0,5–30 mg/Nm³tür.

Bir azaltma tekniği olarak termal oksitlemenin kullanıldığı durumlarda,, üretimine dair UOB emisyonu verileri bildirilmiştir:

- TDI/MDI (bkz. 10.4.1);
- formaldehit (bkz. 6.4.1);
- fenol (bkz. 8.4.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.4.1).

Termal oksitlemeden kaynaklanan NO_x emisyonları, atık gazdaki azot içeren bileşiklerin konsantrasyonu, alev sıcaklığı ve takviye yakıtı ihtiyacına bağlıdır. Özellikle takviye yakıtı yerine elektrikli ısıtmanın kullanıldığı rejeneratif termal oksidasyonla düşük NO_x emisyonları elde edilebilir (bkz. 10.4.1'de verilen örnek).

Bir azaltma tekniği olarak termal oksitlemenin kullanıldığı durumlarda, üretimine dair NO_x ve PCDD/F emisyonu verileri bildirilmiştir:

- TDI/MDI (bkz. 10.4.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.4.1).

Ortamlar arası etkiler

- Termal oksitleme de yakma tesislerinde CO ve NO_x gibi tipik emisyonlar üretir. NO_x emisyonlarının daha sonra azaltılması gerekebilir.
- Atık gaz akımının UOB içeriğinin yakmayı desteklemede yetersiz kalması durumunda, yardımcı yakıtlar kullanılır. Bir yardımcı yakıtın kullanılması, prosesin genel enerji verimliliği üzerinde olumsuz etkiye sahip olacaktır ve hava emisyonlarını (örn. NO_x, CO) artırabilir.
- Atık gazda (veya yardımcı yakıtta) bulunan kükürt, SO₂ olarak; halojenler ise hidrojen halojenürler olarak salınır. Bu emisyonları azaltmak için egzoz gazının ileri arıtması gerekebilir.
- UOB'ler yüksek klor içeriğine sahipse, termal oksitleyicinin, egzoz gazlarının hızlı soğutulması gibi yollarla dioksin ve furan oluşumunu önlemek ve en aza indirmek üzere tasarlanması ve çalıştırılması gerekecektir.
- Termal oksitleyiciden salınan egzoz gazlarının azaltılması ileri arıtma veya bertaraf gerektiren sıvı ve/veya katı atıkların üretilmesine neden olabilir.

- Termal oksitleme ile ortaya çıkan ısı, mevcut ısı ilave yatırımı gerekçelendirmeye yeterli ise sahada veya saha dışında buhar ve elektrik üretmek için kullanılabilir.

Ortamlar arası etkileri azaltmaya yönelik tedbirler, LCP, CWW ve REF MET-Ref belgelerinde bulunabilir. Aşağıdaki tablo yeterli kapsayıcılıkta değildir.

Tablo 2.7: Termal oksitleyicilerden kaynaklanan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

Tekniğin türü	Optimizasyon tedbiri	Azaltılan kirletici
Yakıt tipi	Düşük H ₂ içeriği	NO _x
	Düşük kükürt içeriği	SO _x
Tasarım/Koşullar	Düşük kalma süresi	PCDD/F
	Hızlı söndürme	PCDD/F
	> 850°C	PCDD/F
	Karıştırma	UOB'ler
Oksitleme türü	Katalitik oksitleme	PCDD/F, NO _x
	Termal oksitleme	UOB'ler
Talimatlar ve Kontrol	Çıkıştaki O ₂ fazlalığının izlenmesi	CO, UOB'ler, PCDD/F
	İzleme	UOB'ler, PCDD/F, vb.
	Sıcaklık profil kontrolü	UOB'ler, NO _x
Brülörler	Düşük NO _x brülörleri	NO _x
Aritma sonrası	Islak gaz yıkama	Kükürt, halojenler
	Adsorber	PCDD/F
	SNCR	NO _x SO _x
Akış yukarı işlemi	Islak gaz yıkama	HCl, Cl ₂

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Reaktör havalandırmaları, damıtma havalandırmaları, çözücü işlemleri ve fırınlarda, kurutucularda ve ocaklarda gerçekleştirilen prosesler dahil olmak üzere, neredeyse tüm UOB kaynaklarından gelen emisyonları azaltmak için termal oksitleyiciler kullanılabilir. Bunlar, akış ve yükteki küçük dalgalanmaları kaldırabilir; ancak büyük dalgalanmalarda tutuşturma gerekebilir. En uygun oldukları prosesler, UOB'lerin geri kazanımının mümkün olmadığı orta ila yüksek UOB yüklemeleri olanlardır. Düşük UOB yükleri, yüksek takviye yakıtı tüketimine neden olur.

Düşük NO_x brülörleri ve RTO'ların uygulanabilirliği, mevcut ünitelerin tasarımı ve/veya işletimsel kısıtlamalar ile sınırlı olabilir. SCR'nin mevcut ünitelere uygulanabilirliği alan yetersizliği sebebiyle kısıtlanabilir. SNCR'nin mevcut ünitelere uygulanabilirliği ise, reaksiyon için gereken kalış süresi ile kısıtlanabilir.

Ekonomi

- Termal oksitleyiciler, ilgili sermaye ve işletme maliyetleri ile birlikte saha altyapısının önemli bir parçasıdır. Daha ayrıntılı bilgi, CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur.
- Sıcaklık ve kalma süresi doğru aralıktaysa, kazan tesisleri UOB'lerin termal oksitlemesinde kullanılabilir. Bu, aynı saha içinde uygun bir kazan tesisinin bulunduğu durumlar için cazip bir seçenek olabilir.

Uygulamanın itici gücü

Orta ila yüksek UOB yüklerine sahip ve akış ve yüklerinde yalnızca ufak dalgalanmaların olduğu LVOC proseslerinden UOB emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

Termal oksitleyiciler, şu LVOC üretim proseslerinde kullanılır: EDC/VCM, TDI, MDI ve FA.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.6 Asit gazlarıyla ilgili teknikler

Bu bölümde ele alınan teknik absorpsiyondur (yaş gaz yıkama) ve bir dizi örnekleyici bölümde örneklerine yer verilmiştir. CWW MET-Ref belgesinde tekniklerin yer aldığı daha kapsamlı bir liste yer almaktadır. Tekniklerin yalnızca bir veya iki LVOC işleminde kullanıldığı durumlarda, bunların uygulamaları ilgili örnekleyici bölümde açıklanmıştır.

2.4.3.6.1 Absorpsiyon (yaş gaz yıkama)

LVOC üretiminde, absorpsiyon veya yaş gaz yıkama aşağıda açıklananlardan biri şeklinde olabilir:

- bir gaz akımından bir kimyasal bileşenin geri kazanılması için uygulanan bir teknik (örneğin, HCl'nin geri kazanılması); veya
- havaya gerçekleşen emisyonları azaltmak için bir boru sonu azaltma tekniği.

LVOC üretiminde yaş yıkayıcıların en yaygın kullanımı, hidrojen halojenürler, SO₂, amonyak, hidrojen sülfür ve bazı UOB'lerin uzaklaştırılması amacıyla yapılan uygulamalardır. Yaş yıkayıcılar aynı zamanda (temel amacı olmamakla beraber) tozun bir kısmını da temizleyebilir. CWW MET-Ref belgesinde yaş yıkama ile ilgili kapsamlı bir açıklama yer almaktadır. Bu açıklamanın bir özeti ve LVOC'ye uygulanabilirliği ile ilgili bilgiler aşağıda yer almaktadır.

Açıklama

Absorpsiyon, bir atık gaz akımındaki çözünür bir bileşenin, yaş yıkama durumunda su veya sulu bir çözelti halindeki bir çözücüye kütleli aktarımıdır. Bileşen çözücü içinde çözüldüğünde fiziksel yıkama meydana gelir. Bileşenin çözücüde bulunan bir kimyasal ile reaksiyona girmesi ise kimyasal yıkamadır. Fiziksel yıkama, hem malzeme geri kazanımı hem de azaltma için kullanılabilirken, kimyasal yıkama normalde yalnızca azaltma için kullanılır. Fiziko-kimyasal yıkamada, kimyasal reaksiyon tersine çevrilebilir, böylece gaz halindeki bileşen geri kazanılabilir.

Teknik açıklama

Yaş yıkama işleminin ve mevcut yaş yıkama ekipmanı türlerinin kapsamlı açıklaması CWW MET-Ref belgesinde yer almaktadır. Yaş yıkayıcıların azaltma verimliliği, gazın absorpsiyon bölümünde kalma süresine, kullanılan yıkayıcı tipine, örneğin kolon iç kısımlarına (rastgele dolgu, yapılandırılmış dolgu, vb.), kullanılan yıkama sıvısına ve sıvı-gaz oranına bağlıdır. Yıkama sıvısı sirküle ediliyorsa, sıvının tazelenme hızı ve herhangi bir kimyasalın eklenme hızı da önemli olabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Kullanım/yeniden kullanım için kimyasalların geri kazanılması.
- Havaya emisyonların azaltılması.

HCl'nin geri kazanılmasındaki ilk aşama genellikle yaş gaz yıkamadır. HCl, yıkama sıvısından geri kazanılır ve hammadde veya ürün olarak kullanılabilir. Üzere saflaştırılır (örneğin TDI/MDI prosesi (bkz. 10. Bölüm) ve EDC/VCM prosesi (bkz. 11. Bölüm)).

Yaş yıkayıcılar genellikle ayrı emisyon kaynaklarına yakın olarak kurulabilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

- Yıkayıcılardan çıkan arıtılmış atık gaz, su buharı ile tamamen doymuş olacaktır.

- Elde edilen yıkama sıvısı emilen bileşenin geri kazanılması amacıyla işlendiğinde veya UOB'leri çıkarmak için sıyrıldığında, geri kazanım işlemi sonucunda ayrıca azaltılması gerekebilecek hava emisyonları meydana gelebilir.

Yaş yıkama sonrası HCl ve klor emisyonlarına ilişkin veriler, aşağıdakileri üretmede kullanılan proseslere ilişkin olarak rapor edilmiştir:

- TDI/MDI (bkz. 10.4.1);
- EDC/VCM (bkz. 11.4.1).

İlave performans bilgileri CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur.

Ortamlar arası etkiler

Yıkama işlemi sonucunda, daha fazla arıtma veya bertaraf gerektirecek bir proses suyu akışı meydana gelebilir. Atık su hacimleri devridaim yoluyla en aza indirilebilir, ancak bu, yıkamanın etkinliğinin azalmasına neden olabilir. Devridaim yapan yıkama sıvısında tuzların veya diğer kirletici maddelerin birikmesini önlemek için pompalı bir devridaim sistemi ve itici boşaltma gerekli olacaktır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

- Yaş yıkama, LVOC sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır.
- Bu teknik, uygun UOB'leri yüksek konsantrasyonlarda içeren gazlı akımların işlenmesinde uygulanabilir.
- Absorpsiyonun kullanımı, gaz için yüksek çözünürlüğe, düşük buhar basıncına ve düşük viskoziteye sahip uygun bir çözünün kullanılabiliğine bağlıdır.
- Yaş yıkayıcılar tipik olarak suda çözünen organik bileşikler, örneğin alkoller, hidrojen halojenürleri veya amonyağı gidermede kullanılır ve asıl amaç bu bileşenlerin geri kazanılması ve yeniden kullanılmasıdır.
- Alkali temizleyiciler tipik olarak hidrojen halojenürler, kükürt dioksit ve hidrojen kükürt gibi asit gazlarını çıkarmada kullanılır.

Ekonomi

Yaş yıkayıcılar nispeten düşük maliyetlidir ve potansiyel ürün geri kazanımı faydası sağlar.

Daha ayrıntılı bilgi, CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur.

Uygulamanın itici gücü

- Atık gaz akımlarından hammadde geri kazanımı, örneğin hidrojen halojenürler ve suda çözünür UOB'ler.
- İnorganik kirleticilerin azaltılması.

Örnek tesisler

Yaş gaz yıkayıcılar, örneğin aşağıdaki LVOC proseslerinde havaya emisyonları azaltmada kullanılır:

- Toluen diaminin (TDA) toluen diizosiyanata (TDI) fosgenlenmesi. Bunun sonucunda, su kullanılarak yaş yıkama ile geri kazanılan HCl üretilir.
- EDC ve/veya VCM üretiminden kaynaklanan kombine atık gaz akımları, bir termal oksitleyici veya bir sıvı/atık gaz yakma fırını ve ardından iki aşamalı yaş yıkama uygulanarak arıtılır. İlk aşamada bir HCl emicide su kullanılır. İkinci aşamada ise kostik yıkayıcı kullanılır.
- Etanolamin üretiminde amonyağın geri kazanılmasında su ile yaş yıkama kullanılır.

Referans literatür

Bu teknik hakkında daha fazla bilgi için lütfen CWW MET-Ref belgesine bakınız.

2.4.3.7 Toz ile ilgili teknikler

Aşağıda listelenen teknikler kısaca 13.10.1 kısmında açıklanmıştır ve kapsamlı açıklama CWW MET-Ref belgesinde yer almaktadır. İlgili olan yerlerde, söz konusu teknikler LVOC sektörünün genelinde uygulanabilir. Kok giderme işlemiyle ilişkili toz emisyonları 3. ve 11. Bölümlerde ve açıklanmaktadır. Toz emisyonları, katalizörlerin veya adsorpsiyon ortamının periyodik olarak değiştirilmesi sırasında da ortaya çıkabilir, ancak normalde LVOC prosesleri bakımından kayda değer değildir. İlgili teknikler şunlardır:

- çöktürme odası/yer çekimiyle ayırma;
- siklon;
- elektrostatik filtre;
- yağ toz yıkayıcı;
- torba (bez) filtre;
- seramik ve metal filtre;
- üçüncü aşama geri üfleli filtre (bkz. REF MET-Ref);
- santrifüjlü yıkayıcı (yağ toz yıkama).

2.4.4 Su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

LVOC üretim alanlarından çıkan su emisyonları, aşağıdaki maddelerin bir kısmını veya tamamını kapsayabilir:

- Uçucu organik bileşikler (UOB'ler)
- inorganik bileşikler, örneğin hidrojen halojenürler, hidrojen sülfür, sülfatlar/sülfidler, nitratlar/nitritler ve amonyak;
- askıda katı maddeler;

LVOC üretim sahalarında, genellikle sahada çalıştırılan tüm proseslerden atık su toplayan bir merkezi atık su arıtma tesisi (AAT) bulunur. İşletmeciler, sahaya özgü gereksinimlere göre tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanarak entegre bir atık su yönetimi ve arıtma stratejisi benimsemelidir.

Tablo 2.8: Kimyasal sahalardaki atık su yönetimine bütüncül yaklaşım

Teknik	Açıklama	Açıklamalar
Proses entegre teknikler	Su kirleticilerinin oluşumunu önlemeye ya da azaltmaya yönelik teknikler	LVOC proseslerinde kullanılıyor olduğu durumlarda, LVOC MET-Ref belgesinin kapsamındadır.
Kirletici maddelerin kaynağında geri kazanılması	Kirleticilerin atık su toplama sistemine boşaltılmadan önce geri kazanımına yönelik teknikler	
Atık su ön arıtma	Nihai atık su arıtmadan önce kirleticileri azaltma teknikleri. Ön arıtma kaynağında veya kombine akışlarda gerçekleştirilebilir.	LVOC proseslerinde kullanılıyor olduğu durumlarda, LVOC veya CWW MET-Ref belgesi kapsamındadır.
Nihai atık su arıtma	Bir alıcı su kütlesine boşaltım öncesinde, örneğin ön ve birincil arıtma, biyolojik arıtma, nitrojen giderme, fosfor giderme ve/veya son katı giderme teknikleri ile nihai atık su arıtımı	Bu teknikler CWW MET-Ref belgesinde açıklandığından burada tekrarlanmamıştır

Aşağıda listelenen teknikler, CWW MET-Ref belgesinde kapsamlı olarak açıklanmıştır ve uygun durumlarda, bu tekniklerin LVOC sektörü genelinde genel olarak uygulanabilir olduğu kabul edilmektedir:

- atık su kontrol sistemi seçimi;
- dengeleme tankları ve tampon depolama tankı dahil olmak üzere atık su toplama ve ayırma sisteminin seçimi;
- kimyasal sahası dışındaki merkezi bir atık su arıtma tesisine bağlantı;
- anaerobik arıtma;
- kükürt bileşiklerinin/ağır metallerin biyolojik olarak arıtımı;
- aerobik arıtma, örneğin aerobik aktif çamur prosesi;
- biyolojik nitrifikasyon/denitrifikasyon yoluyla azot giderme;
- biyolojik arıtma ile fosfor giderme;
- kimyasal çökeltme ile fosfor giderme;
- tutma havuzları;
- kum filtreleri;
- yağmur suyu ve yangınla mücadele sularının toplanması ve arıtılması;
- istenmeyen operasyonel salınımların (dökülmeler) toplanması ve arıtılması.

2.4.4.1 Kullanılan su miktarının en aza indirilmesi

Su kullanımını azaltmaya yönelik teknikler, sadece tüketimin azaltılması açısından değil, aynı zamanda arıtmaya gönderilen kirleticili yükünün azaltılması ve ön arıtma verimliliğinin artırılması için de faydalıdır. Kirleticili konsantrasyonu ilk etapta artabilir, ancak bu durum malzemenin geri kazanımı imkanı sağlayabilir. Sonuçta, su kullanımının en aza indirilmesi atık su hacminin azalmasına neden olacak ve bu da gerekli atık su arıtma tesisi boyutunun küçültülmesini sağlayacaktır.

2.4.4.2 Prosese entegre önleme teknikleri

Aşağıda listelenen teknikler, kirletici yüklerini kaynağında önleyecek ya da azaltacaktır ve CWW MET-Ref belgesinde kapsamlı olarak açıklanmıştır. Uygun olduğunda, bu tekniklerin LVOC sektörü genelinde genel olarak uygulanabilir olduğu kabul edilmektedir:

- soğutma kulelerini açmak yerine ısı eşanjörlerinin kullanılması;
- karşı akımlı ürün yıkama;
- karşı akımlı ekstraksiyon;
- reaktif ekstraksiyon;
- ana sıvılardan madde geri kazanımı ve madde alıkoyma;
- yüksek saflıkta malzeme kullanımı.

2.4.4.3 Atık suyun kaynakta ayrımı**Açıklama**

Atık suyun kaynakta ayrımı.

Teknik açıklama

Bazı atık akışlarında, özel ön arıtmaların uygulanabilmesi için söz konusu akışların ayrılması ve kapalı bir sistemde ayrı olarak tutulması daha etkili olacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Toksik veya arıtılması zor olan bileşiklerin izole edilmesi, bu akışlara uygulanacak spesifik geri kazanım teknikleri veya ön arıtmalara olanak sağlar. Materyal geri kazanımını kolaylaştırmak için daha konsantre haldeki atık su akışlarının ayrılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Aromatiklerin işlendiği tesislerden çıkan atık su, hammaddelerin veya ürünlerin uzaklaştırılmasını ve geri kazanılmasını kolaylaştırmak amacıyla diğer atık su kaynaklarından ayrıştırılır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.4.4 Sıvı faz ayrımı

Açıklama

Optimize edilmiş sıvı faz ayrımı.

Teknik açıklama

Çözülmemiş organik materyalin herhangi bir şekilde karışmasını önlemek için organik ve sulu fazların uygun tasarım ve işletimle (örneğin yeterli kalma süresi, faz sınırı tespiti ve kontrolü) ayrılması.

Organik faz, yeniden kullanım veya bertaraf için geri kazanılır.

Sulu faz yeniden kullanılır (gerekirse arıtmadan sonra) veya ileri arıtma için atık su olarak boşaltılır.

Ayrıca CWW MET-Ref belgesine bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık su arıtmaya boşaltılan organik yükün azaltılması.
- Su emisyonlarının azaltılması.
- Daha az organik madde kullanılması (yeniden kullanılıyorsa).
- Daha az su kullanılması (yeniden kullanılıyorsa).

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Öncelikli olarak imha edilmesi gereken emülsiyonlara doğrudan uygulanmaz.

Ekonomi

Ekonomik denge, organik materyalin yeniden kullanımından elde edilen faydalara bağlı olacaktır.

Faz ayırma maliyetleri nispeten düşüktür ve organik kirletici emisyonlarının optimize edilmiş faz ayrımı ile önlenmesi, genellikle atık su arıtma kapasitelerini genişletmekten daha düşük maliyetlidir.

Uygulamanın itici gücü

- Çevrenin korunması.
- Malzeme geri kazanımının ekonomik faydaları.

Örnek tesisler

Sulu ve organik fazların ayrılması LVOC sektöründe yaygın olarak, örneğin ürünü geri kazanmak için karışık fazlı reaksiyonlardan sonra (örn. DNT üretimi, 10. Bölüm), organik ürünün yıkanmasından sonra (örn. DNT üretimi, 10. Bölüm), yoğunlaştırma sonrasında (örn. fenol üretimi, 8. Bölüm), ekstraksiyondan sonra (örn. fenol üretimi, 8. Bölüm; DNT üretimi, 10. Bölüm; hidrojen peroksit üretimi, 12. Bölüm) kullanılmaktadır Aynı zamanda aromatiklerin işlendiği tesislerde (4.Bölüm) ve örneğin stiren fabrikalarında (5.Bölüm) de kullanılır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.4.5 Atık su için ön arıtma teknikleri

Bileşimine bağlı olarak, LVOC tesislerinden çıkan atık suyun, örneğin uçucu bileşiklerin emisyonunu önlemek, biyolojik olarak bozunamayan ağır metalleri veya organik bileşikleri uzaklaştırmak veya son biyolojik arıtmayı korumak için ön arıtmaya tabi tutulması gerekebilir (ve çoğu zaman yapılır).

Aşağıda listelenen teknikler, CWW MET-Ref belgesinde kapsamlı olarak açıklanmıştır ve uygun durumlarda, bu tekniklerin LVOC sektörü genelinde genel olarak uygulanabilir olduğu kabul edilmektedir:

- adsorpsiyon;
- kimyasal oksitleme;
- kimyasal hidroliz;
- kimyasal çöktürme;
- kimyasal oksitleme
- kimyasal indirgeme;
- koagülasyon ve flokülasyon;
- kristalleştirme;
- damıtma/rektifikasyon;
- elektrokoagülasyon;
- elektrodializ;
- elektroliz;
- buharlaştırma;
- ekstraksiyon;
- filtreleme;
- yüzdürme;
- katıların kumla ayrılması;
- hidrosiklon;
- iyon değişimi;
- mikrofiltreleme ve ultrafiltreleme;
- nanofiltreleme (NF) ve ters ozmoz (RO);
- yağ-su ayrımı;
- pertraksiyon;
- pervaporasyon;
- katıların tortulaştırılması;
- sıyırma;
- atık su yakma;
- yağ hava oksitleme.

Ayrı örnekleyici proseslerle ilgili olduğu belirlenen teknikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Teknik	Açıklama	Bölüm(ler)
Adsorpsiyon	Bir akışkan (yani atık su) içindeki bileşiklerin (yani kirleticilerin) katı bir yüzeyde (tipik olarak aktif karbon) tutulduğu ayırma yöntemi.	12
Kimyasal oksidasyon	Organik bileşikler, bunları daha az zararlı ve daha kolay biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklere dönüştürmek için isteğe bağlı olarak katalizörler veya UV radyasyonu ile desteklenen ozon veya hidrojen peroksit ile oksitlenir.	3, 10
Koagülasyon ve flokülasyon	Koagülasyon (pıhtılaştırma) ve flokülasyon (topaklaştırma), askıdaki katıları atık sudan ayırmak için kullanılır ve genellikle birbirini izleyen adımlarla gerçekleştirilir. Koagülasyon, askıda katılarınkine zıt yüklere sahip koagüle ediciler eklenerek gerçekleştirilir. Flokülasyon, polimerler eklenerek gerçekleştirilir, böylece mikroflok partiküllerin çarpışması, bunların daha büyük topaklar oluşturmak üzere bağlanmasına neden olur.	11
Damıtma	Damıtma, farklı kaynama noktalarına sahip bileşiklerin kısmi buharlaştırma ve yeniden yoğunlaştırma ile ayırmak için kullanılan bir tekniktir. Atık su damıtma, düşük kaynama noktalı kirleticiler maddelerin atık sudan buhar fazına aktarılması yoluyla uzaklaştırılmasıdır. Damıtma, plakalar veya dolgu materyali ile donatılmış kolonlarda ve akış aşağı yönüne yerleştirilen bir yoğunlaştırıcıda gerçekleştirilir.	7, 10
Ekstraksiyon	Çözünmüş kirleticiler atık su fazından, örneğin karşı akım kolonlarında veya karıştırıcı-çöktürücü gibi sistemlerdeki organik bir çözücüye aktarılır. Faz ayırımından sonra çözücü, damıtma gibi bir yolla saflaştırılır ve ekstraksiyon (özütme) işlemine geri döndürülür. Kirleticiler ihtiva eden ekstrakt atılır veya prosese geri verilir. Atık suya çözücü kaybı, uygun ilave işlemlerle (örneğin sıyırma) akış aşağıta kontrol edilir.	8, 12
Buharlaştırma	Suyu buhar fazına aktararak daha fazla kullanım, işleme veya bertaraf (örneğin atık su yakma) için yüksek kaynamalı maddelerin sulu çözeltilerini konsantre etmek için damıtma (yukarıya bakın) kullanımı. Enerji taleplerini azaltmak için tipik olarak artan vakumla, çok aşamalı ünitelerde gerçekleştirilir. Su buharları yoğunlaştırılarak yeniden kullanılır veya atık su olarak boşaltılır.	7, 10
Filtreleme	Katıların gözenekli bir ortamdan geçirilerek atık su taşıyıcısından ayrılması. Farklı teknik türlerini de içerir; ör. kum filtrasyonu, mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon.	11
Hidroliz	Organik veya inorganik bileşiklerin, tipik olarak biyolojik olarak parçalanamayanları biyolojik olarak parçalanabilen veya toksik olmayan bileşiklere toksik hale dönüştürmek için su ile reaksiyona girdiği bir kimyasal reaksiyon. Reaksiyonu etkinleştirmek veya güçlendirmek için hidroliz, yüksek sıcaklıkta ve kimi zaman basınçta (termoliz), güçlü alkaliler veya asitler ilave edilerek veya katalizör kullanılarak gerçekleştirilir.	5, 8
Çöktürme	Çözünmüş kirleticilerin (örneğin metal iyonları) ilave çöktürücülerle reaksiyona girerek çözünmez bileşiklere dönüştürülmesi. Oluşan katı çökelek daha sonra tortulama, yüzdürme veya filtreleme yoluyla ayrılır.	11
Sedimentasyon	Asılı partiküllerin ve asılı materyalin yerçekimi ile çöktürme yoluyla ayrılması.	11
Sıyırma	Uçucu bileşikler, sıvı içinden geçen bir gaz fazıyla (örneğin buhar, nitrojen veya hava) sulu fazdan çıkarılır ve daha sonra kullanım veya bertaraf için daha sonra geri kazanılır (örneğin yoğunlaştırma yoluyla). Çıkarma verimliliği, sıcaklığı artırarak veya basıncı düşürerek artırılabilir.	3, 4, 5, 6, 10, 11
Atık su yakma	Organik ve inorganik kirleticilerin hava ile oksitlenmesi ve aynı anda normal basınç ve 730° C ile 1200°C arasındaki sıcaklıklarda suyun buharlaştırılması. Atık su yakma, tipik olarak 50 g/İnin üzerindeki KOİ seviyelerinde kendi kendini sürdürür. Düşük organik yükler durumunda, bir destek / yardımcı yakıt gereklidir.	12

2.4.4.6 Su emisyonlarının izlenmesi

Atık su akışlarının izlenmesi CWW MET-Ref belgesinde açıklanmaktadır. Veri toplama, çoğu birimde debi ve pH dahil, akış aşağı yönlü atık su arıtma işlemiyle ilgili temel işlem parametrelerinin izlendiğini ortaya koymuştur. Aşağıdaki durumlarda atık su akışları ile ilgili ek izleme yapılması gerekmektedir:

- Bir atık su akışından bir malzemeyi geri kazanmak veya yeniden kullanmak için bir teknik kullanıldığında; veya atık su ortak atık su sistemine girmeden önce bir kirleticiyi kaynakta veya belirli bir ön işlemde arıtmak için bir teknik uygulandığında. Daha sonra, bu tekniğin performansını optimize etmek için bu atık akışı izlenmelidir.
- PCDD/F ve/veya adsorbe edilebilir organik olarak bağlanmış halojenler (AOX) gibi merkezi atık su arıtma sistemi tarafından mevcut olması muhtemel olan ve azaltılmamış kirleticiler ve mevcut olması akış aşağı işlemine zarar verebilen kirleticiler için. Ardından, akış aşağı tesislerini korumak için bu atık akışının izlenmesi yapılmalıdır.
- Nihai atık deşarjında bulunması muhtemel ve CWW MET-Ref belgesinde ayrıntılı olarak dikkate alınmayan kirleticiler için.

Yukarıda belirtilenler, atık su akış envanterlerinde uygulanmalıdır. İzleme sıklığı CWW MET-Ref belgesinde değerlendirilmiştir. Nihai atık suyun toksisite değerlendirmesi ve tüm atık su değerlendirmesinin uygulanabilirliği, CWW MET-Ref belgesinde kapsamlı olarak açıklanmış olup burada tekrarlanmamaktadır.

2.4.5 Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler**2.4.5.1 Proses optimizasyonu**

Prosesten kaynaklanan emisyonların ve atıkların azalmasına ve dolayısıyla reaksiyon bölümünün akış aşağısındaki geri kazanım ve arıtma sistemleri tarafından ele alınacak daha düşük bir yüke yol açabilecek bir dizi proses optimizasyon tedbiri (tasarımsal ve operasyonel) vardır. Bunlar aşağıdakileri içerir:

- Proses kimyası/yolu: hammaddelerin istenen ürüne genel dönüşümünü en üst düzeye çıkaran ve çözücülerin, katalizörlerin ve enerjinin kullanımını en aza indiren prosesi seçmek için proses yoğunlaştırma tekniklerini kullanmak. Böylece prosesin genellikle en düşük genel çevresel etkiye sahip olması sağlanır.
- Endüstriyel uygulama prensiplerinin kullanımı dahil, proses tasarımı.
- Bilgisayarlı proses kontrolü dahil, proses kontrolü.
- Damıtma sistemi tasarımı ve işletimi: Yüksek sıcaklıkta çalışmayı önleyen ve sıvı tutulmasını azaltan teknikler, damıtma sistemlerinde kalıntı/oligomer oluşumunu en aza indirecektir:
 - Tepsiler yerine yapılandırılmış dolgulama, basınç düşüşünü azaltacak ve bu da proses sıcaklığını azaltacaktır.
 - Atmosferik işletim yerine vakumlama, proses sıcaklığını düşürecektir. Not: Proses sıcaklığının düşürülmesi, yoğunlaştırıcıların çalışma sıcaklığının düşeceği ve soğutulmuş su veya soğutucu kapasitesi sağlamak için ek enerji gerekebileceği anlamına gelmektedir.
 - İnhibitörlerin eklenmesi.

2.4.5.2 Katalizör seçimi ve optimizasyonu

2.4.5.2.1 Katalizör seçimi

Doğru katalizör seçimi, yan ürünlerin ve atıkların üretimini azaltarak ve katalizörün ömrünü uzatarak kaynak verimliliğini artıracaktır. Bu da rejenerasyon ya da bertaraf için harcanan katalizör atığının azalmasına ve havaya daha düşük emisyonların salınmasına neden olacaktır. Bu, örneğin hidrojenleme reaksiyonları veya etilbenzen, stiren, belirli aromatikler, etilen oksit veya formaldehit üretimi gibi örnekleyici bölümlerde açıklanan proseslerin çoğunda önemlidir.

Katalizör seçiminde aşağıdaki faktörler dikkate alınmalıdır:

- katalizörün aktifliği;
- katalizörün seçiciliği (yan ürün oluşumunu ortadan kaldırmak ya da azaltmak için);
- katalizörün çalışma ömrü (katalizör zehirlerine hassasiyet);
- daha az toksik metallerin kullanılması (ağır metallerle kirlenmiş emisyonları veya atıkları ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla ağır metal katalizörler yerine gümüş ve platin gibi değerli metal katalizörlerin kullanılması).

Etilbenzen üretimi için alüminyum triklorür yerine zeolit katalizörlerinin kullanılması, katalizör seçimine bir örnektir (bkz. 5. Bölüm). Zeolitlerin kullanımı, organik bileşiklerin ve asit gazların havaya olan emisyonlarını, atık su oluşumunu ve bertaraf için gönderilen atık miktarını önleyecek veya azaltacaktır.

2.4.5.2.2 Katalizörün korunması

Açıklama

Katalizörün bozulmasına neden olacak beslemedeki safsızlıkları azaltmaya yönelik olarak katalizörün yukarı yönünde alınan tedbirlerdir. Bu tedbirler, rejenerasyon veya bertaraf için kullanılmış katalizör atığının üretimini azaltacaktır.

Teknik açıklama

Katalizörleri koruma ve bozunmalarını önleme teknikleri arasında şunlar yer alır:

- safsızlıkları azaltmaya yönelik olarak beslenen malzemenin fiziksel olarak arıtılması, örneğin suyu, sakızları ve askıda katı maddeleri uzaklaştırmak için dekanterler ve filtreler;
- karboniller, klorürler, su, kükürt ve kükürt bileşikleri gibi safsızlıkları azaltmaya yönelik olarak beslenen malzemenin kimyasal arıtması, örneğin katalizörün akış yukarısına bir kimyasal adsorban içeren bir koruma yatağı yerleştirilerek;
- reaktördeki polimerizasyon reaksiyonlarında bir “katalizör” görevi gören korozyon ürünlerini önlemek amacıyla korozyona dayanıklı yapı malzemelerinin seçilmesi ve yukarı yönde korozyon önleyici arıtma yöntemlerinin kullanılması;
- oligomer ya da sakız oluşumunu önlemek için çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi.

Elde edilen çevresel faydalar

Kullanılmış katalizör atığı oluşumunun en aza indirilmesi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha az katalizör yenileme/değiştirme maliyetleri ve katalizörü değiştirmek için gereken daha kısa tesis durma süresi.

Uygulamanın itici gücü

İyileştirilmiş tesis ekonomisi, kaynak kullanımında ve atık oluşumunda azalma.

Örnek tesisler

Gümüş prosesi kullanan formaldehit üretim tesisleri, gümüş katalizörün metal zehirlenmesine neden olmayan alaşımlar kullanılarak inşa edilir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.5.2.3 Proses optimizasyonu

Dönüştirme verimliliği ve katalizör ömrü arasında optimum dengeyi sağlamak için reaktör koşullarının (örneğin akış, sıcaklık, basınç) kontrol edilmesi. Amaç, katalizörün termal ve mekanik bozunmasının en aza indirilmesidir.

2.4.5.2.4 Katalizör performansının izlenmesi

Katalizör çürümesinin başlangıcını uygun parametrelerle tespit etmek için dönüşüm verimliliğinin izlenmesi (örneğin, kısmi oksidasyon reaksiyonları durumunda reaksiyon ısısı ve CO₂ oluşumu).

2.4.5.3 Cıva bazlı bileşiklerin kullanılması

Cıva bazlı katalizörlerin veya amalgamların kullanımını içeren yalnızca birkaç LVOC üretim yolu vardır, özellikle aşağıdakiler bunlara örnektir:

- Vinil klorür monomer (VCM) üretimi: Bir karbon taşıyıcısı üzerindeki cıva klorür (HgCl₂), asetilenden VCM üretmek için katalizör olarak kullanılır. Bu üretim yolu ağırlıklı olarak Çin ve Rusya'da kullanılmaktadır. 2016 yılında, AB'de yalnızca bir tesiste bu üretim yolu kullanılmaktadır (Novaky, Slovakya'daki Fortischem); AB'deki diğer tüm tesislerde cıvasız katalizör sistemleri kullanılarak etilenden VCM üretilmektedir.
- Asetaldehit üretimi: Cıva sülfat (HgSO₄) asetaldehit üretimini katalize etmede kullanılabilir; ancak bu üretim yolu artık AB veya ABD'de kullanılmamaktadır ve çeşitli alternatif üretim yolları mevcuttur. 1950'ler ve 1960'larda, asetaldehit üretiminden kaynaklanan metil cıva emisyonları Japonya'nın Minamata Körfezi'nde 'Minamata hastalığına' neden olmuştur.
- Alkolatlar (örn. sodyum metilat): Alkolatlar, sodyum veya potasyum amalgamından ve bir alkolden üretilir. 2016 yılında, AB'deki iki tesis bu proses yolunu kullanmıştır (her ikisi de Almanya'da olan Lülse'dorf'taki Evonik ve Ludwigshafen'daki BASF). Cıva içermeyen üretim yolları mevcuttur, örneğin bir alkolün bir alkali metal ile doğrudan reaksiyonu (örn. Fransa La Rochelle'deki EnviroCat tarafından kullanılır) veya bir alkolün kostik soda ile reaksiyona girmesi ve ardından eşkaynar damıtma (örn. ABD, Mobile, Alabama'daki Evonik ve Arjantin San Martin'deki Puerto General tarafından kullanılır) uygulanabilir.
- Sodyum metilat, yağ asidi metil esterlerinin (FAME, yani biyodizel) üretiminde kullanılmaktadır (taslak açıklamalarına bakınız).

Poliüretan polimerlerin üretiminde cıva katalizörlerinin kullanımı bu belgenin kapsamı dışındadır.

2013 yılında, yukarıda belirtilen cıva bazlı proses yolları ile ilgili olarak aşağıdakiler de dahil olmak üzere hükümler içeren Cıva konulu Minamata Sözleşmesi imzalanmıştır [96, UNEP 2013], [97, COM 2016].

- VCM üretimi: birim üretim bazında cıva kullanımını 2020 yılına kadar 2010 kullanımına kıyasla %50 oranında azaltılması; emisyonları ve salınımları azaltmaya yönelik tedbirler alınması;
- asetaldehit üretimi: Sözleşme Taraflarından birinin istisna bildirmesi durumu olmadığı sürece, bu üretim yolunun 2018 yılına kadar aşamalı olarak kaldırılması;
- sodyum veya potasyum metilat veya etilat üretimi: cıva kullanımının azaltılması, kullanımının mümkün olan en kısa sürede ve Sözleşmenin yürürlüğe girmesinden itibaren 10 yıl içinde aşamalı olarak durdurulması; birim başına üretim açısından emisyon ve salımların 2020 yılına kadar 2010 yılına kıyasla %50 oranında azaltılması.

2017 yılının Mayıs ayında, Minamata Sözleşmesinin AB mevzuatına aktarılması için, Avrupa Parlamentosu ve Konseyi'nin 17 Mayıs 2017 tarihli ve 1102/2008 sayılı Tüzüğünü (AK) yürürlükten kaldıran 2017/852 sayılı Tüzüğü (AB) yayınlanmıştır. Tüzük, VCM ve asetaldehit üretimi ile ilgili olarak, sırasıyla 1 Ocak 2022 ve 1 Ocak 2018 tarihlerinden itibaren cıva bazlı katalizörlerin kullanımını yasaklamaktadır. Tüzük aynı zamanda sodyum veya potasyum metilat veya etilat üretimi ile ilgili olarak 1 Ocak 2028 tarihinden itibaren cıva elektrotlarının kullanımını yasaklamaktadır. Ayrıca, üretilen ton madde başına cıva ve cıva bileşiklerinin havaya, suya ve toprağa doğrudan ve dolaylı salınımlarının 2010 yılına kıyasla 2020 yılına kadar %50 oranında azaltılmasını gerektirmektedir. Tüzüğün yürürlüğe girdiği tarihten önce faaliyette olan sodyum veya potasyum metilat veya etilat üretimi için cıva ve cıva bileşiklerini kullanan tesislerin kapasiteleri artırılmayacak ve yeni tesislere de izin verilmeyecektir. Diğer kimyasalların (örneğin tıyonitlerin) üretimi ile ilgili olarak cıva elektrotlarının kullanılması da 1 Ocak 2022 itibarıyla yasaktır. (11 Aralık 2017'den itibaren yasaklanan klor-alkali üretimi hariç). Tüzük, 13 Haziran 2017 tarihinde yürürlüğe girmiştir. [204, COM 2017].

18 Mayıs 2017 tarihinde, Avrupa Komisyonu ve yedi Üye Devlet Cıva konulu Minamata Sözleşmesi onay belgelerini New York'taki BM Genel Merkezine teslim etmesiyle, 50 onay belgesi eşiği aşılmış ve Sözleşmenin yürürlüğe girmesi tetiklenmiştir.

2.4.5.4 Depolama ve yükleme

Sıvıların ve katıların depolanması, aktarılması, ambalaj ve sevki ve taşınması ile ilgili olarak, LVOC sektöründe genel olarak yüksek düzeyde bir çevre koruma sağlanmasına yönelik olarak potansiyeli olduğu değerlendirilen teknikler, EFS MET-Ref belgesinde açıklananlardır.

2.4.6 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

2.4.6.1 Enerji verimliliği ile ilgili genel teknikler

Enerjinin verimli kullanımı, LVOC sektöründe başlıca maliyet faktörlerinden biridir. Fosil yakıtların enerji üretiminde kullanılması da sektörün sürdürülebilirliğini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Çoğu LVOC üretim tesisi, kendi ısı ve elektrik gücü taleplerinin önemli bir bölümünü kendileri üretmektedir. Bununla birlikte, LVOC sahalarında ısı ve güç sağlamak için fosil yakıtların yakılması bu belgenin kapsamı dışında olup bu konu, LCP MET-Ref ve REF MET-Ref belgelerinin kapsamındadır.

LVOC üretim sahalarında enerji yönetimi, saha geneli dikkate alınarak düşünülmelidir. Enerji tüketimini en aza indirmeye yönelik teknikler CWW MET-Ref ve REF MET-Ref belgesinde belirtilmiştir ve bu nedenle burada tekrarlanmamaktadır. Ek olarak, enerji verimliliği konusunda daha genel bir yönlendirme sağlayan ve yatay bir MET-Ref belgesi olan ENE MET-Ref belgesine de başvurulmalıdır.

Bu tekniklerin çoğu yalnızca yeni tesisler veya mevcut tesislerdeki büyük iyileştirmeler için uygulanabilir. LVOC ile ilgili enerji yönetimi teknikleri arasında aşağıdakiler yer alır:

- Kombine ısı ve güç (CHP) kullanımı: Proseste kullanılmak üzere elektrik ve buharın birlikte üretimi.
- Kombine çevrim gaz türbininin kullanımı: Geleneksel buhar kazanlarından daha yüksek verimlilikte elektrik üretmeye yönelik bir teknik.
- Isı entegrasyonu: Isı girdisinin gerekli olduğu proses veya proses bölümünde, diğer proses veya proses bölümlerinin artık ısının kullanımını en üst düzeye çıkarmaya yönelik bir grup teknik.
- Pinch teknolojisinin uygulanması: Saha genelinde elde edilebilecek genel ısı entegrasyon seviyesini optimize etmek üzere yapılandırılmış bir tasarım metodolojisi.
- Enerjik olarak birleştirilmiş damıtma Damıtma iki aşamada (iki kolonda) gerçekleştirilirse, her iki kolondaki enerji akışları birleştirilebilir. Birinci kolonun tepesinden çıkan buhar, ikinci kolonun tabanındaki bir ısı eşanjörüne beslenir. Böylece, buhar kullanımı yaklaşık %50 oranında azaltılır.
- Atık gaz akımından enerji geri kazanımı.
- Düşük basınçlı buhar üretimiyle reaksiyonun ekzotermik ısının geri kazanımı.
- Alan ısıtma veya bölgesel ısıtma için atık ısı kazanı gibi enerji geri kazanım cihazlarının kullanılması.
- Kontrol ve bakım teknikleri kullanılarak proses optimizasyonu.
- Buhar kullanımının yönetilmesi ve azaltılması.
- Enerji kıyaslaması.

2.4.6.2 LVOC’de enerji verimliliği teknikleri

İyileştirilmiş enerji verimliliği ile enerji maliyetleri düşürülerek ekonomik faydalar ve ısı salımlarını ve karbondioksit emisyonlarını azaltarak çevresel faydalar elde edilir.

Yakma tesisinin amacının bir kimyasal proses için doğrudan ısıtma sağlamak olduğu durumlarda, bu husus LVOC MET-Ref belgesi kapsamındadır. Bunun örnekleri, termal parçalayıcıların işleyişinin anlatıldığı 3 ve 11. Bölümlerde bulunabilir.

Tesis genelinde uygulanan enerji entegrasyonunun yanı sıra, bu entegrasyon ayrı proseslere de uygulanabilir. Bunun bazı örnekleri, bu belgenin bazı örnekleyici bölümlerinde bulunabilir.

Hava ve su emisyonlarına kıyasla daha az belirgin olmakla beraber, 'ısı' EED'nin 3. Maddesi kapsamında kirlilik olarak tanımlanmaktadır. Önemli ısı salınımlarının varlığı, zayıf enerji verimliliğine sahip bir sürecin göstergesi olabilir. LVOC endüstrisinden gelen ısı salınımlarını en aza indirmeye yönelik teknikler, prosesin lokal koşullarına son derece bağlıdır. Genel olarak, yeni tesisler enerji tasarrufu için mevcut tesislere göre daha iyi fırsatlar sunmaktadır.

'Sert' teknikler, yeni teknolojinin kurulumunu, proses uyarlamalarını, ısı değişimini ve kapların ve boru tesisatının termal yalıtımını içerebilir.

Konvansiyonel bağımsız elektrik santralleri yalnızca %35-40'lık genel enerji verimliliğine sahiptir, ancak büyük ölçekli entegre kimya tesislerinde güç ve ısı entegrasyonu, %70-90 oranında genel enerji verimliliği sağlayabilir. LVOC prosesleri, saha sınırının ötesinde enerji entegrasyonunu göz önünde bulundurarak verimliliği artırmak için fırsatlar da sağlayabilir (örneğin, diğer sahalara ısı transferleri – örneğin 'endüstriyel ekoloji', bölgesel ısıtma, CO₂ ihracatı).

Çevre yönetim sistemlerini esas alan 'yumuşak' tekniklerin de önemli bir rolü vardır. Bu, enerji maliyetlerinin her bir prosese eksiksiz olarak atfedilmesini, enerji kullanımının/verimliliğinin dahili raporlamasını, harici kıyaslamayı ve enerji etütlerini içerebilir. Bu tür enerji etütleri, herhangi bir önemli proses değişikliğini onaylamanın ayrılmaz bir parçası olmalıdır.

Bir prosesten kaynaklanan en düşük enerji seviyelerinin kullanılması, teknik veya ekonomik nedenlerden dolayı mümkün olmayabilir. Bu enerji daha sonra, örneğin hava soğutma ve/veya su soğutma sistemleri ile çevreye aktarılır.

LVOC sektöründeki belirli atık gaz, sıvı tortu ve katı kalıntı proses akışları, bunları satmak veya yeniden kullanmak için izole etmek ve saflaştırmak yerine enerji geri kazanımı için yakıt ikamesi olarak kullanıldığında, daha yüksek bir değere sahip yan ürünler ortaya koyacaktır.

2.4.6.2.1 Atık gaz akımından enerji geri kazanımı

Bazı durumlarda, akışlar sahadaki yakıt beslemesinden daha düşük bir basınçta olduğundan bunları yakıt olarak geri kazanmanın ekonomik değeri düşük veya karmaşık olabilir. Bu durumlarda en iyi uygulama, örneğin bir buhar kazanında, kalorifik değeri geri kazanmak için bu akışların yeniden sıkıştırılmasıdır. Bu, daha az yakıt kullanımı ve havaya daha düşük genel emisyonlar anlamına gelecektir. Uygulanabilirlik, kompresörleri polimerleyecek ve tıkayacak kirlenici maddelerin varlığıyla ya da güvenlik hususlarıyla sınırlı olabilir.

Enerjiyi geri kazanmada gazın yeniden sıkıştırılması

Buna ilişkin bir örnek, aromatiklerle ilgili 4. Bölümde bulunabilir. Bazı birimler vakum altında veya düşük basınçlarda çalışacak şekilde tasarlanabilir. Bu durumda, üst havalandırma delikleri, havalandırma başlığından veya yakıt gazı başlığından daha düşük bir basınçta sahip olacaktır; havalandırma gazı yeniden sıkıştırılabilir ve yakıt gazı şebekesine, bir fırına ya da ateşleme birimine gönderilebilir (en az tercih edilen seçenek). Düşük basınçlı ayırıcılardan veya sıyırma kolonlarından gelen düşük basınçlı çıkış gazlarının da geri kazanılması gerekir ve bunlar genellikle yakıt gazı olarak kullanılır.

2.4.6.2.2 Sıvı ve katı kalıntılardan enerjinin geri kazanımı

Sıvı ve katı kalıntılardan enerjiyi yakıt olarak kullanarak geri kazanmadan önce, birinci öncelik ürün verimini maksimuma çıkarmak ve sıvı ve katı kalıntı üretimini en aza indirmek için proses koşullarını optimize etmek olmalıdır. Dikkate alınması gereken ikinci seçenek, malzemeleri doğrudan proses içinde veya dolaylı olarak tesis içinde veya dışında olabilecek diğer işlemlerde geri kazanmak ve yeniden kullanmaktır. Kalıntıları yan ürün olarak kullanma kabiliyeti, tesisler arasında farklılık gösterecektir çünkü bu, aynı sahadaki veya yakınlarda bulunan diğer proseslerin varlığına bağlıdır.

Bununla birlikte, bazı durumlarda, kalıntıların yakıt ikamesi olarak kullanılmaları, izole edilmelerine ve yeniden kullanım için saflaştırılmalarına kıyasla daha yüksek bir değere sahip olacaktır. Sıvı ve/veya katı kalıntıları geleneksel olmayan yakıtlar olarak kullanmak için bu yakıtların uygun kalitede olmaları gerekecektir. Aksi takdirde kalıntı bir atık olarak değerlendirilmeli ve yanması atık (eş)yakma olarak sınıflandırılmalıdır. Konvansiyonel olmayan yakıtlar için kalite spesifikasyonları, LVOC MET-Ref belgesinin kapsamı dışındadır.

2.4.7 Su kullanımını azaltmaya yönelik teknikler

İki teknik söz konusudur:

- susuz vakum oluşturma
- suyun yeniden kullanımı.

Su kullanımını azaltmaya yönelik diğer teknikler, ilgili örnekleyici bölümlerde ele alınmıştır.

2.4.7.1 Susuz vakum oluşturma

Açıklama

Susuz vakum oluşturma.

Teknik açıklama

Susuz vakum oluşturma, kapalı devre prosedüründe mekanik pompalama sistemleri kullanılarak, blöf olarak sadece küçük bir miktar su tahliye edilerek (örn. kapalı çevrimli sıvı halkalı vakum pompaları) ya da kuru çalışan pompalar aracılığıyla sağlanabilir. Bazı durumlarda, atık su içermeyen vakum üretimi, örneğin, halka ortamı olarak çözücüler kullanan veya ürünü mekanik bir vakum pompasında bir bariyer sıvısı olarak kullanan sıvı halka vakum pompalarını veya üretim prosesinden alınan bir gaz akışını kullanılarak elde edilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Azaltılmış su kullanımı, atık su hacimlerinin azaltılması ve malzemeleri halka ortamından geri kazanma/yeniden kullanma imkanı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Atık su tahliyesi, tek geçişli sistemlerin %5'inden daha azına denk gelir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknik, genellikle ekipman yeni olduğunda veya değiştirildiğinde uygulanabilir. Büyük akışlar için veya gazların partikül, önemli miktarda yoğunlaşabilir sıvı veya aşındırıcı maddeler içerdiği durumlarda geçerli değildir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Aromatik ürünler işleyen tesisler

Referans literatür

[198, UBA DE 2009].

2.4.7.2 Suyun yeniden kullanımı

Açıklama

Suyun yeniden kullanımı.

Teknik açıklama

Üretim prosesinde yıkama, durulama ve ekipman temizlemesinden gelen suyun yeniden kullanılması. Bazı atık su akışlarının ileri artırılmasıyla, kazan besleme suyu olarak kullanılmaları sağlanabilir. Böylece bunlar diğer su kaynaklarının yerini alarak tüketimi azaltır.

Elde edilen çevresel faydalar

Azaltılmış su kullanımı, atık su hacimlerinin azaltılması ve malzemeleri yıkama suyundan geri kazanma/yeniden kullanma imkanı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Atık suyun, gerekli kaliteyi elde edilecek şekilde yeterince artırılabilmesi koşuluyla, teknik yeni üniteler için genel olarak geçerlidir. Mevcut ünitelerde uygulanabilirlik, atık suyun toplanması, tamponlanması ve/veya depolanması bakımından, tesislerin kullanılabilirliği ile sınırlı olabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Aromatik ürünler işleyen tesisler

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.8 Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

LVOC üretim sahaları, çoğu tehlikeli olarak sınıflandırılan çok çeşitli atıklar üretme potansiyeline sahiptir. Bunlar örneğin çözücüler (halojenlenmiş, halojenlenmiş olmayan), organik sıvılar, yıkama suyu, atık arıtmadan kaynaklanan çamur, tuz çözeltisi, damıtma kolonlarından kaynaklanan kalıntılar, katranlar, vakslar, çamurlar, harçlar, kullanılmış katalizörler ve spesifikasyon dışı ürünlerdir.

Genel olarak, aşağıda verilen tedbirler hiyerarşisi (atık hiyerarşisi) uygulanmalıdır:

- önleme;
- yeniden kullanım için hazırlık;
- geri dönüşüm;
- enerji geri kazanımı;
- bertaraf.

LVOC işlemlerinden kaynaklanan kalıntılar yan ürünler ya da atıklar olabilir. Takip edilen proses yolunun bir sonucu olarak belirli ekonomik değere sahip yan ürünler üretilir;

bunlar kasıtlı olarak üretilmesi de, üretim sürecinin ayrılmaz bir parçasıdır ve genellikle diğer LVOC proseslerinde doğrudan hammadde olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, sıvı ve katı yan ürünlerin sonraki kullanımının belirsiz olduğu durumlarda, bunların atık olarak kabul edilmesi gerekebilir.

Hammaddelerin ürünlere, eş ürünlere ve yan ürünlere dönüşümünü en üst düzeye çıkarma teknikleri genellikle atık hiyerarşisinin önleme kısmına girer ve bu nedenle kaynak verimliliği ile yakından bağlantılıdır.

Kalıntıların yeniden kullanımı, geri dönüşümü veya geri kazanımına yönelik teknikler arasında şunlar yer alır:

- yeniden kullanım: adsorpsiyon ortamının ve katalizörlerin rejenerasyonu;
- geri dönüşüm: kullanılmış katalizörlerin geri dönüştürülmesi;
- geri kazanım: kimyasal prosten çıkan sıvı ya da katı kalıntıların kalorifik değerini geri kazanmak için bir yakma tesisinde yakıt olarak yakılmak üzere gönderilmesi.

CWW MET-Ref belgesinde, kullanılmış kapların/varillerin ve 'yumuşak' dolgu malzemelerinin yeniden kullanımı/geri dönüşümü için teknikler açıklanmakta olup söz konusu teknikler burada tekrarlanmamıştır.

Yine CWW MET-Ref belgesinde atık su arıtma çamurunun arıtılması ve bertarafına yönelik teknikler açıklanmakta olup söz konusu teknikler burada tekrarlanmamıştır.

Yeniden kullanım, geri dönüşüm veya geri kazanımın sağlanamadığı durumlarda, bertaraf normal olarak düzenli depolama sahası veya yakma yoluyla yapılacaktır.

2.4.8.1 Atık önleme

2.4.8.1.1 Damıtma sistemlerinde inhibitörlerin kullanımı

Açıklama

Damıtma sistemlerine polimerizasyon inhibitörlerinin eklenmesi.

Teknik açıklama

Kalıntıların (örneğin, zamlar veya katranlar) oluşumunu önleyen veya azaltan polimerizasyon inhibitörlerinin seçimi (ve dozaj optimizasyonu).

Dozaj optimizasyonunda, kalıntılarda yakıt olarak kullanımlarını engelleyebilecek daha yüksek bir azot ve/veya kükürt içeriğine yol açabileceğinin hesaba katılması gerekebilir. Örneğin, kükürt, bir polimerizasyon inhibitörü/geciktirici olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Etkilidir, ancak damıtma dizisinden çıkan kalıntı o kadar çok kükürt içermektedir ki, yakıt olarak çevre açısından kabul edilebilir değildir. Kükürdün yerini almak için daha yeni inhibitörler olan çoğunlukla dinitrofenol ve dinitrokresol gibi azot içeren organik bileşikler geliştirilmiştir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha yüksek ürün verimi.
- Atıkların (veya oligomer yanmışsa geleneksel olmayan yakıtların) oluşumunda azalma.

Çevresel performans ve işletme verileri

En uygun inhibitörü seçmek ve dozaj yönetimini optimize etmek önemlidir: daha yüksek bir doz oranı sakız veya oligomer oluşumunu azaltacaktır, ancak proses çıktılarındaki kükürt içeriğini de artırabilir.

Ortamlar arası etkiler

Inhibitör içeren kalıntının yakılmasıyla havaya emisyonların artma potansiyeli.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

Daha yüksek verim sağlanarak işletme maliyetleri azaltılır.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Stiren üretim tesisleri.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.8.1.2 Damıtma sistemlerinde kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi**Açıklama**

Damıtma sistemlerinde yüksek kaynama noktalı kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi.

Teknik açıklama

Hem tasarım hem de çalışmayı kapsayan, sıcaklık ve kalış sürelerini azaltan bir grup damıtma stratejisi; örneğin basınç düşüşünü ve sıvı tutmayı azaltmak için tepsilerin yerine dolgu kullanılması ve çalışma sıcaklığını düşürmek için atmosferik basınç yerine vakum altında çalışma.

Beslenen malzemenin saflığı da dikkate alınmalıdır, çünkü bazı safsızlıkların varlığı, ağır çözünmeyen cüruf oluşumuna neden olan çapraz bağlı polimer oluşumunu teşvik edebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha yüksek ürün verimi.
- Daha sonra geleneksel olmayan yakıtlar olarak kullanılan oligomer oluşumunun azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yalnızca yeni damıtma üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir.

Ekonomi

Daha düşük işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha yüksek ürün verimi ve daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.8.1.3 Malzeme geri kazanımı

Kalıntılardan hammaddeyi, eş ürünleri veya yan ürünleri geri kazanmaya yönelik tedbirler. Katranın enerji üretiminde yakıt olarak kullanımı için CWW ve LCP MET-Ref belgelerine bakınız.

Açıklama

Materyalin kalıntılardan, örneğin damıtma veya parçalama (kraking) yoluyla geri kazanımı.

Teknik açıklama

Organik malzemeler (yani hammaddeler, ürünler ve yan ürünler), ayırma (örn. damıtma) veya dönüştürme (örn. termal/katalitik parçalama, gazlaştırma, hidrojenleme) yoluyla kalıntılardan geri kazanılır.

Fenol üretiminde malzeme geri kazanımı ile ilgili olarak 8.4.5

kısımına bakınız. TDI üretiminde malzeme geri kazanımı ile ilgili

olarak 10.4.5 kısmına bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Kalıntı miktarı ve hammadde kullanımı azaltılır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Artan enerji kullanımı (buhar).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak yeni tesislerde ya da mevcut tesislerin yenilenmesinde uygulanabilir.

Ekonomi

Geri kazanılan maddelerin değeri, bunları geri kazanmanın enerji ve işleme maliyetlerini aştığında, geri kazanım aşağıdakiler dikkate alınarak gerçekleştirilir:

- artan enerji ve işleme giderleri (geri kazanım prosesleri için);
- azalan malzeme giderleri;
- azalan kalıntı bertaraf giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Bir dizi örnekleyici bölümün malzemenin geri kazanımı bölümlerinde yer almaktadır.

2.4.8.1.4 Katalizör ve adsorban rejenerasyonu

Açıklama

Katalizör ve adsorbanın rejenerasyonu (yenilenmesi).

Teknik açıklama

Teknik, katalizör ve emici maddenin proseste yeniden kullanılabilirliğini sağlamak için termal veya kimyasal arıtma ile rejenerasyonunu kapsamaktadır. Gerekli arıtma, prosese ve/veya katalizöre özel olacaktır.

Katalizör rejenerasyonu tesis içinde veya dışında gerçekleştirilebilir. Adsorbanların (örneğin aktif karbon) proste yeniden kullanım için rejenerasyonu tipik olarak tesis içinde gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atıkların azaltılması (kullanılmış katalizör malzemesi ve adsorbanlar).

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Katalizör rejenerasyon prosesleri, atıkların yanı sıra havaya ve/veya suya emisyonların oluşmasına neden olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Rejenerasyonun önemli ortamlar arası etkilere sebep olduğu durumlarda uygulanabilirliği kısıtlanabilir.

Ekonomi

Ekonomik denge, yenileme maliyetleri (hava ve suya herhangi bir emisyon için azaltma maliyetleri ve herhangi bir atık için bertaraf maliyetleri dahil) ile yeni katalizör/adsorban ve kullanılmış katalizör/adsorbanın bertarafının maliyet karşılaştırmasına bağlı olacaktır. Geri kazanılan desorbe edilmiş materyalin de potansiyel faydaları bulunmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Bu belgede yer alan örnekleyici proseslerin çoğunda, rejenere edilmiş katalizörler kullanılır. Rejeneratif adsorpsiyon, örneğin fenol ve hidrojen peroksit üretiminde kullanılır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.8.1.5 Kalıntıların yakıt olarak kullanılması

Açıklama

Kalıntıların tesis içinde yakıt olarak kullanılması.

Teknik açıklama

Bazı organik kalıntılar, örneğin katran, sahada bulunan bir yakma ünitesinde yakıt olarak kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık olarak bertaraf edilmesi gereken kalıntıların azaltılması.
- Geleneksel yakıtların kullanımının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Geleneksel yakıtların kullanımına kıyasla havaya emisyonlarda artış.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Uygulanabilirlik, kalıntılarda bunları yanma ünitesinde kullanılamaz hale getiren belirli maddelerin varlığı ile sınırlandırılabilir ve bertaraf edilmelerini gerektirir; bunlar örneğin halojenli organik maddeler, asit gazları oluşturan organo-kükürt bileşikler veya PCDD/F üretebilecek klorlu organik maddeler olabilir.

Ekonomi

Ekonomik denge, kalıntının yakıt olarak değerinin, bileşiklerin kalıntılardan geri kazanılmasının maliyetleri ve bu bileşiklerin değeriyle kıyaslanmasına dayanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Teknik, örneğin, etilbenzen ve SMPO (5.Bölüm) ve formaldehit (6. Bölüm) üretiminde kullanılmaktadır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.9 Kokuyu azaltmaya yönelik teknikler

LVOC sektöründe işlenen veya üretilen sülfidler, aminler ve formaldehit gibi maddelerin çoğu kokulu olma potansiyeline sahiptir. Kokuyu oluşturan madde, farklı insanlar tarafından kokunun farklı algılanması ve kokunun algılanabildiği çok düşük olan konsantrasyonlar dahil olmak üzere, bir dizi faktörün bileşimi nedeniyle karmaşıktır.

CWW MET-Ref belgesinde, koku kirliliğini ölçmeye ve arıtmaya yönelik bir dizi teknik açıklanmıştır. Bunlar genel olarak burada tekrarlanmamıştır, ancak bu tekniklerden bazıları kirliliği azaltmak için daha yaygın olarak uygulanır.

Spesifik kokulu akışların arıtılmasına yönelik teknikler şunlardır:

- absorpsiyon (bkz. 2.4.3.5.3);
- termal oksitleme (bkz. 2.4.3.5.6);
- absorpsiyon veya yaş gaz yıkama (bkz. 2.4.3.6.1);
- biyofiltreler (bkz. CWW MET-Ref).

CWW MET-Ref belgesinde açıklanan, kokuya yönelik başka bir yaklaşım ise koku maskeleyedir; burada koku maskeleyici bir madde kullanılarak, mevcut koku daha hoş olan bir kokuyla değiştirilmeye çalışılır. Bu teknik genellikle LVOC üretiminde uygulanmaz.

Kokulu maddeler varsa, işletmecilerin çevre yönetim sisteminin (ÇYS) bir parçası olarak bir koku yönetim planı olmalıdır. Plan, aşağıdaki unsurların tümünü veya bir kombinasyonunu içerebilir:

- koku yönetimi stratejisi;
- koku izlemenin gerçekleştirilmesine yönelik protokoller;
- tanımlanmış koku olaylarına yanıt vermeye yönelik bir protokol;
- sahadaki kokuların yerini, niteliklerini, emisyonunu ve dağılımını belirlemek için tasarlanmış olan, kokuları karakterize etmeye ve gidermeye veya azaltma tedbirlerini uygulamaya yönelik, sürekli bir koku önleme ve eliminasyon programı;
- bir uygulama planı ve zaman çizelgesi;
- bir raporlama programı;
- bir inceleme programı.

Koku yönetimi planları hakkında daha fazla ayrıntı CWW MET-Ref belgesinde bulunabilir. Mevcut belgede koku kontrolü hakkında daha fazla ayrıntıya yer verilmemiştir.

2.4.10 Gürültü ve titreşimi azaltmaya yönelik teknikler

Gürültü ve titreşim, EED Madde 3(2) kapsamında kirlilik olarak tanımlanmaktadır. Bir miktar gürültü çoğu LVOC tesisinin değişmez bir özelliğidir, ancak kompresörler, pompalar, alevler ve buhar delikleri gibi ekipmandan kaynaklı özel sorunlar da ortaya çıkabilir. Aşağıda listelenen teknikler, CWW MET-Ref belgesinde tam olarak açıklanmış olup genel olarak tekniklerin LVOC sektöründe uygulanabileceği kabul edilmiştir.

Gürültüyü ve titreşimi azaltmak için bir dizi teknik kullanılabilir, örneğin:

- uygun yapı ile gürültü önleme (örn. rezonant titreşimin önlenmesi);
- kendiliğinden düşük titreşimli olan ekipman seçimi (örneğin, titreşimli makineler yerine sabit çalışan makineler; pistonlu kompresörler yerine vidalı kompresörler);
- ses soğurucular (örn. emniyet valfleri, yakma makineleri için);
- titreşim önleyici bağlantılar (örn. kauçuk kaidelere monte edilmiş pompalar);
- gürültü kontrol kabini/gürültü kaynaklarının (örn. sıkıştırıcılar, santrifüjler); etrafının çevrilmesi
- titreşim kaynaklarının ve çevresindeki elemanların (örn. pistonlu kompresör ve herhangi bir bağlı boru için ayrı temeller) bağlantısının kesilmesi; ve
- potansiyel alıcılara yakınlığın tasarım aşamasında dikkate alınması (örn. yerleşim alanları).

Yukarıda listelenen tekniklerin uygulanması, çevre yönetim sisteminin (ÇYS) bir parçası olan ve aşağıdaki unsurların tümünü veya bir kombinasyonunu içerebilecek olan gürültü yönetim planı ile desteklenmelidir:

- bir gürültü yönetimi stratejisi;
- gürültü izlemenin gerçekleştirilmesine yönelik protokoller;
- belirlenen gürültü şikayetlerine yanıt vermeye yönelik bir protokol;
- sürekli bir gürültü önleme ve azaltma programı;
- bir uygulama planı ve zaman çizelgesi;
- bir raporlama programı;
- bir inceleme programı.

Gürültü yönetimi planları hakkında daha ayrıntı bilgi CWW MET-Ref belgesinde bulunabilir ve bu nedenle burada tekrarlanmamıştır.

2.4.11 Normal çalışma koşulları dışında azaltma teknikleri

Normal çalışma koşulları dışında emisyon (havaya veya suya) veya atıklar ortaya çıkabilir. Bu emisyon akımlarının türü (kirleticiler, debi vb.), normal çalışma koşullarında meydana gelenlerden farklı olabilir. İşletmeciler, bu olayların hem sıklığını hem de çevre üzerindeki etkilerini azaltmak için tedbirler almalıdır.

Yetkili makamlar, muhtemelen emisyon sınır değerleri dahil olmak üzere, normal çalışma koşulları dışında kontrol amacıyla izin koşulları belirlemek isteyebilir. MET-İES'ler yalnızca normal çalışma koşulları altında geçerli olduğundan, ilgili olduğu yerlerde bunlar MET-İÇPS'ler olarak ifade edilecektir.

Normal çalışma koşulları dışında genellikle planlanmış ve planlanmamış olaylar olarak ikiye ayrılabilir.

2.4.11.1 Planlanmış normalden farklı çalışma koşulları

Planlı etkinlikler arasında şunları yer alır:

- devreye alma ve devreden çıkarma;
- düşürülmüş hızda veya boşta çalışma;
- emisyonların azaltılması için kullanılan katalizörlerin veya ortamın değiştirilmesi/yenilenmesi;
- parçalayıcıların koksuzlaştırılması (bkz. 3 ve 11. bölümler); ve
- faaliyetlerin kesin olarak durdurulması (bu MET-Ref belgesi kapsamında değildir).

Uygulanabilecek teknikler şunlardır:

- tesisin çalışma süresinin optimize edilmesi;
- kapatma sürelerine ilişkin olayların planlanması;
- devreye alma ve devreden çıkarmanın proses tasarımı özelliklerine dahil edilmesi, örneğin ortak havalandırma/arıtma sistemlerinin başlatma/durdurma yükleriyle başa çıkabilmesi gibi.

2.4.11.2 Planlanmamış normalden farklı çalışma koşulları

Planlanmamış olaylar arasında şunlar yer alır:

- proses hizmetlerinin arızalanması (örneğin elektrik, su, vakum kesintisi);
- proses ekipmanının arızalanması (örneğin, sızıntılar);
- azaltma tesisinin arızalanması;
- operatör hatası ve kazalar.

Bu kısımda, bu olayların sıklığını veya sonuçlarını azaltmaya yönelik olarak LVOC sektöründe yaygın şekilde uygulanan teknikler yer almaktadır. Bu teknikler bazen tek tek, bazen bir arada uygulanır. Bu ve diğer hemen hemen tüm tekniklerle ilgili tüm ayrıntılı bilgiler CWW MET-Ref belgesinde mevcuttur. Bu kısımda, uygun olduğu durumlarda, LVOC sektöründeki özel uygulamaları hakkında daha fazla ayrıntıya girilmesi amaçlanmaktadır. Daha fazla ayrıntılı bilgi ve bazı özel örnekler de bu belgenin örnekleyici bölümlerinde bulunabilir.

Burada ele alınan teknikler şunlardır:

- korozyon önleme;
- güvenilirlik programları;
- yedek sistemler.

Yukarıda listelenen tekniklerin uygulanması, arızası veya başarısızlığı çevre için en büyük riski oluşturan varlıkları tanımlamaya yönelik bir risk değerlendirmesi ile değerlendirilmelidir. Kritik öneme sahip varlıkların tanımlanması, başarısızlık olasılığını azaltmak veya başarısızlık durumunda sonuçları en aza indirmek için uygun tedbirlerin uygulanmasını sağlar. Uygulanabilecek teknikler arasında şunlar yer almaktadır:

- HAZOP (Tehlike ve İşletilebilirlik) çalışmaları - bu çalışmaların kapsamı çevresel riskleri ve güvenlik risklerini içerecek şekilde genişletilebilir.
- Operasyonel veya sektör verilerine dayalı FMEA (Arıza Modu Etkileri Analizi) veya QRA (Niceliksel Risk Değerlendirmesi). Nicel teknikler, yalnızca arıza veya başarısızlıktan kaynaklanan en önemli sonuçları gösteren risklere uygulanabilir.

Bu belgedeki örnekleyici bölümlerin her birinde, anketlerde verilen cevaplar esas alınarak “çevre için kritik” kabul edilen varlıklar tanımlanmaktadır.

2.4.11.2.1 Korozyon önleme

Açıklama

Korozyonu önleme.

Teknik açıklama

Korozyonu önleyen veya azaltan, malzeme seçimi, personel eğitimi, önleyici bakım ve herhangi bir olay ve arızanın analizini içeren bir grup teknik.

Elde edilen çevresel faydalar

Azalan korozyon seviyeleri, ekipmandan çevreye yayılan (hava, su veya kara) kimyasalların daha az sızmasına neden olacak ve ekipman arızası olasılığını azaltacaktır. Sızıntıları önlemeye ve en aza indirmeye yönelik araçlar arasında şunlar yer alır: periyodik kalınlık testi, kaçak emisyon azaltma programı, saha dedektörleri ve alarmları, soğutma suyu izleme ve arıtma ve proses akışlarının kirleticiler ve korozyon ürünleri yönünden izlenmesi. Ayrıca, işletim prosedürlerinde bu konu için personel eğitiminin nasıl gerçekleştirildiği açıklanmalıdır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bir risk değerlendirmesi yoluyla “çevre için kritik” olarak tanımlanan veya bu belgenin ilgili bölümünde tanımlanan varlıklar, sistemler, birimler veya ekipman için geçerlidir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Korozyonun azaltılması, daha yüksek tesis çalışma süresine ve daha az kapatmaya yol açar.

Örnek tesisler

- TDI ve MDI üretimi. Hidroklorik asit kullanımı ve yüksek reaksiyon sıcaklıkları, korozyonu esas alan metalürjiyi gerektirir.
- Aromatiklerin üretimi. Reaktördeki polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör görevi gören korozyon ürünlerini önlemek amacıyla, akış yukarısına yönünde korozyon önleyici arıtma yöntemlerinin kullanılması.
- Formaldehit üretimi. Formaldehit çözeltileri karbon çeliğini aşındırdığından, açıkta kalan tüm boru tesisatı paslanmaz çelik gibi korozyona dayanıklı malzemelerden yapılmalıdır.
- Etilen üretimi. Taze benzendeki klor içeriği laboratuvar analizleriyle kontrol edilir; korozyonu önlemek için reaktöre girmeden önce geri dönüştürülmüş ve taze benzen iyice kurutulmalıdır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.11.2.2 Varlık güvenilirliği programı

Açıklama

Güvenlik (ve çevre) yönetim sisteminin bir parçası olan tesis ve ekipman güvenilirliğini iyileştirmek için yönetime ve işleme dair bir grup teknik.

Teknik açıklama

Normalde, bu yönetsel ve işlemsel tedbirlerin istatistiksel araçlar kullanılarak sürekli iyileştirilmesi söz konusudur. Niceliksel minimum hedeflerin (örneğin, arızalar veya arıza oranı arasındaki ortalama süre) sağlanması yeterli değildir; güvenilirlik gereksinimleri, arızaların oluşmasını önleyen veya arızanın sonuçlarını sınırlayan özellikleri içerecek şekilde bir sistem tasarımı yapılmasının önünü açmalıdır. Bu prosedürler ayrıca olaylar sırasında aşağıdaki tekniklerden bir veya daha fazlasının kullanılarak daha düşük bir çevresel etkinin nasıl elde edileceğini açıklamalıdır:

- kayıp önleme stratejisi;
- tesis ve ekipman güvenilirliğini izlemeye yönelik protokoller;
- sürekli bir önleyici bakım programı;
- olayların ve arızaların analizi;
- bir uygulama planı ve zaman çizelgesi;
- bir raporlama programı;
- bir inceleme programı.

Elde edilen çevresel faydalar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bir risk değerlendirmesi yoluyla “çevre için kritik” olarak tanımlanan veya bu belgenin ilgili bölümünde tanımlanan varlıklar, sistemler, birimler veya ekipman için geçerlidir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.4.11.2.3 Çevre korumaya yönelik yedekleme sistemleri

Açıklama

Birincil sistem arızalandığında kullanılan ve asıl amacı çevreyi korumayı sağlamak olan yedekleme sistemleridir.

Teknik açıklama

Teknik, bu kritik hizmetin kullanılabilir olmasını sağlayacak şekilde bir atık gaz arıtma sistemi gibi bir yedekleme sisteminin oluşturulması ve sürdürülmesinden oluşur.

Elde edilen çevresel faydalar

Tesisin çalışma süresinin daha büyük bir kısmında çevrenin korunması sağlanır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yedek veya destek bir tesise duyulan ihtiyaç, çevresel risk değerlendirmesinin sonuçlarına göre belirlenecektir. Yedekleme sistemleri, yalnızca çevre koruma için kritik olarak tanımlanan tesis unsurları için gerekli olabilir.

Yedekleme sistemleri, kesintileri veya spesifikasyon dışı ürünlerin üretimini azaltarak tesisin ekonomik performansını iyileştirmek amacıyla kurulabilir. Alternatif olarak, kapatmaları veya normal çalışma koşullarından sapmaları azaltarak tesis güvenliğini artırmak için de kurulabilir. Bu üretim yedekleme ve güvenlik yedekleme sistemleri, iyi çevresel performansı sürdürmek gibi ikincil bir faydaya da sahip olabilir.

Ekonomi

Öncelikle çevre koruma için kurulan yedekleme veya bekleme sistemleri, özellikle başlatma ve kapatmalar sırasında salınan düşük miktardaki emisyonlar için maliyeti önemli ölçüde artırabilir.

Uygulamanın itici gücü

Çevresel performansın iyileştirilmesi ve yasal gerekliliklere uygunluk.

Örnek tesisler

EDC/VCM üreten bazı tesislerde, havalandırma gazları için boru sonu arıtımı olarak bir termal oksitleyici ve sıvı atıkları yok etmek için bir yakma fırını bulunmaktadır. Termal oksitleyicinin hizmet dışı kalması durumunda, atık gazları yakmak için yakma fırını kullanılabilir ve sıvı atıklar, termal oksidasyon tesisi tekrar devreye girene kadar depolanır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

2.5 Yeni teknikler

Yeni tekniklerle ilgili bu genel bölümde, belirli kimyasal proseslerle sınırlı olmayan ancak sektörün geneli için geçerli olabilecek bazı teknikler yer almaktadır.

2.5.1 Atık gaz arıtımı

2.5.1.1 Ozon kullanarak NO_x giderimi ile yağ yıkama

Açıklama

NO_x'i gidermek amacıyla, NO_x'i çözünür ve daha yüksek azot oksitlere oksitlemek için yağ yıkayıcıya ozon eklenir. Ozon, bir ozon jeneratörü kullanılarak sahada üretilir. Nitrik asit oluşur.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Geliştirilmiş. Referans tesis: Texas City, ABD (Marathon).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

LVOC proseslerinde uygulanabilirliğini azaltabilecek olan, yanıcı hidrokarbonlar içeren bir akıma oksijen/ozon eklenmesiyle bağlantılı patlama riskine sahiptir.

Çevre koruma düzeyi

NO_x'in azaltılması.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Ozon üretimi pahalı olduğundan bu teknik düşük akış hızına sahip akışlarla sınırlı olabilir.

Gelecekte MET olma olasılığı

Yüksek.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Hali hazırda mevcuttur.

Referanslar

[174, Billemeier 2008].

2.5.1.2 Seramik filtreler:

Açıklama

Isıya, korozyona ve çözücülere karşı direnç açısından üstün olan seramik membranlı filtreler, filtrelemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar, membranın yapısı basınç ve ısı ile pek değişmediği için uzun süre kullanılabilir.

Seramik filtreler ayrıca örneğin SCR ile NO_x emisyonlarını azaltmada kullanılan, gömülü nano katalizör partikülleri de içerebilir. Bu, geleneksel SCR ünitelerine kıyasla daha düşük sıcaklıklara izin verir.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Geliştirilmiş. Referans literatüre göre yaygın olarak kullanılmaktadır. Japonya'da bulunan NGK, REF MET-Ref belgesinde referans tesis olarak ifade edilmiştir.

Çevre koruma düzeyi

Toz giderme ile ilgili bilgi verilmemiştir. SCR için %90'ın üzerinde NO_x giderme oranları elde edilebilir.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Gelecekte MET olma olasılığı

Yüksek.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Halihazırda mevcuttur.

Referanslar

[173, Gravley ve ark. 2013].

2.5.2 Atık su arıtma**2.5.2.1 Ekstraksiyon yoluyla safsızlıkları gidermek için düşen film kontaktörü****Açıklama**

Düşen film kontaktörü, metal lifler içeren dikey bir silindir kullanılarak karışmayan sıvılar (tipik olarak bir hidrokarbon ve su/sulu çözelti) arasındaki kütle aktarım hızını artırır.

Atık su arıtımında kullanıldığında, sudaki kirleticiler hidrokarbon fazına aktarılır.

Sulu faz, metal liflere yapışır (ıslatır) ve iki karışmayan faz arasında yerçekimi ve ara yüzey sürtünmesinin birleşimiyle lifler boyunca aşağı doğru akar. Hidrokarbon da eş yönlü akımla silindir boyunca ve sulu-ıslatılmış lifler arasından akar. Metal liflerin geniş yüzey alanı ve birbirlerine bitişik olması, sulu fazdaki ultra ince düşen filmleri hidrokarbon fazı ile yakın temasa geçirir. Oluşan arayüzey alanı, konvansiyonel ekstraksiyon cihazlarındakine kıyasla daha büyüktür ve safsızlıkların fazlar arasında kolayca yayılmasına imkan tanır. Düşen film kullanılması, sonraki faz ayırma işleminin verimliliğini de artırır.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Geliştirilmiş. Referans tesis: Petrotel (Lukoil).

Çevre koruma düzeyi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Gelecekte MET olma olasılığı

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Kolaylıkla bulunabilir.

Referanslar

[175, Merichem Comp 2015].

3 DÜŞÜK OLEFİNLER

3.1 Genel Bilgiler

Düşük olefinler, kimya endüstrisi için çok önemli bir madde grubudur; bunlar, çoğu plastik, polimer ve suni ve sentetik elyafın birincil hammaddesidir. Düşük olefinler, bir dizi doymamış hidrokarbonu, esas olarak **etilen** (endüstriyel olarak en büyük hacimle üretilen organik maddedir), **propilen**, **bütilenler** ve **bütildienleri** içerir.

Üretilen **etilenin** büyük bir kısmı polietilen üretimi için kullanılır, ancak etilen ayrıca polistirenin (etilbenzen ve stiren ile – bkz. 5. Bölüm), glikollerin (etilen oksit ile – 7. Bölüm) ve PVC'nin (1,2 dikloroetan ve vinil klorür ile – bkz. 11. Bölüm) üretiminde de önemli rol oynar. **Propilenin** birincil kullanım alanı polipropilen üretimidir. Bununla birlikte, akrilik esterler (akrilik asit ile), fenol ve aseton (kümen ile), akrilonitril lifler, bütanol ve etilheksanol (bütiraldehit ile) ve propilen glikol (propilen oksit ile) gibi diğer önemli ürünlerin üretimi de propilen esaslıdır. **Bütadienin** birincil kullanım alanı, stiren/bütadien kauçukların ve polibütadien kauçukların ve latekslerin üretimidir. Bununla birlikte bütadien, naylon üretiminde öncü olan adiponitril üretiminde de rol oynamaktadır. **Bütilenlerin** birincil kullanım alanı ise sentetik kauçukların üretimidir.

Buharla parçalama, şu anda Avrupa'da düşük olefinlerin üretiminde en yaygın olarak uygulanan teknolojidir ve bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanan prosestir. 2013 yılında, AB'deki tesislerde çalışan 45'ten fazla (etilen) buhar parçalayıcı (bir veya daha fazla fırınlı) bulunmaktaydı. Buharla parçalama, esasen doymuş bir hidrokarbon hammaddesinin buhar varlığında yüksek sıcaklıkta pirolizini ('parçalama', kriting) içermektedir. Ortaya çıkan ayrışık yan ürünler ağırlıklı olarak düşük olefinlerdir, ancak proses sırasında hidrojen, metan, alkinler ve alkanlar dahil olmak üzere bir dizi başka yan ürün de oluşacaktır. Buharla parçalama için kullanılabilen doymuş hidrokarbon hammadde yelpazesi potansiyel olarak çok geniştir. Avrupa'da, sıvı nafta (ham petrol rafinasyonundan) açık ara en önemli hammaddedir, ancak diğer besleme stokları (gaz yağı, LPG ve etan gibi) da kullanılabilir. Bu diğer hammaddeler Avrupa'da daha az önemliyken, ABD şist gazından türetilen etan kullanımının artması sektörün gelişimi ve ekonomisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [70, Zimmermann ve ark. 2009], [71, Grub ve ark. 2011], [83, CEFIC 2013], [78, CEFIC 2013].

2013 yılında, Avrupa'daki düşük olefin üretim kapasitesi, küresel kapasitenin neredeyse dörtte biri olan yaklaşık 25 milyon ton etilen düzeyindeydi. Ancak, durağan veya yavaş bir düşüşte olan Avrupa dışında dünyanın her yerinde üretim kapasitesi artmakta olduğundan, Avrupa'nın küresel üretimdeki payının düşmesi beklenmektedir. 2013 yılında düşük olefin üretiminde yaklaşık 19 milyon ton etilen ve yaklaşık 10 milyon ton propilen söz konusuydu, daha az miktarlarda ise bütadien ve bütilen üretiliyordu. Avrupa'daki düşük olefin üretimi aşağıda verilen Tablo 3.1'de özetlenmiştir [73, Siemens 2007].

Tablo 3.1: AB'deki düşük olefin üreticileri (2015)

Ülke	Şehir	Operatör	Kapasite (t/yıl)
Avusturya	Schwechat	OMV	500.000
Belçika	Antwerp	BASF	1.080.000
	Antwerp	TOTAL Olefins Antwerp	610.000
	Antwerp	TOTAL Olefins Antwerp	550.000
	Kallo	Borealis	480.000
Çek Cumhuriyeti	Litvinov	Unipetrol	544.000
Finlandiya	Porvoo	Borealis Polymers Oy	420.000
Fransa	Berre	LyondellBasell	470.000
	Dunkirk	Polimeri Europe France	380.000
	Feyzin	A.P. Feyzin	250.000
	Gonfreville	Total Petrochemicals	525.000
	Lavera	Naphtachimie	740.000
	ND Gravenchon	ExxonMobil	425.000
Almanya	Boehlen	Dow Olefinverbund GmbH	565.000
	Burghausen	OMV	450.000
	Köln-Worringen	INEOS Olefins	1.165.000
	Gelsenkirchen	BP Refining & Petrochemicals	1.050.000
	Heide	Klesch	100.000
	Ludwigshafen	BASF SE	620.000
	Munchmunster	LyondellBasell	400.000
	Wesseling	LyondellBasell	1.040.000
	Wesseling	Shell Deutschland Oil GmbH	260.000
Macaristan	Tiszaújváros	TVK	665.000
İtalya	Brindisi (BR)	Versalis	468.000
	Priolo Gargallo (SR)	Versalis	558.450
	Porto Marghera (VE)	Versalis	563.200
Hollanda	Geleen	SABIC Hydrocarbons	1.351.000
	Moerdijk	Shell Nederland Chemie	910.000
	Terneuzen	Dow Benelux b.v.	1.825.000
Polonya	Plock	PKN Orlen	700.000
Portekiz	Sines	Repsol Polímeros, Lda	1.000.000
Slovakya	Bratislava	Slovnaft	220.000
İspanya	Puertollano	Repsol Petroleo	102.000
	Tarragona	Dow Chemical Ibérica	675.000
	Tarragona	Repsol Petroleo	702.000
İsveç	Stenungsund	Borealis AB	625.000
Birleşik Krallık	Grangemouth	Ineos Olefins	700.000
	Mossmorran	ExxonMobil/Shell	770.000
	Wilton	SABIC UK Petrochemicals	865.000
TOPLAM			25.323.650
Kaynak: [128, Petrochemicals Europe 2016]. TÇG yorumlarıyla değiştirilmiştir.			

Buharla parçalama işlemi yoluyla düşük olefin üretimi, 50 yılı aşkın süredir endüstri standardı haline gelmiş olgun bir teknolojidir. Buharlı parçalayıcılar (“*crackers*”), önemli yatırım maliyetleri gerektiren çok büyük ve karmaşık tesislerdir; ürünleri ticari mal olduğundan, yeni üretim kapasitelerine yapılacak herhangi bir yatırım büyük ölçüde küresel piyasa fiyatlarına ve ekonomiye bağlıdır. Bu nedenle son 10 yılda Avrupa’da yeni parçalayıcı inşa edilmemiştir. Bununla birlikte, fırın tasarımı ve ürün ayırımı iyileştirmeler yapılmaya devam edilmektedir. Genel olarak buharla parçalama prosesinin kimya endüstrisinin güçlü kalmasının sağlanmasında stratejik öneme sahip olduğu kabul edilmektedir.

Bununla birlikte, düşük olefinler kimyasal spesifikasyonlara göre satılmakta olup üreticiler arasındaki rekabet büyük ölçüde fiyata yöneliktir ve marjlar düşüktür.

AB'deki düşük olefin üretim tesisleri dikkate alındığında, tesislerin çoğu büyük kimyasal sahalarda ve/veya rafineri sahalalarında bulunmaktadır. Veri toplamaya yanıt verenler arasındaki 29 tesisin sahayı diğer faaliyetlerle paylaşıırken, 7 tesisin bağımsız olduğu bildirilmiştir [[83, CEFIC 2013](#)].

Temel çevresel hususlar

Düşük olefinlerin üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- parçalama fırınlarından azot oksitlerin (NO_x) ve diğer yanma gazlarının havaya emisyonları;
- enerji kullanımı ve verimliliği.

Diğer çevresel hususlardan bazıları ise şunlardır:

- parçalayıcı borularının koksuzlaştırılmasından kaynaklanan toz emisyonu;
- difüz kaynaklardan UOB emisyonları;
- organik maddelerin ve askıda katıların su emisyonları;
- tehlikeli atık oluşumu [[72, MIGA 2000](#)].

3.2 Uygulanan proses ve teknikler

3.2.1 Proses seçenekleri

Düşük olefinlerin üretimine ilişkin temel seçenekler şunlardır:

- buharla parçalama (kraking);
- akışkan katalitik parçalama;
- etanol dehidrasyonu;
- propan dehidrojenasyonu;
- sentez gazının Fischer-Tropsch dönüşümü;
- metanolden olefinlere.

Bunlardan en yaygın olarak uygulanan proses buharla parçalama ve bu, bu bölümün ileriki kısımlarında ayrıntılı olarak açıklanan tek prosestir. Diğerleri ise aşağıda kısaca incelenmiştir.

i) Akışkan katalitik parçalama (FCC)

Etilen ve **propilen** üretmenin bir yolu, akışkan katalitik parçalama sırasında ve özellikle güçlendirilmiş FCC kullanımı sırasında ortaya çıkan yan ürünler olarak. FCC, rafineri operasyonlarına entegre olduğu için, REF MET-Ref belgesinde açıklanmaktadır. Bu nedenle, FCC bu belgede daha fazla ele alınmamaktadır.

ii) Etanol dehidrasyonu

Etanolün katalitik dehidrasyonu ile **etilen** üretilebilir. Bu proseste, ısıtılmış etanol, ısıtılmış heterojen bir asidik katalizörden geçirilir. Reaksiyona girmemiş etanol daha sonra geri dönüştürülürken, etilen diğer gaz halindeki safsızlıklar ile birlikte ayrıştırılır. Biyoetanol üretimindeki yükseliş bu yola olan ilgiyi artırmıştır. Bununla birlikte, biyoetanol üretim merkezleri büyük ölçüde Avrupa dışında yer almakta olup bu yolun Avrupa'da büyük ölçüde uygulanıp uygulanmayacağı kesin değildir. 2013 yılında Avrupa'da faaliyet gösteren etanol dehidrasyon tesisi bulunmuyordu. Bu nedenle, bu proses bu bölümde daha fazla ele alınmayacaktır.

iii) Propan dehidrojenasyonu

Propanın dehidrojenasyonu ile **propilen** üretilebilir. Bu proseste, ısıtılmış propan (veya propan açısından zengin bir beslenen malzeme) ısıtılmış heterojen katalizörden geçirilir. Proses gazları daha sonra sıkıştırılır ve hidrojen, metan ve C₂ bileşenlerinin ayrılmasına olanak sağlamak üzere soğutulur. Kalan C₃ fraksiyonu, propilenin izole edilmesine ve kalan C₃ bileşenlerinin prosesin başlangıcına geri dönüştürülmesine izin vermek için ayrılır.

2007'de Avrupa'da faaliyet gösteren sadece iki propan dehidrojenasyon tesisi bulunuyordu. Bu sınırlı uygulama dolayısıyla, ilgili proses bu bölümde daha fazla ele alınmayacaktır.

iv) Sentez gazının Fischer-Tropsch dönüşümü

Fischer-Tropsch reaksiyonları sırasında **bir dizi alken** üretilebilir. Genel anlamda, Fischer-Tropsch prosesinde, hidrokarbonların oluşturulmasında CO ve H₂'nin katalize edilmiş reaksiyonu gerçekleşir. Oluşan hidrokarbonların çoğu alkanlardır; bununla birlikte, üretilen alkenlerin miktarları, belirli koşullar altında ve belirli katalizörlerle geliştirilebilir.

2013 yılında Avrupa'da düşük olefinlerin üretiminde sentez gazının Fischer-Tropsch dönüşümünü kullanan tesis bulunmuyordu. Bu nedenle, bu proses bu bölümde daha fazla ele alınmayacaktır.

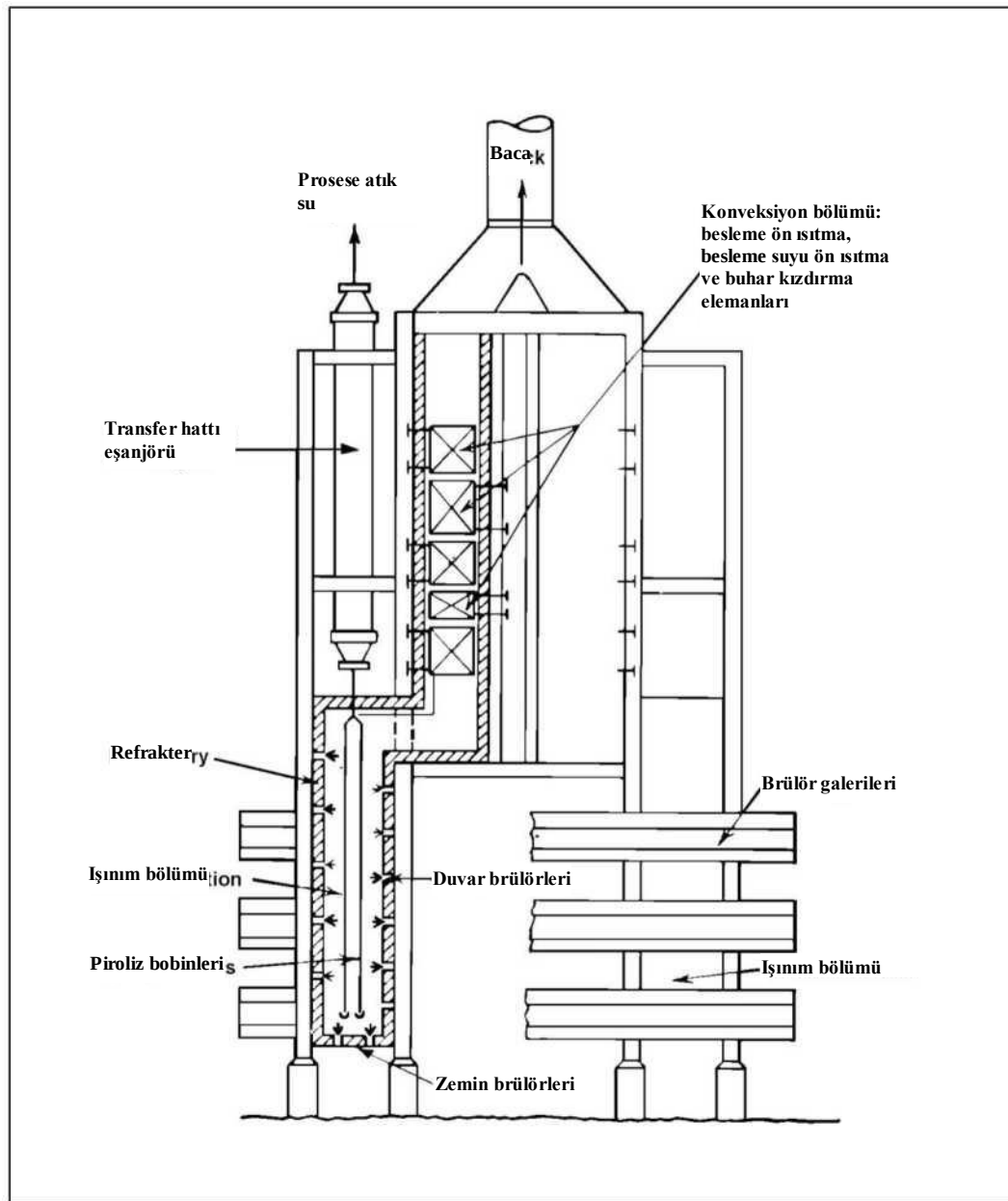
v) Metanolden olefine

Hem **etilen** hem de **propilen**, bir metanolden olefine prosesi kullanılarak üretilir. Bu prosede, metanol heterojen bir katalizörden geçirilir ve hem etilen hem de propilen karışımı oluşur. 2013 yılında, Avrupa'da faaliyet gösteren hiçbir metanolden olefine tesisi bulunmuyordu. Bu nedenle, bu proses bu bölümde daha fazla ele alınmayacaktır.

3.2.2 Buharla parçalama işlemi

Buharla parçalama, Avrupa'da kullanılan düşük olefinlerin üretiminde güncel olarak en yaygın olarak uygulanan teknolojidir. Doymuş bir hidrokarbon hammaddesinin buhar varlığında yüksek sıcaklıkta pirolizini ('parçalama', kriting) içermektedir. Ortaya çıkan ayrışık yan ürünler ağırlıklı olarak düşük olefinlerdir (etilen, propilen, bütilenler ve bütadiyenler), ancak proses sırasında hidrojen, metan, alkinler ve alkanlar dahil olmak üzere bir dizi başka yan ürün de meydana gelecektir.

Tipik bir buhar parçalama fırını aşağıdaki Şekil 3.1'de gösterilmektedir.



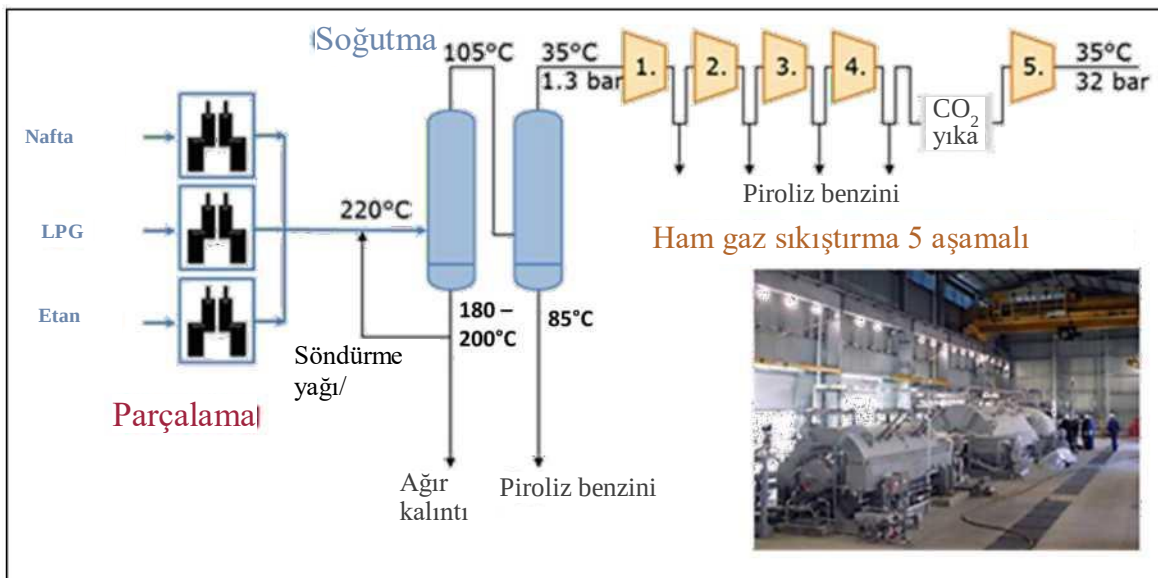
Şekil 3.1: Tipik etilen buharla parçalama fırını

3. Bölüm

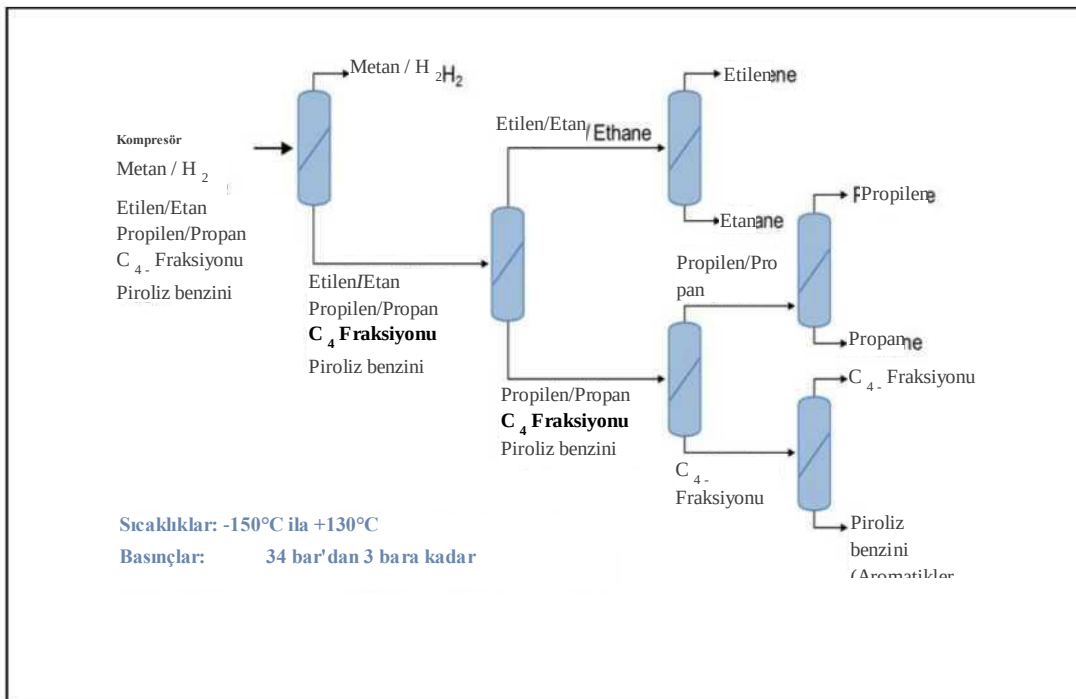
Buharla parçalamaya için kullanılabilircek doymuş hidrokarbon hammaddeleri geniş bir aralığa sahip olsa da, tek bir buhar parçalayıcının kullanabileceği hammaddeler açısından sabit bir çalışma penceresi olacaktır. Hammadde seçimi (ve dolayısıyla potansiyel olarak tesis tasarımı), piyasa faktörlerinden ve kaynakların bulunabilirliğinden büyük ölçüde etkilenir [70, Zimmermann ve ark. 2009], [71, Grub ve ark. 2011].

Buhar parçalama işlemlerinde kullanılan teknolojilerin çoğu, az sayıdaki yüklenici firma tarafından lisanslanmıştır [70, Zimmermann ve ark. 2009]. Bu firmaların tasarımları bazı açılardan birbirinden farklılık gösterse de, hepsi tipik olarak Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'te görüldüğü gibi aşağıdaki genel proses adımları dizisini içermektedir:

- piroliz;
- birincil ayrıştırma;
- gaz temizleme;
- eş ürün ayrıştırma.



Şekil 3.2: Olefin üretiminin parçalama, soğutma ve ham gaz sıkıştırma aşamaları için proses akış diyagramı



Şekil 3.3: Düşük olefin ayırma aşamasının proses akış şeması (ön uç metan giderici ile)

3.2.2.1 Hidrokarbon besleme stokunun pirolizi

Doymuş hidrokarbon hammaddesi önceden ısıtılır (genellikle atık ısı ile ayrı ısı eşanjörlerinde) ve parçalama reaksiyonlarının gerçekleştiği ısıyan borulara geçmeden önce kızgın buharla buharlaştırılır. Bir dizi faktör (örneğin, beslemenin sıcaklık profili ve kalma süresi ve tüplerdeki buhar miktarı) parçalama reaksiyonlarının nasıl ilerlediğini ve dolayısıyla sonuçta elde edilen ortak ürünlerin karışımını etkiler.

Buharla parçalama son derece endotermik ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen bir işlem olduğundan, borular sürekli olarak harici şekilde ısıtılmalıdır. Bu, boruları petrolle veya gazla çalışan brülörler kullanılarak ısıtılan bir fırının içine yerleştirerek yapılır. Borular içerisinde istenilen sıcaklık profiline ulaşmasını sağlamak için bu fırınların içine çok sayıda brülör yerleştirilmiştir. 1.100°C'ye kadar çıkan boru metal sıcaklıkları elde edilir; normal çalışma koşullarında bildirilen en yüksek fırın bölme duvarı sıcaklığı 1.280°C'dir.

Bir dizi besleme stoku kullanılabilmesine karşın, tek bir buharlı parçalayıcı, kullanabileceği hammaddeler açısından sabit bir çalışma penceresine sahip olacaktır. Ayrıca, mevcut teknolojide yaklaşık 600°C'lik bir kaynama noktası üst sınırı vardır ve daha ağır bir besleme stokunun kullanılması, daha yüksek kaynama noktalı bu besleme stokunun işlenmesi için halihazırda kullanılan farklı fırın veya ön işlem teknolojisinin kullanılmasını gerektirecektir. Akışkan yatakları, erimiş tuzları, reküperatörleri ve yüksek sıcaklık buharını kullanan çeşitli teknikler araştırılmış olmasına karşın bunların hiçbiri ticari önem kazanmamıştır.

Veri toplama sırasında elde edildiği şekliyle tipik besleme stokları ve bunların kükürt içerikleri aşağıdaki Tablo 3.2'de gösterilmektedir.

Tablo 3.2: Besleme stokunun nitelendirilmesi ve kükürt içeriği (tesisler tarafından rapor edilen verilerin bir yıllık ortalamaları gösteren dökümü)

Besleme stoku ve kükürt içeriği	Minimum	Maksimum	Ortalama
Ağır (> nafta) besleme stoku kullanımı (yıllık %)	0	93,8	13,4
Ort. Ağır besleme stokunun S içeriği (ağırlıkça %)	0,00	0,2	0,042
Nafta besleme stoku kullanımı (yıllık %)	0,8	100,0	61,1
Ort. Nafta besleme stokunun S içeriği (ağırlıkça %)	0,001	0,08	0,018
Gaz besleme stoku kullanımı (yıllık %)	0	100,0	21,5
Ort. Gaz besleme stokunun S içeriği (ağırlıkça %)	0,00	0,019	0,004
Kaynak : Veri toplama, [79, Kaiser 2013]			

Parçalama fırınından havaya salınan emisyonlar, düşük olefin üretimindeki en önemli çevresel etkisidir. Parçalama fırınlarının birincil işlevi, reaksiyonun ilerlemesi için gerekli işlem koşullarını oluşturulmasıdır; bu nedenle, LVOC MET-Ref kapsamında ele alınan yakma sürecine bir örnektir. Parçalama fırınlarından enerji geri kazanımının diğer yakma tesisleriyle entegre edildiği durumlarda ve termal kapasite ve entegrasyon seviyesine bağlı olarak, LCP MET-Ref belgesine de başvurulması gerekebilir. Bu konularla ilgili daha ayrıntılı bilgi için 3.4.3.1 ve 3.4.4.1 sayılı kısımlara bakınız.

3.2.2.2 Birincil ayırlama

Ayrışık gaz bileşimini stabilize etmek ve sonraki proseslere izin vermek amacıyla, ayrışık gazlar soğutulur. Bunun için öncelikle ayrışık gazlar ısı eşanjörlerinde dolaylı olarak soğutulur; ardından ise genellikle yağ ve/veya su (suyla söndürme) içeren ve kesin düzenlemesi büyük ölçüde besleme stokunun türüne bağlı olarak yapılan doğrudan temasla soğutma gelir.

Soğutulmuş ayrışık gazlar daha sonra bunların çeşitli eş ürünlerin müteakip işlenmesini ve ayrılmasını kolaylaştırmak için çok kademeli kompresörler kullanılarak sıkıştırılır. Kompresörler, buhar türbinleri veya elektrik motorları ile çalıştırılabilir.

Kullanılan besleme stokuna bağlı olarak, ayrışık gazlarda bir dizi yüksek kaynama noktalı bileşen yer alabilir. Bunlar, soğutma ve sıkıştırma adımları sırasında yoğunlaşacaktır. Bu aşamada petrol ve ağır benzin gibi daha ağır hidrokarbon bileşenleri uzaklaştırılır.

3.2.2.3 Ayrışık gazların temizlenmesi

Ayrışık gazlarda ayrıca karbondioksit ve bazı sülfid türleri de yer alır. Bu bileşenler, akış aşağıda proses sorunlarına (örneğin hidratlar veya hidrojenleme katalizörü zehirlenmesine bağlı tıkanma) neden olacağı ve/veya ürün kalitesini olumsuz etkileyeceği için uzaklaştırılır. Uzaklaştırma, normalde ayrışık gazların kostik bir çözelti ile yıkanmasıyla sağlanır. Bazı tesislerde, kostik yıkayıcı üzerindeki yükü azaltmak ve kükürtün geri kazanılmasını kolaylaştırmak için kostik yıkayıcıdan önce rejeneratif bir amin yıkayıcı da kullanılır. Bununla birlikte, tek başına amin yıkaması, gereken uzaklaştırma düzeyini elde etmede normalde yeterli değildir.

Ayrışık gazların temizlenmesi, eş ürün ayırlamadan önceki son gaz sıkıştırma aşamalarına dahil edilir. Kesin sıra ve konumlandırma, bir tesisten diğerine farklılık gösterecektir ve besleme stoku profiline ve teknoloji sağlayıcısının deneyimine/tercihine bağlı olacaktır. Asit gazı giderme sistemi tipik olarak üçüncü ve dördüncü veya dördüncü ve beşinci sıkıştırma aşamaları arasında yer almaktadır (bkz. Şekil 3.2). Tüm proses konfigürasyonlarında, ileriki eş ürün ayırlama adımlarında buz ve hidrat oluşumunu önlemek için asit gazı uzaklaştırma, kurutma ünitesinin yukarı akış yönüne yerleştirilmelidir. Kullanılmış kostik, ana yakıt gazı kompresörüne geri dönüştürülen metanla sıyrılır.

Ayrışık gaz ayrıca, sıkıştırmadan önce ve her ara soğutucu aşamasından sonra suya doyduğundan, bir miktar su içerir. Hidrat ve buz oluşumu gibi akış aşağı proses sorunlarından kaçınmak için bu nem, ayırlamadan önce uzaklaştırılmış olmalıdır. Bu da tipik olarak, soğutarak ve moleküler elekler üzerinde adsorpsiyonla gerçekleştirilir. Daha eski tesislerde ayrıca bir glikol temizleme sistemi tarafından emilimi veya alümin üzerinde adsorpsiyonu yöntemi de kullanılmaktadır. Kurutma, ilk eş ürün ayırlama adımından önce ve tipik olarak son sıkıştırma aşamasından sonra gerçekleşir [70, Zimmermann ve ark. 2009].

3.2.2.4 Ortak ürün fraksiyonlama

Farklı besleme stoklarına karşılık gelen tipik bir ürün verimi dağılımı Tablo 3.3 ve Şekil 3.4 ile Şekil 3.5'te gösterilmektedir. Bu eş ürünler, bir dizi ayırıcı ve bölme kolonları kullanılarak ayrılır.

Çeşitli eş ürün fraksiyonlarının ayrılma sırası, bölücülerin ve ayırlama dikeçlerinin kesin düzenlenme biçimi ile belirlenir. Seçenekler arasında şunlar yer alır:

- ilk olarak yalnızca metan ve hidrojeni ayırmak ("ön metan giderici" kullanarak); veya
- ilk olarak metan, hidrojen ve C₂ bileşenlerini (etilen, asetilen ve etan) ayırmak ("ön etan giderici" kullanarak); veya
- ilk önce metan, hidrojen, C₂ ve C₃ bileşenlerini (etilen, asetilen, etan, propilen, propan ve propadien) ayırmak ("çn propan giderici" kullanarak).

Kullanılan ön ayırıcı düzeni tipi, gerekli ilk soğutma derecesini ve soğutma tesisleri ile ayırlama kolonları arasındaki sonraki etkileşimleri etkiler. Konfigürasyon ve izlenen adımlar, bir tesisten diğerine farklılık gösterebilir. Metan ve hidrojeni ayırmak için -150°C kadar düşük bir sıcaklık gereklidir (bkz. Şekil 3.3).

Ayrışık gazlarda bulunan **alkinler**, genellikle uygun ayırlama aşamaları arasında hidrojenlenir. Ön uçta bir etan giderici veya propan giderici düzenlemesi uygulandığında, bunun için gerekli olan hidrojenin bir kısmı ayrışık gazların kendisinde mevcut olacaktır. Ancak ön uç metan giderici kullanıldığında, ayrılan **hidrojenin** tamamının hidrojenleme için kullanılmadan önce saflaştırılması gerekecektir. İlave hidrojen tedariki gerekebilir; bununla birlikte, hidrojen çoğunlukla buharlı parçalama prosesinin bir parçası olarak hidrojen saflaştırma aşamasından tedarik edilecektir. Ayrışık gazlarda bulunan **etan** ve **propan** miktarı, prosese dahil edilen herhangi bir hidrojenleme reaksiyonunun bir sonucu olarak arttırılabilir. Ayrılan etan ve propan normalde buharlı parçalayıcının beslemesine geri dönüştürülür. Ayrılan **metan** normalde yakıt olarak kullanılır.

Etilen ve **propilen** eş ürünleri, ilgili ayırlama kolonu üst ürünler olarak geri kazanılır. Propan gidericiden çıkan alt ürün bir bütan gidericiye gönderilirse, bütan gidericiden çıkan üst ürün, daha fazla işlenmesi gereken **karışık bir C₄ eş ürün fraksiyonudur**. Bütan gidericinin (veya sonrasında bir bütan gidericinin kullanılmadığı bir propan giderici) alt ürünü **'piroliz benzini'** olarak adlandırılır.

Bütadien, **bütan** ile bir eşkaynar oluşturduğundan, izole edilmesi için sıvı-sıvı ekstraksiyonu (örn. CAA - bakır amonyum asetat kullanılarak) veya ekstraktif damıtma (aseton veya DMF - dimetilformamid gibi bir polar çözücü kullanılarak) gerekir.

İzolasyondan sonra, elde edilen **etilen** ve **bazı butenler**, çeşitli eş ürünlerin nispi miktarlarını değiştirmek için katalitik olarak **propilene** dönüştürülebilir. Bu süreç "metatez" olarak adlandırılır. Bununla birlikte, bu genellikle buharla parçalama işlemine dahil edilmez.

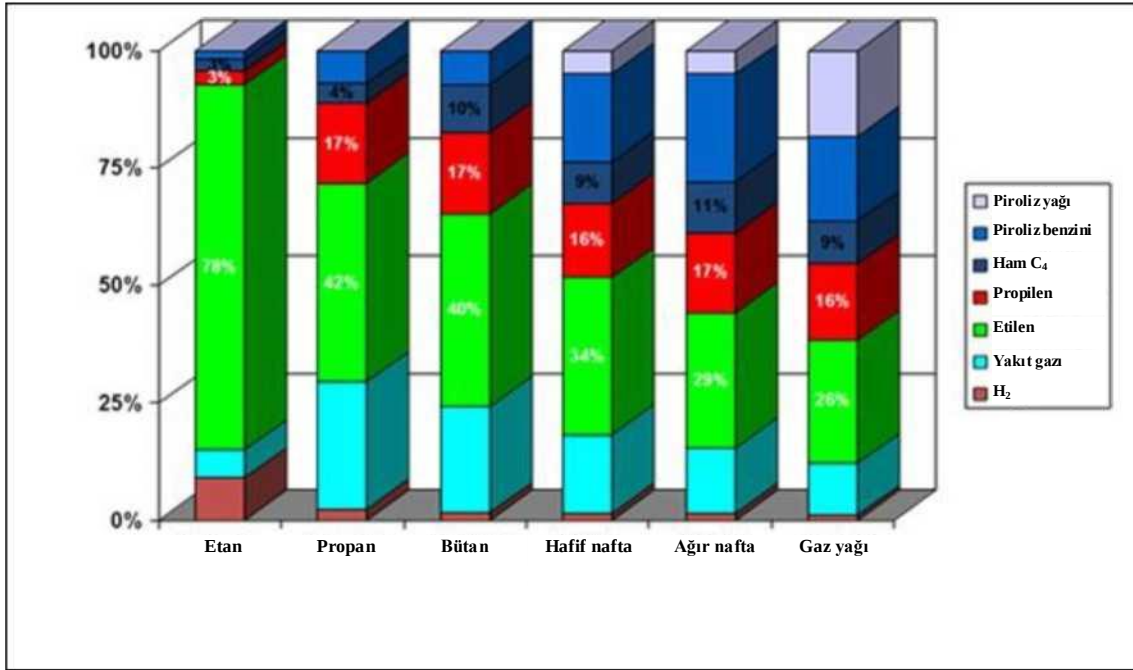
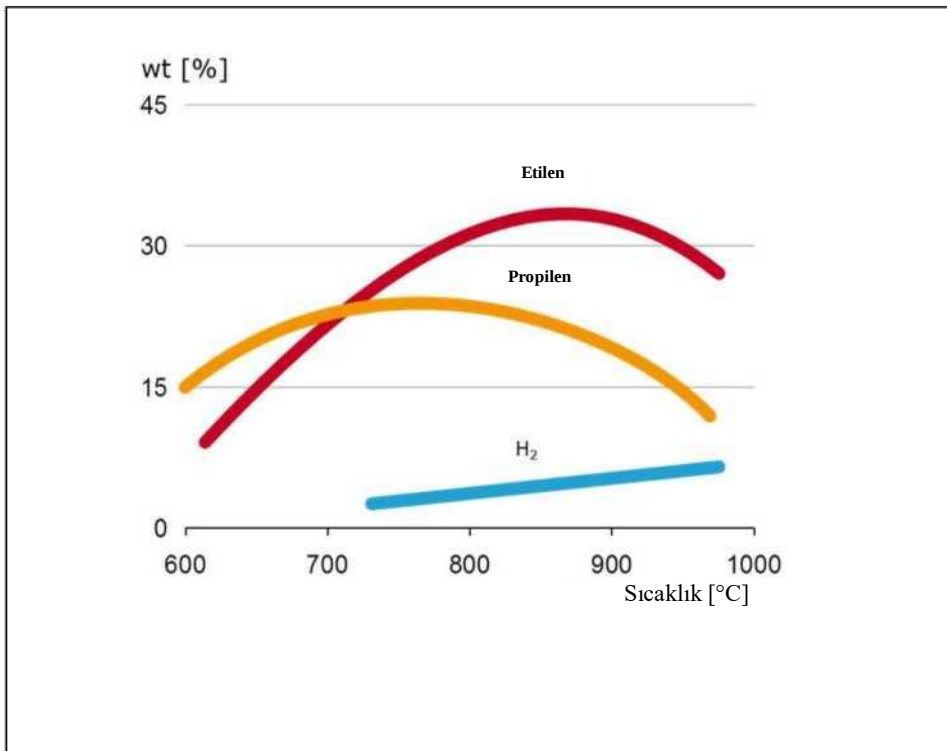


Figure 3.4: C₂-C₄ geri dönüşümleri de dahil olmak üzere farklı besleme stoklarından elde edilen ortak ürünlerin tipik toplam verimi



Şekil 3.5: Proses koşullarının ürün karışımına etkisi

Tablo 3.3: Farklı besleme stokları için bir fırından elde edilen tipik 'tek geçişli' ürün verimleri ⁽¹⁾ (%)

Ürün	Besleme stoku ⁽²⁾				
	Etan	Propan	Bütan	Hafif nafta	Gaz yağı
Hidrojen	4,3	1,3	1,2	0,8	0,5
Metan	4,2	25,2	20,1	13,5	10,9
Asetilen	0,4	0,5	0,8	0,7	0,2
Etilen	56	40,9	40,4	28,4	20,6
Etan	30	3,6	3,5	3,9	4,8
Propadien	0,1	0,5	1,2	0,4	0,5
Propilen	1	11,5	14,4	16,5	14
Propan	0,2	5	0,1	0,5	0,8
Bütadien	1,6	4,5	4,3	4,9	4,9
Bütilenler	0,2	1	1,3	5,2	3,9
Bütan	0,2	0,1	2	1	0,1
C ₅ /C ₆	1,8	5,9	10,7	3,9	1,9
C ₇ + aromatik olmayanlar	-	-	-	1,2	2,1
Aromatikler	-	-	-	10,5	12,5
< 430 °C	-	-	-	5,2	2,6
> 430 °C	-	-	-	3,4	19,7
Toplam	100	100	100	100	100

(1) Belirtilen verimler örnek niteliğindedir ve etan gibi türlerin geri dönüşümü ile elde edilen genel verimleri yansıtmaz.

(2) Tabloda belirtilen tüm ürünler her fabrikada üretilmemektedir; üretilen ürünler kullanılan besleme stoklarına ve ürün talebine bağlıdır.

Kaynak : 2003 LVOC MET-Ref [190, COM 2003]

3.2.3 Normalden farklı çalışma koşulları

3.2.3.1 Parçalayıcı borularının koksuzlaştırılması

Devreye alma ve devreden çıkarma işlemlerine ek olarak, normal çalışma koşulları altında tecrübe edilenlerden farklı emisyonlarla sonuçlanacak normal çalışma koşullarından farklı belirli bir çalışma koşulu söz konusudur. Parçalayıcı boruların (ışık bobinler) iç duvarları, parçalama işlemi sırasında kademeli olarak kok ile kaplanır. Parçalayıcının verimini ve ısı transferini korumak için, bu kok periyodik olarak uzaklaştırılmalıdır.

Parçalama borularının iç yüzeyinde (normal olarak) kok birikiminin periyodik olarak giderilmesi, boruların normal olarak parçalama için kullanılandan çok daha düşük bir sıcaklığa ısıtılmasından ibarettir. Koku yakmak için hava kullanılır; aynı anda, kokun sıcak havayla girdiği ekzotermik reaksiyondan ortaya çıkan enerjinin bir sonucu olarak lokalize aşırı ısınmayı engellemek için, borulardan buhar geçirilir. 800°C'ye kadar olan bobin çıkış sıcaklıkları, buhar/hava koksuzlaştırma işleminde deneyimlenir [70, Zimmermann ve ark. 2009]. Veri toplamaya göre, hemen hemen tüm tesisler buhar/hava koksuzlaştırma işlemini gerçekleştirir, sadece iki veya üç tesiste ise sadece buharla koksuzlaştırma yapılmaktadır. 1000°C'nin üzerindeki bobin çıkış sıcaklıklarının, yalnızca buharla etkili bir şekilde koksuzlaştırma için gerekli olduğu bildirilmektedir.

Kok giderme işlemi, normal çalışma koşullarına göre daha düşük fırın sıcaklıkları ve daha düşük bir ateşleme hızı gerektirir (daha düşük NO_x emisyonlarına neden olur), ancak aynı zamanda normalde daha fazla oksijen konsantrasyonlarını da beraberinde getirir (NO_x emisyonlarını artırır). Uygulamada, koksuzlaştırma sırasındaki NO_x seviyeleri normal çalışma sırasındaki seviyelere benzerdir.

Kok giderme, periyodik bir süreçtir. Bunun, hava/buhar karışımının tüplerden geçirildiği her zaman meydana geldiği kabul edilir. Bu kok giderme işlemlerinin süresi ve sıklığı; kullanılan besleme stoku, parçalama koşullarının şiddeti, hammaddenin kükürt içeriği ve fırın tasarımı gibi bir dizi çalışma faktörüne bağlı olduğu için her parçalamada kayda değer biçimde farklılık gösterir.

Bu durum da kok oluşumunun niteliğini ve miktarını etkiler.

Kok giderme süresi genellikle 18 ila 48 saat arasındadır. [27, Step 1966] İşletmeciler, değişken kok giderme süreleri ve sıklıkları olduğunu bildirmiştir; ayrıca kok giderme için harcanan toplam sürenin 79 saat/yıl ila 564 saat/yıl arasında değiştiği ve kok giderme yüzdesinin fırın çalışma süresinin 0,9 % ila 7,1 %'i arasında değiştiği, yaklaşık olarak ortalama 3 %'ü olduğu bildirilmiştir (Kaynak: veri toplama).

Kok giderme sırasında, parçalama fırınlarının dışarı akışı, kuru siklonlar veya toz için yağ azaltma cihazları olmak üzere boru sonu azaltma ekipmanına yönlendirilir. Bu ekipman, birkaç parçalama fırını tarafından ortaklaşa kullanılabilir. Alternatif olarak, daha az yaygın bir yöntem olarak, parçalama fırınına geri gönderilebilir. Yakma veya azaltma ile bağlantılı toz miktarı, kok giderme prosesi boyunca değişecektir. Dışa atım gazı nadiren azaltma uygulanmadan atmosfere salınır.

Bu nedenle, kok gidermenin etkisi, parçalama fırınından havaya emisyonlarda bir değişikliğe ve kok giderme ekipmanından havaya emisyonu neden olacaktır. Parçalayıcı borularının periyodik olarak koksuzlaştırılması, parçalama fırınlarının çalışma döngüsünün kaçınılmaz bir parçası olsa da, normal çalışma koşullarından farklı (NFÇK) bir proses olduğu kabul edilir, çünkü:

- kok giderme sırasında fırın üretim için kullanılmamaktadır;
- kok giderme sıklığı ve bunun için gereken süre, toplam çalışma saatlerinin nispeten küçük bir oranını kapsamaktadır.

Bunlar, EED'de normal çalışma koşulları dışında örnekler olarak verilen başlatma ve kapatma özelliklerine benzer özelliklerdir.

Bir dizi parçalama fırınının aynı bacayı paylaştığı durumlarda, fırınlardan sadece birinde NFÇK olabilirken geri kalanı normal şekilde çalışıyor olabilir. NFÇK bu nedenle bu tesislerden ölçülen toplam emisyonları etkileyebilir.

3.2.3.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

Devreye alma ve devreden çıkarma: Bir devreye alma (başlatma) süresi, kapatıldıktan sonra fırına ilk kez yakıt verilmesi ile buharla parçalama için aşağıdaki birbiriyle ilişkili parametreler açısından tanımlanabilen kararlı üretim koşullarının sağlanması arasında geçen süredir:

- **Hidrokarbon besleme oranı:** Maksimum yükün $>70\%$ 'i kadar olan bir hidrokarbon beslemesinin, devreye alma aşamasının sonunu gösterdiği düşünülmektedir.
- **Ürün bileşimi:** Parçalamadan çıkan ve söndürme bölümüne giren proses gazlarında stabil ve istenen ürün veriminin elde edilmesi.
- **Ateşleme yükü:** Nominal termal çıktının $> 70\%$ 'e ulaşması, fırının çalıştırılmasının ne zaman durduğunun ve normal çalışmanın başladığının gösterilmesi amacıyla kullanılabilir.
- **Akış aşağı işlemleri:** Akış aşağı yönündeki ekipmanların hepsi tam olarak çalışır ve hiçbir proses akışı alevlenmeye gönderilmez; herhangi bir geri dönüştürülmüş yakıt gazı oluşumu, devreye alma sırasında tipik değildir.

Planlanan kapatmalar (örneğin, bakım faaliyetlerinin gerçekleştirilmesini sağlamak için) hem hidrokarbon hem de yakıt besleme oranlarının kademeli olarak azaltılmasını gerektirecektir. Kapatma süresinin, hidrokarbon besleme hızı maksimum yükün 70 %'inin altına düştüğü anda başladığı ve fırına yakıt beslemesi kesildiğinde bittiği kabul edilir.

Hammaddeleri alevleme ihtiyacı, devreye alma ve devreden çıkarma sırasında ayrıışık gaz kompresörüne akış hızının düşürülmesi (tipik olarak 75 %'e kadar yüke) ve spesifikasyon dışı akışların geri dönüştürülmesiye azaltılabilir.

Bekletme: Fırının, fırına yakıt beslendiğinde ve buharlı parçalayıcı normal proses, çalıştırma, kapatma veya kok giderme işlemine girmediğinde bekleme modunda olduğu kabul edilir. Bu süre zarfında parçalama fırınına herhangi bir besleme yapılmaz. Bu durum, bir kok giderme uygulamasının tamamlanması ile yukarıda devreye alma açıklamasında tanımlanan normal üretim işlemlerinin yeniden kurulması arasında meydana gelebilir. Bekleme dönemlerde yakıt ekleme oranı önemli ölçüde azalacak olup bu durum kayda değer ölçüde düşük NO_x kütle emisyonlarına neden olur. Veri toplama, ortalama toplam bekleme süresini yılda 2,18 % olarak göstermiştir.

Arızalar: Havaya salınan kirletici emisyonlarını doğrudan veya dolaylı olarak etkileyebilecek bir dizi olası arıza bulunmaktadır. Bunlar arasında hava fanlarının arızalanması, damperlerin/valflerin sıkışması veya azaltma tesisi performansının ani (kademeli yerine) arızası yer alabilir.

Parçalayıcı ile bağlantılı fırınların herhangi bir zamanda farklı rejimler ile (yani normal çalışma koşulları altında bir veya daha fazla fırın ve normalden farklı çalışma koşulları altında bir veya daha fazla fırın) çalıştırılması mümkündür. Sonuç olarak, iki veya daha fazla parçalama fırınından kaynaklanan emisyonların birlikte işlendiği durumlarda, örneğin ortak bir baca kullanıldığında, MET-IES'lere uygunluğu izlerken emisyon verilerinin yorumlanmasında güçlükler yaşanabilir.

3.2.4 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Aşağıda belirtilen sistemler çevrenin korunması için önemli işlemler gerçekleştirmekte olup bu sistemlerin mümkün olan en uzun süre boyunca çalışır durumda olması gerekmektedir:

- proses ve yakma kontrol ekipmanı (örneğin oksijen ve sıcaklık sensörleri, baca gazı analizörleri);
- ayırlama bölümlerindeki soğutma tesisleri;
- boru sonu azaltma ekipmanı.

3.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

3.3.1 Havaya emisyonlar

Havaya emisyonların başlıca kaynakları şunlardır:

- buhar parçalayıcıya ısı sağlamak için yakıtların yakılması;
- parçalama fırını borularının koksuzlaştırılması.

Diğer daha az önemli havaya emisyon kaynakları, UOB'lerin depodan ve basınç altında çalıştırılan ekipmandan kaçak salımlarını içerebilir.

Yakma proseslerinden kaynaklanan havaya emisyonlar (buharlı parçalama hariç), parçalama fırınlarının diğer enerji tesisleriyle entegre edildiği LVOC MET-Ref belgesinin kapsamı dışındayken, termal kapasiteye ve entegrasyon seviyesine bağlı olarak, örneğin bir yakma tesisi ve parçalayıcının dışa atımının aynı egzoz bacasını paylaştığı durumlarda LCP MET-Ref belgesine başvurulması gerekebilir.

3.3.1.1 Normal çalışma koşulları altında buharlı parçalayıcı fırınlardan havaya emisyonlar

Veri toplama çalışmasına göre, buharlı parçalama fırınlarının nominal termal girdileri 8-120 MW aralığında, ortalama kapasiteleri yaklaşık 40 MW'dir. Bu parçalama fırınlarının konfigürasyonu ve yerleşimi de büyük değişkenlik göstermektedir, örneğin parçalayıcıların yarısından biraz fazlası duvar brülörleriyle, yaklaşık % 20'si zemin brülörleriyle ve geri kalanı hem zemin hem de duvar brülörleriyle donatılmıştır. Araştırmada yer alan 485 parçalama fırınından sadece 86'sı (toplamın yaklaşık 18 %'i) boşalım için ayrılmış bir baca kullanır, geri kalanında iki veya daha fazla parçalama fırını bir baca paylaşır ve sadece 41 fırın (toplamın yaklaşık 8 %'i) diğer yakma tesisi türleriyle bir baca paylaşır.

Bir buharlı parçalama fırınından çıkan yakma gazları, yakılan yakıtın türüne ve bileşimine bağlı olarak, esasen NO_x ve CO ve aynı zamanda potansiyel olarak SO₂ ve tozdan oluşur. NO_x azaltımında seçici katalitik indirgeme (SCR, bkz. 2.4.2.1) kullanıldığında, emisyonlar ayrıca bir miktar amonyak içerecektir [26, Cheremisinoff 2002].

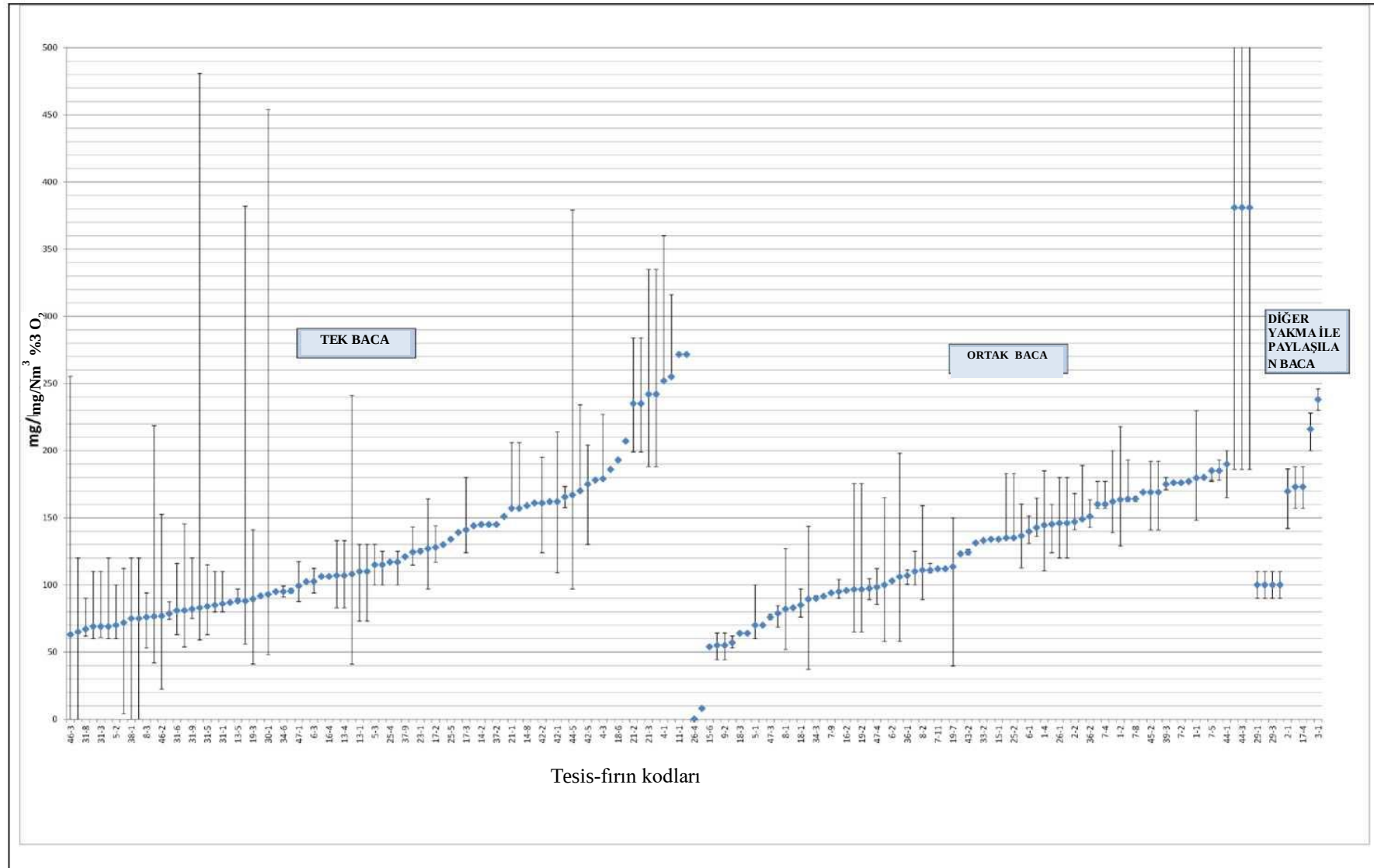
Aşağıdaki Tablo 3.4'te veri toplama sürecinde derlenen, parçalama fırınlarından havaya emisyonlarına genel bir bakış sağlanmıştır. Tablodaki değerler, elde edilen sonuçların aralığını gösterir (NFÇK'da gerçekleşen olaylar dahil).

Tablo 3.4: Buhar parçalama fırınlarından havaya emisyonlar

Bileşik	Emisyon aralığı (min. – maks.) (mg/Nm ³ , kuru, %3 O ₂)	İzleme türü	Kullanılan analitik yöntemler (kapsayıcı değildir)
NO _x (ifade edildi as NO ₂)	0,1–454 ⁽¹⁾	Sürekli	UV, IR, NDIR
	90–160 ⁽²⁾	Periyodik	Kimyasal ısıldama EN 14792; Elektrokimyasal hücre
CO	0,1–1881 ⁽¹⁾	Sürekli	NDIR; IR
	5–20 ⁽²⁾	Periyodik	EN 15058; ISO 12039
SO ₂	2,5–38,5 ⁽¹⁾	Sürekli	NDIR IR; EN 14791
		Periyodik	NI
Toz	2,8–7,1 ⁽¹⁾	Periyodik	EN 13284
(1) En düşükten en yükseğe tam veri seti (maksimum değerlere NFÇK’da gerçekleşen olaylar dahildir). (2) Ortalama değerlerin 25. ila 75. yüzdalık aralığı. Kaynak : Veri toplama			

3.3.1.1.1 NO_x emisyonları

Veri toplama yoluyla elde edilen emisyon seviyeleri yukarıda, Tablo 3.4’te ve aşağıda, Şekil 3.6’da gösterilmektedir.

Şekil 3.6: Buhar parçalama fırınlarından NO_x emisyonları

NO_x emisyonları, aşağıdaki bağlamsal faktörlerden doğrudan veya dolaylı olarak etkilenebilir:

Besleme stoku: Parçalama sıcaklığı ve ısı besleme stokuna göre değişecektir. Besleme stok zinciri uzunluğunun fazla olmaması, hem daha yüksek bir parçalama sıcaklığına hem de ısıya, ancak daha düşük bir kalış süresine neden olabilir. Ayrıca, besleme stokunun doygunluk derecesi ne kadar yüksekse, parçalama için gereken ısı o kadar yüksek olur. Bununla birlikte, ağır bir besleme stokunun daha hafif bir beslemeye kıyasla daha fazla miktarda kok üretmesi muhtemeldir ve yine ağır bir besleme stokundan üretilen kok da muhtemelen daha düşük bir termal iletkenliğe sahip olacaktır. Bu nedenle, kullanılan besleme stokunun hem tüketilen yakıt miktarını hem de fırın sıcaklık profilini etkilemesi muhtemeldir, ancak yük değişiklikleri ve değişken parçalama şiddeti gibi diğer faktörler daha büyük bir etkiye sahip olabilir. Besleme stoku, fırını ateşlemek için geri dönüştürülen yakıt gazında önemli miktarda hidrojene yol açıyorsa NO_x emisyonları üzerinde de bir etkiye sahip olabilir [81, InterEnerStat 2010], [70, Zimmermann ve ark. 2009], [28, Ren ve ark. 2008].

Tablo 3.5: Düşük olefin üretiminde farklı besleme stoklarının kullanımı

Besleme stoku türü	Tesis Sayısı *
Ağır besleme stoku	44 tesisten 11'i
Nafta	44 tesisten 42'si
LPG	44 tesisten 39'u
Etan	44'ünden 32'si
Diğer (jet yakıtı ve gazyağı, FCC benzin, rafinat, C ₅ fraksiyonu, C ₃ fraksiyonu, çıkış gazı, rafineri gazı, kondensat, pentan, hekzan)	28 tesisten 14'ü
* Bu tür hammaddeleri kullanan tesis sayısı, araştırmada bu soruyu cevaplayan sayıdan farklıdır; birçok tesiste hammadde kombinasyonu kullanılmaktadır.	

Kok birikimi: Boruların iç duvarında biriken kok miktarı, boruların içinde istenen parçalama sıcaklığı profilini elde etme ve sürdürmede gerekli olan itici kuvveti sağlamak için daha yüksek bir fırın sıcaklığı (ve dolayısıyla daha yüksek bir yakıt ateşleme hızı) gerektirerek, radyant ısı transferini olumsuz etkileyecektir.

Yakıt: Veri toplama kapsamındaki buharlı parçalama fırınları için fırınlarda kullanılan yakıt türlerine ilişkin bilgiler de toplanmıştır. En yaygın olarak kullanılan yakıt, proses akışlarından (veya ilgili olduğu yerlerde komşu bir rafineriden) geri kazanılan yakıt gazıdır. Tüm sahalarda yakıt kullanıldığı bildirilmiş olup çoğunda yalnızca yakıt gazı kullanılmıştır. Doğalgaz ve daha nadiren sıvı yakıtların (yani piroliz benzin ve geri kazanılan piroliz yağları) kullanımı da rapor edilmektedir. Yakıt gazı arzını artırmak için ve başlangıçta yakıt gazı mevcut olmadığında doğal gaz da kullanılır [82, Brayden ve ark. 2006]. Yakıt gazının hidrojen içeriği, %0,5 ila %60 arasında değişmekle birlikte, daha tipik olarak %5 ila %25 aralığındadır.

Ateşleme hızı: Belirli bir fırın için ateşleme hızının artırılması, yakma yoğunluğunu artırır, bu da sonuçta ortaya çıkan sıcaklık artışı ve alev-alev etkileşimleri olasılığı nedeniyle NO_x'i artırma potansiyeline sahiptir. Periyodik emisyon ölçümü sırasında fırınlar >%90 yükte çalıştırılmalıdır. Bazı veri setlerinde, 2013'teki etilen talebi düşük olduğu için düşük iş hacmine dayalı veriler esas alınmaktadır.

Fazla hava (oksijen): Tipik çalışma aralığı %2–3'lük oksijen fazlalığıdır. Düşük oksijen fazlalığı, fırın enerji verimliliğini artırır ve NO_x seviyesini düşürür, fakat CO seviyesini artırır. Bir ocakta alt stokiyometrik koşullar meydana gelirse ciddi bir güvenlik riski (patlama) ortaya çıkar, bu nedenle fazla hava her zaman minimum düzeyde muhafaza edilmelidir. Fazla havanın yüksek düzeyde olması, tipik olarak daha yüksek NO_x seviyeleri anlamına gelir. Güvenli çalıştırma ve düşük CO emisyonları bakımından sınırlara uyulurken fazla hava mümkün olan en düşük seviyede kontrol edilmelidir.

Sıcaklık: Yanma odasının sıcaklığının artırılması NO_x oluşumu potansiyelini artacaktır. Bununla birlikte, fırın içinde sıcaklık homojen değildir ve farklı fırınlarda farklı yerlerde ölçülüyor olması veya hiç ölçülmemesi muhtemeldir; fırından çıkan baca gazının sıcaklığının ölçülmesi daha normaldir. Bununla birlikte, ortalama baca gazı yayılma sıcaklığını tahmin etmeye yönelik bir yazılım kullanılması mümkündür.

Enerji entegrasyonu: Yakma havasının baca gazlarını kullanarak ve/veya fırının konveksiyon bölgesi içinde önceden ısıtılması yakıt talebini azaltacak ve toplam parçalanma emisyonlarının azaltılmasına yardımcı olacaktır. Bu tekniklere konfigürasyon optimizasyonu adı da verilir. Olası bir yaklaşım, yanma gazlarının parçalama fırını yanma havası olarak kullanılabileceği bir gaz türbininin kullanılmasıdır. Bu, sıkıştırma gücü, elektrik ve buharın kombine üretimini de içeren prosesin genel emisyonlarının ve enerji verimliliğinin iyileştirilmesine yardımcı olabilir. Ancak herhangi bir hava ön ısıtma biçimi, buharlı parçalama fırınlarından kaynaklanan NO_x emisyonları üzerinde bir etkiye sahip olabilir.

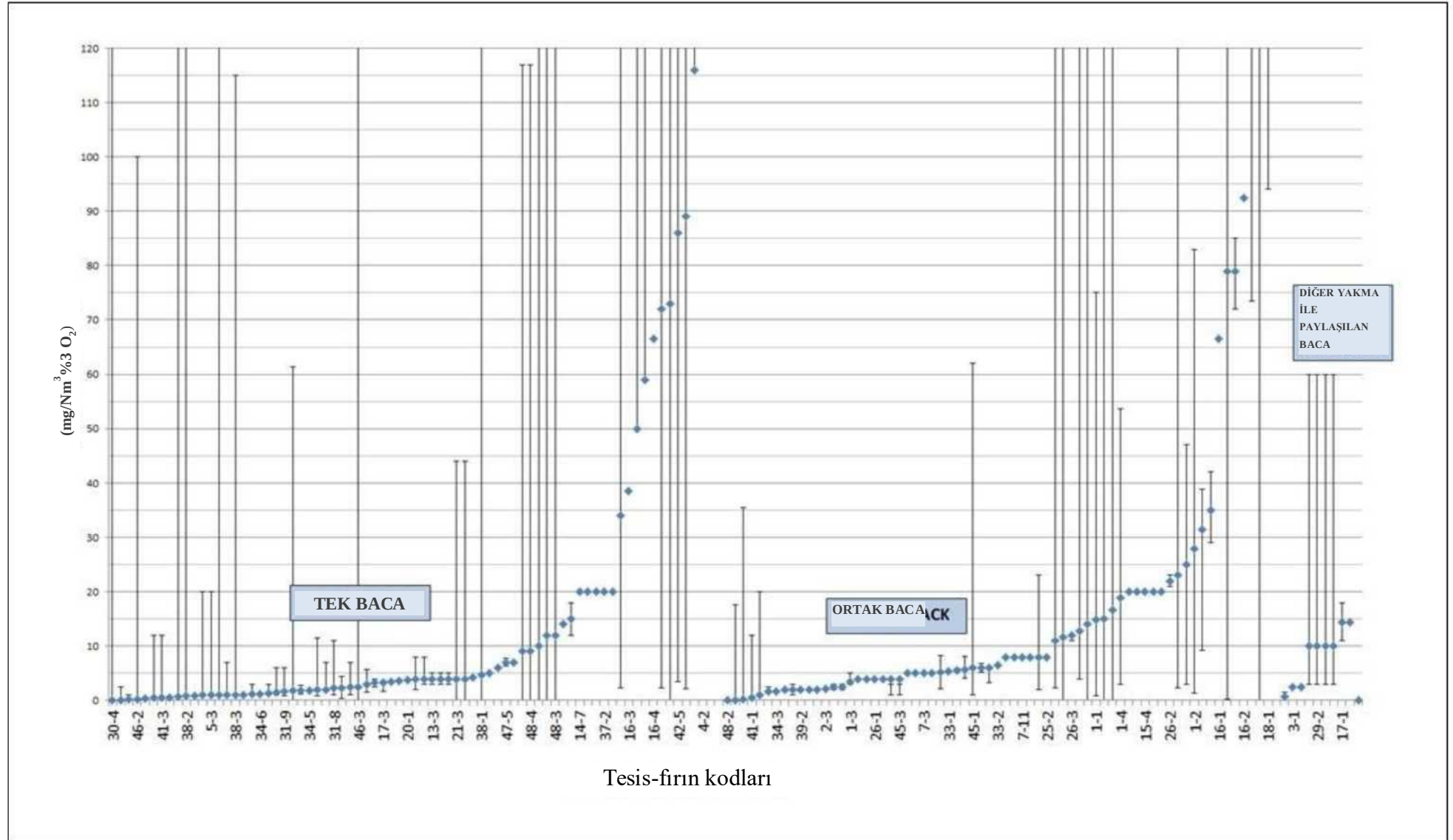
Tesis yaşı ve yatırım geçmişi: Fırının yaşı (parçalayıcıdan ziyade) ve işletmeye alma sonrası yatırım geçmişi, kullanılan (veya kullanılabilecek) tekniklerin aralığını ve bunların etkililiğini belirleyeceği için emisyonlar üzerinde dolaylı bir etkiye sahip olacaktır.

Proses düzensizlikleri: Besleme stoku, besleme oranı, yakıt kalitesi vb.'deki değişikliklerden kaynaklanan herhangi bir önemli düzensizliğin, yanma koşulları üzerinde zincirleme etkiye sahip olması olasıdır (muhtemelen yük değişiklikleri gerekecektir). Bu nedenle NO_x emisyonlarının, yanma kontrol sisteminin kaçınılmaz ataletine bağlı olarak değişiklik göstermesi muhtemeldir ve bu, tesisin boyutu ve karmaşıklığı ile pekala yükseltilebilir. Bu koşullar, normal çalışma koşullarından farklı koşullar olarak değerlendirilmez ve ortalama 30 dakikalık ortalama alma süreleriyle ölçülen bir emisyon konsantrasyonunu önemli ölçüde etkileyecek kadar uzun sürebilir. Dolayısıyla normal çalışma koşulları altında en yüksek NO_x emisyonları da bu şartlar altında oluşabilir.

3.3.1.1.2 CO emisyonları

Normal çalışma koşulları altında, hedef, düşük CO emisyon konsantrasyonları elde edilmesidir; çünkü bu, iyi yanma koşullarının elde edildiğinin de bir göstergesidir. Aslında, CO konsantrasyonu genellikle yanma kontrolünün etkinliğinin bir ölçüsü olarak kullanılır ve bu nedenle izinler kapsamında CO için ESD'ler bulunabilir veya işletmecinin yakma yönetimi stratejisinin bir parçası olarak kullanımları dolaylı olarak öngörülebilir. Bununla birlikte, CO ve NO_x karşılıklı dışarılayan olabileceğinden, bunların emisyonları arasında gerginlik olabilir.

Veri toplama yoluyla elde edilen emisyon seviyeleri, yukarıda, Tablo 3.4 ve aşağıda, Şekil 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.7: Buhar parçalama fırınlarından CO emisyonları

3.3.1.1.3 SO₂ emisyonları

SO₂ emisyonları genellikle tamamen yakıtta bulunan kükürt miktarına bağlıdır. Düşük olefin parçalama fırınları kükürt dioksit emisyonlarını azaltmadan çalışır, bu nedenle kükürt dioksit emisyonlarının kontrolü, gaz halindeki yakıtların veya düşük kükürt içeriğine sahip yakıtların kullanılmasıyla sağlanır.

Bir parçalama fırınında kullanılan yakıtın tamamı veya bir kısmı, parçalama işleminden elde edilen yakıt gazıdır. H₂S'ün (ve diğer asit gazların) ilave işlemlerden önce ayrışık gazlardan uzaklaştırılması gerektiğinden, bu yakıt gazı düşük seviyelerde kükürt içermelidir. Bununla birlikte, kullanılmış kostik yıkama sıvılarının sıyırılması için kullanılan ve daha sonra parçalama fırınında yakıtın bir bölümü olarak kullanılan metan, bir miktar kükürt ihtiva edecektir.

Buharlı parçalama fırınlarından kaynaklanan SO₂ emisyonlarına ilişkin veriler yukarıda, Tablo 3.4'te gösterilmektedir.

3.3.1.1.4 Toz emisyonları

Yanma işlemlerinden kaynaklanan havaya emisyonlardaki toz, yakıtta bulunan kül bileşenlerini ve/veya sıvı yakıtların kullanıldığı belirli yanma koşulları altında oluşan isi içerebilir.

Düşük olefin parçalama fırınları, toz emisyonlarını azaltmadan çalışır; bu nedenle gazlı yakıtların kullanılmasıyla toz emisyonlarının kontrol edilmesi sağlanır. Veri toplamadan elde edildiği üzere, buharlı parçalayıcılardaki sıvı yakıtlar yalnızca üç yerde kullanılmakta olup her durumda tüketilen yakıt miktarı toplam yakıtın %20'sinden azdır ve ana yakıtlar yakıt gazı ve doğal gazdır.

3.3.1.1.5 Amonyak emisyonları

Amonyak emisyonları, sadece NO_x emisyonlarını azaltmak için SCR'nin kullanıldığı durumlarda potansiyel bir sorun olur. Bu belgenin yazıldığı sırada (2013), Avrupa'da çok az sayıda buharlı parçalama fırını NO_x emisyonlarını azaltmak için SCR kullanmaktaydı; SCR sistemine sahip 9 farklı tipte toplam 4 tesis, 25 fırın rapor edilmiştir. Operatörler tarafından sağlanan veriler esas alınarak, SCR çıkışındaki NH₃ konsantrasyonlarının 4,6–15,8 mg/m³ aralığında olduğu görülmüştür (%3 O₂, kuru bazda, sürekli izleme, yarım saatlik ortalama alma süreleri).

NO_x'in etkin bir şekilde azot ve suya indirgenmesini sağlamak için, yayılan yakma gazlarında artık düzeyde amonyak mevcut olacaktır. Bu amonyak kayması olarak bilinir. Amaç, amonyak emisyonlarını tamamen önlemek değil, net bir genel fayda sağlamak için SCR kullanımını kabul edilebilir düzeydeki bir ortamlar arası etkiyle sınırlamaktır. Amonyak kayması ve NO_x emisyonları genellikle çapraz ilişkilidir, dolayısıyla fazla amonyak düşük NO_x emisyonlarına neden olabilir. SCR'den amonyak kaymasına ilişkin veri toplama sonuçları aşağıda, Tablo 3.6'da gösterilmektedir.

Tablo 3.6: SCR'den amonyak kayması (yarım saatlik ortalama alma süreleriyle)

	SCR çıkışında NH ₃ konsantrasyonu (mg/Nm ³ , %3 O ₂ , kuru)	Ortalama NO _x konsantrasyonu (mg/Nm ³ , %3 O ₂ , kuru)
Ortalama	9,1	55,0
Maksimum	15,8	64,2
Minimum	4,6	44,4
Kaynak : Veri toplama.		

3.3.1.2 Kok giderme işleminden kaynaklanan hava emisyonları

Kok giderme işlemi sırasında bir buharlı parçalamanın fırın tarafındaki emisyonlar Tablo 3.4'te gösterilenlerden farklı olabilir. Bunun nedeni, kok giderme işleminin parçalama işleminden daha düşük bir fırın sıcaklığı ve ateşleme oranı (%20-50) gerektirmesidir.

Buhar ve hava borulardan geçirilir ve koksuzlaştırma, kokun (kısmi) oksitlenmesi ve buhar/hava akışı ile fiziksel olarak uzaklaştırılması yoluyla gerçekleşir. Parçalama borularının koksuzlaştırılmasından kaynaklanan, parçalayıcının proses tarafındaki emisyonlar hem toz hem de karbon monoksit içerecektir.

Koklaşmanın hızı ve oluşan kok türü, kullanılan besleme stokunun niteliklerinden ve parçalanma şiddetinden etkilenecektir. Etanın parçalanmasıyla oluşan kok çok serttir ve kok giderme sırasında ayırma mekanizması vasıtasıyla bobinlerden önemli miktarda kok çıkarılır; yani kok, yanma zamanı gelmeden önce borudan küçük parçalar/partiküller halinde kopar ve toz emisyonları bu nedenle yüksek olabilir. Kok partiküllerinin normal çalışma sırasında parçalanma borularından kopması ve ayrışık gazlarla birlikte parçalayıcıdan dışarı çıkması da mümkündür. Bunlar, ilk ayırma kolonlarından ya da bir knock-out tamburu aracılığıyla, sıkıştırma bölümünden önce çıkarılacaktır.

Oldukça değişken bir toz emisyon profili olan kok giderme işlemi 48 saate kadar sürebilir, bu nedenle kısa zaman aralıklarında emisyonların ölçülmesi oldukça değişken sonuçlar verebilir. Kok giderme döngüsünde çıkış gazının nem ve oksijen içeriği de değişir.

Koksuzlaştırma işlemlerinin sıklığını azaltmak için borularda kok birikimini en aza indirmeye yönelik teknikler (kok önleme teknikleri) ile azaltma teknikleri birlikte uygulanarak, kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonlar en aza indirilir. Bunlar aşağıdaki Tablo 3.7'de özetlenmiştir.

Tablo 3.7: Kok önleme ve azaltma teknikleri ve bu teknikleri kullandıklarını bildiren tesis sayıları

Teknik		Sayı (43 tesis arasından)
Kok önleme	Besleme stokunun kükürt bileşikleri ile katkılanması	39
	Borularda kok oluşumunu geciktiren yapı malzemelerinin kullanımı ⁽¹⁾	7
	Düşük nikelli boru bileşimi ⁽¹⁾	3
Kok giderme yöntemi	Hava/buhar ile kok tüketmenin en üst düzeye çıkarılması	39
	Yalnızca buharla kok giderme	2
Azaltma	Kuru siklonlar	12
	Santrifüjlü yıkayıcılar (Yaş siklonlar)	18
	Fırın yakma odasına yeniden yönlendirme ⁽²⁾	4
	Azaltma yok	5
(1) Bu ikisi, 3.4.1.5.3'te aynı başlık altında açıklanmıştır. (2) Bir tesiste kuru siklon kullanılmakta ve ardından fırın yanma odasına yeniden yönlendirilmektedir. Kaynak : Veri toplama.		

Tablo 3.7'den de görülebileceği gibi, ankete yanıt veren 43 tesisten 39'u, kok birikimini en aza indirmek için kükürt katkısı kullanmakta ve daha sonra, kok giderme işlemi sırasında giderilen kok miktarını en yüksek seviyeye çıkarmakta, dolayısıyla kok giderme sıklığını en aza indirmektedir.

Kok gidermeden kaynaklanan başlıca emisyonlar toz ve karbon monoksittir. Her iki parametre için de toplanan emisyon verileri düşüktür. Çoğu tesiste, kok giderme akışına uygulanan bir çeşit azaltma vardır (bkz. yukarıdaki Tablo 3.7).

3.3.1.2.1 Kok giderme işleminden kaynaklanan toz emisyonları

Yaygın olarak uygulanan azaltma teknikleri, kuru toz azaltma (siklonlar), yaş toz azaltma ve kok giderme işleminden çıkan gazın fırının yanma odasına yönlendirilmesidir. Kok giderme çıkış gazının yakılması, parçalama fırınından çıkan toz emisyonlarında bir artışa neden olabilir. Kok giderme sırasındaki toz emisyonlarına ilişkin veriler sınırlıdır.

Tablo 3.8: Kok giderme işleminden havaya salınan toz emisyonları

Azaltma tekniği	Toz emisyonları	
	mg/Nm ³ (kok giderme döngüsünün ortalaması)	mg/Nm ³ (örnekleme döngüsü boyunca maksimum değer)
Yaş azaltma	17–80 ⁽¹⁾	56–170 ⁽²⁾
Yanma odası	30	109–235
Kuru siklon	Veri yok ⁽³⁾	Veri yok ⁽³⁾
(1) 560 mg/Nm ³ 'lük bir uç değer. (2) 1600 mg/Nm ³ 'lük bir uç değer. (3) Bir tesis 720 mg/Nm ³ 'lük tek bir değer bildirmiştir, ancak bunun ortalama mı yoksa maksimum bir değer mi olduğu net değildir. <i>Kaynak : Veri toplama.</i>		

Yukarıdaki tablodaki emisyon verileri, 30 veya 60 dakikalık örnekleme sürelerine sahip az sayıda periyodik emisyon ölçümünden alınmıştır; bu, daha uzun olan tüm kok giderme döngüsünün oldukça değişen emisyon profilini temsil etmemektedir.

Kok giderme döngüsü boyunca bildirilen ortalama toz emisyon değerleri 17 mg/Nm³ ile 720 mg/Nm³ arasında değişirken, çoğu değer 20-90 mg/Nm³ aralığında yer almaktadır. Kok giderme döngüsü boyunca bildirilen toz kütle emisyonları 5 kg ile 80 kg arasındadır. Alınan ölçümler genellikle ağırlıksal analizlerle yapılan periyodik örneklemedir. Verilen ortalama ve maksimum değerler Tablo 3.8'de gösterilmektedir. Emisyon verilerinin daha ayrıntılı bir analizi için gerekli olabilecek, kok giderme döngüsü boyunca emisyonların değişimini gösteren herhangi bir veri sağlanmamıştır.

Birleştirilmiş bir izleme (örnekleme, ölçüm protokolü) ve veri işleme (normalleştirme, ortalama alma) yaklaşımının olmaması, bu verilerin yorumlanmasını zorlaştırır. Bu nedenle, ortalama ve maksimum değerler arasındaki ayrım ve/veya korelasyon net değildir.

3.3.1.2.2 Kok giderme işleminden kaynaklanan karbon monoksit emisyonları

CO seviyesi, ilgili hava akış hızına bağlı olacaktır. Güvenlik nedeniyle (çok fazla ısı üretmekten ve borulara zarar vermekten kaçınmak için) kok giderme işleminin ilk bölümünde sınırlandırılması gerektiğinden, CO kok giderme işleminin başlangıcında en yüksek seviyede olacaktır. Kok giderme işlemi ilerledikçe prosese daha fazla hava girmesine izin verme kapasitesi, CO seviyelerinin döngünün sonunda çok düşük olabileceği anlamına gelir.

Bildirilen karbon monoksit emisyonu verileri bu belgede sunulacak ölçüde güvenilir değildir.

3.3.1.3 Ayrışık gazların temizlenmesinden kaynaklanan hava emisyonları

Hidrojen sülfür ve karbon dioksit, kostik bir çözelti ile yıkanarak ayrışık gazlardan uzaklaştırılır. Bazı tesislerde, kostik yıkayıcı üzerindeki yükü azaltmak ve kükürtün geri kazanılmasını kolaylaştırmak için kostik yıkayıcıdan önce rejeneratif bir amin yıkayıcı da kullanılır. Bununla birlikte, tek başına amin yıkaması, gerekli giderme seviyesini elde etmede yeterli değildir.

Bu şekilde uygulanan yıkama, istenmeyen bileşenleri (H_2S ve CO_2) proses akışından uzaklaştırdığı için, azaltma işlemi olarak kabul edilmez.

Veri toplamada, tüm parçalayıcılarda kostik yıkama kullanıldığı bildirilmiştir. Ek olarak, sadece üç parçalayıcıda, her biri amin çözücüsünden gelen gazın işlenmesi için bir SRU (kükürt geri kazanım ünitesi) ile yakındaki bir rafineriye sahip olan rejeneratif amin yıkama kullanılmaktadır. Diğer yandan, rafineriye yakın olan diğer bazı tesislerde ise amin yıkama kullanılmamaktadır.

Bu proses kendi başına hava emisyonuna sebep olmaz. Bununla birlikte, hava emisyonları potansiyel olarak aşağıda verilmiş olan akış aşağı işlemlerinden bir veya daha fazlasından kaynaklanabilir:

- Amin çözücünün (kullanılıyorsa) termal rejenerasyonu: bu işlem bir rafineride gerçekleşir ve REF MET-Ref belgesinde açıklanmıştır, bu nedenle bu belgede daha fazla ele alınmayacaktır.
- Nötralle edilmiş kostik yıkama sıvısının sıyırılması: bu proses, sıyırma ortamı olarak gaz akım (örn. metan) kullanılarak gerçekleştirilir (bkz. 3.4.2.3.2). Ortaya çıkan gaz akışı yakıt olarak kullanılır ve bu nedenle çıkarılan herhangi bir UOB veya H_2S parçalama fırınında yakılır.

Çıkarılan toplam kükürtün, kostik yıkamayla 4 t/yıl ila 1175 t/yıl arasında ve amin yıkamayla 134 t/yıl ile 988 t/yıl arasında olduğu bildirilmektedir. Çıkarılan kükürt miktarı, besleme stokunda bulunan miktara ve besleme stokundaki herhangi bir ek sülfür katkısına bağlı olacaktır.

3.3.1.4 Havaya salınan difüz ve kaçak emisyonlar

Prosesin büyük bölümleri önemli basınç altında yürütüldüğünden, normal çalışma koşulları altında proseslerden havaya difüz ve kaçak emisyonlar gerçekleşebilir.

Kaçak emisyonlar genellikle valfler, pompalar, boru flanşları, kompresörler vb. gibi proses tesis elemanlarındaki contalardan kaynaklanır. Kaçak emisyonlarda mevcut olabilecek UOB'ler, ayrışık gazlarda bulunabilecek muhtemel madde aralığını ve bir dereceye kadar da hammadde bileşenlerinin aralığını yansıtacak şekilde çeşitlilik ortaya koyacaktır. Gaz halindeki besleme stokları için, tüm organik türlerin kaçak emisyon izleme standardındaki (en 15446) kriterlere göre UOB olarak nitelendirilmesi muhtemeldir ve daha ayrıntılı bilgi CWW MET-Ref belgesinde verilmiştir. Daha ağır (örneğin nafta ve gaz yağı) besleme stoklarının, nispeten uçucu olmayan bazı ayrışık gaz bileşenlerine yol açması olasıdır. Ancak bunlar aynı zamanda aromatiklerin ortaya çıkmasına da yol açabilir ve sağlık üzerinde ciddi etkilere sebep olabilir. Kimyasal tesislerden kaçak UOB emisyonları konusu 2. Bölümde ve CWW MET-Ref belgesinde ele alınmıştır.

Çeşitli eş ürünler de basınç altında depolandığından, difüz UOB emisyonları ürün depolamasından da kaynaklanabilir. EFS MET-Ref belgesinde, depolamadan havaya salınan emisyonlarla ilgili genel bilgiler verilmektedir.

Veri toplamada elde edilen bilgilere göre, düşük olefin üretim tesislerinden çıkan tahmini difüz ve kaçak UOB emisyon değerleri 30 t/yıl ila 1 925 t/yıl arasında değişir.

3.3.1.5 Hidrojenleme katalizörünün rejenerasyonundan kaynaklanan hava emisyonları

Ayrışık gazlarda bulunan **alkinler**, etilen ve propilen veriminin artırılması amacıyla hidrojenlenebilir. Bu reaksiyon için kullanılan hidrojenasyon katalizörünün nihayetinde yeniden oluşturulması gerekecektir. Bu, çoğu operatör tarafından termal oksidasyon, buhar ve hava tasfiyesinin hidrojenle arıtılması gibi çeşitli teknikler kullanılarak, tesis içinde yapılmaktadır.

Rejenerasyon işleminden kaynaklanan hava emisyonları, proses yalnızca sınırlı bir süre için çalışacağı ve yapılacak iş küçük olduğu için nispeten az olacaktır. Bu emisyonlar, normalde saha içinde ortaklaşa kullanılan uygun bir azaltma sistemine gönderilmelidir.

3.3.2 Su emisyonları

Su emisyonlarının başlıca kaynakları şunlardır:

- buharla parçalamadan sızan söndürme suyu;
- ayırışık gazların temizlenmesinde kullanılmış yıkama sıvısının arıtılması.

Ek olarak, ıslak bir azaltma tekniğinin kullanıldığı parçalama fırını borularının koksuzlaştırılmasında da atık su çıkacaktır.

Buhar ve enerji üretimi ile bağlantılı soğutma sistemlerinden suya gerçekleşen emisyonlar bu bölüme dahil edilmemiştir. Bu işlemlerden suya gerçekleşen emisyonlar, ICS MET-Ref ve LCP MeT-Ref belgelerinde açıklanmaktadır.

Düşük olefin üreticileri arasından sekiz fabrikada, özel bir atık su arıtma tesisi bulunduğu bildirilmiştir. Bu sahalarda fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma yapılmaktadır. Diğer işletmeciler, saha çapında atık su arıtma tesisleri kullanmaktadır, ancak atık su genellikle ya kaynağında kirlitici geri kazanımına ya da ön arıtmaya tabidir.

Veri toplama çalışmasına göre, sonraki arıtmaya yönlendirilmeden önce atık suyun aşağıdaki kirlitici geri kazanım/ön arıtma işlemleri gerçekleştirilir:

- Soruyu yanıtlayan 33 tesisten 23'ü yıkama sıvısını sıyırmaktadır; bu proses, sıyırma ortamı olarak metan kullanılarak gerçekleştirilir;
- Soruyu yanıtlayan 24 tesisten 11'i sülfidleri sülfatlara dönüştürmede bu akışın yaş hava oksidasyonunu kullandığını bildirmiştir;
- Soruyu yanıtlayan 32 tesisten 24'ü dekantasyon yapmaktadır;
- Soruyu yanıtlayan 31 tesisten 11'i emülsiyon yönetimi gerçekleştirmektedir; ve
- Soruyu yanıtlayan 32 tesisten 9'u ise santrifüjleme yapmaktadır.

Bu teknikler hakkında daha ayrıntılı bilgi 3.4 kısmında bulunabilir.

İlave arıtma çoğunlukla paylaşılan arıtma anlamına gelir; biyolojik ve kimyasal oksitleme içerir ve CWW MET-Ref belgesinde açıklanmıştır.

3.3.2.1 Buharla parçalamadan kaynaklanan su emisyonları

Parçalamada kullanılan buharının üretilmesindeki su, normal olarak, söndürme prosesi sırasında yoğunlaşan su söndürme devresinden (seyreltme buharını da içerecektir) geri dönüştürülen sudur. Bununla birlikte, aşırı tuz ve katı birikimini önlemek için, suyun bir kısmı bu devreden alınır.

Söndürme suyu, yoğunlaşan herhangi bir ağır hidrokarbonla kirlenmiş olabilir ve bunların özellikleri, proses koşulları ve kullanılan besleme stoğundan etkilenecektir. Mevcut organik maddelerin çoğunun, özellikle ilgili sıcaklıklarda söndürme suyunda bir miktar çözünürlüğü olacaktır. Bu nedenle devreden gelen sızıntıda bir miktar organik

kirlilik söz konusu olacaktır. Bu organik maddelerden kayda değer miktarlarda ihtiva eden sulu bir atık, ortaya çıkan atık suyun akış aşağı yönünde bir atık su arıtımına boşaltılmasına uygun olacak şekilde ön arıtmaya tabi tutulmalıdır. Bu durum, KOİ/BOİ oranının yüksek olmasından ve biyolojik arıtma prosesi için durdurucu veya toksik olan maddelerin varlığından kaynaklanabilir.

Olefin tesislerinin işletmecileri (üç işletmeci dışında), su tahliyesinde ön arıtma gerçekleştirildiğini bildirmiştir. Ön arıtma olarak, atık su nihai atık su arıtmaya gönderilmeden önce sıyırma (biri hariç tümü), boşaltma, emülsiyon yönetimi (soruyu yanıtlayan 39 işletmeciden 16'sı) ve santrifüj (38 işletmeciden 7'si) gerçekleştirilmektedir.

3.3.2.2 Ayrışık gazların temizlenmesinden kaynaklanan su emisyonları

Ayrışık gaz akışından asit gazlarını (H_2S ve CO_2) çıkarmak için kostik yıkayıcıdan kaynaklanan atık su akışı, kostik yıkayıcı sıvı tarafından kullanılmaktadır.

Bu atık su akışı sodyum sülfid içerecektir. Bununla birlikte, atık su akışında yıkama sıvısı içindeki çözünürlüklerinden kaynaklı ve muhtemelen emülsiyon oluşumunun bir sonucu olarak bir dizi organik madde de bulunacaktır. Kullanılmış yıkama sıvısı bir miktar çözünmeyen çamur ve eğer kostik cıva hücreli işlemlerden çıkmışsa muhtemelen bir miktar cıva içerebilir; ancak cıvalı işlemlerden çıkan kostiğin kullanımı MET olmayan bir teknik teşkil eder. Kostik bir çözelti olduğundan, aynı zamanda yüksek bir pH değerine de sahip olacaktır.

Dahası, sülfidik maddelerin varlığı, kullanılan sıvının işlenmesi ve arıtılması sırasında koku emisyonlarının ortaya çıkma olasılığını artırır. Organik içeriği azaltmak ve sülfitleri oksitlemek için sıyırma veya oksidasyon gibi bir ön arıtma uygulanabilir (bkz. 3.4.2.3).

3.3.2.3 Koksuzlaştırma işleminde tozun azaltılmasından kaynaklanan su emisyonları

En yaygın olarak uygulanan toz azaltma tekniği yaş azaltma yönteminin kullanılmasıdır (46 sahadan 18'i). Sulu atık genellikle bir miktar ön arıtmadan sonra ortak bir arıtma tesisine gönderilir. Bildirilen ön arıtma operasyonları filtrasyon, dekantasyon ve CPI (koruge plakalı toplayıcı) kullanımıdır.

Atık su akışı, bir seferlik su kullanımına veya bir su geri dönüşüm döngüsünden sürekli bir sızıntıya bağlı olarak, koksuzlaştırma prosesi sırasında sürekli bir akış olabilir. Ancak atık su parti bazında, örneğin bir koksuzlaştırma döngüsünden sonra bertaraf edilirse deşarj aralıklı olabilir.

Atık su içinde tutulmuş (muhtemelen çok ince) toz bulunacaktır. Ek olarak, kok giderme işlemi sırasında buharlaşan veya oluşan herhangi bir organik tür de atık suda çözünebilir veya bulunabilir.

Kirletici maddelerin konsantrasyonu, çalıştırma yöntemine (örneğin, tek geçiş, sızıntı veya parti ile geri dönüşüm) ve atık sudan katıların bir kısmını çıkarmak için kullanılan herhangi bir arıtma işlemine bağlı olacaktır. Kullanılabilen teknikler arasında filtreler, çöktürme ve hidrosiklonlar yer almaktadır.

3.3.3 Hammadde tüketimi

3.3.3.1 Besleme stoku tüketimi

Esasen, hammaddenin tamamı ya etilen ve propilene ya da tümü yararlı bir şekilde kullanılma potansiyeline sahip bir dizi yan ürüne dönüştürülür. Çeşitli eş ürünlerin/yan ürünlerin her birinin ilgili miktarları, bir dizi faktöre (besleme stoku, parçalanma şiddeti, müteakip yükseltmeler, vb.) bağlıdır. Prensipte, süreç neredeyse %100 verimlidir. Bununla birlikte, bir dizi faktör verim kaybına neden olabilir:

- Yan ürünlere talep sınırlı olabilir ve bunların bertaraf edilmesi gerekebilir;
- tesisin birçok defa devreye alınması ve devreden çıkarılması, kapanma vb. nedenlerle hammadde israfı;
- değerli yan ürünler olarak değerlendirilmesi mümkün olmayabilecek, soğutma aşamasından kaynaklanan ağır kalıntılar (örneğin yeşil petrol, çamurlar).

Metan/hidrojen fraksiyonunun, parçalama fırınında yakıt olarak yakılarak doğal gazın yerini alması muhtemeldir. Neredeyse tüm düşük olefin tesislerinde metan ve hidrojen geri kazanılmaktadır ve bunlar çoğunlukla buharlı parçalamada yakıt olarak kullanılır.

Ayrışık gazlardaki alkinler, genellikle etilen ve propilen verimini arttırmak için uygun ayırlama aşamaları arasında hidrojene edilir. Prosese dahil edilen herhangi bir hidrojenleme reaksiyonunun bir sonucu olarak etan ve propan miktarı artırılabilir.

Ayrılan etan ve propan normalde buharlı parçalayıcının beslemesine geri dönüştürülür. Parçalayıcının besleme stokunun bir parçası olarak etan ve propanın yeniden kullanılması, yakıt olarak kullanımına göre daha faydalıdır.

Hammadde ve parçalama koşullarının manipülasyonu yoluyla ürün karışımının kontrol edilmesi, tüm işletmeciler tarafından ticari anlamda son derece hassas olarak görülmektedir. Sonuç olarak, eş ürünlerin ve yan ürünlerin verimlerine ilişkin veri sağlanamamıştır. Buna karşın Tablo 3.3'te, besleme stokuna karşılık gelen eş ürünlerin genel profili verilmiştir.

Bununla birlikte, bunun önemli bir etkisi, çoğu tesisin etilen üretim kapasitesini belirtmiş olmasına rağmen, belirli bir eş ürün veya yan ürün grubu açısından belirli yükleri ifade etmede karşılaşılan zorluk olmuştur.

3.3.3.2 Kükürt katkı kimyasalların tüketimi

Boruların iç duvarlarındaki kok birikimini geciktirmek için, besleme stoku kükürt içeren bir kimyasal (örneğin dimetil disülfür veya H_2S) ile takviye edilebilir. Bu maddelerin tüketimi, beslemede halihazırda mevcut olan türlerin miktarı, besleme stokunun genel niteliği (yani koklaşma eğilimi), parçalama işleminin niteliği (yani şiddeti) ve fırının niteliği (yani inşaat malzemeleri) dahil olmak üzere bir dizi faktörden etkilenmektedir.

Kükürt dozajının kullanımı, eklenen herhangi bir sülfürün fraksiyonasyondan önce aşağı doğru çıkarılması gerektiği göz önüne alındığında, kok giderme ihtiyacını en aza indirmek için optimize edilmelidir.

3.3.3.3 Asit gazı yıkama malzemesi tüketimi

İki yıkama malzemesi kullanılır, bunlar:

- rejeneratif aminler;

- kostik çözeltisi.

a) Rejeneratif amin çözücü kullanımı

Amin çözücünün rejenerasyonu normal olarak bir rafineride gerçekleşir; sülfütlü türler arındırılır ve rafinerinin SRU'suna gönderilir. Rejenere edilen amin, olefin tesisine geri döndürülür. Amin çözücü rejenere edilmesine rağmen, tamamen geri dönüştürülemez. Bunun nedeni, ayrışık gazlarda bulunan belirli bileşenlerle reaksiyonlardan kaynaklanan safsızlıkların birikmesini önlemek için belirli bir kısmın tasfiye edilmesinin gerekmesidir. Bu nedenle, bir taze amin çözücü akışı katılması gereklidir. Amin yıkama, yalnızca üç düşük olefin tesisinde gerçekleştirilmekte olup amin kullanımına ilişkin hiçbir veri sağlanmamıştır.

b) Kostik tüketimi

Kostik yıkama çözeltisi rejenere edilemez. Herhangi bir devridaimli yıkama sisteminde olduğu gibi, safsızlıkların yıkama işleminin etkinliğini etkileyecek bir seviyede birikmesini önlemek için bir tasfiye gereklidir. Bu nedenle, bir taze kostik ve su akışı katılması gereklidir. Gerekli olan kostik miktarı, hammaddenin niteliği ve rejeneratif bir amin çözücü ile önceden gerçekleştirilen herhangi bir yıkamanın derecesi de dahil olmak üzere bir dizi faktörden etkilenir. Kostik kullanımına ilişkin veri sağlanmamıştır.

3.3.3.4 Hidrojenleme

Hidrojen tüketimi, parçalanmış gazlarda bulunan alkinleri yükseltmek için hidrojenleme yapıldığında meydana gelir. Gerekli miktar, besleme stokunun niteliği ve eş ürün ayırlama adımlarının konfigürasyonu dahil olmak üzere bir dizi faktörden etkilenecektir.

Parçalayıcıda yan ürün olarak hidrojen üretildiğinden, bu hidrojen ayrışık gazlardan geri kazanılabilir ve hidrojenlemede kullanılmak üzere saflaştırılabilir. Veri toplamada elde edilen sonuçlar, üretilen hidrojen miktarının diğer işlemlerde kullanılabilen veya yakıtın bir parçası olarak parçalama fırınına (saflaştırılmadan) geri dönüştürülebilecek şekilde karşılamak için fazlasıyla yeterli olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, normalden farklı çalışma koşulları veya proses dalgalanmaları olması halinde, denge üzerinde bir etkisi olabilir. Bu, aşağıdaki tabloda özetlenen veri toplama sonuçlarında gösterildiği gibi, sahadan sahaya bir miktar farklılık göstermektedir. Not: yakıtın hidrojen içeriğinin artırılması, artan yanma sıcaklığı dolayısıyla daha yüksek NO_x emisyonlarına neden olabilir.

Tablo 3.9: Parçalayıcıdan çıkan hidrojenin kullanımı

Cevaplar	Geri kazanım	Saha içinde/dışında kullanım	Hidrojenlemeye geri dönüştürme	Yakıt olarak kullanım	Parçalayıcıda yakma	Tutuşturma	Tampon depolama
Tekniği uygulayan fabrika sayısı	33	33	30	28	25	2 (+2 opsiyone l)	2
Tekniği uygulamayan fabrika sayısı	3	2 (1 saha dışında)	3	5	8	30	27
Kaynak : Veri toplama.							

Alkinlerin herhangi bir hidrojenasyonunda kullanılan katalizör sınırlı bir ömre sahip olacak ve bu nedenle periyodik olarak değiştirilmesi gerekecektir (bkz. Bölüm 2.4.5.2). Değiştirme sıklığı, kullanılan katalizör tipi, proses tasarımı ve işleminin ayrıntıları ve parçalayıcı besleme stoku gibi bir dizi faktöre bağlı olacaktır.

3.3.4 Enerji tüketimi

Buharla parçalama prosesi için dünya çapında ortalama kümülatif proses enerjisi kullanımı, hafif olefinleri (etilen, propilen, bütadien ve bütilen) ve olefin olmayan kimyasalları (çoğunlukla aromatikler ve küçük bir miktar) içeren yüksek değerli kimyasalların 12 GJ/t'si (C_5 + hidrokarbonlar) ve 26 GJ/t etilen olarak rapor edilmiştir [183, US EPA 2004], [68, Ren ve ark. 2006], [28, Ren ve ark. 2008].

-

Farklı hammaddelerin (etan, NAFTA) parçalanmasıyla etilen üretimi için toplam spesifik enerji tüketimine (26 GJ/t etilen, hammadde enerjisi hariç) katkıların bir dökümü olduğu bildirilmiştir: besleme stokunun ısıtılması (kayıplar dahil), reaksiyon ısısı ve parçalayıcıdaki seyreltme buharı için %55–65 (13,5–16,2 GJ/t etilen); parçalama gazlarının ayrışması ve sıkıştırılması için %13–22 (3,5–5,2 GJ/t etilen); ve ürünlerin ayrılması için kalan %20–30 (6,3–7,3 GJ/t etilen) [183, US EPA 2004].

3.3.4.1 Parçalama fırınlarının enerji tüketimi

Buharla parçalama, kimya endüstrisinde en çok enerji tüketen işlemdir. Parçalama için gereken enerji talebinde aşağıdaki unsurlar yer alır:

- ısıtma, ayrıca sıvı besleme stoku olması durumunda ek olarak besleme stokunun buharlaştırılması; ve
- istenen ısıyan bobin çıkış sıcaklığını korumak için endotermik parçalama reaksiyonlarının enerji talebinin karşılanması.

Enerji talebi, besleme stoku tipi, parçalama koşulları, hava ön ısıtma derecesi ve ısı transfer verimliliği gibi bir dizi faktörden etkilenecektir.

Toplam enerji girişinin %90'ından fazlası yakıtın yakılmasıyla fırınlara sokulur. Genel enerji tüketimi üzerinde önemli bir etki, parçalama fırınından gelen ısı geri kazanım seviyesi olacaktır. Fırınlara giren enerjinin %40'ından fazlası geri kazanılır ve kompresörleri ve pompaları çalıştırmak için kullanılır. Geri kazanılan enerjinin diğer kullanımları, proses buharı ve/veya elektrik olabilir.

Isı entegrasyonu (konfigürasyon optimizasyonu olarak adlandırılır), enerji geri kazanım seviyesini en üst düzeye çıkarmak açısından önemlidir. Bunun ne ölçüde başarılabileceği, orijinal tasarımın kısıtlamaları ve güvenliğe dair hususlar ile sınırlı olabilir.

Veri toplamaya göre, enerji tüketimini azaltmak için işletmeciler tarafından uygulanan diğer teknikler şunlardır:

- hava ön ısıtma (soruyu cevaplayan 42 tesisten 16'sında);
- brülör yeri/tipi (soruya cevap veren 34 tesisten 26'sında);
- yalıtım (tüm tesislerde);
- proses yakıtının bir parçası olarak metan/hidrojen fraksiyonu kullanılması (tüm tesislerde).

3.3.4.2 Buhar üretimi için enerji tüketimi

Parçalama işlemi için buhar gereklidir. Parçalama işlemi için gerekli olan belirli buhar miktarı ve kalitesi, kullanılan hammadde türüne bağlı olacaktır ve

istenilen proses koşullarının özellikleri. Sıvı hammaddeler için buhar-hammadde oranı 0.85'e kadar çıkarken, etan hammaddeleri için buhar-hammadde oranı daha düşük olabilir [70, Zimmermann ve ark. 2009].

Buhar, bir dizi yardımcı işlem için de gerekli olabilir; çoğu tesis, soğutma kompresörleriyle bağlantılı türbinleri çalıştırmak için buhar kullanır.

Buhar üretimi için kullanılan enerjinin tamamı veya bir kısmı, buhar parçalayıcı fırınından geri kazanılan ısı ile sağlanabilir. Bununla birlikte, enerjinin bir kısmı veya tamamı, geleneksel bir buhar kazanı veya gaz türbini tarafından sağlanabilir. Buhar üretimi için kullanılan enerjiyi azaltmaya yönelik başlıca teknikler, veri toplamaya göre tüm operatörler tarafından uygulanan ısı entegrasyonu ve kondensat geri dönüşümüdür.

3.3.4.3 Sıkıştırma, soğutma ve ayırlama için enerji tüketimi

Ayrışık gazlar sıkıştırılmalı, soğutulmalı ve ardından ayrılmalı/ayırılmalıdır. Bu faaliyetlerden herhangi biri için gereken enerji, sadece o faaliyetin tasarımına ve işletilmesine değil, aynı zamanda diğer ikisinin tasarımı ve işletimi ile nasıl ilişkili olduğuna da bağlıdır. Sınırlı serbestlik dereceleri nedeniyle, bunları birbirinden ayrı olarak araştırmak gerekmez.

Enerji talebinin niteliği göz önüne alındığında, tesiste üretilebilecek belirli bir kısmı elektrik şeklinde tedarik edilecektir.

Tüketilen enerjiyi azaltmak için kullanılabilecek teknikler şunları içerir:

- Verimli ayırlama kolonları: iyi bir ayırma kabiliyetine sahip kolonlar daha düşük geri akış oranlarına ihtiyaç duyar ve bu nedenle daha düşük enerji talebine sahiptir. Operatörlerin tamamı, bu tekniğin uygulandığını bildirmektedir.
- Ayırlama bölümü konfigürasyonu: ön metan gidericinin yerine bir ön etan giderici veya ön propan giderici bulundurulması veya ön etan gidericinin yerine ön propan giderici kullanılması, enerji tüketimini azaltabilir; ancak hangisinin kullanılacağına istenen ürün profiline göre karar verilir. Ancak bu, tasarıma dair bir konudur ve mevcut tesisler için kolayca değiştirilmesi mümkün değildir.

3.3.5 Su kullanımı

3.3.5.1 Buhar üretimi için su tüketimi

Genel olarak, düşük olefin tesislerinde kullanılan iki farklı buhar sistemi vardır:

- Seyreltme buharı sistemi: ısıyı bobinler içerisinde istenilen ürünleri üretmek için seyraltme buharı kullanılır. Bu buhar, ayrışık gaz sıkıştırmasından önce suyla yıkama kolonunda yoğunlaştırılır ve genellikle saflaştırma ve buharlaştırmadan sonra seyraltme buharı olarak yeniden kullanılır.
- Türbin buhar sistemi: bu genellikle atık ısının geri kazanılmasıyla üretilir ve ham gaz kompresörlerini çalıştırmada kullanılır; su, yoğunlaştırıldıktan sonra genellikle kazan besleme suyu olarak yeniden kullanılır (ön arıtmadan sonra).

Buhar üretiminde su kullanımını en aza indirmenin birincil yolu, kondensatları yeniden kullanmaktır. Bununla birlikte, bu iki su devresinin farklı su kalitesi gereksinimleri vardır.

Buhar parçalayıcısının özel bağlamında, seyraltme buharının çoğu sıkıştırmadan önce yoğunlaştırılır (doğrudan temaslı su söndürme adımı veya dolaylı soğutma esnasında).

Fazla söndürme suyu veya duruma göre, yoğunlaştırılmış seyreltme buharı normalde geri dönüştürülen kondensatın önemli bir bölümünü oluşturur. Ancak hidrokarbonlarla kirleneceği için sıyırma ile temizlenmesi gerekecek ve bu da enerji tüketimini artıracaktır.

Ancak, sahada kullanılabilir kondensat üreten başka faaliyetler olabileceğinden, kullanılabilecek kondensat sadece buharla parçalama işlemlerinden kaynaklananla sınırlı olmayabilir.

3.3.5.2 Doğrudan temaslı soğutma için su tüketimi

Ayrışık gaz kompresörüne girmeden önce ayrışık gazların soğutulması gerekir. Çoğu (hepsi değil) gaz parçalayıcı, ayrışık gazların sıcaklığını düşürmek için doğrudan temaslı su söndürme kullanır. Suyu söndürme gazlı parçalayıcılar için tipik olarak uygulansa da, nafta parçalayıcılarda yağ ile söndürme uygulanır.

Suyla söndürme parçalama buharının üretilmesi için kullanılan su, normal olarak, söndürme işlemi sırasında yoğunlaşan, parçalama seyreltme buhar devresinden geri dönüştürülen sudan oluşur. Bununla birlikte, böyle bir devridaim içinde aşırı katı birikimini önlemek için, suyun bir kısmı bu devreden alınır.

Soğutmanın son adımı genellikle bir söndürme suyu kolonunda gerçekleştirilir. Tüm parçalayıcılarda bu sistem bulunmamaktadır ve soğutmanın son adımında soğutma suyu veya hava yerine ters akımlı soğutma uygulanır. Bununla birlikte, parçalamada prosesin seçiciliğini iyileştirmek için seyreltme buharı kullandığından, ayrışık gaz kompresörüne girmeden önce su ve hidrokarbonlar daima ayrıştırılır. Bu nedenle, her halükarda prosese geri dönüştürülebilen hidrokarbonlarla kirlenmiş su üretilecektir (uygun arıtmadan sonra).

Su kullanımı tipik olarak uygun arıtmadan sonra suyun geri dönüştürülmesiyle azaltılır. Geri dönüştürülen suyun kalitesi zamanla bozulabilir, bu nedenle atık suyun kalitesini eski haline getirebilecek tedbirler tüketimi azaltabilir.

Kullanılan su normalde geri dönüştürülür, bu nedenle katıların birikmesini kontrol etmek gibi amaçlar için boşaltılan miktarın telafisinde nispeten az bir takviye gerekir; bkz. 2.4.7.2.

3.3.5.3 Asit gazı giderimi için su tüketimi

Bu bağlamda tüketilen su miktarı, kullanılan kostik miktarına, verildiği konsantrasyona ve kullanıldığı konsantrasyona bağlı olacaktır. Kullanılan kostik miktarı, beslemedeki kükürt seviyesi, rejeneratif amin çözeltisiyle yıkamanın ne ölçüde (varsa) uygulandığı ve kostik yıkama sıvısının sırasıyla boşaltıldığı veya değiştirildiği miktar veya sıklık gibi çeşitli faktörlere bağlı olacaktır.

Kullanılan kostik miktarını (ve dolayısıyla tüketilmesi gereken seyreltme suyu miktarını) azaltmanın bir yolu da, öncelikle rejeneratif amin çözeltisi kullanarak giderilen asit gaz miktarını maksimize etmektir. Bununla birlikte, sadece üç düşük olefin tesisinde, kostik yıkamadan önce amin arıtma kullanıldığı bildirilmiştir.

Asit gazının giderilmesi için kullanılan kostik rejenere edilmez ve harcanan kostik çözelti son arıtmaya tabi tutulur. Kostik kullanımına ilişkin veri sağlanmamıştır.

3.3.5.4 Kok giderme sırasında tozun azaltılması için su tüketimi

Boru kok giderme işleminden çıkan hava/buhar çıkış suyunda biriken tozun azaltılması için yağ tutmanın kullanılması (bkz. 3.2.3.1), tanımlı gereği su tüketimini gerektirecektir.

Anlık su kullanım oranı, azaltma tesisinin tasarımına ve çalışma şekline ve özellikle su geri dönüşümünün ne ölçüde kullanıldığına bağlı olacaktır. Bununla birlikte, uzun vadeli su kullanımı, kok giderme işlemlerinin sıklığı ve süresinden etkilenecektir. Bunlar çok seyrek olabileceğinden, bu bağlamda tüketilen su miktarı toplam su kullanımı değeri bakımından değerlendirildiğinde düşük olabilir.

3.3.6 Eş Ürün , yan ürün ve atık üretimi

3.3.6.1 Eş ürünler ve yan ürünler

Etilen ve propilen, istenen eş ürünlerin başında gelir. Temel yan ürünler şunlardır:

- Hidrojen/metan fraksiyonu: Bu fraksiyonun parçalama fırınında doğal gaz yerine yakıt gazı olarak kullanılması muhtemeldir. Herhangi bir fazlalık, LVOC tesisi (veya rafineri) için yakıt gazı sistemine beslenebilir. Hidrojen de hidrojenleme reaksiyonlarında kullanılmak üzere geri kazanılabilir ve saflaştırılabilir. Aşağıdaki Tablo 3.10'da AB'deki düşük olefin tesislerinde metanın işleme yöntemleri gösterilmektedir.
- Etilen/etan fraksiyonu: istenen ürün etilendir, ancak etan da değerli bir eş ürün olarak kabul edilebilir. Etan, tipik olarak parçalayıcı beslemesine geri döndürülür.
- Propilen/propan fraksiyonu: istenen ürün propilendir, ancak propan da değerli bir eş ürün olarak kabul edilebilir. Propan, parçalayıcı beslemesine geri dönüştürülür veya LPG'de kullanılmak üzere ayrı olarak toplanır.
- C₄ fraksiyonu: bu fraksiyonun daha fazla işlenmesi, bir dizi faydalı ürün verebilir.
- Piroliz benzini fraksiyonu: Bu, aromatik tesisleri için önemli bir besleme stokudur.

Hammadde ve parçalama koşullarının manipülasyonu yoluyla ürün karışımının kontrol edilmesi, tüm işletmeciler tarafından ticari anlamda son derece hassas olarak görülmektedir.

Ancak, yukarıdaki yan ürünlerin çoğu, işlemeye dair sorunları veya örneğin tutuşturma gibi yollarla atılmaları gereken durumlarda ünite çıkışı ile ürün talebi arasındaki uyumsuzluk nedeniyle atık olarak kabul edilebilir.

İlk soğutma aşamasından gelen bazı ağır kalıntılar da belirli durumlarda atık olarak kabul edilebilir.

Tablo 3.10: Parçalayıcıdan çıkan metan

Cevaplar (34 üzerinden)	Hidroje nle izole etme	Parçalayıcı da yakma	Yakıt olarak kullanım	Tutuşt urma	Tamp on depola ma
Tekniği uygulayan fabrika sayısı	13	30	26	2	3
Tekniği uygulamayan fabrika sayısı	5	2	1	23	20
Bilgi yok	16	2	7	9	11
Kaynak : Veri toplama.					

3.3.6.1.1 Piroliz yağları ve piroliz benzini

Piroliz yağları ve piroliz benzini saha koşullarına göre işlenir. Piroliz yağı yakıt olarak (sahada veya dışında) veya karbon siyahı üretimi için kullanılır, viskosite ayarı için rafineriye gönderilir veya FCC ünitesi için besleme olarak kullanılır.

Piroliz benzini, çeşitli ürünlere dönüştürmek üzere bir aromatik tesisine (bkz. 4. Bölüm) veya rafineriye gönderilir. Piroliz benzininin son kullanımı motorlu taşıtlar (benzin ve dizel) için ise, rafinerilerin tipik arıtma ve değer yükseltme süreçlerinden geçmelidir.

Aşağıdaki Tablo 3.11'de AB'deki düşük olefin tesislerinde piroliz yağları ve piroliz benzininin nasıl işlendiği gösterilmiştir.

Tablo 3.11: Piroliz yağları ve piroliz benzininin işlenme biçimi

Cevaplar (34 üzerinden)	Yakıt olarak kullanılır⁽¹⁾	Yan ürün olarak satılır	Sahada kullanılır (aromatik ünite, rafineri veya aynı sahadaki elektrik santrali)	Sitede imha edildi	Saha dışına bertaraf	Sahada depolama
Tekniği uygulayan fabrika sayısı	19	29	21	4	2	32
Tekniği uygulamayan fabrika sayısı	14	4	7	23	25	0
No bilgi	1	1	6	7	7	5
⁽¹⁾ Sadece piroliz yağı arıtılmadan yakıt olarak kullanılabilir. Kaynak : Veri toplama.						

3.3.6.1.2 Alkinler ve dialkenler

Bunlar, etilen ve propilen verimini artırmak için ünitelerin çoğunda geri kazanılır ve hidrojenlenir (bunu yapmayan sadece iki tesis vardır). Veri toplamada, 12 tesis prosese geri dönüşüm olduğunu, 18 tesis ise bunu uygulamadıklarını belirtmiştir. Düşük olefin tesis operatörleri için bir başka alternatif ise bu yan ürünleri hammadde olarak diğer tesislere göndermektir.

3.3.6.1.3 Alkanlar (etan, propan ve bütan)

Başta etan ve propan olmak üzere bu gazlar, tesisatların büyük çoğunluğunda besleme stokunun bir parçası olarak fırınlara geri dönüştürülür ve bu nedenle proses dahilinde kalır. Ayrıca, bu fraksiyonların bir kısmını bütan gibi diğer son ürünlere de dönüştürmek mümkündür. Bazı durumlarda propan LPG üretimi için diğer ünitelere gönderilir; 20 operatör depolama tesisleri olduğunu bildirmiştir. Tüm operatörler bu yan ürünlere tutuşturma işlemi yapılmadığını bildirmiştir.

3.3.6.2 Kok giderme çamuru

Hava/buharla kok giderme akımındaki tozun toplandığı yerlerde kok giderme çamuru ortaya çıkacaktır. Çamur siklonlar, filtreler, vb. kullanımından ortaya çıkabilir veya yıkama sızılarında tutulan herhangi bir askıda katı maddenin bir parçasını oluşturabilir.

Ortaya çıkan çamur miktarı, kok giderme sıklığına ve süresine ve kok giderme sürecinin niteliğine (yani elde edilen tüketme derecesi) ve kullanılan azaltma yöntemine bağlı olacaktır; yakalama verimliliği ne kadar yüksekse, çamur hacmi de o kadar fazla olacaktır. Kok giderme işleminin sıklığı ve süresi, besleme stoğu ve parçalanma şiddeti dahil olmak üzere bir dizi faktörden etkilenecektir.

Aşağıdaki Tablo 3.12 kapsamında AB'deki düşük olefin tesislerinde kok giderme çamurunun işleme yöntemleri gösterilmektedir.

Tablo 3.12: Kok giderme çamurunun işlenmesi

Cevaplar	Yakılmış	Aritma (sahada/saha dışında)	Sahada imha edildi	Saha dışına bertaraf	Ara depolama
Tekniği uygulayan fabrika sayısı	14	10 (1 sahada, 6 saha dışında)	3	22	10
Tekniği uygulamayan fabrika sayısı	17	16	24	8	15
Kaynak : Veri toplama.					

3.3.6.3 Rejeneratif amin çözücü

Amin çözücünün rejenerasyonu normal olarak bir rafineride gerçekleşir; sülfütlü türler arındırılır ve rafinerinin SRU'suna gönderilir. Rejenere edilen amin, sonrasında olefin tesisine geri döndürülür. Amin çözücü rejenere edilmesine rağmen, tamamen geri dönüştürülemez. Bunun nedeni, ayrışık gazlarda bulunan belirli bileşenlerle reaksiyonlardan kaynaklanan safsızlıkların birikmesini önlemek için belirli bir kısmın temizlenmesi zorunluluğudur.

3.3.6.4 Harcanmış hidrojenleme katalizörü

Alkinlerin değerini arttırmak için hidrojenleme kullanıldığında, kullanılan katalizörün periyodik bir şekilde değiştirilmesi gerekecektir. Bunun sıklığı, katalizörün yapısına, toksisite durumuna, çalışma koşullarına vb. hususlara bağlı olacaktır. Hidrojenlemede kullanılan katalizörler paladyum, gümüş, molibden, kobalt ve nikel gibi maddeler içerir.

Katalizörün rejenerasyonu, termal oksitleme, buhar ve hava tasfiyesi ve hidrojen ile arıtma gibi çeşitli teknikler kullanılarak, çoğu düşük olefin tesisinde sahada gerçekleştirilmektedir. Ankette, 10'u saha dışında olmak üzere 18 tesis (soruya cevap veren 26 şirket arasından) tarafından katalizör arıtması rapor edilirken, 30 tesis (soruya cevap veren 33 şirket arasından) katalizörün geri kazanımının gerçekleştirildiğini, ancak bunun üçüncü taraflarca yapıldığını bildirilmiştir. Katalizörü sahada bertaraf ettiği bildirilen yalnızca bir operatör varken, 14 operatör saha dışında bertaraf yapmaktadır. Harcanmış katalizörün ara depolaması, 10 operatör tarafından rapor edilmiştir (soruya yanıt veren 21 tesis arasından). Kullanılmış katalizör normal olarak metal bileşenin geri kazanılması için tedarikçisine iade edilir.

Katalizör rejenerasyon süreçleri sonucunda havaya veya suya emisyonlar da meydana gelebilir.

3.3.6.5 Diğer atıklar

Düşük olefin üretim tesislerinden rapor edilen atıklar, petrolle kirlenmiş katı atık, kostik arıtmasından kaynaklanan kükürt açısından zengin hidrokarbonlar, birincil ayırlamadan çıkan ağır uçlar ve katı yönünden zengin atık akımlarını içerir. Bu tür atıklar kimya sektörü için genel niteliktedir.

Bu tür atıkları azaltmada ilk seçenek, ürün verimliliğini en üst düzeye çıkarmak amacıyla proses şartlarını optimize etmek olmalıdır.

Diğer seçenekler, prosesteki maddeleri doğrudan veya dolaylı olarak geri kazanmak ve yeniden kullanmaktır. Bazı durumlarda, kalıntılar, izole edilmelerine ve yeniden kullanım için saflaştırılmalarına kıyasla yakıt ikamesi olarak daha yüksek bir değere sahip olabilir. Bu, sahanın koşullarına ve özelliklerine bağlı olarak tesis içinde veya dışında olabilir. LVOC üretimi, farklı prosesler arasında entegrasyon/sinerji bulunan ve bazı durumlarda yakınlarda bir rafinerinin olduğu büyük tesislerde gerçekleştirildiğinden, bu kalıntılardan en iyi şekilde yararlanmak için bir dizi seçenek olacaktır. Bu nedenle, bu kalıntıları yan ürün olarak kullanma kabiliyeti tesislere göre değişecektir.

3.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve devreden çıkarılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Prosesle entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Direktifte yer alan MET tanımına göre tekniklerin karşılaştırılması ve bir değerlendirme yapılması amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin özetlenmesi için mümkün olduğunca Tablo 2.6'de yer alan standart yapı kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

3.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

3.4.1.1 NO_x emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Parçalama fırınlarından kaynaklanan NO_x emisyonları, parçalayıcıların fırın tarafındaki yakıtın yanmasından kaynaklanmaktadır. NO_x emisyonlarını önleme veya en aza indirme teknikleri, yakma için kullanılanlardır. Bunlar, prosesle entegre teknikler, NO_x için birincil ve ikincil tedbirler olarak sınıflandırılır. Aşağıda kısaca bahsedilen teknikler, belgenin 2.4.2.1 kısmında ve LCP MET-Ref ve REF MET-Ref'te daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Ancak, bu tekniklerin uygulanması ve elde edilen emisyon ve performans seviyeleri bu kısımda tartışılmaktadır.

Buhar parçalayıcı fırınlarından kaynaklanan NO_x emisyonlarına ilişkin veriler 3.3.1.1.1 kısmında gösterilmiştir. Şekil 3.6'daayrı bir baca aracılığıyla boşaltım yapan üniteler ve iki veya daha fazla parçalayıcı fırınından beslenen bacalardan boşaltım yapan üniteler için NO_x emisyon verileri gösterilmektedir (parçalayıcılarda farklı teknikler ve farklı çalışma biçimleri uygulanıyor olabileceğinden, bu verilerin çok dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi gerekir). Veriler, yalnızca parçalayıcı fırını ile emisyon arasında bire bir ilişkinin olduğu yerlerde emisyon seviyeleri ve uygulanan teknikler arasında net bir korelasyon kurmaya çalışmak için güvenle kullanılabilir. Bununla birlikte, her iki veri seti de çok benzer bir dağılım göstermektedir.

NO_x emisyonlarının sürekli izlenmesiyle, uygulanan tedbirlerin verimliliğinin kontrolü iyileştirilmektedir.

3.4.1.1.1 NO_x için birincil tedbirler

Açıklama

NO_x emisyonları aşağıdaki tekniklerle azaltılır:

- yakıt seçimi;
- kademeli yakma;
- harici veya dahili baca gazı devridaimi;
- düşük NO_x brülörlerinin veya ultra düşük NO_x brülörlerinin kullanılması; ve
- inert seyrelticilerin kullanımı.

Teknik açıklama

Tüm teknikler, pik alev sıcaklıklarını düşürerek NO_x emisyonlarını azaltır.

- **Yakıt seçimi:** Gaz yakıtlar kullanılır. Yüksek bir tepe sıcaklığa yol açan yakıtlardan (örneğin hidrojen) kaynaklanan artan NO_x emisyon potansiyeli, diğer birincil tekniklerle sınırlandırılabilir veya önlenabilir. Ayrıca bkz. 3.4.1.3.1.
- **Kademeli yakma:** Kademeli yakma brülörleri, brülörün yakınına hava veya yakıt enjeksiyonunu kademelendirerek daha düşük NO_x emisyonları elde eder. Yakıt veya havanın kademelendirilmesi, birincil brülör yanka bölgesindeki oksijen konsantrasyonunu azaltır, böylece tepe alev sıcaklığını düşürür ve termal NO_x oluşumunu azaltır.
- **Baca gazı devridaimi:** Baca gazının bir kısmının (harici devridaim) veya temiz yanma havasının bir kısmının yerine yanma odasının içinde (iç devridaim), oksijen içeriğinin azaltılması ve dolayısıyla alevin sıcaklığının soğutulması etkisi ile devridaimi.
- **Düşük NO_x brülörü (LNB) veya ultra düşük NO_x brülörü (ULNB):** Teknik, en yüksek alev sıcaklıklarını düşürme, yanmayı geciktirerek tamamlama ve ısı transferini artırma (alevin yayınlırlığını arttırma) prensiplerine dayanmaktadır. Fırın yakma odasının tasarımında yapılacak modifikasyonlarla bağlantılı şekilde uygulanabilir. Ultra düşük NO_x brülörleri tasarımı (ULNB) yakıt (veya hava) kademelendirmesini ve egzoz/baca gazı devridaimini içerir.
- **İnert seyrelticilerin kullanımı:** Alevin sıcaklığını düşürmek için buhar, su, azot gibi 'inert' seyrelticiler kullanılır (yakmadan önce yakıtla önceden karıştırılarak veya doğrudan alev bölmesine enjekte edilerek). Buhar enjeksiyonu CO emisyonlarını artırabilir.

Bu teknikler ayrıca 2.4.2.1'de ve LCP ve REF MET-Ref belgelerinde daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Fırınlara yakma havası ön ısıtmasına sahip olabilir veya bir gaz türbini ile entegre olabilir ve yakma için sıcak dışa atım havasını kullanabilir. Her iki konfigürasyon da genel enerji verimliliğini artırır ve sonuç olarak genel yakıt tüketiminde bir azalma sağlar. Bu, NO_x'in toplam kütle emisyonlarını azaltabilir, ancak havanın ön ısıtması daha yüksek alev tepe sıcaklıkları nedeniyle emisyonların artmasına da yol açabilir [76, Walker ve ark. 2004].

Elde edilen çevresel faydalar

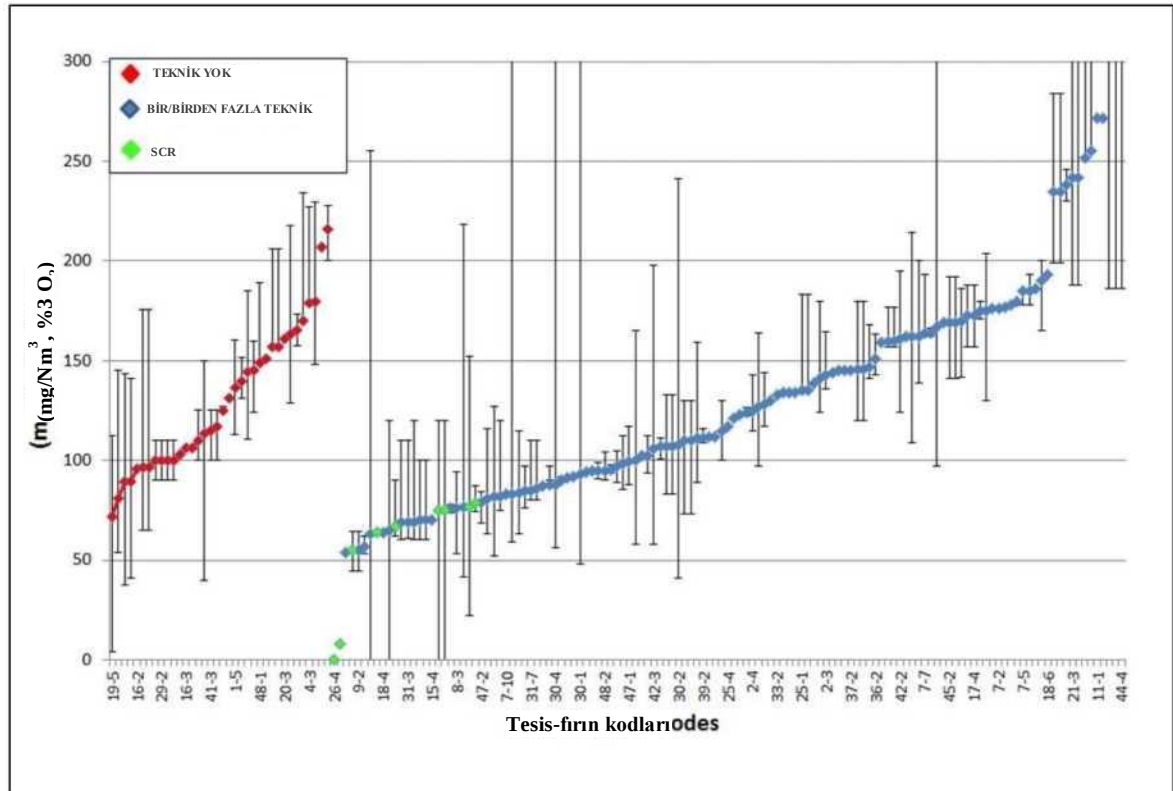
NO_x emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Yukarıda listelenen teknikler farklı kombinasyonlar halinde kullanılmaktadır. Emisyon verileriyle ilgili olarak, tekniklerin tek başına sahip olduğu belirli etkileri ayırt etmek genellikle imkansızdır. Ancak, burada bahsedilen tedbirlerin birkaçının kombinasyonunu kullanan tesislerin performansı ile daha az verimli bir kombinasyona sahip olan veya bu tedbirlerin az sayıda olduğu tesisler arasındaki fark gözlemlenebilir. Sadece bir NO_x azaltma tekniği kullanan veya hiç kullanmayan tesisler, üç veya daha fazla teknik kullananların bildirdiği 103 mg/Nm³ değeriyle karşılaştırıldığında, 138 mg/Nm³ ile daha yüksek bir ortalama NO_x emisyon değerine sahiptir.

Aşağıdaki Şekil 3.8'deki grafik (veri toplama), tekniklerin bir kombinasyonunu uygulayan ve uygulamayan tesislerin NO_x emisyonlarını ayrı ayrı göstermektedir. Veri toplamasından elde edilen uç değerlerin NFÇK'da gerçekleşen olaylardan kaynaklanıp kaynaklanmadığı net değildir. Tartışılan birincil teknikleri kullanmayan bazı tesislerin yine de 100 mg/m³'ün altındaki seviyelere ulaştığı dikkate değerdir. Bu nedenle, birincil tedbirleri uygulayan ayrı tesisler ile uygulanmayanlar arasında net bir ayrım her zaman gözlenemez.

Belirli bir yakıtın kullanımı da NO_x emisyonlarını etkileyebilecek bir dizi faktör ve teknikten biridir. 3.3.1.1.1'de de rapor edildiği gibi, veri toplamada H₂ seviyeleri ile NO_x emisyonları arasında net bir korelasyon bulunamamıştır.



Şekil 3.8: İlgili tekniklerin bir kombinasyonunun uygulanmasının ardından ortaya çıkan NO_x emisyonları

Ortamlar arası etkiler

Enerji tüketiminde artışın potansiyel olarak düşük olması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

- **Yakıt seçimi:** Sıvı yakıtlardan gaz yakıtlara geçiş, mevcut tesislerde brülörlerin tasarımı nedeniyle kısıtlı derecede mümkün olabilir.
- **Kademeli yakma:** Uygulanabilirlik, küçük proses fırınlarının iyileştirilmesinde alan kısıtlamaları ile sınırlı olabilir, bu da kapasiteyi düşürmeden yakıt/hava kademelendirmenin güçlendirilmesini sınırlamaktadır.
- **Baca gazı devridaimi ve düşük NO_x brülörü (LNB)/ultra düşük NO_x brülörü (ULNB):** Mevcut proses fırınları/ısıtıcılarının tasarımı nedeniyle, uygulanabilirlik kısıtlı olabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Veri toplamaya katılan tesislerin çoğu, ilgili tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktadır; bkz. yukarıdaki Şekil 3.8. Örnek tesisler arasında şunlar bulunur: Dow, Terneuzen (Hollanda); Borealis, Porvoo (Finlandiya); Borealis, Stenungsund (İsveç) ve Ineos, Rafnes (Norveç).

Referans literatür

Spesifik olarak referans literatür verilmemiştir. Teknikler, LCP MET-Ref ve REF MET-Ref'te açıklanmaktadır.

3.4.1.1.2 NO_x için ikincil tedbirler Seçici katalitik indirgeme (SCR)

Düşük olefin tesisleri tarafından kullanıldığı bildirilen tek boru sonu teknik SCR'dir.

Açıklama

Baca gazındaki NO_x'i azaltmak için seçici katalitik indirgeme (SCR) kullanımı.

Teknik açıklama

SCR, genellikle 300–450°C civarındaki optimum işletme sıcaklığında amonyak (genel olarak sulu çözelti) reaksiyonuyla katalitik yataкта, NO_x'in azota indirgenmesidir. Bir veya daha fazla katalizör tabakası kullanılabilir.

Amonyak/üre buharı, reaksiyonu tamamlamak üzere bir katalizörden geçirilmeden önce bir enjeksiyon ızgarası aracılığıyla baca gazı ile karıştırılır. Farklı sıcaklık aralıklarında çeşitli katalizör formülasyonları mevcuttur: 300–500°C için zeolitler, 200–400°C'de kullanılan geleneksel baz metaller ve 150–300°C'de en düşük sıcaklık uygulamalarında kullanılan metaller ve aktif karbon.

Elde edilen çevresel faydalar

NO_x emisyonlarının azaltılması.

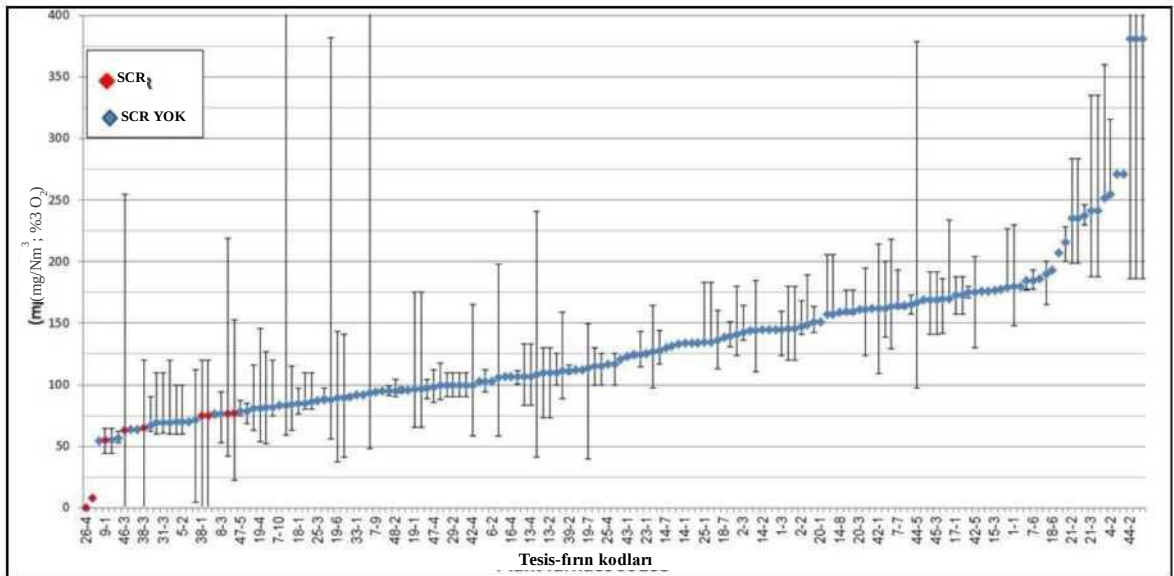
Çevresel performans ve işletme verileri

Katalizörün asgari çalışma sıcaklığı, SO₃ konsantrasyonuna bağlıdır (bkz. CWW MET-Ref). SCR ile, 200 mg/Nm³'ün üzerindeki giriş konsantrasyonları için genellikle %80 ila %95 arasında giderme verimliliği elde edilebilir. Gazla çalışan kazanlarda ve fırınlarda SCR kullanılarak 10–20 mg/Nm³ kalıntı NO_x yığın seviyeleri elde edilebilir. Ağır kalıntılar yakılırken <100 mg/Nm³ NO_x emisyonu elde edilebilir.

Amonyakın veya ürenin dozlanması, amonyakta aşırı kayma olmaksızın NO_x indirgemesi etkili olacak şekilde optimize edilmelidir. Bu birimlerden tipik amonyak emisyonları 5 mg/Nm³ ila 15 mg/Nm³ aralığındadır.

Veri toplama çalışmasına göre toplam 4 tesis (parçalayıcı), 9 farklı tipte 25 parçalayıcı fırınının SCR sistemine sahip olduğu bildirilmiştir. Tesisler tarafından bildirilen emisyon ölçüm sonuçları, SCR uygulamasıyla açıkça daha düşük NO_x emisyonlarının elde edildiğini göstermektedir. SCR'li ve SCR'siz parçalayıcı fırınlarından kaynaklanan emisyonlardaki fark, 3.4.1.1.1'deki Şekil 3.8'deki ve aşağıdaki Şekil 3.9'daki grafiklerde gösterilmektedir. Rakamlar, SCR sistemleri ile donatılmış ve <80 mg/Nm³'lük, önemli ölçüde daha düşük NO_x emisyonları sağladığını gösteren parçalayıcı fırınlarından (veri toplamasından) kaynaklanan emisyonları göstermektedir.

SCR ile donatılmamış ancak benzer seviyede düşük emisyonlar sağlayan başka tesisler de mevcuttur. Bu tesisler, NO_x için birincil tedbirlerin çoğunu ve süreç kontrolü ve optimizasyon tekniklerini, sürecin ve emisyonların sürekli izlenmesi ile birlikte kullanmaktadır.



Şekil 3.9: SCR'nin parçalama fırınlarından NO_x emisyonlarının azaltılması üzerindeki etkisi

Ortamlar arası etkiler

- Potansiyel amonyak emisyonları (kaymaları).
- Harcanmış katalizör.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Mevcut proses fırınlarına/ısıtıcılarına uygulanabilirlik, alan kullanılabilirliğine bağlı olarak kısıtlı olabilir.

Boru sonu azaltma olmaksızın sıvı yakıt yakan tesisler, katalizörü kirletme/zehirlleme riski nedeniyle NO_x azaltımı için SCR kullanamıyor olabilir.

Mevcut fırınlardaki uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar, SCR'nin alan gereksinimleri ve fırınların konveksiyon bölümünün, fırının büyük ölçüde yeniden tasarlanmasını (yenilenmesini) gerektirecek olan karmaşıklığıdır. Alternatif olarak, NO_x emisyonlarının azaltılması için birincil tedbirler, yani proses kontrolü ve optimizasyon teknikleri, prosesin ve emisyonların sürekli izlenmesi ile birlikte, daha az tasarım ve yapım değişikliği ile çevresel performansta benzer bir iyileştirme sağlayabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Anketin bu kısmına cevap 42 sahadan 16'sı NO_x ve CO'nun sürekli izlenmesini gerçekleştirmekte, 19'u periyodik izleme yapmakta, 7'si ise sürekli ve periyodik izlemenin bir karışımını kullanmaktadır. Periyodik izleme sıklığı, yılda 90 kez ile üç yılda bir arasında değişir. Daha tipik olarak, 6 tesis yılda bir kez, 5 tesis ayda bir kez, 12 tesis ise her 3-6 ayda bir izleme gerçekleştirmektedir.

Gelsenkirchen'deki (Almanya) BP fabrikaları; Moerdijk'teki (Hollanda) Shell ve Wesseling'deki (Almanya) iki LyondellBasell fabrikasındaki parçalayıcı fırınların bacaları SCR ile donatılmıştır.

Referans literatür

[206, ICIS 2017], [207, CRI 2017], [208, Brundrett ve ark. 2001]

Teknikler ayrıca LCP MET-Ref'te açıklanmaktadır.

3.4.1.1.3 NO_x emisyonlarının sürekli izlenmesi

Teknik açıklama

Bu teknik, NO_x emisyonlarının sürekli izlenmesini içerir.

Sürekli NO_x ölçümleri kimyasal ışıltama, Fourier-transform kızılötesi spektrometresi, dağılmayan kızılötesi spektrometre, dağılmayan UV spektrometresi (NDUV) veya diferansiyel optik absorpsiyon spektroskopisi ile gerçekleştirilebilir [89, COM 2017].

Sürekli ölçüm cihazlarının kalite güvencesi için bir dizi EN standardı mevcuttur (ör. EN 15267-1, -2, -3 ve EN 14181).

Elde edilen çevresel faydalar

NO_x emisyonlarının azaltılması potansiyeli (birincil ve/veya ikincil tedbirlerle birlikte).

Çevresel performans ve işletme verileri

Sürekli NO_x (ve ayrıca CO ve diğer proses parametrelerinin) ölçümleri periyodik ölçümlerden çok daha yüksek bir frekansta emisyon verileri ile daha iyi bir proses kontrolü sağlar. Bu bilgi nihayetinde NO_x emisyonlarını azaltmak için kullanılabilir. LVOC MET-Ref'in gözden geçirilmesi için tamamlanan anketler, sürekli bir ölçüm sistemi uygulayan tesislerin daha düşük NO_x emisyonlarına sahip olduğunu göstermektedir (örneğin, sürekli ölçümlere sahip tesislerden bildirilen ortalama emisyonların 75. yüzdeliği, periyodik ölçümler yapan tesislerin 170 mg/Nm³'lük değerine kıyasla 127 mg/Nm³'tür).

Sürekli izlenen tesisler, periyodik izleme kullanan tesisler için 144 mg/Nm³ olan değer karşılaştırıldığında, 97 mg/Nm³'lük ortalama NO_x emisyonuna sahiptir. Bu, doğrudan nedensel bir ilişki olarak yorumlanmamalıdır (izleme, NO_x emisyonlarını kontrol etmek için diğerleriyle birleştirilmiş yalnızca bir unsur olacağından); ancak yine de çevresel faydaların bir göstergesi olarak kabul edilebilir.

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Çoğu parçalayıcı fırını, paylaşılan bir baca yoluyla boşaltım yapar. İzleme normalde her fırın yerine her bacada gerçekleştirilir ve EN standardı ile uyumlu izleme ekipmanının kurulabileceği mevcut alan ile sınırlı olabilir. Bazı durumlarda, EN standartlarına göre örnekleme (hem periyodik hem de sürekli izleme için) bacanın boyutlarının değiştirilmesini gerektirir.

Ekonomi

Sürekli izleme ekipmanının kurulumu için giderler, esas olarak aygıtlamadan (analizör, barınak, örnekleme hattı ve DCS) kaynaklanmaktadır.

EN 15289'da belirlenen standart gereklilikleri yerine getirmek için hala bir örnekleme platformuna ve/veya uygun örnekleme noktalarına ihtiyaç duyulması durumunda, maliyetler önemli ölçüde artabilir, ancak bu periyodik izlemenin standart şartlara uyarlanmasıyla benzer ölçüde olacaktır.

Mevcut bacalar gerekli olan maliyetler, yeni bacalara göre önemli ölçüde daha yüksek olabilir [67, CEFIC 2013].

Uygulamanın itici gücü

Temel itici gücün ulusal çevre mevzuatları olduğu görülmektedir. Veri toplamadan elde edilenlere göre, sürekli izleme kullanımı Üye Devlete veya tesisin konumuna bağlı olarak farklılık gösterir. Bu, 10'dan fazla baca için verilerin rapor edildiği Üye Devletlerde bulunan belirli konumlar/tesisler için aşağıdaki tabloda da gösterilmektedir.

Tablo 3.13: Farklı Üye Devletler ve toplam termal girdi kategorileri için, sürekli izlemeye sahip DO firm bacalarının yüzdesi

	Almanya	İspanya	Belçika	Fransa	Hollanda
Değerlendirilen toplam baca sayısı	51	16	13	29	23
Nominal termal girdi					
≥ 100 MW	%100	%100	%60	%42	%38
≥ 50 MW, < 100 MW	% 92	% 80	% 50	%8	%18
< 50 MW	%60	%14	% 0	%20	% 50
Kaynak: Veri toplama					

Sürekli izleme, SCR kullanımıyla birlikte uygulanması gereken bir gerekliliktir.

Veri toplamaya göre, SCR kullanan tüm bacalar (<50 MW, > 50, <100 MW ve > = 100 MW olmak üzere tüm nominal termal girdi kategorilerini kapsar) sürekli izleme uygulamaktadır.

Örnek tesisler

Anketin bu kısmına cevap 42 sahadan 16'sı NO_x ve CO'nin sürekli izlenmesini gerçekleştirmekte, 19'u periyodik izleme yapmakta, 7'si ise sürekli ve periyodik izlemenin bir karışımını kullanmaktadır. (Karşılaştırma için: Periyodik izleme sıklığı, yılda 90 kez ile üç yılda bir arasında değişir. Daha tipik olarak, 6 tesis yılda bir kez, 5 tesis ayda bir kez, 12 tesis ise her 3-6 ayda bir izleme gerçekleştirmektedir.)

Veri toplamada yer alan parçalayıcı fırın bacalarının yaklaşık yarısı güncel olarak sürekli izleme kullanmaktadır. 50 MW_t'den fazla termal nominal girdiye sahip bacalarda bu oran, tekli bacalar için % 40 ve paylaşılan bacalar için % 53'tür. Veri toplamadan elde edilen bulgular aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 3.14: Tekli ve paylaşılan bacalarda NO_x izleme

NO_x izleme gerçekleştiren tekli bacaların sayısı					
	< 50 MW _t	50–100 MW _t	> 100 MW _t	Veri yok	Toplam
Sürekli izleme	17	9	11	0	37
Periyodik izleme	17	19	11	0	47
Toplam	34	28	22	0	84
NO_x izleme gerçekleştiren tekli bacaların sayısı					
Sürekli izleme	14	11	17	1	43
Periyodik izleme	28	12	13	0	53
Toplam	42	23	30	1	96
Kaynak : LVOC MET-Ref inceleme verilerinin değerlendirmesi, havaya emisyonlar, Mart 2016					

NO_x'in sürekli izlenmesini sağlayan, tek bacalı parçalayıcı fırınları olan örnek saha: LyondellBasell, Weselling (Almanya).
NO_x'in sürekli izlenmesini sağlayan, paylaşılan bacalı parçalayıcı fırınlarına sahip örnek siteler: Sabic, Geleen (Hollanda) ve Total, Feyzin (Fransa).
NO_x'in sürekli izlenmesini sağlayan, hem tekli hem de paylaşımlı bacaları olan parçalayıcı fırınlarına sahip örnek siteler: BP, Gelsenkirchen (Almanya); Borealis, Stenungsund (İsveç); Ineos, Köln (Almanya) ve Dow, Tarragona (İspanya).

Referans literatür

EED kurulumlarından havaya ve suya emisyonlar hakkında referans belge (ROM). [89, COM 2017]

3.4.1.2 CO emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

CO emisyonlarını azaltmada temel teknik, yakma işlemini optimize etmektir (daha ayrıntılı bilgi için bkz. 2.4.2.2.kısım ve LCP MET-Ref).

3.4.1.2.1 Optimize edilmiş yakma

Açıklama

Proses fırınlarında optimize edilmiş bir yakma sağlanması.

Teknik açıklama

Optimize edilmiş yakma, ekipmanın iyi bir tasarıma sahip olması ve iyi işletilmesiyle elde edilir. Bu, yakma bölgesindeki sıcaklık ve kalma süresinin optimizasyonunu, yakıt ile yanma havasının etkin bir şekilde karıştırılmasını ve yakma kontrolünü de içerir. Yakma kontrolü, uygun yakma parametrelerinin (örn. O₂, CO, yakıt / hava oranı ve yanmamış maddeler) sürekli izlenmesine ve otomatik kontrolüne dayanır.

Teknik, ayrıca gelişmiş proses kontrol sistemlerini ve hat üzerinde optimizasyonu içerir: Tesisler, varlık kullanımını ve performansını en üst düzeye çıkarmak için genellikle hat üzeri optimizasyonla birlikte hat üzerinde analizörleri, performans kontrollerini, kısıtlama kontrollerini vb. içeren çok değişkenli kontrol tekniklerini kullanır.

Elde edilen çevresel faydalar

CO ve UOB'lerin havaya salınan emisyonlarının azalması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Rapor edilen CO emisyon verileri 3.3.1.1.2'de özetlenmiştir.

Buhar parçalama fırınlarından kaynaklanan CO emisyonlarının dağılımı Şekil 3.7'de görülebilir. Yakma kontrol tekniklerinin kullanılmasıyla 20 mg/Nm³'ün altında CO emisyon değerleri gözlemlenebilmektedir. Bildirilen veriler, yakma kontrol tedbirlerinin genellikle bu tesislerde uygulandığını ve genel olarak daha düşük CO emisyonları sağladığını göstermektedir. Bildirilen tedbirler, yanma havasının ve yanma boyunca O₂ fazlalığının kontrolüdür.

Veri toplamaya göre, bacaların yaklaşık yarısında sürekli CO izlemesi gerçekleştirilmektedir.

Tablo 3.15: Tekli ve paylaşılan bacalarda CO izleme

CO izleme gerçekleştiren tekli baca sayısı					
	< 50 MW _t	50–100 MW _t	> 100 MW _t	Veri yok	Toplam
Sürekli izleme	18	14	12	0	44
Periyodik izleme	16	15	9	0	40
Toplam	34	29	21	0	84
CO izleme gerçekleştiren paylaşılan baca sayısı					
Sürekli izleme	14	12	19	1	46
Periyodik izleme	27	10	10	0	47
Toplam	41	22	29	1	93
Kaynak : LVOC MET-Ref inceleme verilerinin değerlendirilmesi, havaya emisyonlar, Mart 2016					

Ortamlar arası etkiler

Bilinen ortamlar arası etki yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı. Nominal termal girdisi 50 MW veya daha fazla olan yakma tesislerinin sürekli izlenmesinin, LCP MET-Ref ve REF MET-Refte MET olarak kabul edildiği unutulmamalıdır.

Örnek tesisler

Ayrıntıda farklılıkları olsa da hemen hemen tüm tesisler yanmayı kontrol etmek için tedbirler uygular. Örneğin, hemen hemen tüm tesislerde oksijen sürekli olarak izlenir; bacaların yaklaşık yarısında ise CO sürekli izlenir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.1.3 SO₂ emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Düşük olefin tesislerinde SO₂ emisyonlarını önlemek ve en aza indirmek için kullanılan teknikler şunlardır:

- parçalama işleminden yan ürün olarak üretilen ve çok düşük kükürt içeriğine sahip olan yakıt gazının kullanılması;
- kükürt içeriği çok düşük olan doğal gaz gibi gazlı yakıtların kullanılması;
- sıvı yakıtların kullanıldığı yerlerde, düşük kükürt içeriğine sahip yakıtların kullanılması.

Yaş veya kuru yıkama gibi ikincil azaltma tekniklerinin kullanımı bildiren herhangi bir tesis yoktur.

Veri toplamada, tesisler tarafından bildirilen maksimum kükürt içeriği % 0,05 olmuştur (% 28'lik bir pay ile sıvı yakıttan). Tesislerden toplanan SO₂ emisyon verileri sınırlıdır; bildirilen değerler Tablo 3.4'te gösterilmektedir ve 2,5 mg/Nm³ ile 38,5 mg/Nm³ arasındadır.

Yaş veya kuru yıkama gibi SO₂ emisyonlarına yönelik boru sonu tekniklerin ve kumaş filtreler gibi toz emisyonlarına yönelik tekniklerinin kullanımı hiçbir tesisten bildirilmemiştir.

3.4.1.3.1 Yakıt seçimi

Açıklama

Kirlilik (örn. kükürt bileşikleri ve kül). oluşturma potansiyeli düşük yakıtların kullanımı.

Teknik açıklama

Bu teknik, sıvı yakıtlar yerine gaz yakıt kullanımını içerir. Yakıt gazının azot ve kükürt bileşikleri içeriği genellikle düşüktür ve tam yanma, sıvı yakıtlara göre daha kolay sağlanır.

Yakıt gazları, doğal gaz veya parçalama işleminin yan ürünleri (örneğin, hidrojen besleme stoğu olarak kullanılmak üzere geri kazanılmadıysa, metan/ hidrojen fraksiyonu, bkz. 3.4.3.2) veya diğer işlemlerden çıkan yan ürünler olabilir. Hidrojen prensipte çok temiz bir yakıt iken, yakıt gazındaki yüksek hidrojen seviyeleri, daha yüksek yanma sıcaklıklarına ve dolayısıyla daha yüksek NO_x emisyonlarına neden olabilir. Bu daha yüksek NO_x değerlerinin, diğer önleyici veya boru sonu teknikleri kullanılarak ele alınması gerekecektir. Bununla birlikte, hidrojenin varlığı, zayıf yakıt karışımları ile daha kararlı bir yanmaya neden olabilir ve bu, belirli koşullar altında NO_x oluşumunu belirli bir dereceye kadar dengeleyebilir. Hidrojenin varlığı verimli yakmayı teşvik edebilir, bu nedenle muhtemelen UOB ve CO kalıntılarını azaltmaya yardımcı olabilir.

Düşük NO_x brülörlerinin kullanıldığı yerlerde, küçük borulu brülör uçlarının tıkanmasını ve kirlenmesini azaltmak için yakıt gazının değerinin yükseltilmesi gerekebilir. Yakıt gazından herhangi bir katı madde ve sıvı aerosol izini çıkarmak için tipik olarak bir filtre ve birleştirici sistem kullanılır.

Sıvıdan gazlı yakıtı geçişin mümkün olmadığı durumlarda kükürt oranı düşük sıvı yakıtlar kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Düşük SO₂ ve toz emisyonları.
- Sıvı yakıtlardan gaz yakıtlara geçiş, daha az NO_x emisyonu salınmasını da sağlayabilir.
- UOB'ler ve CO emisyonlarının azaltılmasıyla yakma işlemini iyileştirme potansiyeli.
- Yan ürünlerin yakıt olarak kullanılmasıyla enerji tüketiminin azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

SO₂ emisyonları genellikle tamamen yakıtta bulunan kükürt miktarına bağlıdır. Parçalama işleminden elde edilen geri dönüştürülmüş metan / hidrojen fraksiyonundaki kükürt içeriği düşük olacaktır; çünkü hidrojen sülfürün (beslemeden reaktöre) ilave işlemlerden önce ayrışık gazlardan çıkarılması gerekir. Bununla birlikte, H₂S'yi temizleme sıvısından ayırmak için kullanılan metan, parçalayıcı fırınında yakılırsa, SO₂ emisyonlarına neden olacaktır.

Tesislerden toplanan SO₂ emisyon verileri sınırlıdır; bildirilen değerler Tablo 3.4'te gösterilmektedir ve 2,5 mg/Nm³ ile 38,5 mg/Nm³ arasındadır. Veri toplamada elde edilenlere göre, rapor edilen maksimum kükürt içeriği, % 28 likit yakıt kullanan bir tesis için % 0,05 olmuştur.

Ortamlar arası etkiler

Geri dönüştürülmüş metan/hidrojen fraksiyonundan parçalayıcıda hidrojen bakımından zengin bir gazın yakılması, daha yüksek NO_x emisyonları ile sonuçlanabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Sıvı yakıtlardan gaz yakıtlara geçiş, mevcut tesislerde brülörlerin tasarımı nedeniyle kısıtlı derecede mümkün olabilir.

Ekonomi

Parçalayıcıdan elde edilen metan / hidrojen fraksiyonunun kullanımıyla artan kaynak ve enerji verimliliği.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük maliyetler.

Örnek tesisler

Tüm tesisler, yan ürünlerin yakıt olarak geri kazanılması ve kullanılmasıyla çalışır, birçok tesis bunları doğal gazla birlikte kullanır. Avrupa'da sıvı yakıt kullanan çok az sayıda parçalayıcı vardır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.1.4 Toz emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Düşük olefin tesislerinde toz emisyonlarını önlemek ve en aza indirmek için kullanılan teknikler şunlardır:

- parçalama işleminde yan ürün olarak üretilen gaz yakıtın kullanılması;
- doğal gaz gibi gaz yakıtların kullanılması.

İkincil azaltma tekniklerinin kullanımı hiçbir tesisten rapor edilmemiştir.

Veri toplamada, noktasal örneklemeden sınırlı emisyon verileri alınmıştır; 2.8 mg / m^3 ve 7 mg / m^3 arasındaki değerler rapor edilmiştir.

3.4.1.5 Kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler**3.4.1.5.1 Hammadde beslemesinin kükürt bileşikleriyle katkılanması****Açıklama**

Besleme stokunun kükürt içeren bir maddeyle katkılanması.

Teknik açıklama

Parçalayıcı tüpü malzemesinde bulunan nikel ve nikel oksit, kok oluşumunu katalize edebilir. Nikel sülfidler kok oluşumunu katalize etmediğinden, istenen seviyede mevcut olmadıklarında beslemenin kükürt bileşikleriyle (dimetil disülfür veya H_2S gibi) ile katkılanması da, pasifleşmeyi teşvik edeceğinden kok oluşumunu geciktirmeye yardımcı olabilir.

Bazı besleme stokları halihazırda kükürt bileşikleriyle içerecektir, bu nedenle katkılama ihtiyacı (ve derecesi) değişken olacaktır. Optimum bir konsantrasyon aralığı mevcuttur: 400 ppm'nin üzerindeki kükürt içeriği koklaşmayı artırabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Kok oluşumundaki azalmalar, kok giderme olaylarının sıklığını ve / veya süresini ve dolayısıyla potansiyel toplam kütle toz emisyonunu ve toz azaltımından kaynaklanan atıkların oluşumunu azaltacaktır. Sonuç olarak, bu aynı zamanda kok giderme sırasında kullanılan enerji miktarını da azaltacaktır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Besleme stokuna kükürt bileşiklerinin eklenmesi, akış aşağısında uzaklaştırılması gereken hidrojen sülfür ve diğer kükürt bileşiklerinin miktarını artırır. Bunun, arıtma gerektiren kullanılmış yıkama sıvısı miktarını arttırması muhtemeldir. Yakıt olarak kullanılan metan ile sıyrılırlarsa, fırın baca gazında SO₂ emisyonu haline gelirler.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Katkılamanın düşük konsantrasyonda olması gerektiğinden işletme maliyetleri yüksek olmayacaktır. Bununla birlikte, düşük oranlarda katkılama kapasitesinin kurulması, bir miktar sermaye yatırımı gerektirecektir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi: Tesisin durma süresi azalır.

Örnek tesisler

Anketi yanıtlayan tüm tesisler bu tekniği kullanmaktadır.

Referans literatür

Veri toplama (anketler). [79, Kaiser 2013]

3.4.1.5.2 Termal koksuzlaştırma işleminin optimizasyonu

Açıklama

Yüksek seviyelerde kok yok etmeye yönelik termal kok giderme işlemi.

Teknik açıklama

Kok gidermeyi en üst düzeye çıkarmak için koksuzlaştırma döngüsü boyunca çalışma koşullarının, yani hava akışı, sıcaklık ve buhar içeriğinin optimizasyonu.

Kokun hava ile oksitlenmesi ekzotermiktir. Bobinlerde tesisin bütünlüğüne zarar verebilecek yüksek sıcaklıklardan kaçınmak için özen gösterilmelidir. Yüksek bir tükenme sıcaklığı, tesisin çalışma sınırlarını zorlayabilir. Bu nedenle bu teknik, yalnızca kok giderme döngüsünün sonuna doğru artık kok seviyesi düşük olduğunda uygulanacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Kokun yanma derecesini en üst düzeye çıkarmak etmek, normal çalışma süresini ve dolayısıyla kok giderme kaynaklı emisyonların sıklığını da en üst düzeye çıkaracaktır. Ayrıca, kok giderme döngüsünün sonuna doğru toz emisyonlarında da bir azalma olacaktır.

Kokun uzaklaştırılması, parçalama işleminin verimliliğini artırır (enerji talebi, işlem kontrolü).

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu teknik, diğer tekniklerle birlikte kullanılacaktır.

Ortamlar arası etkiler

CO emisyonlarında artış.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Termal koksuzlaştırma (hava ve buhar) kullanan işlemler için geçerlidir.

Ekonomi

Kok giderme döngüleri arasında mümkün olan en uzun normal çalışma periyodunu sağlayarak tesisin üretkenliğini ve çıktısını en üst düzeye çıkarmak, ekonomik fayda sağlayacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi: Tesisin normal çalışma süresi maksimuma çıkarılır.

Örnek tesisler

Anketi yanıtlayan tüm tesisler bu tekniği kullanmaktadır.

Referans literatür

[27, Step 1966].

3.4.1.5.3 Parçalayıcı boruları (radyant bobinler) için kok oluşumunu geciktiren yapı malzemelerinin seçimi

Açıklama

Kok oluşumunu geciktiren boru malzemelerinin seçilmesi.

Bu teknik, radyant bobinlerin yapımı için düşük nikel seviyeli malzemelerin kullanımı veya mevcut nikel (oksit) alanlarına erişimi engelleyen uygun bir yüzey kaplamasının kullanılması ile ilgilidir.

Teknik açıklama

Boruların yüzeyinde bulunan nikel (örneğin nikel oksitler) kok oluşumunu katalize eder. Dolayısıyla daha düşük nikel seviyelerine sahip malzemeler kullanmak veya borunun iç yüzeyini inert bir malzeme ile kaplamak, kok oluşum hızını geciktirebilir.

Teknik esas olarak başlangıç kok oluşumunu geciktirmek için etkili olacaktır. Bobinlerin iç yüzeyini kaplayan küçük bir kok tabakasının oluştuğu dönemler için verimlilik düşüktür.

Boru ve kaplama malzemelerinin seçiminin, normal çalışma koşulları ve kok giderme sırasındaki koşullar için, örneğin termal dalgalanmaya karşı direnç açısından uygun olması gerekir. Radyant bobinler nikel içerir; çünkü bu, yüksek çalışma sıcaklıklarına (1250 ° C'ye kadar çıkan boru dış katman sıcaklığı), yüksek termal strese (fırının acil durum kapatması sırasında) ve yüksek mekanik strese (bobinlerin içindeki süpersonik akış nedeniyle) dayanabilen neredeyse tek malzemedir. Bu nedenle, nikel içermeyen bobinlerin ve kaplamaların ömrü genellikle daha kısadır veya etkinliği zamanla azalır. İşlem sırasında yüksek gerilimler nedeniyle boruların iç kaplamasının hasar görmesi nedeniyle, bir veya daha fazla kok giderme döngüsünden sonra yeniden kaplama gerekli olabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Uygulama sonucunda kok giderme olaylarının sıklığı ve/veya süresi, dolayısıyla potansiyel toplam kütle emisyonu azaltılmış olmalıdır. Sonuç olarak, bu aynı zamanda kok giderme sırasında kullanılan enerji miktarını ve tozun azaltılmasından kaynaklanan atık miktarını da azaltacaktır.

Kok birikme hızının azalması, kok birikiminin yalıtım etkisini sınırlandırarak enerji verimliliğini artırır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Önemli bir ortamlar arası etki yoktur.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yalnızca yeni üniteler veya geniş çaplı tesis yenilemeleri için geçerlidir.

Ekonomi

Uygulama, maliyet-fayda analizine bağlıdır. Özel yapı ve kaplama malzemelerinin üretimi daha pahalı olabilmektedir. Bu artan sermaye ve işletme maliyetleri, üretkenlikte sağlanan avantajlar ile telafi edilebilir. Yeni buhar parçalayıcıları için maliyetler, ayrımsal maliyetlerdir (önemliyse); mevcut buhar parçalayıcılar için sorun, tüm boruları değiştirme veya yeniden kaplama maliyeti olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi: Tesisin normal çalışma süresi maksimuma çıkarılır.

Örnek tesisler

Bu teknik, ankete yanıt veren 10 tesis tarafından kullanılmaktadır.

Referans literatür

[70, Zimmermann ve ark. 2009], [80, Lemme 2011].

3.4.1.5.4 Kok giderme işleminden kaynaklanan tozun azaltılması için teknikler

Kok giderme işleminden kaynaklanan tozun azaltılması (bkz. Tablo 3.7) için kullanılan başlıca teknikler şunlardır:

- kuru siklonlar;
- yaş toz yıkama;

3.4.1.5.4.1 Kuru siklonlar

Açıklama

Bir siklon kullanarak hava/buhar dışa atım akışında bulunan tozun giderilmesi.

Teknik açıklama

Kuru siklonlar, genellikle konik bir oda içinde bulunan santrifüj kuvvetlerine bağlı olarak proses çıkış gazından veya atık gaz akımından toz gidermek için kullanılan ekipmanlardır.

Daha ağır/daha büyük parçacıklar siklon tabanından çıkarılır; dışa atım gazı akımı daha sonra ya atmosfere verilir ya da fırın yakma odasına yönlendirilebilir.

Kuru siklonlar ayrıca yaş toz azaltmadan önce ön arıtma olarak da kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Toz emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bkz. 3.3.1.2.1 Yalnızca bir tesis için veriler rapor edilmiştir. Rapor edilen emisyon değeri, yaş toz azaltma için bildirilen değerlere kıyasla yüksek görünmektedir; ancak kok giderme döngüsü boyunca toz emisyonlarını değerlendirmek için tanımlanmış bir metodolojinin olmaması nedeniyle, verileri karşılaştırmak zordur. Endüstri mensupları, iyi bir tasarıma ve ilettime sahip kuru siklonların yaş azaltmaya benzer bir azaltma performansı sağlayabildiğini iddia etmektedir.

Ortamlar arası etkiler

Toplanan kokun atık olarak bertaraf edilmesi gerekecektir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir. Kok giderme çıkış gazının yüksek nem içeriğine sahip olması durumunda, tercih edilen seçenek yaş toz yıkama olabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Bazı düşük olefin tesisleri bu tekniği uygulamaktadır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.1.5.4.2

Yaş toz yıkama

Açıklama

Tozu yakalamak için santrifüjlü siklonlar (yaş siklonlar), su yıkayıcılar veya püskürtme kulelerinin kullanımı.

Teknik açıklama

Yaş toz yıkama, gelen gazın yoğun bir şekilde su ile karıştırılarak tozun ayrılması anlamına gelir, çoğunlukla merkezkaç kuvveti kullanılarak kaba partiküllerin uzaklaştırılmasıyla birlikte uygulanır. Bunu sağlamak için, gaz yüzeysel olarak içeriye salınır. Çıkarılan katı toz, toz yıkayıcının altında toplanır.

Teknik alternatifler şunlardır: i) siklonun akış yukarısına su enjeksiyonu veya ii) siklon dışa atım gazının, kok giderme tamburundaki (siklonun akış aşağısına monte edilir) suyla yıkanması.

Püskürtme kuleleri, siklonlarla birlikte kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Toz emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bkz. 3.3.1.2.1

Ortamlar arası etkiler

Toplanan kokun atık olarak bertaraf edilmesi gerekecektir.

Arıtılması gereken ek bir atık su ortaya çıkacaktır. Geri dönüşüm potansiyeli vardır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Bazı düşük olefin tesisleri bu tekniği uygulamaktadır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.1.5.5 Kok giderme dışı atım gazının fırın yakma odasına yeniden yönlendirilmesi

Açıklama

Kok giderme dışı atım gazının parçalayıcının yakma odasına yeniden yönlendirilmesi

Teknik açıklama

Kok giderme işleminden çıkan dışı atım gazı, koksuzlaştırma döngüsü sırasında yakıtın bir parçası olarak yakılmak üzere fırının yakma odasına yönlendirilir. Teknik, tek başına bir teknik olarak veya diğer toz azaltma teknikleriyle, örneğin kuru siklonlarla birlikte uygulanabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında daha düşük CO emisyonları ve diğer tekniklerle birlikte uygulandığında toz emisyonlarında daha fazla azalma.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Tozun tamamen oksitlenmesini sağlamak için, fırının aksi durumda olabileceğinden daha yüksek bir oksijen konsantrasyonunda çalıştırılması gerekebilir. Fırının ateşleme yükü de, buhar/hava karışımını yanma odası sıcaklığına yeniden ısıtmak için gereken enerji nedeniyle artacaktır, bu da enerji verimliliğini etkileyebilir. Ayrıca, buhar-hava giriş nozulları iyi konumlandırılmamışsa, kısmi alev söndürme nedeniyle daha yüksek CO emisyonu riski vardır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Toz, konveksiyon bölümünün kirlenmesine neden olabilir ve bu nedenle enerji verimliliğini azaltabilir veya fırındaki ısı dağıtımını, normal çalışma sırasında fırının performansını veya güvenilirliğini etkileyebilecek şekilde etkileyebilir.

Bu yaklaşımın mevcut bir fırına uyarlanması, bir dizi faktör ve güvenlik hususları ile sınırlı olabilir.

Bu tekniğin katalizör yatağının yanmamış kok tozuyla kirlenmesi, katalizör performansı ve ömrünün azalması risklerini en aza indirmek amacıyla NO_x'in seçici katalitik indirgenmesi ile birlikte kullanıldığı durumlarda özel tasarım, işletim ve bakım tedbirleri gereklidir. Bunu önlemek için, SCR ünitesinden önce bir toz filtresi kullanılır.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Bu tekniğin dört sahada uygulandığı bildirilmektedir.

Referans literatür

[171, De Haan ve ark. 2012]

3.4.1.6 Parçalanmış gazların temizlenmesinden kaynaklanan havaya emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Proses gaz akışından asit gazlarının uzaklaştırılması için kostik yıkama kullanılır. Bu, akış aşağı yönündeki katalizör sistemlerinin zehirlenmesini ve soğutma dizisinin tıkanmasını önlemek için buhar parçalayıcıda gereklidir. Bu aynı zamanda buharın içinde üretilen yakıt gazının da ana nedenidir.

parçalayıcı sülfür içermez (<1 ppm H₂S). Az sayıda durumda, bir amin yıkama aşaması, kostik yıkayıcıdan önce gelir.

Yıkama aşamasından sonra, kostik yıkama sıvısı sülfidik türleri ve hidrokarbonları içerecektir. Bunlar, temizleme sıvısı geri dönüşümünden veya sıyırma yoluyla kullanılmış yıkama sıvısından geri kazanılabilir (bkz. 3.4.2.3.2). Temizleme sıvısının metanla ayrılması ve sonuçta ortaya çıkan gazın yanma için kullanılması, H₂S ve UOB'lerin havaya doğrudan emisyonlarını önler, ancak bir miktar dolaylı SO₂ emisyonuna neden olur.

Amin yıkamanın kullanıldığı yerlerde, kükürt, normalde yakındaki bir rafinerinin kükürt geri kazanım ünitesinde amin sıvısından geri kazanılır. Amin sıvısı, amin arıtmada yeniden kullanılmak üzere yeniden oluşturulur. Daha fazla bilgi için REF MET-Ref'i inceleyiniz.

3.4.1.7 Havaya salınan kaçak emisyonlar

Çeşitli havalandırmalardan gelen UOB'ler genellikle birleştirilir ve büyük kimyasal sahalardaki farklı birimler tarafından paylaşıldığı için boru sonu arıtmaya kanallı edilir. Düşük olefin tesisleri için emisyon değerleri rapor edilmemiştir.

Düşük olefin tesislerinden kaçak UOB salımlarını en aza indirmek için kullanılan teknikler aşağıdaki tabloda bildirilmektedir. Kaçak emisyonları azaltmaya yönelik, proses ve tesis tasarımıyla ilgili kaçak emisyonları önleme/azaltma teknikleri hakkında daha fazla bilgi için, lütfen bu belgedeki ve CWW MET-Ref'teki genel teknikler bölümüne bakınız.

Tablo 3.16: Kaçak UOB emisyonlarını yönetmek için DO operatörleri tarafından kullanılan teknikler

Cevaplar	STO	Flanş sızdırmazlığı için helyum testi	Yüksek bütünlüklü ekipman			güneş örtüleme akısı (SOF)	Sürekli saha izleme	Bakım müdahale stratejisi
			Contalar	Flanş standartları	Pompa contaları			
Tekniği uygulayan tesis sayısı	30	17	31	21	27	2	7	24
Tekniği uygulamayan tesis sayısı	11	24	3	5	1	27	22	1
Kaynak : Veri toplama ve sektörden gelen yorumlar								

3.4.2 Suya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

Veri toplama sırasında, 8 fabrika özel bir atık su arıtma tesisine sahip olduğunu ve 16 operatör özel ön arıtma ve 18 ortak ön arıtma olduğunu bildirmiştir. Suya emisyonlarla ilgili herhangi bir veri rapor edilmemiştir.

3.4.2.1 Proses suyu (seyreltme buharı üretiminden tasfiye)

3.4.2.1.1 Söndürme suyu ve kondensatlardan hidrokarbonların geri kazanımının en üst düzeye çıkarılması ve söndürme suyunun seyreltme buharı üretim sisteminde yeniden kullanılması

Teknik açıklama

Teknik, organik ve sulu fazların etkili bir şekilde ayrılmasını sağlamaktan oluşur. Geri kazanılan hidrokarbonlar parçalayıcıya geri dönüştürülür veya diğer kimyasal işlemlerde hammadde olarak kullanılır. Organik geri kazanımı, örneğin buhar veya gazla sıyırma veya ısı değiştirgeci (reboiler) kullanımıyla geliştirilebilir. Arıtılmış söndürme suyu, seyreltme buhar üretim sistemi içinde yeniden kullanılır. Sistemde tuz birikmesini önlemek için, söndürme suyu tahliye akışı, akış aşağı nihai atık su arıtmasına boşaltılır.

Seyreltme buharı üretim sistemleri, parçalayıcılardan gelen kirlenmiş kondensatın çoğunu geri dönüştürmek için kullanılır. Bu birimler tipik olarak ağır hidrokarbonları çıkarmak için bir benzin yıkama sistemi, bir birleştirici/faz ayırma sistemi, hafif hidrokarbonları çıkarmak için sıyırma ve kısmen temizlenmiş suyun yeniden kaynatılıp döngüye geri döndürüldüğü bir rejenerasyon kolonu veya rejenerasyon eşanjörlerini içerir. Proseste geri kazanılan hidrokarbonlar, benzin ve / veya fuel oil ürününe veya besleme akımlarına katılmak için tutulur. Seyreltme buharı üretim sistemleri, proses suyunu yeniden kaynatmak için kullanılan "temiz" buhardan gelen kondensat geri kazanılabildiğinden, bir tesisteki kazan besleme suyu ihtiyacını önemli ölçüde azaltabilir. Seyreltme buharı üretimi, hidrokarbon ve fenol yükünü düşürürken aynı zamanda arıtılması gereken proses suyu miktarını önemli ölçüde azaltma gibi bir ek avantaj da sağlar [84, US DoE 2000].

Seyreltme buharı üretim sisteminden hidrokarbonların ve kondensatın geri kazanılması ve yeniden kullanılması için kullanılan teknikler şunlardır:

- çoklu kullanım ve devridaim işlemleri;
- sıyırma yoluyla besleme stokunun geri kazanımı;
- diğer işlemlerde kullanılmak üzere sıvı hidrokarbonların geri kazanımı (örneğin, C₅, BTX).

Bkz. 2. Bölüm ve CWW MET-Ref.

Elde edilen çevresel faydalar

- Organik materyalin geri kazanımı.
- Su tüketiminin ve atık su arıtmaya deşarj edilen atık su miktarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

İyileştirilmiş bir arıtma, enerji tüketiminin artmasını gerektirebilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Su tasarrufu ve organik materyalin geri kazanılmasıyla elde edilen faydalar.

Mevcut parçalayıcılar için, uygulamada ihtiyaç duyulan yeniden tasarımın kapsamına bağlı olarak potansiyel olarak yüksek maliyetler gerekli olur.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.2.1.2 Arıtma teknikleri

Hidrokarbonları geri kazanmaya ve paylaşılan bir atık su arıtma işlemine gönderilen organik yükü azaltmaya yönelik teknikler şunlardır:

- buhar sıyırma:
- emülsiyon yönetimi dahil olmak üzere yağ-su ayırıcılar (API) ile faz ayrımı;
- hidrosiklon kullanımı.

Arıtma, farklı birimlerden gelen birleşik akarsularda gerçekleştirilebilir.

3.4.2.2 Kok giderme işleminden suya salınan emisyonların azaltılması

Kok giderme işleminde yağ toz azaltma kullanıldığında küçük bir atık su akışı ortaya çıkacaktır (bkz. 3.4.1.5.4.2). Yağ azaltmayla toz giderimi, veri toplamaya katılan operatörlerin yaklaşık yarısı tarafından kullanılmaktadır ve sulu atık genellikle bir miktar ön arıtmadan sonra ortak arıtmaya gönderilmektedir. Tüm su-yağ ayrıştırması için bildirilen ön işlem operasyonları filtrasyon, dekantasyon ve CPI (koruge plakalı toplayıcı) kullanımıdır.

Bunlar ayrıntılı olarak CWW MET-Ref'te görülebilir.

3.4.2.3 Asit giderme sistemlerinden suya salınan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler**3.4.2.3.1 Asit gazların giderilmesinde amin yıkama kullanımının en üst düzeye çıkarılması****Açıklama**

Akış aşığıdaki kostik yıkayıcı üzerindeki yükü azaltmak için, başta H_2S olmak üzere asit gazlarını gidermek üzere ayrışık gazların bir rejeneratif (amin) çözücü ile yıkanması.

Teknik açıklama

Ayrışık gazlar, gazlardaki hidrojen sülfürün (ve CO_2 'nin) bir kısmının emildiği bir amin yıkama ortamı (örneğin monoetilamin) ile bir kolon içinde temas ettirilir.

Amin arıtma, proses gaz akımından küküldü geri kazanmak için uygulanan iki aşamalı bir prosesin ilk aşamasıdır. Yaş gaz yıkamaya benzer, ancak kostik yerine amin emme sıvısı kullanır. Kükürt geri kazanım sürecinin ikinci aşaması normalde rafinerilerde bulunur. Çoğu rafineride, element halindeki küküldün amin sıvısından geri kazanıldığı bir kükürt geri kazanım ünitesi bulunur. Amin sıvısı yeniden kullanım için rejener edilir. Amin çözeltisindeki yüksek kaynama noktalı bileşiklerin konsantrasyonunu sınırlamak için küçük bir akım tasfiye edilir. Teknik, REF MET-Ref'te tam olarak açıklanmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

Hidrojen sülfür (ve karbon dioksit) giderimi için gerekli kostik miktarı azaltılır. Asit gazı giderimi için kostiğin verildiği konsantrasyona bağlı olarak, amin yıkama kullanımı da su kullanımını azaltmaya yardımcı olabilir.

Suya emisyonlardaki kükürdün (ve organiklerin) kütleli emisyonu ve atık su hacmi azalacaktır. Kullanılmış yıkama sıvısının işlenmesinden ve sevkinden kaynaklanan havaya (hidrojen sülfür ve UOB'lerin) emisyonlar da azaltılacaktır.

Hidrojen sülfiti izole etme yeteneği, kükürdün yararlı bir yan ürün olarak geri kazanılmasına imkan verir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Yıkama sıvısının miktarı, ayrışık gazlardan uzaklaştırılması gereken H_2S ve CO_2 miktarına bağlı olacaktır. Düşük kükürtlü hammadde daha az yıkama gerektirecek olsa da, bu, olası kok üretim oranını azaltma ihtiyacı ile dengelenecektir. Bir parçalayıcının besleme stoku için 40 ppm'lik bir kükürt konsantrasyonu hedeflenir. Besleme stokunda bildirilen kükürt seviyeleri ~ 50–85 ppm aralığındadır.

Ortamlar arası etkiler

Çözücünün bir kısmı, yenilenemeyen tuzlar oluşturmak için ayrışık gazlardaki karbon dioksit ile reaksiyona girebilir ve bu tuzun konsantrasyonunu kontrol etmek için çözücünün bir kısmının devreden boşaltılması gerekir. Bu, bir atık akışının oluşmasına neden olacaktır.

Çözücünün yenilenmesi, ısıtmayı ve dolayısıyla buhar tüketimini beraberinde getirecektir.

Kükürt geri kazanım tesisinin bulunmadığı yerlerde, izole edilmiş herhangi bir hidrojen sülfürün yakılması havaya kükürt dioksit emisyonları ile sonuçlanacaktır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Düşük olefin parçalayıcı, kükürt geri kazanım ünitesinden uzağa yerleştirilmişse teknik uygulanamayabilir. Mevcut tesisler için uygulanabilirlik, kükürt geri kazanım ünitesinin kapasitesi ile sınırlı olabilir.

Ekonomi

Kükürdün geri kazanılmasından ve ilave arıtma maliyetlerinin azalmasından sağladığı faydalar mevcuttur.

Sermaye maliyetleri, önemli absorpsiyon ve desorpsiyon kolonlarının maliyetini ve orijinal yıkama ortamı yükünü içerecektir. Devam eden işletme maliyetleri ise, özellikle asit gaz desorpsiyonu için yıkama ortamının ve enerjinin takviye edilmesini içerecektir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Üç fabrika bu tekniği kullandığını bildirmektedir.

Referans literatür

[70, Zimmermann ve ark. 2009].

3.4.2.3.2 Harcanan kostik yıkama sıvısının sıyırılması

Açıklama

Kullanılmış kostik yıkama sıvısının sıyırılması.

Teknik açıklama

Uçucu bileşikler, sıvı içinden geçen bir gaz fazıyla sulu fazdan çıkarılır. Çıkarma verimliliği, sıcaklığı artırarak veya basıncı düşürerek artırılabilir.

Temizleyici sıvılarının sıyrılması, daha sonra yakılan (örneğin parçalayıcı fırınında) uygun bir gazlı akım (tipik olarak metan) kullanılarak gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Sıyırma, atık suyun organik içeriğini azaltacak, böylece atık sudan havaya kaçak emisyon potansiyelini azaltacak ve akış aşağı atık su arıtma tesisi üzerindeki yükü azaltacaktır. Çözünmüş H_2S 'nin giderilmesi, atık suyun koku potansiyelini azaltacaktır.

Ortamlar arası etkiler

Temizleme sıvısından sıyrılan H_2S , yandığında SO_2 olarak atmosfere salınır.

Örnek tesisler

Çoğu düşük olefin tesisi bu tekniği uygulamaktadır.

3.4.2.3.3 Harcanan kostik yıkama sıvısının kimyasal oksitlenmesi**Açıklama**

Kullanılmış yıkama sıvısında bulunan sülfidler (hidrojen sülfür ve organik sülfidler), ör. yüksek basınç ve sıcaklıkta hava (yani yaş hava oksidasyonu) veya hidrojen peroksit gibi bir oksitleyici madde kullanılarak sülfata oksitlenir.

Teknik açıklama

Hidrojen peroksit (ve katalizör) gibi bir oksidan, harcanan kostik yıkama sıvısı ile karıştırılır. Ortaya çıkan karışım, soğutulmadan önce karıştırmalı bir tank reaktöründe orta bir sıcaklıkta tutulur. Oksidasyon reaksiyonları (artık hidrokarbonların potansiyel oksidasyonu dahil) ekzotermik olduğundan, güvenlik nedenleriyle sıcaklığın kontrol edilmesi gerekir.

Hidrojen peroksit gibi oksitleyici maddeler tehlikeli olabilir ve kaza riskini önlemek için uygun şekilde depolanmalı ve kullanılmalıdır.

Ayrıca CWW MET-Ref belgesine bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Elde edilen çevresel faydalar arasında uçucu bileşiklerin havaya emisyonlarının azaltılması ve koku emisyonlarının azaltılması bulunur.

Sülfidler, sülfatlara dönüştürülecektir. Bu, havaya salınan kokulu emisyon sorununu ortadan kaldıracaktır; ancak arıtılmamış atık suda sülfatların bulunması, sülfid oluşum potansiyelinin hala olduğu anlamına gelir ve bunun gerçekleşme olasılığı, atık suyun sevkياتına ve CWW MET-Ref kapsamında değerlendirilen AAT işletim performansına bağlı olacaktır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

- Oksitleyici bir maddenin tüketilmesi.
- Kullanılmış katalizörden çıkan atık: İşlem görmüş kullanılmış yıkama sıvısı nötralize edildiğinde, bir miktar katalizör çökebilir ve bunun atılması gerekir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Sürekli bir oksitleyici madde maliyeti.

Uygulamanın itici gücü

- Hidrojen sülfüre maruz kalma riskini azaltarak işgücünün korunması.
- İşletilebilirliğin iyileştirilmesi ve akış aşağı yönündeki herhangi biyolojik atık su arıtma tesisinin güçlü bir şekilde çalıştırılması.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.2.3.4 Harcanan kostik yıkama sıvısının yaş oksitlenmesi

Açıklama

Harcanan yıkama sıvısında bulunan sülfidler (hidrojen sülfür ve organik sülfidler), yüksek bir basınç ve sıcaklıkta (yani yaş hava oksitleme) hava kullanılarak sülfata oksitlenir.

Teknik açıklama

Hava (veya oksijen içeren başka bir gaz) sürekli bir basınçlı kullanılmış kostik yıkama sıvısı akışına enjekte edilir. Elde edilen karışım ısıtılır ve daha sonra piston akışlı bir reaktörden geçirilirken belirli bir süre boyunca arzulanan sıcaklık ve basınçta tutulur.

Kullanılan sıcaklık aralığı, yüksek basınçlı yaş oksidasyon için 269 °C ile 290 °C arasında, düşük basınçlı oksidasyon için ise 120 °C ile 220 °C arasındadır. Çalışma basıncı, yüksek basınçlı proses için 80 bar ila 120 bar ve düşük basınçlı proses için 8 bar ila 29 bar aralığındadır. Harcanan yıkama sıvısının piston akışlı reaktörde kalma süresi normalde 45 ila 90 dakikadır, ancak düşük çalışma sıcaklıklarında daha uzun süreler gerekir. Düşük basınçlı oksitleme için bir katalizör (örneğin Fe (II)) gereklidir.

Ayrıca CWW MET-Ref belgesine bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Elde edilen çevresel faydalar arasında uçucu bileşiklerin havaya emisyonlarının azaltılması ve koku emisyonlarının azaltılması bulunur.

Sülfürler tiyosülfatlara, sülfidlere ve/veya sülfatlara dönüştürülecektir. Bu, havaya salınan kokulu emisyon sorununu ortadan kaldıracaktır; ancak sülfid oluşum potansiyeli hala vardır ve bunun gerçekleşme olasılığı, atık suyun sevkiyatına ve CWW MET-Ref kapsamında değerlendirilen AAT işletimine bağlı olacaktır. Sülfürlerin yalnızca sülfidlere potansiyel dönüşümü, akış aşağıda bulunan herhangi bir biyolojik atık su arıtma tesisinin işletilmesiyle ilgili sorunları mutlaka önleyemeyebilir.

KOİ'nin yanı sıra, TOK da fenollerden ve yağlardan gelen organik yük dahil olmak üzere azaltılabilir. Bu aynı zamanda akış aşağıda bulunan herhangi bir biyolojik arıtma tesisinin performansının bu atık suyun alınmasından olumsuz etkilenme olasılığını azaltmaya da yardımcı olabilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Yaş hava oksidasyon tesisinin işletim biçimi, performans üzerinde önemli bir etkiye sahip olacaktır. Çalışma sıcaklığının, tutulma süresinin veya kısmi oksijen basıncının artırılması

sülfatlara dönüştürülen sülfidlerin oranını artıracak (ve buna uygun olarak tiyosülfatlara ve sülfidlere dönüştürülen sülfidlerin oranını azaltacaktır) ve ayrıca elde edilen KO'deki azalmayı da artıracaktır.

Ortamlar arası etkiler

Pompalama, ısıtma ve basınçlandırma için enerji talebi olacaktır. Bununla birlikte, oksitleme işlemi ekzotermiktir ve basınç altında gerçekleştirilir, bu nedenle yüksek derecede ısı geri kazanımı mümkün olmalıdır ve işlem bazı durumlarda ototermal olabilir.

Artırılmış sıvının basıncının giderilmesi, daha fazla enerji (yakıt) tüketimini gerektirerek yakma yoluyla imha edilmesi gerekebilen bazı UOB'leri havaya salabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Daha yüksek sıcaklıkta çalışma altında, yeterli artık kostiğin olmaması halinde bisülfat oluşumu asit korozyonuna neden olabilir. Tesis, uygun yapı malzemelerine sahip olmalıdır.

Ekonomi

Düşük sıcaklıklı (ve dolayısıyla düşük basınçlı) tesislerin bu kadar yüksek basınçlara dayanacak şekilde inşa edilmesine gerek yoktur, bu nedenle sermaye maliyetleri daha düşük olabilir. Bununla birlikte, verimli kütle transferini sürdürmek için daha fazla hava akışı sağlama ihtiyacı, işletme maliyetlerinin çok daha yüksek olabileceği anlamına gelir.

Uygulamanın itici gücü

- Hidrojen sülfüre maruz kalma riskini azaltarak işgücünün korunması.
- İşletilebilirliğin iyileştirilmesi ve akış aşağı yönündeki herhangi biyolojik atık su arıtma tesisinin güçlü bir şekilde çalıştırılması.

Örnek tesisler

Bu tekniğin, ankete yanıt veren 11 tesis tarafından kullanıldığı bildirilmiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.2.3.5 Parçalayıcı beslemesinde düşük kükürtlü hammadde kullanımı

Açıklama

Düşük kükürt içeriğine sahip veya kükürttten arındırılmış hammaddelerin kullanımı.

Teknik açıklama

Ayrıışık gazlardaki asit gazlarının giderilmesinde kullanılmış kostik yıkama sıvısının arıtmasıyla bertaraf edilen sülfidlerin miktarı, besleme stokundaki kükürt içeriğinin kontrolüyle azaltılır. Besleme stokundaki ortalama kükürt miktarı, Tablo 3.2'de belirtildiği üzere, gaz halindeki beslemede ağırlıkça % 0,004 ile ağır nafta içinde ağırlıkça % 0,042 arasında değişir.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık su arıtmaya deşarj edilen sülfidlerin azaltılması

Çevresel performans ve işletme verileri

Belgenin 3.3.1.3 kısmında, kostik yıkamayla çıkarılan toplam kükürt miktarının 4 t/yıl ile 1175 t/yıl arasında, amin yıkamayla çıkarılan toplam miktarın ise 134 t/yıl ile 988 t/yıl arasında olduğu bildirilmiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Uygulanabilirlik, kok birikimini azaltmak için kükürt katkılama gereksinimi nedeniyle sınırlı olabilir. Besleme stoku yeterli kükürt bileşimi içermiyorsa (ideal olarak yaklaşık 400 ppm (ağırlıkça% 0,04)) kok birikimini en aza indirmek için bunların eklenmesi gerekebilir. Daha fazla ayrıntı için bkz. 3.4.1.5.1. kısmı.

Ekonomi

Kullanılmış yıkama sıvısını arıtma maliyetlerinin azalması.

Uygulamanın itici gücü

İlave arıtmaya gönderilen yıkama sıvısı hacminin azalması.

Örnek tesisler

Tesisler besleme stoklarındaki kükürt içeriğini izlediklerini bildirmiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.3 Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Hidrokarbonların söndürme suyu ve kondensatlardan geri kazanılmasının yanı sıra (bkz. 3.4.2.1.1), hammadde tüketimini azaltmak için aşağıdaki teknikler tanımlanmıştır.

3.4.3.1 Proses optimizasyonu

Açıklama

Prosesin optimize edilmesi.

Teknik açıklama

Bu teknik, hammadde beslemesinden istenen ürün karışımını üretmek için optimum çalışma koşullarının (örneğin sıcaklık, kalma süresi, buhar ilavesi) belirlenmesini içerir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Hammadde ve enerjinin verimli kullanımı.
- Besleme stokunun ve enerjinin verimli kullanımı, tüm çevresel ortamlara emisyonları azaltacaktır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Buhar parçalayıcının proses yönetimi, aynı zamanda besleme stokunun türüne ve istenen ürün yelpazesine de bağlıdır. Genel anlamda, etilen en çok tercih edilen üründür ve etilen verimini en üst seviyeye çıkarmak, parçalayıcılardaki proses koşullarını optimize etmek için önemli bir itici güçtür [28, Ren ve ark. 2008].

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

İlgili temel proses koşullarından bazıları fırın konfigürasyonu, bobin tasarımı, sıcaklık (ve sıcaklık profili), çalışma uzunluğu ve kalma süresidir. Şiddet veya parçalama şiddeti de temel bir parametredir. Sıvı besleme stokları için propilen-etilen oranı (bazen metan-propilen oranı) olarak, gaz besleme stokları için ise çevirim oranı olarak tanımlanır [70, Zimmermann ve ark. 2009]. Bu parametreler arasındaki karşılıklı ilişkilerin karmaşıklığı, parçalama optimizasyonuna her duruma uyan tek bir çözüm sağlamayı zorlaştırır.

Yukarıda belirtilen özel koşullar nedeniyle, verimliliği artırma ve emisyonları ve hammadde talebini azaltma tekniklerinin uygulanabilirlik açısından sınırlamaları olabilir. Bununla birlikte, performans optimizasyonu için geliştirilmekte ve uygulanmakta olan özel çözümler vardır (katalitik parçalama, hidroropiroliz, katalitik piroliz, vb.) [74, Ren 2004].

Ekonomi

Yakıtların ve besleme stoklarının maliyeti ve bulunabilirliği, tesisler ve coğrafi konumlar arasında önemli ölçüde farklılık gösterir. Hammadde veya yan ürünler için sağlayıcıların veya müşterilerin mevcudiyeti, olefin üretim tesislerinin tasarım seçimini etkileyebilir [68, Ren ve ark. 2006].

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi: Verim en üst düzeye çıkarılır ve maliyetler en aza indirilir.

Örnek tesisler

Tüm tesisler.

Referans literatür

[75, Shore ve ark. 1977], [68, Ren ve ark. 2006].

3.4.3.2 Hidrojenin geri kazanımı ve yeniden kullanımı

Açıklama

Hidrojenin, hidrojenleme reaksiyonları için besleme olarak kullanılmak üzere metan / hidrojen fraksiyonundan (aksi takdirde yakıt olarak kullanılacak olan hidrojenin) geri kazanımı.

Teknik açıklama

Buharlı parçalayıcıda sürekli olarak üretilen hidrojenin bir kısmı, buharlı parçalayıcı ve diğer üretim tesisleri (örneğin aromatik tesisler) içindeki hidrojenleme reaktörlerinde kullanılmak üzere ayrılır ve saflaştırılır. Hidrojenin bu şekilde ayrılması, buhar parçalayıcısının soğutma zincirinde dondurumlu ayırma ve ardından basınç salınımlı absorpsiyon (PSA) yoluyla yapılabilir.

Yakıt bileşiminde ortaya çıkan değişikliklerin, parçalama fırınının sıcaklığının kontrolünü olumsuz etkilememesini sağlamak için özen gösterilmelidir.

Hidrojen ayırmanın uygulanamaması durumunda (aşağıya bakınız), hidrojen, metanlama yoluyla (CO ile katalizlenmiş reaksiyonla) metana dönüştürülebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Elde edilen çevresel faydalar arasında hidrojen tüketiminin azaltılması ve yakıt olarak hidrojenin kullanımıyla ilişkili olarak potansiyel NO_x emisyonlarının azaltılması yer alır.

Hidrojenin geri kazanılması, parçalayıcı fırınında düşük hidrojen (H₂) içeriğine sahip olan yakıt gazının yakılmasıyla sonuçlanır. Bu da, bazı ateşleme koşulları altında yakıt gazında hidrojen (H₂) varlığından kaynaklanabilecek yüksek pik alev sıcaklıklarından kaçınılması nedeniyle parçalayıcı fırınından kaynaklanan NO_x emisyonlarında bir miktar azalmaya yol açabilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Hidrojen ayırma ve saflaştırma için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Uygulanabilirlik, düşük hidrojen içeriği nedeniyle geri kazanım için enerji talebinin aşırı olduğu veya hidrojene talep olmadığı durumlarda kısıtlı olabilir.

Ekonomi

Hidrojen, yararlı bir kimyasal besleme stokudur; bir operatör için değeri, ayırma maliyeti dahil olsa bile diğer malzemelerin maliyetini aşabilir.

Öte yandan, gaz yakıt (hidrojen içeriği dahil) bir yan ürün olarak mevcuttur ve satın alınması gereken doğal gazın (veya diğer yakıtların) yerini almak için kullanılabilir. Bu nedenle, ilave NO_x önleme ve/veya azaltma tekniklerine yatırım yapmak, yakıt gazından hidrojen ayırmaktan daha ekonomik olabilir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik faktörler.

Örnek tesisler

AB'de birçok parçalayıcıda kullanılmaktadır; bkz. Tablo 3.9.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

3.4.4.1 Isı entegrasyonu

Açıklama

Isı girdisinin gerekli olduğu proses veya proses bölümünde, diğer proses veya proses bölümlerinin artık ısısının kullanımını en üst düzeye çıkarmaya yönelik bir grup teknik. Buharlı parçalama işlemi içinde veya dışında, faydalı kullanım için geri kazanımını en üst düzeye çıkararak enerji israfını azaltır.

Teknik açıklama

Isı veya enerji entegrasyonu, öncelikle bir bütün olarak proses tarafından boşa harcanan enerji miktarının en aza indirilmesi ile ilgilendiğinden, ayrı bileşenlerin faaliyetlerinin enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik değildir. Bu nedenle, sürecin genel enerji tüketimini azaltmaya yardımcı olabilir.

Bir buharlı parçalayıcıda, ısı (enerji) entegrasyonu birkaç yolla sağlanabilir:

- parçalayıcı fırınının konveksiyon bölgesinde ve/veya ayrışık gazların dolaylı olarak soğutulması sırasında buhar üretilmesi ve/veya kızdırılması;
- parçalayıcı fırın yakma havasının, fırının konveksiyon bölgesinde ve/veya havaya emisyonlarından önce yanma gazları ile ısı alışverişi yoluyla önceden ısıtılması;
- besleme stokunun önceden ısıtılması;
- buhar üretimi için sıcak kondensatın ve/veya sıcak doğrudan soğutma (söndürme) suyunun geri dönüştürülmesi;
- atık buharın değerini yükseltme, örn. buharın faydalı yeniden kullanım için uygun hale getirilecek şekilde yeniden sıkıştırılması;
- aksi takdirde bertaraf edilecek olan yan ürün akımlarının yakılması;
- buhar türbini entegrasyonu; (sahada mevcutsa gaz türbininin atık ısısının kullanılması).

Kimyasal üretim proseslerinin sıkıştırma / soğutma / ayırlama elemanlarında genellikle karmaşık etkileşimler söz konusudur ve verimli ısı entegrasyonu sağlamak için bunlar dikkate alınmalıdır.

Isı entegrasyonu, buharla parçalama ile doğrudan ilişkili olanlar dışındaki faaliyetleri içerebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Prosesin enerji kullanımının verimliliğini artırabilir, ancak faydalar diğer süreçlerden elde edildiğinde durum böyle olmayabilir. Ayrıca, öncelikle enerji israfını en aza indirmek için tasarlandığından, enerji tüketimini minimuma indirmeyebilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yakma havasının ön ısıtması NO_x oluşumu potansiyelini artırabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yukarıda açıklanan tekniklerden bazılarının, yalnızca yeni tesisler ve büyük yenilemeler için uygulanması mümkün olabilir.

Ekonomi

Enerji, buharla parçalama ile ilgili en büyük maliyetlerden biridir, bu nedenle genel anlamda enerji israfını en aza indirmeye yönelik ekonomik bir gereklilik vardır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Tüm buharlı parçalayıcılar birtakım enerji geri kazanım tekniklerini uygular.

Referans literatür

[77, Manley 1998], [69, Mafi ve ark. 2009], [28, Ren ve ark. 2008], [74, Ren 2004].

3.4.4.2 Brülörlerin konumlandırılması**Açıklama**

Brülörlerin parçalayıcı fırını içindeki ısı transferini en üst düzeye çıkaran şekilde konumlandırılması.

Teknik açıklama

Brülörlerin boyutunu ve düzenini optimize etmek için hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) hesaplamaları yapılır. Brülörler düşük NO_x veya ultra düşük NO_x brülörleri olmalıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Brülörlerin optimum konumlarda bulundurulmasıyla enerjinin verimli kullanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Mevcut bir fırında farklı bir brülör düzenlemesi yapmak mümkün olmayabilir ve bu nedenle sadece fırının değiştirildiği durumlarda uygulanabilir olabilir.

Ekonomi

Mevcut bir fırında farklı bir brülör düzenlemesi yapmak (eğer mümkünse) maliyetli olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

3.4.4.3 Ayırlama kolonunun konfigürasyonu

Açıklama

Ön etan giderici veya propan giderici bulunan bir konfigürasyonun kullanılması.

Teknik açıklama

Ön metan gidericinin yerine bir ön etan giderici veya ön propan giderici bulundurulması veya ön etan gidericinin yerine ön propan giderici kullanılması.

Elde edilen çevresel faydalar

Parçalama bölümünün enerji talebi, ayrışık gaz akışının tamamının mevcut olduğu ayırlama işleminin başlangıcında gerekli olan ilk sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenir. Bir ön etan giderici veya propan gidericinin kullanılması, daha yüksek bir başlangıç sıcaklığına uyum sağlayabilir ve bu nedenle daha düşük genel enerji tüketimi ile sonuçlanabilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Bilinen önemli bir ortamlar arası etki yoktur.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Üç temel düzende, çeşitli değişiklikler yapılabilir. İlgili olabilecek diğer tasarım kriterleri arasında çalışabilirlik, hidrojenleme stratejisi, çalışma uzunluğu ve kirlenme davranışı yer alır. Mevcut bir parçalayıcının orijinal ayırlama düzeni değiştirilemez.

Ekonomi

Bu tekniğin mevcut bir parçalayıcıda uygulanması için yapının önemli ölçüde değiştirilmesi gerekeceğinden, teknik yalnızca yeni buhar parçalayıcılar için geçerlidir.

Uygulamanın itici gücü

Enerji tasarrufu ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[70, Zimmermann ve ark. 2009]

3.4.4.4 Daha verimli ayırlama kolonları

Açıklama

Yüksek ayırma verimine sahip ayırlama kolonlarının sağlanması.

Teknik açıklama

Bir ayırlama kolonunun ayırma verimliliği, plaka sayısı veya yapılandırılmış (veya rastgele) dolgulama yüksekliği dahil olmak üzere bir dizi faktörle artırılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha iyi ayırma kabiliyetine sahip kolonlar, daha düşük bir geri akış oranı gerektirir. Dolayısıyla bu teknik enerji tüketimini azaltabilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Kolon yüksekliği, mevcut temeller dahil olmak üzere fiziksel mühendislik hususları ile sınırlı olacaktır. Daha yüksek dolgulama veya daha fazla plaka, daha yüksek bir basınç düşüşü ve daha yüksek taban sıcaklıkları ile sonuçlanır. Kirlenme nedeniyle, sıcaklık sınırlı olabilir. Basınç düşüşü ve daha yüksek taban sıcaklığı, daha yüksek bir enerji talebine neden olabilir.

Bu tekniğin mevcut bir parçalayıcıda uygulanması için yapının önemli ölçüde değiştirilmesi gerekeceğinden, teknik yalnızca yeni buhar parçalayıcılar için geçerlidir.

Ekonomi

Ekonomik faydalar, daha yüksek saflığa sahip ayırlama ürünlerinden ve enerji tasarrufundan elde edilir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik faydalar.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[69, Mafi ve ark. 2009].

3.4.5 Su kullanımını azaltmaya yönelik teknikler

Buhar üretiminde su kullanımını en aza indirmenin birincil yolu, kondensatları yeniden kullanmaktır. Buhar parçalayıcısı özelinde, seyreltme buharının çoğu, ayrışık gazların ileri sıkıştırılmasından önce yoğunlaştırılır (doğrudan temaslı su söndürme adımı veya dolaylı soğutma sırasında). Fazlalık söndürme suyu veya duruma göre, yoğunlaştırılmış seyreltme buharı normalde geri dönüştürülen kondensatın önemli bir bölümünü oluşturur.

Bu sulu akımların yeniden kullanımı 3.4.2.1.1 kısmında açıklanmaktadır.

Kullanılabilir kondensat oluşturan başka faaliyetler de olabileceğinden, kullanılabilecek kondensat doğal olarak sadece buharla parçalama işlemlerinden elde edilenle sınırlı olmayabilir.

3.5 Yeni teknikler

Düşük olefinlerin buharla parçalanması ile üretilmesine ilişkin, endüstriyel ölçekte yeni teknikler bulunamamıştır. Diğer proses yolları ile ilgili olarak (4.2 kısmında bahsedilmeyen), bazı ilgi çekici örnekler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

3.5.1 Olefin metatezi

Açıklama

Propene alternatif bir yol, bir eten ve 2-büten karışımının propene dönüşümü için metatez reaksiyonunun uygulanmasıdır.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Heterojen bir katalizör sisteminin kullanıldığı Phillips triolefin prosesi, orijinal olarak Phillips Petroleum Co., ABD tarafından geliştirilmiş ve 1966'dan 1972'ye kadar, söz konusu dönemde daha düşük olan propen talebi nedeniyle propenin eten ve bütene dönüştürülmesi için kullanılmıştır. Almanya'da OMV tarafından bir tesisin faaliyette olduğu bildirilmiştir.

Çevre koruma düzeyi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

- Bütenin dönüşümü geçiş başına % 60'ın üzerindedir.
- Propen için seçicilik >% 90'dır.

Gelecekte MET olma olasılığı

Teknik sadece propilen üretmek için kullanılabilir, dolayısıyla buhar parçalayıcılarının yerini alan bir teknoloji değildir.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Sinopec'in Tianjin'deki (Çin) olefin tesisinde, daha sonra 1-heksene izomerleştirilen (polietilen üretiminde komonomer olarak kullanılır) 3-heksen üretmek için bütenin metatezinde OCT (olefin dönüştürme teknolojisi) işlemini kullanan bir yarı iş ünitesi kullanılmaktadır.

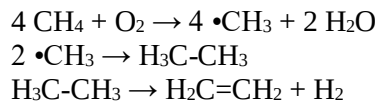
Referanslar

[199, Nickel 2010], [200, CBI 2014]

3.5.2 Metanın oksidatif bağlanması ve ardından dehidrojenasyon yoluyla eten üretimi

Açıklama

Metanın katalize kısmi oksidasyonu ile etan üretimi, ardından etanın etene katalize dehidrojenasyonu:



Metan, doğal gazdan ayrılır ve saflaştırılır. Oksijen, havadan kriyojenik olarak ayrılır. Kullanılan katalizörler çoğunlukla alkali, toprak alkali ve diğer nadir toprak metallerinin oksitleridir. Katalizörler üzerindeki koklaşmayı azaltmak için bazen hidrojen ve buhar eklenir. Bir geçişten sonra, toplam oksijen beslemesinin kütlege yaklaşık % 80'i tüketilmiş olur. Kütle bazında, metanın geçiş başına etilen verimi yaklaşık % 30'dur.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Hayır.

Çevre koruma düzeyi

Henüz belirlenmemiştir.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Henüz ticari ölçekte geliştirilmemiştir.

Gelecekte MET olma olasılığı

Aşağıdaki sebeplerden dolayı düşüktür:

- düşük verim:
 - metan dönüşümü ile etilene seçicilik arasında bir ödünleşim vardır;
 - 600 °C'nin altında reaksiyon hızı yavaştır, ancak 600 ° C'nin üzerinde istenmeyen oksidasyonlar reaksiyonlara hakimdir;
- ayırma:
 - ayırma ve geri dönüşümde nispeten yüksek enerji kullanımı;
- katalizörler:
 - katalizörler üzerindeki koklaşmayı azaltmak için ek oksijen ve hidrojen gereksinimi;
 - 750–1.000 °C'lik yüksek sıcaklıklar, yüksek termal stabiliteye sahip katalizörlerin gerekli olması;
- diğer hususlar:
 - oksijen ve hidrokarbon karışımı nedeniyle patlama olasılığı;
 - CO ve CO₂, aromatik hidrokarbonlar, asit gazı ve organik asit emisyonları.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referanslar

[28, Ren ve ark. 2008], [172, Guo ve ark. 2014].

4 AROMATİKLER

4.1 Genel Bilgiler

Aromatik tesisleri benzen, toluen, orto- ve para-ksilen (genellikle BTX aromatikleri olarak bilinir) ve sikloheksan gibi bir dizi ara kimyasal üretir. Bu tesisler bir dizi farklı karmaşık konfigürasyona sahip olabilir. Rafinerilerin akış aşağı yönünde, diğer LVOC tesislerinin ise akış yukarı yönünde çalışırlar. Çoğu aromatik tesisi, coğrafi olarak rafinerilere yakın veya bunların içinde inşa edilmiştir. Aromatik tesisleri buharlı parçalayıcıların yanına da yerleştirilebilir.

Benzen (C_6H_6), çok çeşitli diğer kimyasal ürünleri üretmek için hammadde olarak kullanıldığı için, önemli bir kimyasaldır. Üretilen benzenin yaklaşık yarısı, etilbenzen üretimi yoluyla stiren monomer üretmek için kullanılır (bkz. 5. Bölüm). Benzenin diğer kullanımları arasında anilin (MDI üretiminde kullanılır, bkz. 10. Bölüm) ve izopropilbenzen (kümen) (fenol ve asetonun ortak üretiminde kullanılır, bkz. 8. Bölüm) üretimi yer alır.

Toluen ($C_6H_5-CH_3$), benzen ve ksilen üretmek için hammadde olarak kullanılır. Bir diğer önemli kullanımı, toluen diizosiyanat (TDI) üretimidir (bkz. 10. Bölüm).

Aromatik tesislerinde üretilen ksilen ($C_6H_4(CH_3)_2$), para-ksilen, orto-ksilen ve meta-ksilen olmak üzere üç izomerik formda var olabilir. Çoğu üretici, plastik şişe üretiminde kullanılan polietilen tereftalat (PET) üretiminde önemli bir hammadde olan para-ksilene odaklanmaktadır.

Sikloheksan (C_6H_{12}) da benzenden üretilir ve aromatik bir madde olmamasına rağmen, üretimi aromatik tesisleriyle yakından entegre edilmiştir olduğundan bu bölüm kapsamında açıklanmıştır.

Aromatik proseslerinde üç ana hammadde kullanılır; bunlar rafineri reformatları, buhar parçalayıcı piroliz benzini (pygas) ve kömür katranı işlemeden elde edilen benzendir. Demir-çelik üretiminde kok fırını yan ürünü olarak üretilen BTX'in IS MET-Ref belgesinin kapsamında olduğu unutulmamalıdır [189, COM 2013]. Aromatik kompleksleri, kullanılan hammaddelere ve nihai ürünlerin karışımına bağlı olarak farklı tesis düzenlemeleri ile tasarlanır ve inşa edilir.

Avrupa aromatik endüstrisi çok büyük bir iş koludur. Pazar, farklı hammaddelerden farklı süreçlerde üretilen altı ana ürünü ilgilendirdiği için karmaşıktır. 2013 yılında, AB-15 artı Norveç ve Türkiye'de aromatik üretim kapasitesi

16,3 milyon ton, küresel kapasitenin% 14'ü (118 milyon ton). Şunları içerir:

10.07 milyon ton benzen, 2.108 milyon ton toluen, 2.737 milyon ton ksilen ve 1.372 milyon ton sikloheksan [128, Petrochemicals Europe 2016].

Aşağıdaki Tablo 4.1'de gösterildiği gibi, AB'de faaliyet gösteren 35'ten fazla aromatik kompleks vardır.

Tablo 4.1: Avrupa'daki aromatik üreticileri

Ülke	Şehir	Operatör	Kapasite (¹)		
			Benzen	Toluen	Ksilen
Avusturya	Schwechat	NI	BV	BV	NI
Belçika	Antwerp	BASF	NI	BV	NI
Belçika	Geel	BP	60	0	0
Belçika	Antwerp	Toplam	240	210	550
Belçika	Zelzaete	VFT	90	0	0
Hırvatistan	Rijeka	INA	0	70	0
Hırvatistan	Sisak	INA	0	88	0
Finlandiya	Porvoo	Borealis	150	0	0
Fransa	Lavera	Gexaro	240	0	0
Fransa	Carling (²)	Total	325	0	0
Fransa	Feyzin	Toplam	70	40	0
Fransa	Gonfreville	Toplam	274	30	180
Almanya	Gelsenkirchen	Arsol	410	0	0
Almanya	Mannheim	BASF	300	0	0
Almanya	Gelsenkirchen	BP	250	0	0
Almanya	Lingen	Deutsche BP	75	60	0
Almanya	Bohlen	Dow	300	0	0
Almanya	Cologne	INEOS	280	140	0
Almanya	Heide	Klesch	120	125	0
Almanya	Burghausen	OMV	160	0	0
Almanya	Schwedt	PCK	70	52	NI
Almanya	Godorf	Shell	510	130	280
Almanya	Wesseling	Shell	160	100	218
Macaristan	Szazhalombatta	MOL	NI	110	NI
İtalya	P. Marghera	Versalis	180	55	0
İtalya	Priolo	Versalis	425	180	130
İtalya	Sarroch	Sarlux	NI	0	345
Hollanda	Terneuzen	Dow	915	0	0
Hollanda	Rotterdam	ExxonMobil	650	100	NI
Hollanda	Geleen	Sabic	350	0	0
Hollanda	Moerdijk	Shell	550	240	NI
Polonya	Plock	PKN Orlen	0	180	0
Portekiz	Porto	Galp Energia	57	154	265 o-Ksilen 55 p-Ksilen 135
Romanya	Bükreş	OMV	NI	BV	NI
Slovakya	Bratislava	Slovnaft	0	86	0
İspanya	Algeciras	CEPSA	245	200	NI
İspanya	Huelva	CEPSA	400	0	0
İspanya	Puertollano	Repsol	125	0	0
İspanya	Tarragona	Repsol	NI	BV	NI
Birleşik Krallık	Immingham	ConocoPhilips	200	0	0
Birleşik Krallık	Stanlow	Essar Energy	240	80	0
Birleşik Krallık	Grangemouth	INEOS	295	0	0
Birleşik Krallık	North Tees	Sabic	510	330	0

(1) Sikloheksan üretimi hakkında veri sağlanmamıştır.
(2) Yakın gelecekte kapatılacak.
Not: BV: Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Rafineri MET-Ref ile Bağlantısı

Çoğu aromatik fabrikası coğrafi olarak bir rafineriye yakın veya bunların içinde inşa edilir, ancak genellikle farklı bir iş sektörüne ait ürünler (yani yakıt yerine kimyasallar) üretebilirler. Çevresel azaltma sistemlerinin çoğunu rafineri ve yakıt gazı gibi diğer hizmetlerle paylaşabilirler. Çoğu durumda, bir rafineri izniyle işletilirler ve bu birimler ile rafineri havalandırma başlığı veya toplu atık akışı arasında örnekleme rutinleri (veya örnekleme noktaları) yoktur. Yine çoğu durumda, aromatik tesisler (bu belge) ile rafinerilerin (REF MET-Ref kapsamında [188, COM 2015]) emisyonlara katkılarını bir bütün olarak ayırtırmaya yönelik veri (akış veya bileşim) yoktur. REF MET-Ref, rafineri azaltma sistemlerine gönderilen aromatik tesislerden kaynaklanan kirleticilerle özellikle ilgilenmez.

Temel çevresel hususlar

Aromatiklerin üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- Aromatik fabrikalarının temel çevresel emisyonları havaya yöneliktir ve enerji temini için yakma prosesleriyle ilişkilidir (NO_x , SO_x , toz, vb.). Bazı eski tesislerin hala atmosfere veya alevlenmeye bazı doğrudan emisyonları olabilir. Kaçak emisyonlar ve uçucu organik bileşiklerin (örneğin benzen) depolanmasından kaynaklanan emisyonlar da önemlidir. Bazı akımlar sadece kalori değerine sahip olmayıp, aynı zamanda hidrojen gibi değerli malzemeleri de içerdiğinden, malzeme geri kazanımı ilgi konusudur.
- Farklı proses bölümlerinden suya deşarj edilen çok sayıda atık su vardır. Miktarları dolayısıyla en önemli kirleticiler hidrokarbonlardır, ancak ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan bazı çözücüler (örn. sülfolan ve dimetil sülfoksit) de toksisiteleri nedeniyle önemlidir.
- Kullanılmış katalizörler, kullanılmış kil ve çözücü rejenerasyon artıkları gibi artıklar ve atıklar üretilir.

4.2 Uygulanan proses ve teknikler

Uygulanan proses ve tekniklerin aşağıdaki açıklamaları büyük ölçüde endüstri tarafından sağlanan girdilere dayanmaktadır [129, CEFIC 2015].

4.2.1 Aromatik komplekslerindeki proses seçenekleri

Aromatik tesisleri istenen ürün portföyüne, mevcut besleme stoklarının kalitesine ve miktarına, teknoloji seçimine, yan ürün kullanımına ve saha entegrasyon sinerjilerine bağlı olarak çok farklı konfigürasyonlara sahip olabilir. Bu nedenle tipik bir aromatik tesisi tanımı yoktur.

Bununla birlikte, aromatik tesislerin temel özelliği, ana ürünlerin genellikle benzen ve/veya para-ksilen olmasıdır. Bu ürünleri üretmek için kullanılan hammadde ağırlıklı olarak buharlı parçalayıcılardan ve/veya rafineri katalitik nafta reformatörlerden gelir. Buharlı parçalayıcılardan elde edilen piroliz benzini, aromatik tesisler için toplam beslemenin yaklaşık % 28'ini oluşturur. Katalitik reformatörlerden elde edilen reformat/nafta, aromatik tesis beslemesinin % 68'ini oluşturur. Kok ise, aromatik tesislerin toplam beslemesinin % 3'ünü oluşturmaktadır. C₃-C₅, aromatiklerin küresel pazar payında ihmal edilebilir bir besleme stokudur. Bu bölüm, kok fırını besleme stokunu veya C₃-C₅ besleme stoklarını kapsamaz.

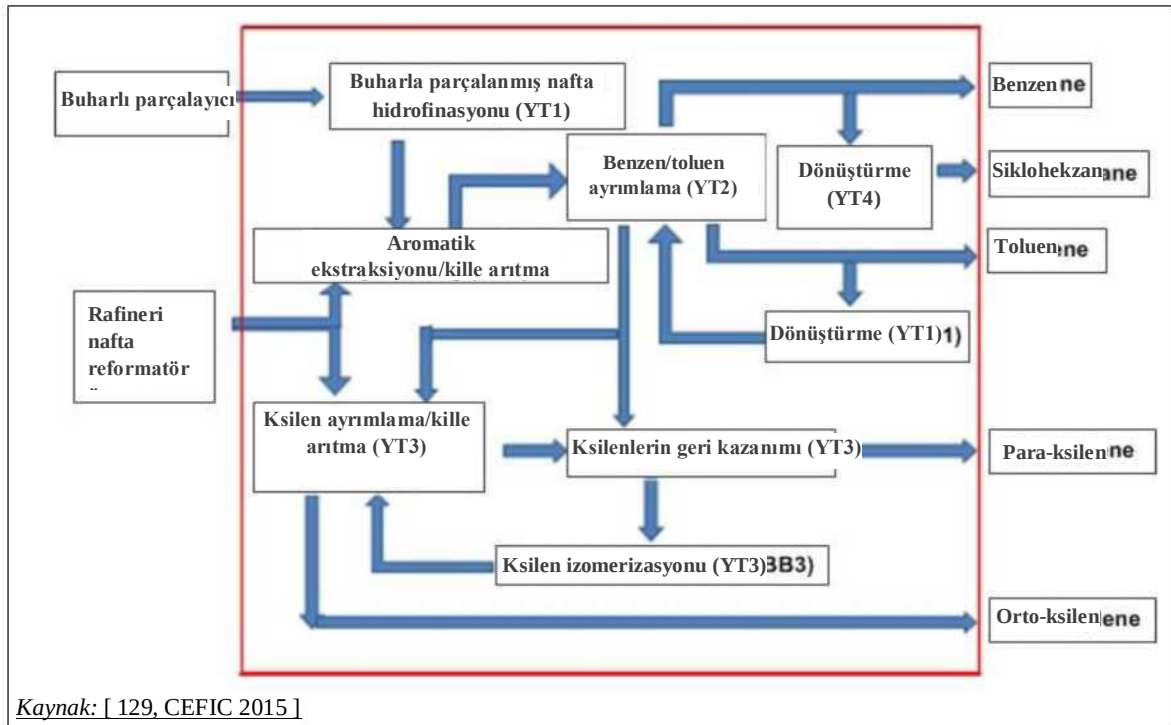
Aromatik prosesi, üç temel adımdan oluşur:

- besleme stoku arıtma veya dönüştürme (piroliz benzini hidrojenleme);
- saf ürünleri ayırmak için ayırlama ve saflaştırma adımları;
- daha az değerli ürünleri daha yüksek marjlı ürünlere dönüştürmek için dönüştürme adımları.

Avrupa'daki aromatik tesisleri için en yaygın ve önemli olan proses birimleri (veya yapı taşları - YT) şunlardır:

- YT1: Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyonu
- YT2: aromatik ekstraksiyonu ve kille arıtma; benzen/toluen ayırlama;
- YT3: ksilenler fraksiyonasyon ve kil arıtma; para-ksilen geri kazanım; ksilen izomerizasyonu
- BB4: diğer dönüştürme prosesleri

Bu proses birimlerinin tipik konfigürasyonu aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Proses birimleri, 4.2.2 kısmında daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.



Şekil 4.1: Tipik aromatik işleme birimlerinin konfigürasyonu

Aromatik komplekslerinde damıtma, sabit yataklı reaktörlerde hidrojenleme, ekstraksiyon, vb. gibi bir dizi temel birim işlem gerçekleştirilir. Bu birim işlemlerinin her birinin çevre üzerinde belirli bir etkisi vardır. Bu, emisyonların bir kısmının (ve bunları azaltma tekniklerinin) aşağıdaki başlıklar altında tekrarlandığı anlamına gelir. Bu temel kimyasal birim işlemlerinde yaygın olarak uygulanan teknikler, çoğu durumda genel niteliktedir ve aromatiklerin üretimine özgü değildir.

En yaygın temel işlem türleri ve emisyon kaynakları aşağıdaki gibidir:

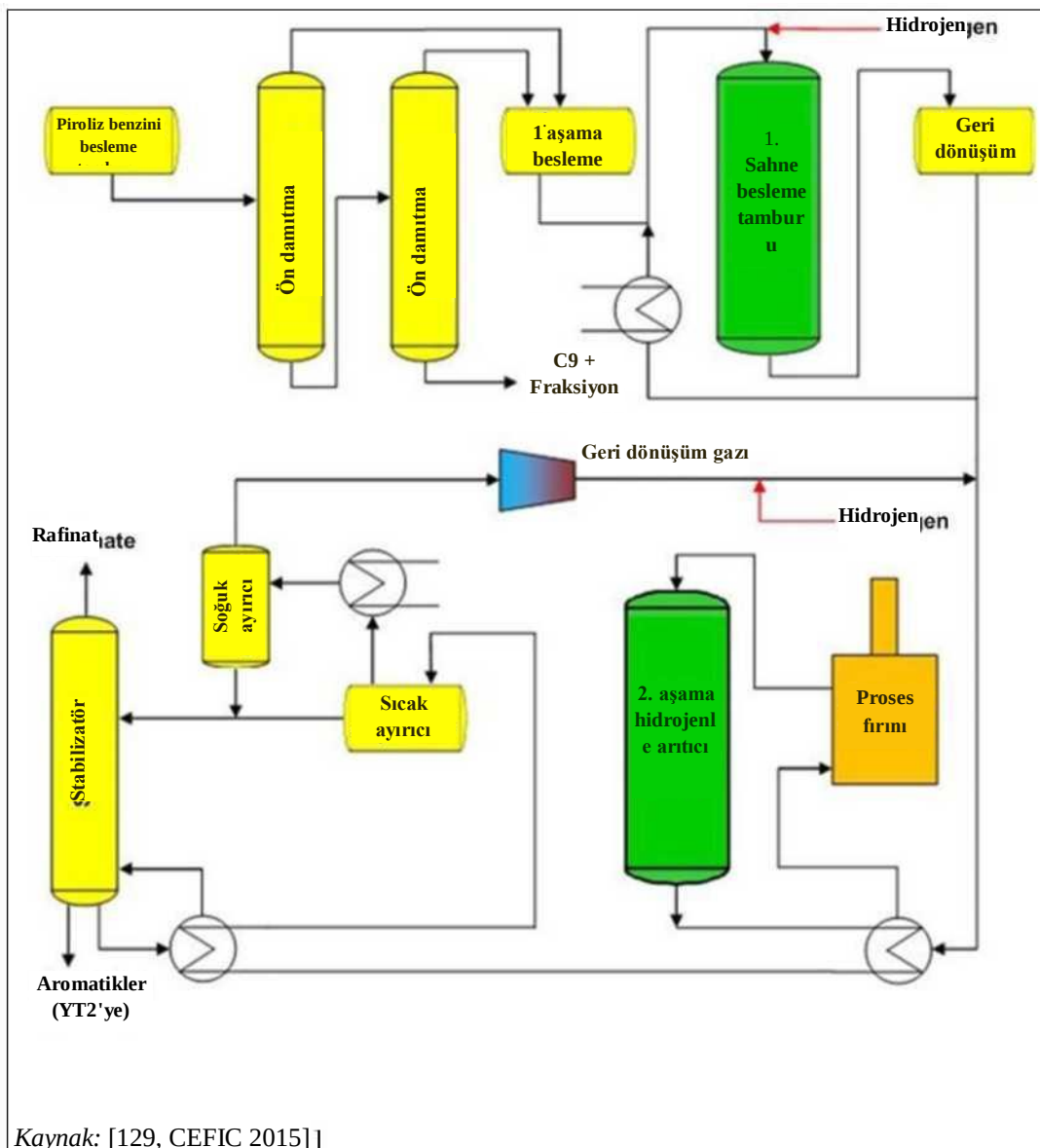
- Damıtma: Vakum kullanıldığında, UOB'leri içerecek genel bir net gaz çıkışı olabilir. Bu ayırma işlemlerinde enerji kullanımı tipik olarak yüksektir ve tasarım ve çalıştırmaya dair uygulanan kararlara bağlıdır.
- Kil saflaştırma: Çoğu ünite, harcanmış kil üretecektir.
- H₂ bakımından zengin gazın geri dönüşümü: Hidrojenleme reaktörlerinden gelen fazla hidrojen geri dönüştürülse bile, bir tasfiye akışı gerektirecektir. Sıkıştırma için enerji kullanılır.
- H₂ gazının saflaştırılması: PSA, periyodik olarak yenilenmesi gereken ve lisanslı yükleniciler aracılığıyla atılması gereken katı granüler alümina, moleküler elek ve aktif karbon içerir. Harcanmış adsorban malzeme gibi H₂ geri kazanımı ile ilgili spesifik emisyonlar da vardır. Sıkıştırma için enerji kullanılır.
- Reaksiyon beslemelerinin ön ısıtması: kazanlar veya fırınlar reaksiyon besleme ısıtıcıları olarak kullanılır ve yakma ile ilgili emisyonlara (CO, CO₂, NO_x, vb.) neden olurlar.
- Katalizör yenileme işlemleri, önlem alınmazsa havaya toz ve diğer kirleticileri salar.
- Kaçak emisyonlar: Çoğu proses sistemi basınç altında çalışır ve valfler, flanşlar, kompresör yatakları gibi kaynaklardan emisyonlara neden olur.
- Aromatik olmayan (rafinat) akımlarının suyla yıkanması.
- Kullanılmış katalizör ve çözücü yenileme kalıntısı.

4.2.2 Aromatik prosesinin yapı taşları

4.2.2.1 Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyonu (YT1)

Buharla parçalanmış nafta (piroliz benzini veya pygas olarak da adlandırılır), C_5 'ten C_{10} + bileşenleri arasında değişen parafinler, olefinler, diolefinler, aromatikler ve alkenil aromatiklerin bir karışımından oluşur. Beslemenin bileşimi, buharlı parçalayıcının besleme ve çalışma koşullarına bağlıdır ve büyük ölçüde değişebilir. Piroliz benzini; benzen, toluen ve karışık ksilenler dahil olmak üzere büyük miktarda aromatik içerir. Bununla birlikte, bu değerli aromatik ürünlerin ekstrakte edilebilmesinden önce, mevcut herhangi bir (di)olefinin tamamen hidrojenlenmesi ve mevcut herhangi bir kükürt türünün tamamen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunu başarmak için piroliz benzini, tipik olarak bir ön damıtma bölümü, bir hidrojenleme bölümü ve bir stabilizasyon bölümünden oluşan bir hidrofinasyon ünitesinde işlenir.

Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyon işleminin tipik konfigürasyonu aşağıdaki şekilde gösterilmektedir. Aromatik beslemesinin akış yukarıdaki diğer hidrojen arıtma seçenekleri, REF MET-Ref'te ele alınmıştır.



Şekil 4.2: Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyon işleminin tipik konfigürasyonu

4.2.2.1.1 Ön damıtma bölümü

Piroliz benzini beslemesi, disiklopentadien (DCPD) açısından zengin olan daha ağır C₉+ fraksiyonunu çıkarmak için seri halindeki iki damıtma kolonuna gönderilir. İkinci kolon, alt sıcaklığı en aza indirmek ve böylece polimerleşme reaksiyonlarından kaçınmak için vakum altında çalıştırılır. Fazlalık C₉+ içeriği ve özellikle DCPD içeriği düşük tutulmalıdır, çünkü DCPD (ve bunun bozunma ürünü olan siklopentadien) ayrıca sonraki hidrojenleme aşamasında da hidrojenlenecek ve bu da gereksiz ek hidrojen tüketimine neden olacaktır.

Her iki kolonun üst akışları yoğunlaştırılır ve birinci aşama hidrojenleme reaktörü için bir besleme tamburunda toplanır.

4.2.2.1.2 Hidrojenleme bölümü

Artık C₉+ bileşenleri içermeyen sıvı piroliz benzini, hidrojenle karıştırılır ve (di)olefinler ve doymamış aromatikleri (özellikle stiren) seçici olarak hidrojenlemek için paladyum veya nikel bazlı bir katalizöre sahip olan birinci aşama damlama yataklı bir hidrojenleme reaktörüne gönderilir. Ekzotermik hidrojenleme reaksiyonlarında üretilen ısı geri kazanılır veya dağıtılır ve reaktör sıcaklığı, ısı eşanjörlü bir reaktör ürünü geri dönüşüm adımı ile kontrol edilir. Reaktör sistemi normalde 2:1 ve 3:1 arasındaki bir geri dönüştürülmüş/taze besleme oranına sahip olacak şekilde tasarlanmıştır. Katalizör aktivitesi, reaktörün brom sayısı ve stiren dönüşümü ölçülerek izlenir. Reaktör ürünü bir geri dönüşüm tamburunda toplanır ve daha sonra kısmen reaktöre geri dönüştürülür; geriye kalan kısım, ikinci aşama hidrofinasyon reaktörüne yönlendirilir.

Yan reaksiyonlar nedeniyle, katalizörün yüzeyi yavaş yavaş ağır hidrokarbonlarla kaplanır ve aktivitesi azalır. Reaktör giriş sıcaklığının yükseltilmesi (belirli sınırlar dahilinde) aktivite kayıplarının bir kısmını telafi edecektir. Reaktör sıcaklığının daha fazla artırılması mümkün değilse, katalizörün yenilenmesi gerekecektir. *Yerinde* katalizör rejenerasyonu, katalizör üzerindeki ağır hidrokarbon birikintilerinin kızgın bir buhar-hava karışımı ile oksitlenmesiyle yapılır. Alternatif olarak, harcanan katalizör saha dışında yapılan *dışarıda* rejenerasyon için boşaltılır.

İkinci aşama reaktöre besleme, hidrojen geri dönüşüm gazı ile karıştırılır, kısmen reaktör atığı ile ısı alışverişi yoluyla buharlaştırılır ve ardından tamamen buharlaştırılır ve ikinci aşama buhar fazı hidrofinasyon reaktörü besleme sıcaklığına yükseltilir. İkinci aşama hidrojenasyon reaktörü iki farklı katalizörün bir kombinasyonunu kullanır: bir nikel/molibden katalizörü tüm olefinleri parafinlere dönüştürürken, kobalt/molibden katalizörü tüm kükürt türlerini, özellikle hidrojen sülfüre (H₂S) dönüştürür. Her iki katalizör, H₂S olduğu sürece metal sülfür formunda çalışır. Buharla parçalanmış nafta beslemesinde mevcut kükürt türleri yetersiz olduğunda, katalizör metallerinin sülfatlı kalmasını sağlamak için az miktarda dimetil disülfür enjekte edilebilir (fazlalıklar yeniden H₂S'ye dönüştürülecektir).

Katalizör aktivitesi, reaktör olefinleri ve kükürt türlerinin dönüşümü ölçülerek izlenir. İkinci aşama hidrofinasyon reaktöründe de yan reaksiyonlar meydana gelir; katalizör yüzeyi yavaş yavaş ağır hidrokarbonlarla kaplanır ve aktivitesi azalır. Reaktör giriş sıcaklığı, aktivite kayıplarının bir kısmını telafi etmek için yükseltilebilir (belirli sınırlar dahilinde). Dönüşüm seviyeleri çok düşükse ve reaktör sıcaklığını artırmak artık mümkün değilse, katalizörlerin yenilenmesi veya yeni katalizörlerle değiştirilmesi gerekir.

Reaktör çıkış ürünü, besleme-atık ısı alışverişi ve diğer ısı entegrasyonu biçimleriyle soğutulur ve bir sıcak buhar-sıvı ayırma tamburuna gönderilir. Bu tamburdan çıkan buhar daha da soğutulur ve geri dönüşüm gazının kompresöre yönlendirildiği bir soğuk buhar-sıvı ayırıcıya gönderilir. Hafif hidrokarbonların birikmesini önlemek için saha yakıt gazı sisteminden geri dönüşüm gazı tasfiyesi sağlanır. Reaktörün hidrojen tüketimini telafi etmek için geri dönüşüm gazına hidrojen eklenir.

Birinci ve ikinci aşama hidrojenleme reaktörleri, istenen hidrofine ürün kalitesinin elde edilmesi için birlikte çalışır. Birinci aşama hidrojenleme, ikinci aşamanın yükünü azaltmak için bazı olefinleri dönüştürebilir durumdadır. İkinci aşama ise, birinci aşama katalizör rejenerasyonunu geciktirerek bir miktar diolefin dönüşümü gerçekleştirebilir.

4.2.2.1.3 Stabilizasyon bölümü

Hidrofine piroliz benzinindeki C₅ bileşenlerini uzaklaştırmak için, sıcak ve soğuk ayırıcı sıvı akımları pentan giderici bir ayırlama kolonuna gönderilir. Bu kolonun başüstünde yoğunlaştırılan C₅-damıtma ürünü çok küçük bir benzen içeriğine sahiptir ve buharlı parçalayıcı tarafından yeniden işlenebilir. Başüstü sistemde yoğunlaşmayan buhar (hidrojen, metan, bütan ve pentan) sıkıştırılarak yakıt gazı sistemine gönderilir. Pentan gidericiden çıkan ve artık diolefin, kükürt türleri ve C₅ bileşenlerini içermeyen alt akış, aromatik ekstraksiyon işleminde besleme olarak kullanılabilir.

Bu tipik buharla parçalanmış nafta hidrofinasyon akış şemasında, aşağıdakilerin dahil olduğu bir dizi varyasyon mevcuttur:

- ilk adım olarak pentan gidermenin uygulanması (hidrofinasyondan önce);
- pentan giderme ve C₇₊ / C₉₊ gidermenin birinci ve ikinci aşama hidrojenleme reaktörü arasında uygulanması;
- birinci ve ikinci aşama hidrojenleme reaktörü için farklı katalizör sistemleri kullanılması;
- ikinci aşama hidrojenleme reaktörü katalizörünün (birinci aşama hidrojenleme reaktörü katalizörüne benzer) *yerinde* rejenerasyonu yapılması;
- tam hidrojenleme/kükürt gidermenin, yalnızca bir entegre reaktör sistemi kullanılarak gerçekleştirilmesi.

4.2.2.1.4 Hidrojenleme reaktörü katalizörünün yenilenmesi

Kok birikmesi, piroliz benzini hidrojenlemede kullanılan katalizörlerin deaktivasyonunun en yaygın sebebi olarak kabul edilir.

Kok, *yerinde* veya dışarıda yenileme yoluyla katalizörlerden çıkarılabilir. *Yerinde* rejenerasyon, gerekli tesisler mevcutsa ve rejenerasyon prosedürü uygun şekilde yürütülürse, katalizör aktivitesinin neredeyse tamamen onarımıyla sonuçlanabilir. Katalizörde metal veya başka zehirlerin bulunması durumunda rejenerasyonun etkinliği sınırlıdır.

Genellikle iki farklı *yerinde* rejenerasyon prosedürü uygulanır: normal proses sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda gaz (örn. azot) ve hidrojen sıyırma (hafif rejenerasyon) ve buhar-hava rejenerasyonu (tam rejenerasyon).

Normalden daha yüksek proses sıcaklıklarında hidrojen sıyırma, katalizör üzerinde oluşan "yumuşak" kokun (yüksek H:C oranı) uzaklaştırılmasını sağlar. "Yumuşak" kok, zamanla hidrojenle daha zayıf olan ve giderilmesi yalnızca hava yakmalı arıtma ile mümkün olan "sert" kok oluşturmak üzere yoğunlaşacağından, hafif rejenerasyonun zamanında yapılması önemlidir. Sıcak hidrojen sıyırma işlemi, kok birikintilerini, işlemde yakıt olarak yakılmak üzere boşaltılabilen hidrokarbon sıvılarına dönüştürür. Tasfiye gazı bir saha yakıt sistemine gönderilir.

Tipik buhar-hava rejenerasyon koşulları altında oksijen varlığında, harcanan katalizörün organik kısmı oksitlenir. Kullanılabilir oksijen sınırlı olduğunda bile CO₂'nin önemli bir ürün olduğu unutulmamalıdır. Gaz sıyırma ve buhar-hava rejenerasyonundan çıkan çıkış gazı, hidrokarbonları ve buharı geri kazanmak için su soğutmalı bir kondansatör ünitesine gönderilir. Oksijenin varlığından dolayı, su soğutucu/yoğunlaştırıcı kolonun çıkış gazı, halen mevcut olabilecek hidrokarbonları ve CO izlerini yakmak için rejenerasyon fırınının yakma odasına yönlendirilir.

Katalizörün nihai rejenerasyonu ve soğutması hava ile yapılır ve bu aşamada yalnızca minimum miktarda hidrokarbon kalıntıları bulunduğundan, yoğunlaştırıcı kolon çıkış gazı atmosfere (örneğin rejenerasyon fırını bacası ile) salınır.

Kok giderimini amaçlayan katalizör rejenerasyonunun sıklığı, büyük ölçüde besleme özelliklerine, katalizör seçimine ve temel reaktör performansı kontrollerine (yatak kalitesi, sıvı boşluk hızları, sıcaklıklar, vb.) bağlıdır. Kok oluşumu, beslemenin artırılması ve çalışma koşullarının kontrolü ile en aza indirilebilir.

Tamamen *yerinde* rejenerasyonun aksine, *dışarıda* rejenerasyonda kullanılmış katalizörün saha dışında rejenerasyon için boşaltılması gerekir.

4.2.2.2 Aromatik ekstraksiyonu ve benzen/toluen üretim prosesleri (YT2)

Aromatik ekstraksiyon işleminin beslemesi, hidrojenlenmiş ve kükürtten arındırılmış, buharla parçalanmış nafta ve/veya katalitik olarak reforme edilmiş naftadan gelir. Kullanılan aromatik ekstraksiyon teknolojisine bağlı olarak, katalitik olarak reforme edilmiş nafta, diolefinleri/olefinleri uzaklaştırmak için ek bir hidrofinasyon aşaması gerektirebilir.

İşlemler, normalde aşağıdaki bölümlerden oluşur:

- Aromatik ekstraksiyon bölümü: piroliz benzini veya reformat akımlarında bulunan aromatik türlerin (benzen ve/veya toluen ve/veya ksilenler) benzer sıcaklıklarda kaynayan mevcut aromatik olmayan türlerden ayrıldığı yerdir. Aromatiklerin bu yolla ayrılması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya ekstraktif damıtma temelinde, bir çözücü vasıtasıyla yapılır.
- Kille arıtma: Önceki bölümden ekstrakte edilen aromatikler, nispeten ılıman sıcaklıklarda kil yataklarda işlenebilir. Bu kil yataklarda, iz miktarlardaki olefinik safsızlıklar, aromatiklerin akış aşağısında giderilecek ağır kaynarlar vermek üzere reaksiyona sokulur.
- Damıtma bölümü: Çeşitli aromatik türlerin, istenilen ticari özelliklere sahip, esasen saf ürünler elde etmek için ayrıldığı yerdir.

4.2.2.2.1 Aromatik ekstraksiyonu ve kille arıtma

Geleneksel damıtma, benzer kaynama noktalarından dolayı aromatikleri aromatik olmayan maddelerden ayıramaz. Bu nedenle aromatikler, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve / veya ekstraktif damıtma ile geri kazanılır. Spesifik çözücüler kullanan çeşitli ticari sıvı-sıvı prosesleri mevcuttur.

Genel olarak, aromatik ekstraksiyon işlemleri için iki tip çözücü kullanılabilir. Ekstraktif damıtma işlemlerinde genellikle N-metil-2-pirolidon (NMP) veya di-metil formamid (DMF) gibi kuru çözücüler kullanılır. Kuru çözücüler kullanıldığında, elde edilen hem aromatik ürün akışı hem de aromatik olmayan akış neredeyse tamamen kurudur, bu nedenle genellikle proses suyu drenajı üretilmez.

Yaş çözücüler (çözücü-su karışımları) ise, sülfolan veya dimetil sülfoksit (DMSO) durumunda olduğu gibi sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemleri için kullanılır, ancak bazı yaş çözücüler ekstraktif damıtma işlemlerinde de kullanılabilir (sülfolan). Yaş çözücüler kullanıldığında, proste faz ayırma ve / veya kurutma aşamaları olacaktır ve suyun bir kısmı atık su olarak boşaltılabilir.

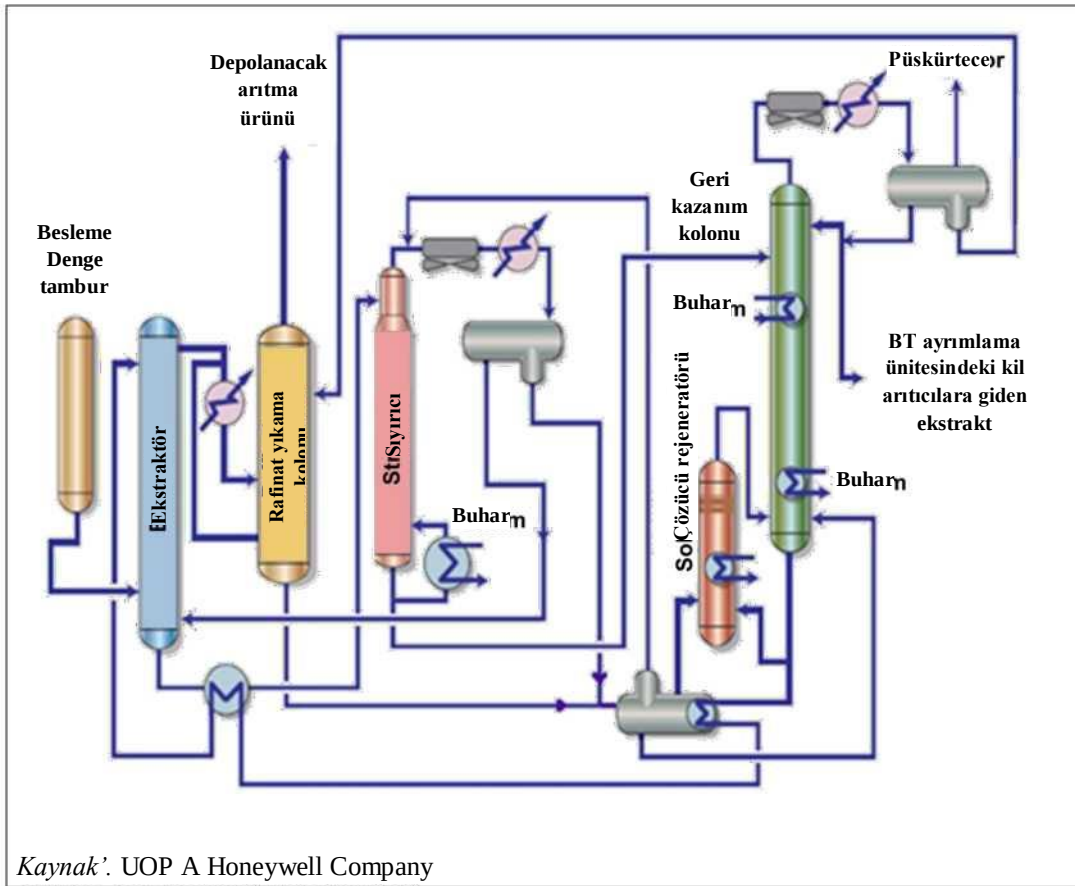
"Sülfolan sıvı-sıvı ekstraksiyonu" işlemi, en çok benzen, toluen ve karışık ksilenlerin geri kazanıldığı yerlerde yaygındır. Bunun nedeni, çözücü sülfolanın (tetrahidrotofene 1,1-dioksit) aromatik ekstraksiyonda yüksek bir seçicilik ve kapasiteye sahip olmasıdır. Yine özel çözücüler kullanan diğer ticari ekstraktif damıtma işlemleri mevcuttur. Sadece benzen ve

toluen geri kazanılır, sıvı-sıvı özütleme aşaması çıkarılabilir ve özütleyici damıtma yeterli olur.

Sülfolan işlemi aşağıda daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır:

Tipik sülfolan sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminde, besleme ekstraktöre girer ve bir zayıf sülfolan çözücü akımına ters yönde, yukarı doğru akar. Besleme ekstraktörden geçerken, aromatikler seçici olarak çözücü içinde çözülür. Aromatik içeriği çok düşük olan bir rafinat akışı, ekstraktörün tepesinden çekilir.

Aromatiklerle yüklü zengin çözücü, ekstraktörün altından çıkar ve sıyrıcıya girer. Çözünmüş aromatiklerden daha yüksek uçuculuğa sahip olan aromatik olmayan bileşenler, sıyrıcıdaki zengin çözücünden tamamen ayrılır ve az miktarda aromatik ile birlikte yukarıdan çıkarılır. Bu üst akım ekstraktöre geri dönüştürülür; burada aromatik olmayan hafif maddeler, ekstraktör tabanından çıkan çözücü fazdaki aromatik olmayan ağır maddelerin yerini alır. Büyük ölçüde aromatik olmayan safsızlıklardan arındırılmış olan, sıyrıcıdan gelen dip tortu akımı, daha sonra aromatik ürünün çözücünden ayrıldığı geri kazanım kolonuna gönderilir.



Şekil 4.3: Tipik sülfolan aromatik ekstraksiyon işlemi

Geri kazanım kolonu, çözücü sıcaklıklarını en aza indirmek için vakum altında çalıştırılır. Geri kazanım kolonunun dibindeki zayıf çözücü, ekstraktöre geri döndürülür. Ekstrakt, tepeden geri kazanılır ve ayrı aromatik ürünlerin geri kazanılması için akış aşağıdaki damıtma kolonlarına gönderilir. Rafinat akımı ekstraktörün üstünden çıkar ve rafinat yıkama kolonuna yönlendirilir. Yıkama kolonunda, rafinat, çözünmüş çözücüyle uzaklaştırmak için suyla temas ettirilir. Çözücü açısından zengin su, su sıyrıcıda sıcak çözücü devridaimli bir ısı değişimi ile buharlaştırılır ve ardından geri kazanım kolonunda sıyrık buharı olarak kullanılır. Su sıyrıcının tabanından biriken çözücü geri kazanım sütununa geri pompalanır. Böylece ikisi de

çözücü devresi ve su devresi kapalı bir iç sirkülasyon döngüsü olarak tasarlanmıştır. Rafinat ürünü, rafinat yıkama kolonunun üstünden çıkar ve benzin harmanlama, buharla parçalama veya alifatik çözücü uygulamaları için kullanılır.

Normal çalışma koşulları altında, sülfolan çözücü yalnızca küçük bir bozunmaya uğrar. Üniteye hava sızdığına çözücü bozunmasında artış meydana gelebilir. Yüksek çözücü kalitesini korumak için birimin tasarımına küçük bir çözücü rejeneratörü (tipik olarak bir buharlaştırıcı, yine vakum altında çalıştırılır) dahil edilir. Solvent bozunma ürünlerinin birikmesi ve çıkarılmasını sağlamak için, sirküle edilen küçük bir çözücü akışı sürekli olarak bu çözücü rejeneratörüne yönlendirilir.

Ekstrakte edilen ürün, iz miktarda olefin ve nihai ürün kalitelerini olumsuz etkileyebilecek diğer safsızlıklar içerebilir. Bu kalıntı safsızlıkları ortadan kaldırmak için ekstrakt, ayrımlanmadan önce hafif koşullarda kille arıtılır. Bir noktada, kilin aktivitesi tükenecek ve kilin yenilenmesi veya değiştirilmesi gerekecektir. Kil ile muamele edilen ekstrakt, yüksek saflıkta benzen, toluen ve karışık ksilenlerin geri kazanıldığı bir ayırlama bölümüne yönlendirilir.

4.2.2.2.2 Benzen/toluen ayırlama

Ekstraksiyon ve olefinlerin kille arıtmayla giderilmesi sonucu aromatik ürünlerin üretilmesinde, birkaç damıtma kolonunun kullanılması gerekir. Bu ürün ayırlama bölümünün konfigürasyonu, ekstrakte edilen aromatlara bağlıdır. Benzen, toluen ve karışık ksilenler birlikte ekstrakte ediliyorsa, saf benzen ve toluen üretmek için iki ayırlama kolonuna ihtiyaç duyulur.

Bu damıtma kolonlarının düzenlenmesi, tipik olarak aşağıda açıklandığı gibi olacaktır:

Ekstre edilmiş aromatikleri işleyen ilk damıtma kolonu tipik olarak benzen kolonudur ve ticari spesifikasyonları karşılamak üzere, damıtma ürünü olarak benzeni % 99,8 ila % 99,95 saflıkta ayırır. Ortaya çıkan dip tortusu esas olarak toluen, karışık ksilenler ve diğer bazı ağır türleri içerir. Kolon, hem benzen ürünündeki toluen spesifikasyonlarını, hem de toluen ürünündeki benzen spesifikasyonlarını karşılayacak şekilde çalıştırılır. Kolonun ısı değiştirgeci tipik olarak buharla veya diğer kolonlar ile ısı entegrasyonu yoluyla ısıtılır.

Benzen kolonuna ekstrakte edilmiş aromatik beslemesi, özellikle ekstraksiyon işleminde su içeren bir çözücü (sülfolan veya dimetil sülfoksit (DMSO) gibi) kullanıldığında, çözünmüş su içerebilir. Suyu uzaklaştırmak için, benzen kolonunun üstündeki damıtma ürünü alıcısı, yoğunlaşmış su fazının birikmesine ve atık su arıtma tesislerine boşaltılmasına izin veren bir su körüğü ile donatılmıştır. Beslemedeki çözünmüş su ayrıca eser miktarda klorür ve/veya ekstraksiyon çözücüsü bozunma ürünleri içerebilir ve bu da benzen kolonunun üst bölümünde ve yoğunlaştırma ekipmanında potansiyel olarak iç korozyona neden olabilir. Bu korozyon sorunu, tipik olarak, herhangi bir aşındırıcı bileşiğin oluşumunu/sürüklenmesini önleyerek ve/veya kimyasal katkı maddelerinin kullanılmasıyla hafifletilir.

Benzen kolonundan elde edilen dip tortusu, damıtma ürünü olarak toluen ürününü geri kazanmak için toluen kolonunda ayrımlanır ve tortu olarak karışık ksilenler ve diğer ağır bileşenler kalır. Kolon, hem toluen ürünündeki karışık ksilenlerin spesifikasyonları hem de karışık ksilenlerdeki toluenin spesifikasyonları elde edilecek şekilde çalıştırılır. Kolonun ısı değiştirgeci, gerekli yeniden kaynatma işini yapabilmek için diğer kolonlarla ısı entegrasyonu yoluyla veya ateşlemeli bir ısıtıcıyla buharla ısıtılabilir.

Karışık ksilenler ayrıca toluen kolonu alt akışından ticari bir ürün olarak geri kazanılabilir. Bu gibi durumlarda, toluen sütunu, damıtma ürünü olarak spesifikasyonlara göre karışık ksilenler ve aşağıdakileri içeren küçük bir ağır taban akışı üretmek için ek bir ksilen sütununa gönderilir.

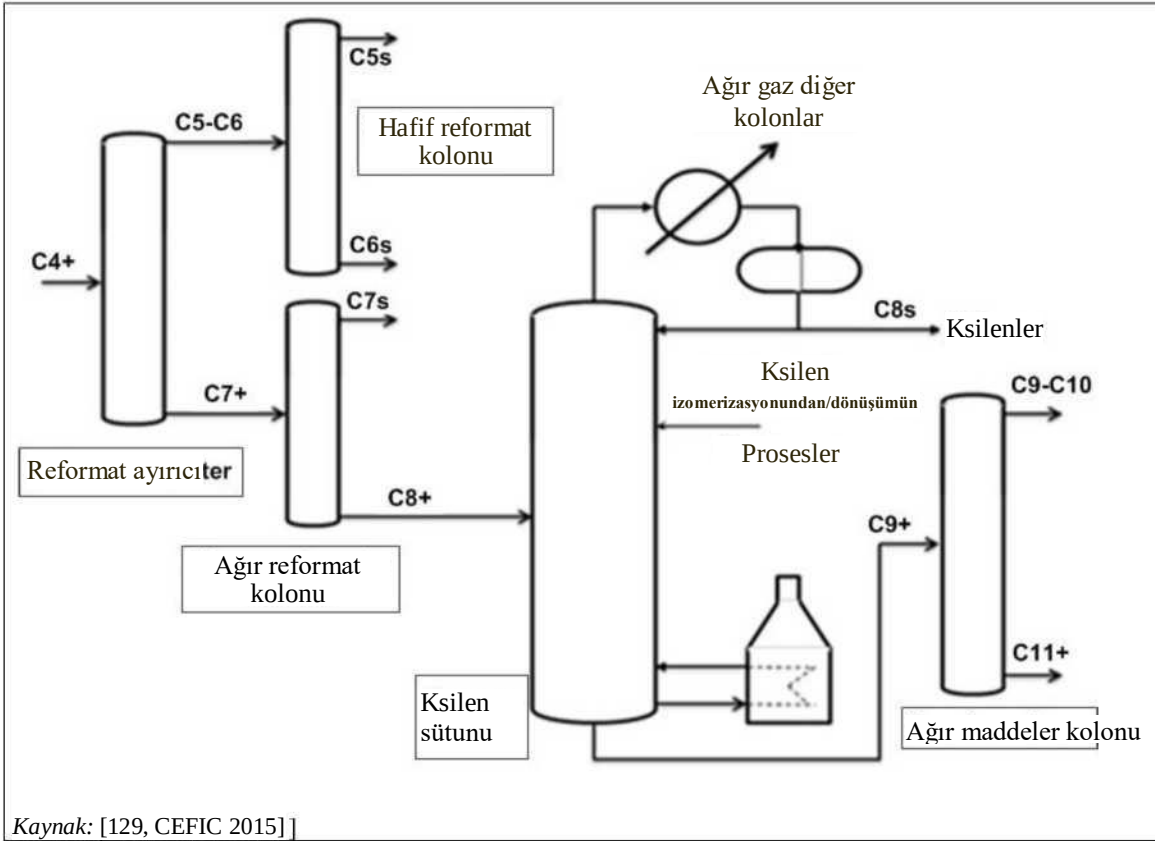
ağırlıklı olarak daha ağır aromatikler (C9 +) ve kil işlemenin yan ürünleri (alkillenmiş aromatikler ve oligomerler). Bu alt akış tipik olarak rafinerinin yeniden işlenmesi için gönderilir. Sadece bir aromatik bileşiğin ekstrakte edildiği durumlarda, ayırlama bölümü sadece bir kolondan oluşabilir veya tek aromatik ürünün spesifikasyonlara uygunluğu ekstraksiyondan önce sağlanabiliyorsa hiç bir kolon gerekmez.

4.2.2.3 Ksilen ayırlama/kille arıtma, ksilen geri kazanımı ve ksilen izomerizasyonu (YT3)

4.2.2.3.1 Ksilen ayırlama/kille arıtma

C₈ aromatik izomerlerin birbirinden ayrı şekilde üretimi için kullanılan karışık ksilenler, rafineri proseslerinden (katalitik NAFTA reformu) ve/veya ksilen izomerizasyonu ve/veya aromatik dönüşüm proseslerinden (toluen oransızlaştırma) üretilmektedir.

Denge ksilenleri, etilbenzen ve aromatik olmayan maddeleri içeren sıvı NAFTA reformer C₄+ fraksiyonundan karışık ksilenlerin geri kazanımında çeşitli ayırlama yöntemleri kullanılır. Bir rafineri ile potansiyel ilişkileri de dahil olmak üzere tipik bir konfigürasyon, aşağıda açıklanmış ve gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Tipik ksilen ayırlama

- C₄+ reformat ilk olarak bir C₅-C₆ damıtma ürünü ile ağır bir reformat akışı (C₇ + fraksiyon) üretmek için hafif reformat kolonunda ayrılır.
- C₇+ akışı, benzin harmanlama veya toluen üretimi için kullanılabilen bir C₇ akışı üretmek için ağır reformat kolonunda daha da ayrılır.
- Rafineride genellikle hem hafif hem de ağır reformat kolonları bulunur.

- Rafinerinin ağır reformat kolonundan elde edilen C_8+ alt ürünü, karışık bir ksilen damıtma ürünü akışı (tipik olarak %80'in üzerinde) ve bir C_9+ alt akışı üretmek için ksilen kolonunda nihai olarak ayrılır.
- Ksilen kolonu tipik olarak aromatik tesisinde bulunur. Ksilen kolonuna ek besleme, karışık ksilen konsantreleri üreten aromatik tesislerdeki kimyasal dönüştürme işlemlerinden (ksilen izomerizasyonu, toluen oransızlaştırma) kaynaklanabilir.
- Ksilen kolonunun C_9+ alt akışı rafinerinin benzin-yakıt harmanlama amaçları için de kullanılabilir. Bu akış, bir transalkillemeye işlemi için ortak besleme olarak C_9-C_{10} fraksiyonu üretimi için talep olması halinde, bir aromatik tesisinin ağır maddeler kolonunda daha da ayrılabilir. Aromatik tesisi ksilen kolonunda tipik olarak bir ateşli ısı değiştirgeci bulunur ve yoğunlaştırma sisteminin enerji tüketiminde önemli tasarrufla beraber ısı entegrasyonunu sağlamak için (diğer kolonlarda yeniden kaynatma) yükseltilmiş basınçta (11 bar'a kadar) çalışır.

Aromatik tesisinin özelliklerine bağlı olarak, bu tipik programın birkaç çeşidi vardır:

- Benzen ve toluen, ekstrakte edilip aromatik ünitesinde geri kazanılıyorsa, rafineri hafif reformat kolonu C_5-C_7 damıtma ürünü üretecektir (C_7 fraksiyonunu benzin havuzuna göndermek yerine) ve rafineri ağır reformat kolonu mevcut olmayabilir.
- Eğer benzen, toluen ve karışık ksilenler ekstrakte edilip aromatik ünitesinde geri kazanılacaksa, rafineri reformat ayırıcısı C_6-C_8 fraksiyonu üretir. Bu durumda, C_5 hidrokarbonlarını gidermek için rafineri reformat ayırıcısının akış yukarı yönünde bir pentan giderici bulunabilirken, rafineride ağır ve hafif reformat kolonları olmayabilir.
- Ortoksilen, aromatik ünitesinden istenen bir ürün ise; ksilen kolonu meta-ksilen, para-ksilen ve etilbenzen bakımından zengin bir damıtma ürünü üreterek, dipte ise ortho-ksilen ve C_9+ bırakarak C_8 izomerlerini ayıracak şekilde dizayn edilebilir. C_8 izomerlerin kaynama noktaları çok yakın olduğundan, ksilen kolonu bu durumda yüksek sayıda tepsiye ihtiyaç duyacaktır. Ayrıca ortoksilen ürününü C_9+ ünitesinden ayırmak için, ağırlar kolonundan önce ilave bir kolon da gerekir.

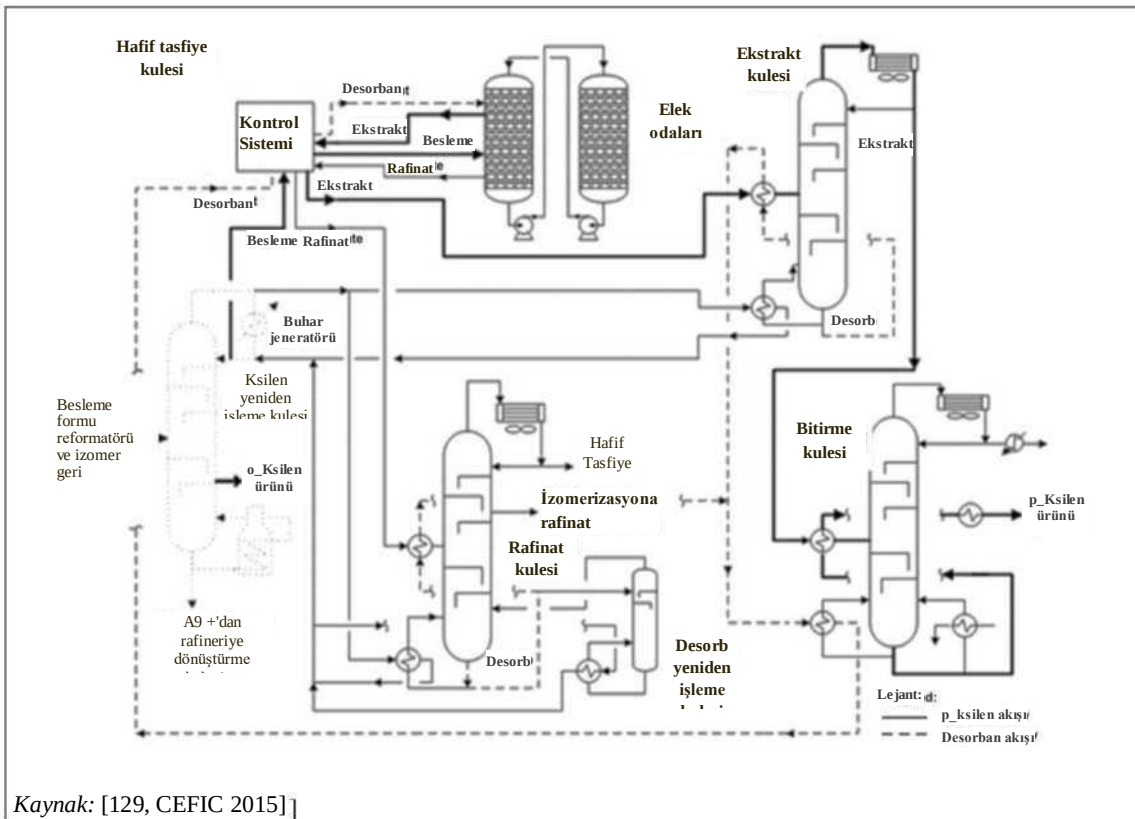
Son ksilen ürünlerinin kalitesini etkileyecek olefinik türlerin izlerini gidermek için, ksilen kolonu beslemesinde tipik olarak kil artııcı bulunur. Bir noktada, kil artııcı yükünün aktivitesi tükenir ve yenilenmesi veya değiştirilmesi gerekir.

Ksilen kolonu beslemesi esasen kuru olduğundan, atık su üretilmez.

4.2.2.3.2 Para-ksilenin geri kazanımı

Ksilen ayırıştırma esas olarak para-ksilene odaklanır, ancak üreticiler ortoksilen de üretebilir ve bazı durumlarda meta-ksilen de bir ürün olarak ekstrakte edilir. Ksilen izomerleri benzer kaynama noktalarına sahip olduklarından, paraksilen damıtma yoluyla ayıramaz. Bu nedenle ayırma, adsorpsiyon veya kristalleştirme ile sağlanır. Paraksilen geri kazanımını iyileştirmek için, tüketilen para-ksilen akımı izomerizasyondan geçirilerek orto ve meta-ksilen, denge ksilenlerine geri dönüştürülebilir.

Para-ksilen adsorpsiyon işlemlerinde, seçici paraksilen adsorpsiyonu için moleküler elek tipi malzeme içeren bir dizi adsorban yatağına bölünmüş adsorban odaları kullanılır. Her yatağa sıvı enjekte etmek ve her yataktan sıvı çekmek için yatak hatları bulunur.

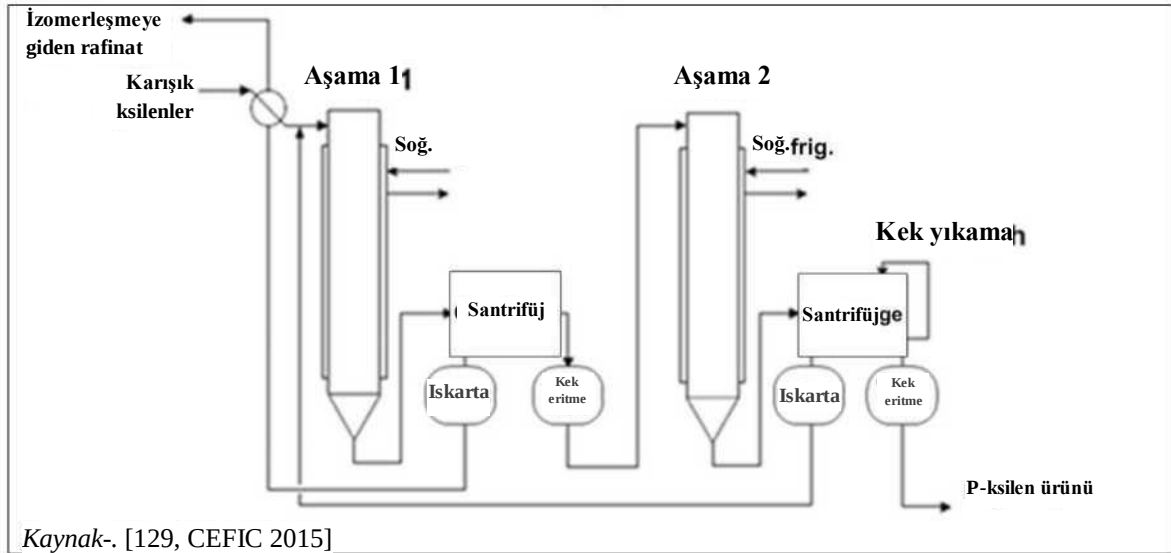


Şekil 4.5: Tipik para-ksilen adsorpsiyon prosesi

Adsorban haznesine giden iki akım, karışık ksilen beslemesi ve ayırlama kısmından geri dönüştürülen desorbandır (para-dietilbenzen veya toluen). Adsorban haznesinden çıkan iki akım ise, ekstrakt (desorbanla seyreltilmiş paraksilen) ve rafinatır (meta-ve orto-ksilen desorbanla seyreltilmiş etilbenzen). Herhangi bir zamanda, bu dört akımı adsorban haznesinin içine ve dışına taşıyan sadece dört yatak hattı aktiftir. Odaya giren ve çıkan akımların konumları, bileşim profili haznenin aşağısına doğru ederken periyodik olarak değiştirilir. Ekstrakt, desorbanı ayırmak için ekstraksiyon kolonuna gönderilir. Desorban olarak paradietilbenzen kullanıldığı durumlarda, ekstraksiyon kolonundan gelen tepe ürünü, saf paraksilen ürününün beslemede mevcut olabilecek herhangi bir toluenden ayrıştırıldığı bir bitirme kolonuna gönderilir. Rafinat, desorbanın ayrılması için rafinat kolonuna gönderilir. Rafineri sütunundanki tepe ürünü, ekstrakte edilmemiş C₈ aromatik bileşenlerini içerir. Bu akım, paraksilenin tekrar geri kazanılabileceği ilave bir karışık ksilen beslemesi üretmek için ksilen izomerizasyon ünitesine gönderilebilir.

Hem ekstraksiyon hem de rafınat kolonlarının dibinden çıkan desorban, adsorban haznesine geri dönüştürülür. Ağır bileşenlerin ve desorban bozunma ürünlerinin birikmesini önlemek için, geri dönüşüm desorbanının bir yan akımı, kirleticilerin rafineride yeniden işlenmek üzere atıldığı küçük bir desorban tekrar işleme kolonuna alınır. Karışık ksilen beslemesi oksijensiz olduğu, kille artırıldığı ve adsorpsiyon prosesine gönderilmeden önce yeniden işlendiği için, çözücü bozunması normalde çok küçüktür ve desorbandan giderilecek ağır bileşenlerin miktarı minimum düzeydedir. Tüm küçük partikülleri (adsorban tozları) gidermek için, desorban sirkülasyonuna filtreler takılabilir. Desorban kalitesi, bu tür koruma önlemleriyle adsorban haznesindeki moleküler elek malzemesinin 10 yıldan uzun bir kullanım ömrüne sahip olmasını sağlayacak şekilde korunabilir. Yüksek adsorban seçiciliğini korumak için, adsorpsiyon haznesine giden beslemeye çok az miktarda su enjekte edilebilir. Bu su, ayırılmalı kulesi tepe sistemlerinde biriktirilerek ve atık su arıtma ünitesine gönderilir.

Para-ksilen kristalleştirme süreçleri, paraksilenin diğer C₈ aromatlara kıyasla yüksek olan donma noktasından (+14 C) yararlanır. Karışık ksilen beslemesi kurutulur ve düşük sıcaklıktaki harici soğutma sistemi tarafından soğutularak paraksilenin çözültiden saf kristaller halinde çökmesine neden olur ve ardından santrifüjlenebilir.



Şekil 4.6: Tipik para-ksilen kristalleştirme prosesi

Paraksilen kristalleştirme proseslerinin dezavantajı, minimum sıcaklık diğer bileşenlerin kristalleşmesini önlemek için sınırlandırıldığından, her geçiş başına geri kazanım oranının düşük olmasıdır. Karışık ksilen beslemesi, paraksilen bakımından zengin olduğunda (seçici toluen oransızlaştırmadan elde edilen gibi) bu dezavantaj ortadan kalkar. Bu gibi durumlarda, kristalleştirme proses dizaynı oldukça farklı olabilir, geçiş başına geri kazanım miktarı yüksek olabilir ve soğutma ihtiyacı azaltılır.

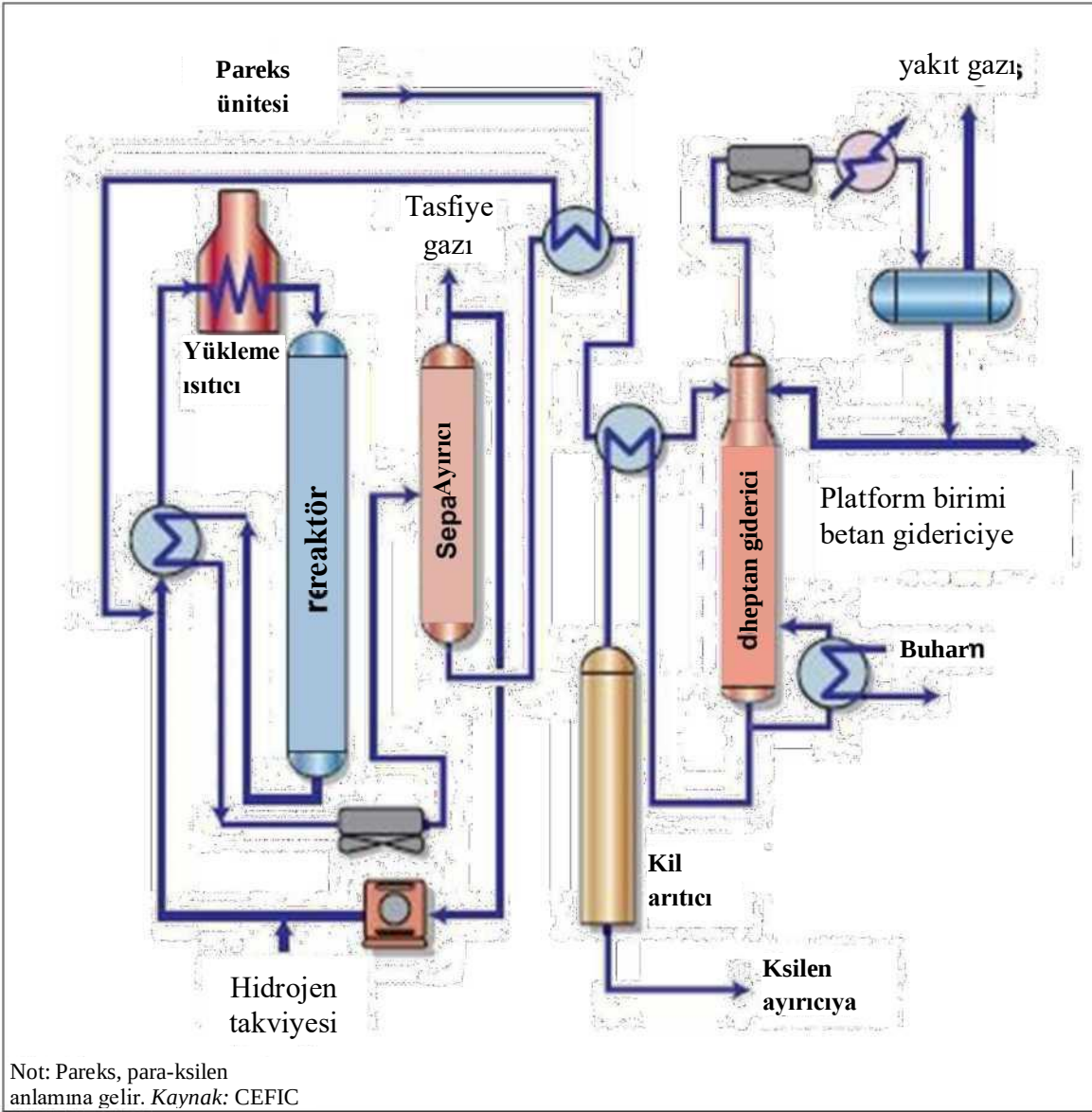
Adsorpsiyon ve kristalleştirme proseslerini birleştiren hibrit konfigürasyonlar da mevcuttur.

4.2.2.3.3 Ksilen izomerizasyonu

Ksilen ayırlama ve para-ksilen geri kazanımı genellikle bir ksilen izomerizasyon prosesi ile takip edilir. Bu işlem, paraksilenin geri kazanıldığı karışık ksilenlerdeki paraksilen denge konsantrasyonunun yeniden oluşturulmasını amaçlar. Ksilen izomerizasyon ürününü ksilen ayırlama bölümüne geri göndererek, aromatik ünite beslemesi genelindeki tüm C₈ bileşenlerinin tamamen değerli saf aromatik ürünlere dönüştürülmesini sağlayan bir geri dönüşüm döngüsü oluşturulur (ksilen döngüsü olarak adlandırılır). Daha spesifik olarak, ksilen izomerizasyon prosesi aşağıdaki fonksiyonları birleştirir:

- Paraksilenden sonraki üç ksilen izomeri arasındaki termodinamik kimyasal dengenin yeniden kurulması ve bazı durumlarda ortoksilenin de geri kazanılması.
- Diğer türlü ksilen döngüsünde birikecek olan etilbenzenin dönüşümü. İki alternatif dönüştürme teknolojisi mevcuttur:
 - Etilbenzenin, benzen ve etilen vermek üzere dealkilasyonu (etilen, reaksiyon şartları altında etana hidrojenlenir) en yaygın kullanılan teknolojidir.
 - Etilbenzenin izomerleştirilmesi ile bir ksilen karışımı elde edilir. Bu teknoloji, ksilen besleme stoku sınırlı olduğunda tercih edilebilir.

- Ksilen döngüsünde biriken aromatik olmayan türlerin, hafif hidrokarbon gazlarına parçalanması.



Şekil 4.7: Tipik ksilen izomerizasyon prosesi

Tipik ksilen izomerizasyon prosesinde, paraksileni tüketilmiş ksilen beslemesi ilk önce hidrojen zengin geri dönüşüm gazıyla birleştirilir ve reaktörün atık suyu ile değiş tokuşla karışımın ön ısıtması yapılır, karışım ateşlemeli bir ısıtıcıda buharlaştırılır ve reaktör sıcaklığına çıkarılır. Ardından sıcak buhar reaktöre gönderilir ve burada sabit bir katalizör yatağından geçirilir. Reaktörden çıkan atık su, kombine besleme ile ısı alışverişi yapılarak soğutulur ve ürün ayırıcısına gönderilir. Hidrojen zengin gaz, ürün ayırıcının tepesinden alınır ve reaktöre geri dönüştürülür. Geri dönüşüm gazının küçük bir kısmı, birikmiş hafif uçları geri dönüşüm gaz döngüsünden gidermek için tasfiye edilir ve reaktörün hidrojen tüketimini telafi etmek için hidrojen eklenir. Ayırıcının tabanından gelen sıvı, heptan giderici kolonuna yüklenir. Heptan gidericiden gelen C₇ soğutulur ve gaz ve sıvı ürünlere ayrılır. Heptan giderici kolonun çıkış gazı, sahanın yakıt gazı sistemine ihraç edilir. Sıvı damıtma ürünü, reaktörde oluşan benzenin aromatik ekstraksiyon ünitesinde geri kazanılması için, önceki rafineri katalitik nafta reformerinin butan giderme kolonuna geri döndürülür. Heptan gidericinin tabanından gelen C₈₊ fraksiyonu, reformat ayırlama kısmından gelen taze ksilen karışımı ile birlikte kille arıtılır ve ksilen kolonunda yeniden işlenir. Prosese yapılan besleme, heptan giderici kolonunun damıtma tamburunun kapağında birikecek olan bir miktar çözünmüş su içerebilir.

4.2.2.4 Diğer dönüştürme prosesleri (YT4)

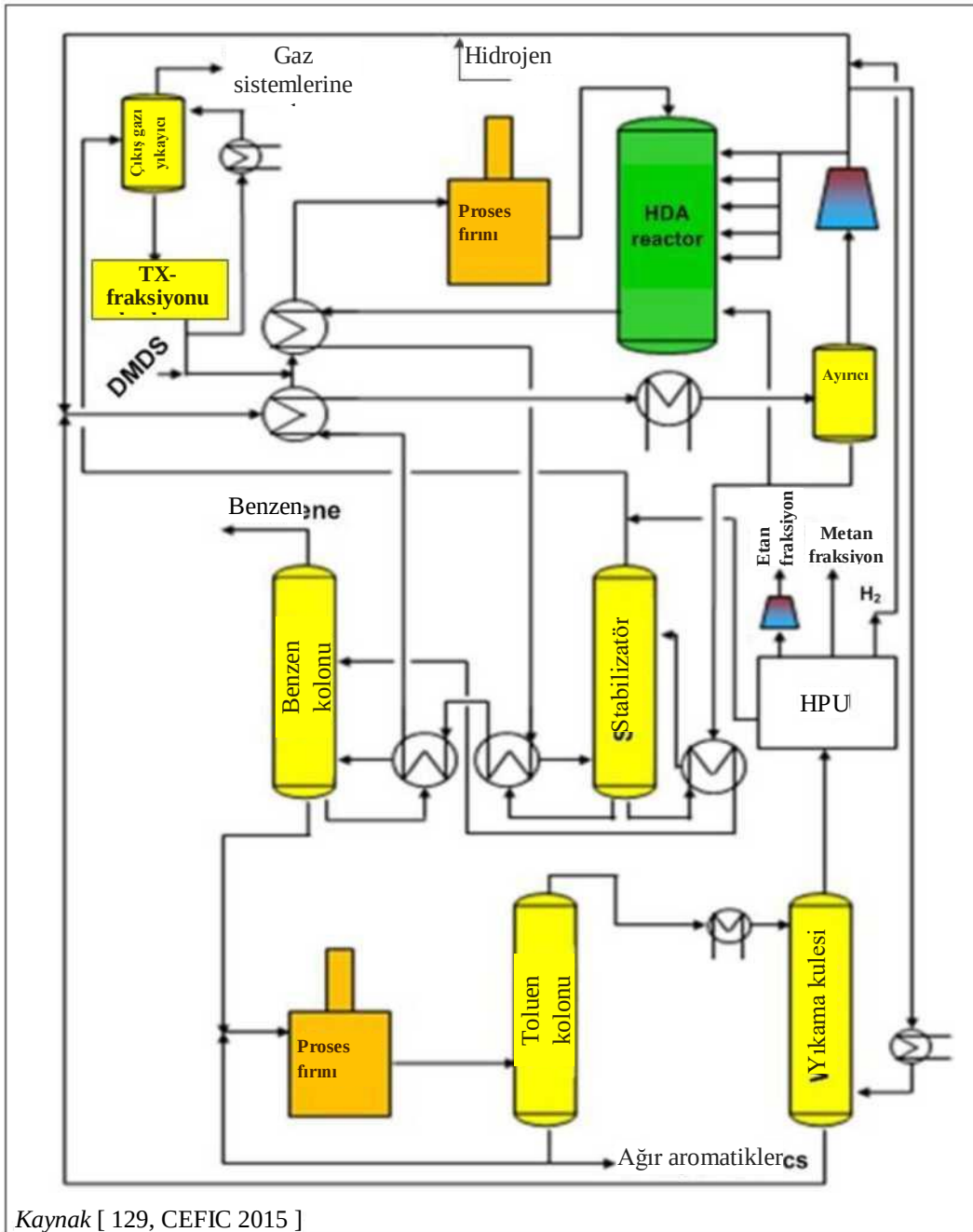
Bu birim, toluenin daha değerli ürünlere dönüştürülmesiyle ilgilidir. Bu dönüştürme işlemlerinden üçü bu bölümde ele alınmaktadır:

- toluen hidrodealkilasyonu;
- toluen oransızlaştırma;
- sikloheksan üretimi.

Dördüncü işlem olan toluen transalkilasyonu, Avrupa'da uygulanmadığından burada ele alınmamaktadır.

4.2.2.4.1 Toluenin hidrodealkilasyonu (HDA)

Hidrodealkilasyon prosesi, tolueni veya aromatik TX konsantratını (BTX ayırlama prosesinden elde edilen ve toluen, etil benzen, karışık ksilenler, aromatikler ve C₉+'dan oluşan) aromatik halkalı moleküllerden alkil gruplarının giderilmesi yoluyla saf benzene dönüştürür. Bir miktar toluen ('yıkama tolueni') HDA prosesi içerisinde geri dönüştürülür ve gaz akımlarını saflaştırmak için yıkayıcı sıvısı olarak kullanılır.



Şekil 4.8: Tipik toluen hidrodealkilasyon prosesi

Proses, aşağıdaki adımları içerir:

- besleme stoku devralma/çıkış gazı yıkama;
- hidrodealkilasyon reaktörü;
- hidrojen tedariki / geri dönüşüm gazı kompresörü / geri dönüşüm gazı tasfiyesinin yıkanması;
- stabilizasyon;
- benzen ayırma;
- ağır aromatik ayırma / yıkama tolueni üretimi;
- hidrojen geri kazanımı/hidrojen saflaştırma ünitesi (HPU).

Besleme stoku devralma/ çıkış gazı yıkama

Bir TX-fraksiyonu besleme tamburundan gelen taze besleme, önceden ısıtılmış geri dönüşüm gazı ve az miktarda bir dimetil disülfür (DMDS)/toluen karışımı enjekte edildikten sonra toluen yıkaması ile karıştırılır. Beslemedeki DMDS'nin ppm seviyeleri, reaktörde ve akış aşağı ekipmanda filaman kok oluşumunu en aza indiren hidrojen sülfite dönüşecektir. Toplam karışım, reaktör çıkışı ile ısı entegrasyonu yapılarak önceden ısıtılır, buharlaştırılır ve ateşlenen bir ısıtıcıyla uygun reaktör giriş sıcaklığına yükseltilir. Besleme sistemi, benzeni dengeleyici kolon çıkış gazından çıkarmak için bir çıkış gazı yıkayıcı içerir (bkz. 'Stabilizasyon'). HPU'nun (bkz. 'hidrojen geri kazanımı/hidrojen saflaştırma ünitesi (HPU)') aromatik ayırıcısı tarafından geri kazanılan sıvı da basınçsız hale getirilir ve salınan çözünmüş gazlar bu yıkayıcıya yönlendirilir. TX beslemesinin küçük bir kısmı yıkama sıvısı olarak kullanılır ve besleme tamburuna geri dönüştürülür. Saflaştırılmış yıkayıcı çıkış gazı, bir çıkış gazı kompresörü ile saha yakıt gazı sistemine gönderilir.

Hidrodealkilasyon reaktörü

Reaktör, refrakter betondan bir iç izolasyona/astara sahip, boru şeklinde bir reaktördür. Hidrodealkilasyon reaksiyonu ekzotermik olduğundan, reaktör sıcaklığı, farklı noktalarda söndürme gazı enjekte edilerek kontrol edilir. Dealkilasyon derecesi, geri dönüşüm gaz miktarını ve/veya reaktör giriş sıcaklığını değiştirerek kontrol edilir. Ana reaksiyonlar toluen ve C₈/C₉ aromatiklerinin benzen ve metan/etana dealkilasyonudur. TX fraksiyonunda bulunan parafinik hidrokarbonlar, reaksiyon koşulları altında metan ve etana parçalanır. Ayrıca, yan reaksiyonlardan az miktarda daha ağır aromatikler oluşur. Sıcak reaktör çıkış akımı, reaktör beslemesini ön ısıtmak ve buharlaştırmak ve stabilizasyon ve benzen kolonu yeniden kazanları için ısı yükünü sağlamak için çeşitli ısı eşanjörlerinde kullanılır.

Hidrojen tedariki / geri dönüşüm gazı kompresörü / geri dönüşüm gazı tasfiyesi yıkama

Reaktör çıkışı soğutulur ve bir buhar-sıvı ayırma tamburuna gönderilir. Bu ayırıcıdan gelen sıvı stabilizatöre gönderilir. Bunun küçük bir kısmı, sürekli olarak sıvı söndürücü olarak kullanılır. Ayırıcıdan gelen buhar, bir geri dönüşüm gazı kompresörü ile taze beslemeye geri dönüştürülür. Hidrodealkilasyon reaksiyonlarında tüketilen hidrojeni telafi etmek için geri dönüşüm gazına hidrojen eklenir. Geri dönüşüm gazındaki metan/etanı kontrol etmek için bir geri dönüşüm gazı tasfiyesi sürdürülür ve soğutulduktan sonra aromatikleri uzaklaştırmak için bir toluen yıkama kulesine gönderilir (bkz. "ağır aromatiklerin ayrılması/ yıkama tolueni üretimi"). Yıkama kulesinden çıkan gaz, HPU'ya gönderilir (bkz. 'Hidrojen geri kazanım/Hidrojen Saflaştırma Ünitesi (HPU)'). Bu gazdaki benzen içeriği, HPU'nun donmasını önlemek için mümkün olduğunca düşük olmalıdır. Yıkama kulesinden çıkan sıvı haldeki dip tortusu ürün besleme sistemine geri döndürülür.

Stabilizasyon

Ayırıcıdan gelen sıvı önceden ısıtılır ve toplam geri akışla çalışan stabilizatör kolonuna gönderilir. Stabilizatörden gelen yoğunlaşmayan buharlar, aromatikleri yıkamak için çıkış gazı yıkayıcısına gönderilir. Dip ürünü, benzen ayırmaya gönderilir. Stabilizatör kolonun çalışması, nihai saf benzen ürünündeki aromatik olmayan maddelerin türünü ve miktarını belirler. Bazı durumlarda, stabilizatör dip ürünü, spesifikasyona uygun benzen üretmek üzere (di)olefin izlerini gidermek için ek bir kille arıtma aşaması gerektirir. Kilin aktivitesi, kapalı bir sisteme buharlama ile korunabilir, ancak bir noktada kil yükü tükenir ve değiştirilmesi gerekir.

Benzen ayırma

Benzen kolonu, yüksek saflıktaki benzen damıtma ürününü ayırır. Bu kuleden çıkan ve toluen, C₈ aromatikleri ve daha ağır aromatiklerden oluşan dip tortusu, ağır aromatik ayırıştırma / yıkama tolueni üretim bölümüne gönderilir.

Ağır aromatik ayırma / yıkama tolueni üretimi

Toluen kolonu, kombine benzen kulesi dip akımı ile dip sirkülasyon ürününden yıkama toluenini geri kazanır. Bu kuleye kombine beslemeyi ısıtmak için ateşlemeli bir ısıtıcı kullanılır. Yıkama tolueni soğutulur ve yıkama kulesine gönderilir. Toluen kolonunun daha ağır aromatik fraksiyonu (HDA tortusu) alt ürünü buharda yeniden işlenir

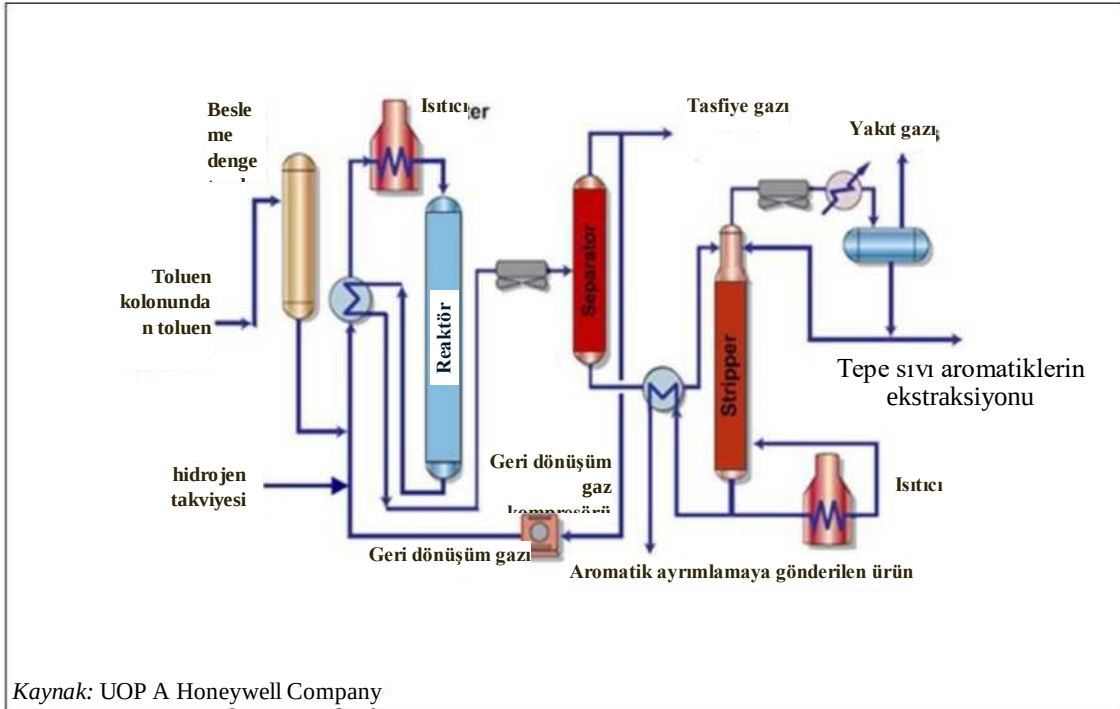
parçalayıcı. Bazı toluen kolon tasarımları, ayırmayı kolaylaştırmak için buhar enjeksiyonunu da içerebilir.

Hidrojen geri kazanımı / hidrojen saflaştırma ünitesi (HPU)

Toluen yıkama kulesinden gelen gaz, hidrojen geri kazanımı için HPU'ya gönderilir. HPU, gazdaki etan ve metanın otomatik soğutma, aşamalı sıvılaştırma ve basınçsızlaştırma/buharlaştırma yoluyla ayrılmasını sağlayan ve ortaya yüksek saflıkta bir hidrojen ürünü gazı çıkaran bir soğuk kutudur. Yüksek basınçlı gaz, ilk HPU çok yönlü ısı eşanjörüne girer ve soğuk ürün akışına karşı yönde soğutulur. Bu ilk aşamada, gazda kalan aromatikler yoğunlaştırılır ve ayrıştırılarak çıkış gazı yıkayıcısına geri gönderilir. Bu ilk aşamadan çıkan gaz, ikinci bir çok yönlü ısı eşanjöründe daha da soğutulur. Bu ikinci aşamada, etan ve metanın bir kısmı yoğunlaştırılır, ayrılır ve çözünmüş hidrojen ve metanın damıtıldığı etan kolonuna doğru genleştirilir. Kalan sıvı etan fraksiyonu, önce ikinci ve sonra birinci çok yönlü ısı eşanjöründe genleştirilir, buharlaştırılır ve ısıtılır. Daha sonra buhar parçalayıcı beslemesi olarak kullanılmak üzere etan kompresörüne veya alternatif olarak yakıt gazı sistemine gönderilir. Etan kolonu için ısı kaynağı olarak, ikinci çok yönlü ısı eşanjörünün bir bölümü kullanılır. Etan ayırıcıdan gelen gaz fazı üçüncü bir ısı eşanjöründe daha da soğutulur ve yoğunlaşan metan ayrıştırılarak yüksek saflıkta (hacmen % 85-90) hidrojen elde edilir. Saflaştırılmış hidrojen üçüncü, ikinci ve birinci ısı eşanjörlerinde ısıtılır ve geri dönüşüm gazına geri döndürülür. Sıvılaştırılmış metan basınçsızlaştırılır/buharlaştırılır. Saflaştırılmış hidrojenin küçük bir kısmı da düşük bir metan ayırıcı sıcaklığı elde etmek için bu akışa verilerek basınçsızlaştırılır. Bu karışım üçüncü ısı eşanjöründe ısıtılır ve etan kolonunun tepe akımına gönderilir. Metan ayırıcıdan buharlaşan sıvı ve etan kolonunun tepe akımından oluşan toplam metan fraksiyonu, ikinci ve birinci ısı eşanjörlerinde ısıtılır ve yakıt gazı sistemine gönderilir.

4.2.2.4.2 Toluen oransızlaştırma (TDP)

Toluen ürünü mevcut olduğunda, toluen oransızlaştırma işlemleriyle ilave değerli karışık ksilenler ve benzen üretilir.



Kaynak: UOP A Honeywell Company

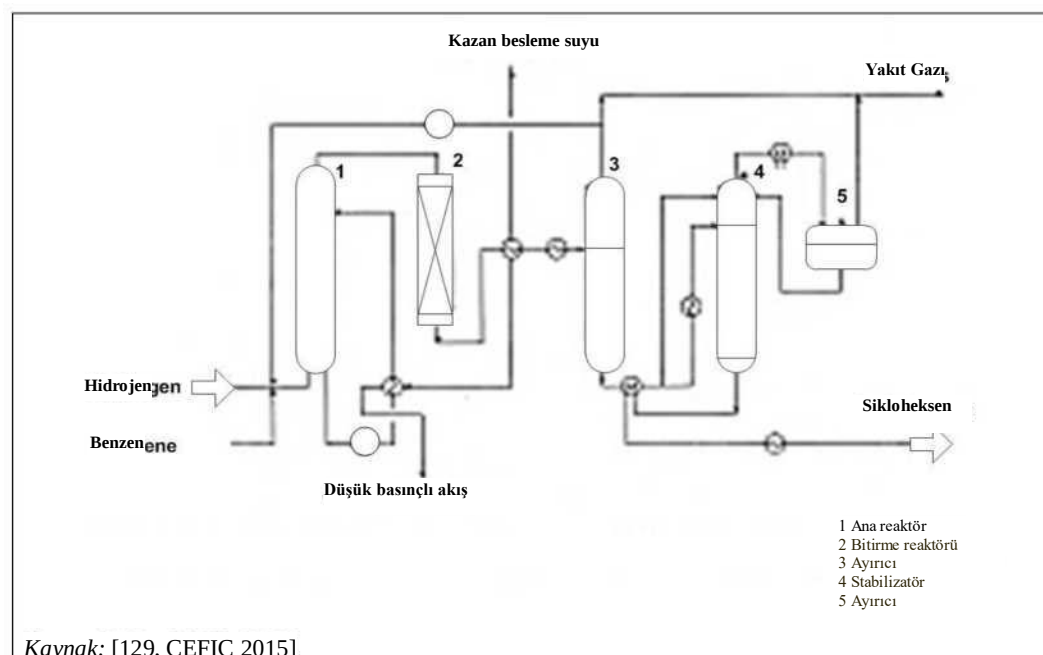
Şekil 4.9: Tipik toluen oransızlaştırma prosesi

Taze toluen beslemesi, hidrojen açısından zengin geri dönüşüm gazı ile birleştirilir, önceden ısıtılır ve reaksiyon sıcaklığına (yaklaşık 330 °C) yükseltildiği ateşlenmiş bir ısıtıcıda buharlaştırılır. Sıcak buhar beslemesi, toluenin % 30-50'sini benzene ve karışık ksilenlere dönüştüren sabit yataklı bir katalizörlü bir reaktöre (yaklaşık 30 bar basınçta çalışan) gönderilir. Reaktörden çıkan atık, kombine beslemeyle ısı alışverişi yoluyla soğutulur ve ürün ayırıcısına gönderilir. Hidrojen açısından zengin gaz, ayırıcının tepesinden alınır ve reaktöre geri dönüştürülür. Hidrojenin küçük bir kısmı, birikmiş ince uçları geri dönüşüm gaz döngüsünden gidermek üzere temizlenir ve reaktör hidrojen tüketimini telafi etmek için hidrojen eklenir. Ayırıcının altından çıkan sıvı, bir sıyırıcı kolonuna gönderilir. Sıyırıcının tepe akımı soğutulur ve gaz ve sıvı ürünlere ayrılır. Sıyırıcı tepe gazı, yakıt gazı sistemine gönderilir. Sıyırıcı üst sıvısındaki herhangi benzen, rafineride yeniden işleme ve aromatik ekstraksiyonu ile geri kazanılabilir. Benzen ve karışık ksilen ürünleri, reaksiyona girmemiş toluen ile birlikte sıyırıcının tabanından alınır ve aromatik ayırlama ve ürün geri kazanım tesislerine gönderilir.

Karışık ksilen ürününde ana C₈ izomeri olarak para-ksilen oluşumunu destekleyen karmaşık bir katalizör kullanan seçici toluen oransızlaştırma işlemleri dahil olmak üzere, çeşitli toluen oransızlaştırma prosesleri geliştirilmiştir. Karışık ksilenlerin artan para-ksilen içeriği, daha verimli bir para-ksilen ürünü geri kazanım aşamasına imkan sağlar.

4.2.2.4.3 Sikloheksan üretimi

Sikloheksan, yüksek saflıktaki benzenin (ağırlıkça en az 98 wt- ----- Hem sıvı hem de buhar fazında benzen hidrojenasyonu için çeşitli işlemler mevcuttur. Bazı proses tasarımlarında, benzenin hidrojenlenmesinden önce, besleme, kükürt bileşiklerinin kalıntılarını gidermek için ilk olarak bir hidrodesülfürizasyon reaktörüne gönderilir. Tüm prosesler için ortak olan, benzen ve fazla miktarda hidrojenin, 80–300 ° C sıcaklıkta ve yaklaşık 30 bar basınçta destekli bir metal katalizörle temas ettirilmesidir. Bir veya daha fazla reaktör ile yüksek bir dönüşüm oranı elde edilmektedir ve yüksek düzeyde ekzotermik olan hidrojenleme reaksiyonu ile reaktörlerin her birinde ortaya çıkan ısıyı yönetmek ve potansiyel olarak geri kazanmak için bazı sistemler dahil edilmiştir. Tipik olarak, yakıt gazı sistemine gönderilen temizleme gazını veya hidrojen geri kazanımını en aza indiren hidrojen geri dönüşüm gazı sıkıştırma tesisleri de dahil edilmiştir. Hafif uçlar, bir stabilizatör ile sikloheksan ürününden çıkarılır ve tipik olarak yakıt gazı sistemine gönderilir.



Şekil 4.10: Tipik sikloheksan üretimi

4.2.3 Normalden farklı çalışma koşulları

Aromatik tesislerinde normal işletme koşulları dışındaki durumların meydana gelmesini ve etkilerini azaltmak için yaygın olarak alınan tedbirler aşağıda gösterilmiştir.

4.2.3.1 Genel normalden farklı çalışma koşulları

İşlemin herhangi bir bölümünde normal çalışma koşulları dışında aşağıdaki durumlar ortaya çıkabilir ve bunlar genellikle yılda yedi günden az bir süreye denk gelir:

- zorunlu denetimler için devreden çıkarma/devreye alma;
- ekipman arızaları (örn. dahili/harici korozyon nedeniyle);
- ekipman kirlenmesi/temizlenmesi (bazı aromatik ekstraksiyonu işlemlerinde, normal çalışma koşulları dışında ortaya çıkan korozyon, kirlenme veya köpüklenme sorunlarını önlemek için işlem sırasında kimyasal katkı maddeleri enjekte edilebilir);
- hidrojen tedarikinde kesintiler (hidrojenin kullanıldığı yerlerde);
- yakıt beslemede kesintiler (ateşlemeli ısıtıcıların kullanıldığı yerlerde);
- takılmalar (güvenlik aygıtlarının arızalanmasıyla başlar);
- geri dönüşüm gaz kompresörü sorunları nedeniyle ekipman arızaları.

Normal çalışma koşulları dışındaki bu durumlarda, ekipman bileşenlerinin havalandırılmalarının alevlendirilebileceği bildirilmektedir. Aromatik ekstraksiyon prosesleri için, atık su arıtma operasyonlarının dengesini bozmamak için, atık sudaki çözücü konsantrasyonu izlenir.

Çözücü rejenerasyonu normal bir işletim prosedürü olarak kabul edilir.

4.2.3.2 Spesifik normalden farklı çalışma koşulları

Para-ksilen geri kazanımı için normalden farklı çalışma koşulları, adsorpsiyon proseslerindeki ayırtılma kulesindeki bozukluklardan veya kristalleştirme proseslerindeki soğutma devresi bozukluklarından da kaynaklanabilir.

Toluen oransızlaştırma için normalden farklı çalışma koşulları, ayırıcı kuledeki bozulmalardan kaynaklanabilir.

Sikloheksan üretimi için normalden farklı çalışma koşulları, ekipmandaki takılmalar ile ortaya çıkabilir (güvenlik aygıtlarının arızalanmasıyla başlar).

Katalitik prosesler için normalden farklı çalışma koşulları, katalizör rejenerasyonu veya değiştirilmesinden de kaynaklanabilir. Pirolez benzininin hidrojenlenmesi için 4.2.2.1.4 kısmında da açıklandığı gibi, aromatik tesisleri, zamanla etkisiz hale gelen katalizörlerle çalışır. Bu etkisizleşmeden sorumlu olan birkaç mekanizmadan biri, katalizör yüzeyinde karbonlu tortu (kok) birikimidir. Etkisizlik; dönüştürme, seçicilik veya diğer işlem parametrelerinin gerekli spesifikasyonun altına düştüğü bir seviyeye geldiğinde, katalizörün değiştirilmesi veya yenilenmesi gerekir. Katalizörün rejenere edilmesi ve yeniden kullanılması tercih edilen seçenektir.

Bununla birlikte, katalizör rejenerasyonunun etkinliği, etkisizleşmenin niteliklerine bağlıdır. Bazı zehirlerin katalizörden çıkarılması zordur (hatta imkansızdır). Benzer şekilde, sinterleme ve termal etkisizleşme bir sonucu olarak etkisiz hale gelen katalizörler geri döndürülemez.

Kok giderimini amaçlayan katalizör rejenerasyonunun sıklığı, büyük ölçüde besleme özelliklerine, katalizör seçimine ve temel reaktör performansı kontrollerine (yatak kalitesi, sıvı boşluk hızları, sıcaklıklar, vb.) bağlıdır. Kok oluşumu, beslemenin artırılması ve çalışma koşullarının kontrolü ile en aza indirilebilir.

Yalnızca piroliz benzini arıtma katalizörleri sık (hafif) yenilenmeye ihtiyaç duyar. Piroliz benzini besleme kalitesine bağlı olarak, birinci aşama hidrofinasyon reaktör katalizörü yaklaşık olarak iki yılda bir tam rejenerasyon gerektirecektir. Yedek bir reaktör, katalizör *yerinde* rejenere edilirken veya yeni katalizörle değiştirilirken işlemlerin devam etmesini sağlayabilir. İkinci aşama reaktör için, yedek bir reaktör veya rejenerasyon sistemi normalde kullanılmaz ve ünitenin, katalizörü yenilemek veya değiştirmek için birkaç yılda bir kapatılması gerekir.

4.2.4 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Aşağıda belirtilen sistemler çevrenin korunması için kritik öneme sahip işlemler gerçekleştirmektedir ve bu sistemler, mümkün olan en uzun süre boyunca çalışır durumda olmalıdır:

- kapalı havalandırma ve tahliye sistemleri;
- düşük basınçlı havalandırma akışlarının alevlenmesini önlemek için yeniden sıkıştırma sistemi;
- PSA geri kazanım sistemi;
- atık gaz arıtma sistemi;
- kapalı soğutma suyu sistemi;
- API yağ-su ayırıcılar;
- atık su arıtma sistemi;
- ayrılmış/özel çözücü devridaim sistemleri.

4.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

4.3.1 Hava emisyonları

Aromatik tesisleri genellikle rafinerilerin yardımcı tesislerine (havalandırma başlığı, tutuşturma sistemi vb.) entegre edilir. Bu nedenle, tesisin kanalize kaynaklarından havaya verilen proses emisyonları en yaygın olarak rafineriyle paylaşılan veya rafineriye ait olan boru sonu cihazlara gidecektir. Bazı eski tesislerde hala doğrudan atmosfere veya tutuşturmaya gönderilen emisyonlar olabilir. Bununla birlikte, CWW MET sonuçlarına göre MET, emisyonların mümkün olduğu ölçüde çevrelenmesi ve arıtılması ve tutuşturmanın yalnızca güvenlik nedenleriyle veya rutin olmayan işlemler için kullanılması gerektiğidir. Proses havalandırma akışları yalnızca kalorifik değere değil, aynı zamanda yeniden kullanılmak üzere geri kazanılabilen hidrojen gibi değerli bileşiklere de sahiptir.

Aromatik tesislerden havaya salınan başlıca çevresel emisyonlar yakma ile ilgilidir. Isıtma sıvısı hizmetlerini besleyen buhar kazanları veya kızgın yağ fırınları aromatik tesislere tahsis edilmiş veya yakındaki tesislerle paylaşılıyor olabilir. Bu tesislerden bazıları, ayırlama bölümünde üretilen katran akımı gibi geleneksel olmayan (ticari olmayan) yakıtı da yakabilir.

Yakma üniteleri genellikle reaksiyon karışımlarının ısıtılması (örneğin hidrojenleme için) veya damıtma ısı değiştirgeçleri için enerji sağlar. Bunlar, parçalayıcılardaki gibi kimyasal dönüşümler için özel reaksiyon koşulları üretmek üzere tasarlanmamışlardır; dolayısıyla (termal kapasite göz önünde bulundurularak) LCP MET-Ref belgesinin kapsamında olup, LVOC MET-Ref kapsamının dışındalardır.

Kaçak emisyonlar ve depolamadan kaynaklanan emisyonlar (örneğin benzen) da önemlidir. Bazı tesisler, tesisin farklı bölümleri arasında besleme/ara depolama tanklarına sahip olabilir. Bu tankların hammadde, ara ürünler ve ürün depolamasından kaynaklanan UOB emisyonlarına neden olma potansiyeli vardır. Depolamadan kaynaklanan emisyonların kontrolü EFS MET-Ref'te açıklanmaktadır.

Normal çalışma koşulları altında, özellikle ilgili proseslerin bazı bölümleri pozitif basınç altında gerçekleştirildiğinden dolayı havaya UOB'lerin kaçak emisyonu potansiyeli vardır. Kaçak emisyonlar pompalar, contalar ve flanşlar, vanalar vb. ekipmanlardan kaynaklanabilir. Kaçak emisyonların kontrolü CWW MET-Ref'te açıklanmaktadır.

4.3.1.1 Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyonundan (YT1 üniteleri) kaynaklanan hava emisyonları

Modern piroliz benzini artıma ünitelerinin doğrudan hava emisyonları yoktur, ancak bazı eski ünitelerde hidrojenleme adımlarından birinde veya ayırlamada bu tür emisyonlar ortaya çıkabilir. Emisyonlar kanalize edilir ve net emisyonlar, boru sonu arıtmanın türüne ve verimliliğine bağlı olacaktır. Emisyon kaynaklarından bazıları şunlardır:

- ilk adımdan sonraki sıcak ayırıcı: UOB'ler, H₂S, CH₄, benzen, toluen ve diğer hafif hidrokarbonlar; doymamış olefinler;
- ikinci aşamadan sonraki soğuk ayırıcı: UOB'ler, H₂S, CH₄;
- geri dönüşüm kompresör tasfiyeleri: UOB'ler, H₂S, CH₄;
- akış aşağı yönlü dengeleyici kolonlar veya flaş havalandırma: UOB'ler, H₂S, CH₄;
- tepe kolon tanklarının ve vakum sistemlerinin havalandırmaları: UOB'ler;
- gaz geri kazanım bölümünden tasfiyeler/akışlar: UOB'ler, H₂S, CH₄;
- yerinde katalizör rejenerasyonundan çıkan atık gaz;
- katalizör değişiminden kaynaklanan atık gaz.

4.3.1.1.1 Katalizör rejenerasyonundan kaynaklanan emisyonlar

Birçok operatör, katalizörlerin yenilenmesi için katalizör sağlayıcısı veya başka bir hizmet sağlayıcı ile taşeronluk sözleşmesi yapar. Dışarıda rejenerasyonun tercih edilmesi, kurulumda rejenerasyondan kaynaklanan hava emisyonlarını önleyecektir, ancak değiştirme sırasında ortaya çıkan toz emisyonları bir sorun olabilir; değiştirme işlemi, oluşan tozu azaltmak / toplamak için filtreler ve vakum cihazları kullanılarak yapılabilir.

Bazı operatörler, hidrojenleme katalizörü rejenerasyonunun belirli aşamalarını veya tamamını yerinde gerçekleştirir (bkz. 4.2.2.1.4). Ortaya çıkan atık gazı arıtmanın en yaygın yolu, tozun basitçe suyla yıkandığı bir yaş toz azaltma yöntemi olarak kok giderme tamburunun kullanılmasıdır; ancak bu, atık gazdaki tüm UOB'leri gidermek için yeterince verimli olmayacaktır. Harcanan yıkama sıvısı, atık su arıtmasına yönlendirilir.

Tercih edilen arıtma seçenekleri, çeşitli rejenerasyon aşamaları için farklılık gösterir. Yoğunlaştırıcıdan çıkan çıkış gazı (bkz. 4.2.3.2) tipik olarak:

- hidrokarbonları ve CO'yu (hava / buhar sıyırma işleminden kaynaklanan oksijen içeren çıkış gazı) azaltmak için bir fırına gönderilir; veya
- atmosfere salınmadan önce arıtılır (tipik olarak bir kok giderme tamburunda yıkanır (yukarıya bakınız)); veya
- tutuşturmaya gönderilir.

Mevcut arıtma seçenekleri Tablo 4.2'de özetlenmiştir.

Tablo 4.2: Seçici hidrojenlemedeki katalizör rejenerasyonu sırasında gaz halindeki atıklar

	Isıtma	Sıyırma	Ön oksitleme	Yakma	Soğutma 1	Soğutma 2
Temel gaz bileşenleri	N ₂	Buhar	Buhar + hava	Buhar + hava	Buhar	N ₂
Kirleticiler	Hidrokarbonlar	Hidrokarbonlar	CO, CO ₂ , hidrokarbonlar ve safsızlıklar ⁽¹⁾	CO, CO ₂ , hidrokarbonlar ve safsızlıklar ⁽¹⁾	Safsızlıklar ⁽¹⁾	Safsızlıklar ⁽¹⁾
Gidilen yol	Termal azaltma ⁽²⁾	Termal azaltma ⁽²⁾	Kok giderme tamburu ⁽³⁾	Kok giderme tamburu ⁽³⁾	Kok giderme tamburu ⁽³⁾	Termal azaltma ⁽²⁾
(1) Safsızlıklar, hammaddelerde eser miktarlarda bulunan ve katalizör üzerinde adsorbe edilen bileşikler ifade eder. (2) Genellikle tutuşturma; alternatifler yakma (fırın) veya oksitleyicidir. (3) Termal azaltmaya (bakınız dipnot⁽²⁾) veya atmosfere yönlendirilmeden önce.						

Çıkış gazı ayrıca sahanın yakıt gazı sistemine de gönderilebilir (hidrojen ile sıcak sıyırma işleminden çıkan çıkış gazı için kullanılır).

4.3.1.2 Aromatik ekstraksiyonu ve benzen/toluen üretim proseslerinden (YT2 üniteleri) kaynaklanan hava emisyonları

Bu bölüm ile alakalı hidrokarbon emisyonu, çok yüksek konsantrasyonlarda benzen (CMR maddesi olarak sınıflandırılır) ve burada yönetilen diğer aromatikler göz önüne alındığında özellikle önemlidir. Bu nedenle, üreticilerin UOB emisyonlarını en aza indirmek için çaba göstermesi gerekir. Emisyonları önlenmesi gereken diğer özel önem arz eden maddeler, ayrıca mutajenik madde olarak belirlenmiş olan N-metil-2-pirolidon (NMP) gibi özütleme çözücüleridir.

Bununla birlikte, bu çözücüler, bu bölümde yönetilen diğer kimyasal bileşiklere kıyasla tipik olarak düşük uçuculuğa sahip yüksek kaynayan maddelerdir. Ayrıca, çözücü bozunmasından kaynaklanan bileşiklerin (sülfolan bozunmasından kaynaklanan SO₂ gibi) de dikkate alınması gerekir.

Emisyon kaynaklarına bazı örnekler şunlardır:

- ekstraktif damıtma kolonu tepe havalandırması;
- çözücü geri kazanım kolonu tepe havalandırması;
- ayırlama tepe havalandırması;
- sıyırıcı tepe havalandırması;
- kil kulesi doldurma/boşaltma;
- vakum sistemlerinin havalandırmaları.

4.3.1.3 Ksilen ayırlama/kille arıtma, ksilen geri kazanımı ve ksilen izomerizasyonundan (YT3 üniteleri) kaynaklanan hava emisyonları

Proses havalandırmaları: modern üniteler, bazı eski ünitelerin aksine, doğrudan havaya UOB salınımı yapmaz. Bu kanalize akışlara örnekler şunlardır:

- geri dönüşüm kompresör tasfiyeleri;
- ksilen izomerizasyon stabilizatörü/kolonları/flaş havalandırma;
- tepe kolon tanklarının havalandırmaları;
- gaz geri kazanımından tasfiye/akışlar.

Kristalleştirme prosesleri durumunda, ilgili soğutucu akışkan sisteminden kaçak emisyonlar da meydana gelir.

4.3.1.4 Diğer dönüştürme proseslerinden (YT4 üniteleri) kaynaklanan hava emisyonları

Modern HDA üniteleri, havaya doğrudan UOB emisyonlarına sebep olmaz; ancak bazı eski üniteler, stabilizatör adımı veya ayırlamada havaya bu tür emisyonlar gerçekleştirebilir. Havalandırma akışları şunları içerir:

- geri dönüşüm gaz kompresöründen önce alınan tasfiye;
- stabilizatör kolon tepe akışları;
- ayırlama kolonlarının tepe havalandırmaları.

Toluenin hidrodealkilasyon işlemlerinden gelen havalandırmalar şunları içerir:

- benzen-metan ayırlama havalandırması;
- ayırıcı flaş tambur havalandırması;
- katalizör yenileme işlemlerinden havalandırmalar;
- stabilizasyon tepe havalandırması;
- H₂ saflaştırma stabilizatörü tepe havalandırmaları.

Sikloheksan üretim prosesi sırasında, bir miktar sikloheksan içerebilen küçük miktarlarda çıkış gazı üretilir. Tipik bir tesis kurulumunda, bu çıkış gazı toplanır ve muhafaza edilir ve diğer işlemler için ısıtma gazı olarak kullanılır. Modern sikloheksan tesisleri doğrudan UOB'ye sahip

değildir

havaya emisyonlar. Ana gaz halindeki akım, reaksiyondan çıkan (geri dönüşüm kompresörüne yönlendirilen) çıkış gazıdır.

4.3.2 Su emisyonları

Farklı işlem bölümlerinden suya giden bir dizi atık akışı vardır. Mevcut organik maddeler, toksisiteleri veya oksijen ihtiyaçları nedeniyle, bazıları doğrudan su ortamına boşaltılırsa zarara neden olabilecek bir dizi maddeden oluşacaktır. Bununla birlikte, bu maddelerin çoğu biyolojik olarak bozunur ve akış aşağı yönünde biyolojik atık su arıtma tesisi gereklidir. Bu, tüm saha için ortak bir tesis olacaktır ve aromatik tesisleri normalde rafinerilerin içinde bulunduğundan, atık su arıtma tesisi genellikle rafineride yer alacaktır.

Atık sudaki en önemli kirleticiler BTX ve ön işlem (örn. sıyırma, bkz. 4.4.2) ve izleme gerektirebilecek olan, ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan çözücülerdir (örn. sülfolan veya DMSO).

4.3.2.1 Buharla parçalanmış nafta hidrofinasyonundan (YT1 üniteleri) çıkan atık su/sıvı atık

Normalde, piroliz benzini ünitesine verilen besleme, su ile doyurulur. Piroliz beslemesinden gelen su, üniteye birkaç tamburlu su boşaltma noktasında biriktirilir ve saha atık su arıtma tesisine gönderilir.

Ayrıca buharlama veya durulamadan kesintili olarak çıkan atık su da toplanarak saha atık su arıtma tesisine gönderilmektedir.

Karşılaşılabilecek organik maddelerin çoğu, özellikle artan sıcaklıklar ve diğer bileşenlerin varlığıyla artan potansiyel çözme etkisi göz önüne alındığında, suda bir miktar çözünürlüğe sahip olacaktır.

Anketlerden elde edilen veriler çok azdır ve ünitelerden gelen atık su hacmi akışının nispeten düşük olabileceğini göstermektedir (0,01–0,2 m³/ton ürün, vakum sistemlerinden <0,3 m³/s).

4.3.2.2 Aromatik ekstraksiyon ve benzen/toluen üretim proseslerinden (YT2 üniteleri) çıkan atık su

Atık su akışları şunları içerir:

- Aromatik ekstraksiyon proseslerinde, geri kazanım kolonunu / solvent rejeneratör vakumunu korumak için bir buhar püskürteci kullanılır, bu kondens hidrokarbonlarla kirlenebileceğinden atık su arıtma tesisine yönlendirilen bir kondens üretilir.
- Değiştirilmesi gereken bir kil yükü (veya bazı durumlarda hidrofinasyon katalizörünü de yeniden biçimlendirir), boşaltılmadan önce hidrokarbonlardan arındırılmak üzere kapalı bir yoğunlaştırma sistemine buharlanır. Kondensat, atık su arıtma tesisine gönderilir.
- Benzen/toluen üretiminde, besleme "yaş" bir aromatik ekstraksiyonu işleminden geldiğinde, su, benzen kolonunun damıtma ürünü alıcısının su haznesinden boşaltılır. Üretilen her bir ton aromatik ekstrakt için birkaç yüz gram su üretilebilir ve bu su, atık su arıtma tesislerine gönderilir.

Bu akımlar BTX, çözücü, metanol (veya aseton) ve güçlü polar özelliğe sahip yardımcı maddeler (alkoller, ketonlar) içerebilir. Ankete verilen yanıtlarda, DMSO veya sülfolan gibi çözücüler ve C₆₋₉ aromatikler gibi hidrokarbonlar yer almaktadır.

4.3.2.3 Ksilen ayırlama/kille arıtma, ksilen geri kazanımı ve ksilen izomerizasyonundan (YT3 üniteleri) çıkan atık su

Ksilen ayırlama/kille arıtma, değiştirilmesi gereken bir kil yükü, boşaltılmadan önce hidrokarbonlarından arındırılmak üzere kapalı bir yoğunlaştırma sistemine aktarılır. Kondensat, atık su arıtma tesisine gönderilir.

Para-ksilenin kristalleştirmede beslemeli kurutuculardaki su, sıcak gaz kullanılarak, küçük miktarlarda birikmiş suyun atık su arıtma tesisine gönderildiği kapalı bir yoğunlaşma sistemine sıyrılır.

Ksilen izomerizasyonunda, heptan giderici damıtma ürünü tamburundan işlenen her ton ksilen için 100 gramdan az su üretilmekte ve bu su atık su arıtma tesislerine gönderilmektedir.

4.3.2.4 Diğer dönüştürme birimlerinden (YT4 üniteleri) gelen atık sular

Sikloheksan tesisine verilen besleme genellikle hiç su içermez veya çok az su içerir. Üretilen su miktarı düşüktür ancak aynı zamanda beslemenin bileşimi ve tesis tasarımına da bağlıdır.

Su, su hazneleri veya diğer drenaj sistemleri aracılığıyla sistemden tahliye edilebilir.

Toluenin hidrodealkilasyonda, kil yükünün rejenerasyonundan üretilen su toplanır ve saha atık su arıtma tesisine gönderilir. Toluen kolonunda buhar enjeksiyonu kullanılıyorsa, su sürekli olarak tepe sisteminden uzaklaştırılır ve yine saha atık su arıtma tesisine gönderilir.

4.3.3 Hammadde tüketimi

Belgenin 4.2 kısmında da açıklandığı gibi, yapı taşı/proses birimine bağlı olarak, aromatik işlemler için kullanılan hammaddeler esas olarak farklı hidrokarbon besleme stokları (aromatik bileşiklerin yanı sıra doymuş hidrokarbonlar ve olefinler içerebilir), çözücüler, hidrojen, hava, su, katalizör ve kil malzemesidir. Bu hammaddelerin çoğu için, belirli tüketim seviyelerine ilişkin neredeyse hiç veri sağlanmamıştır. Malzemenin atık olarak kaybedildiği durumlar için veriler 4.3.6 kısmında özetlenmiştir.

4.3.4 Enerji tüketimi

Ticari olmayan yakıtları kullananlar da dahil olmak üzere aromatiklerin üretimi ile ilişkili yakma tesisleri (örneğin buhar üretimi için), LCP MET-Ref kapsamındadır. Düşük NO_x brülörleri gibi enerji üretim (besleme) cihazları ve işlemlerini (kızgın yağ fırınları, buhar kazanları) ele alan teknikler de LCP MET-Ref'te kapsamaktadır.

Aromatik tesisler, ısıtma (örn. reaksiyonlar, damıtmalar) için yakıt ve buhar ile, elektrik enerjisi (örn. kompresörler ve pompalar) tüketir.

Sahip oldukları son derece farklı konfigürasyonlar nedeniyle farklı aromatik tesisleri arasında karşılaştırma yapmak zordur. Yalnızca birkaç operatör veri sağlamıştır. Tablo 4.3'teki aralıklar, farklı işleme birimleri için enerji tüketiminin büyüklük sırasını göstermektedir.

Tablo 4.3: Bir ton ürün başına enerji kullanımı

		Piroliz benzini YT1	BTX ekstraksiyonu YT2	Ksilen ayırlama YT3
		(kWs/t)	(kWs/t)	(kWs/t)
Toplam	Maks.	462	1564	2854
	Min.	418	633	1757
Buhar	Min.	182	531	382
	Maks.	363	622	1398
Elektrik	Min.	15	11	292
	Maks.	54	72	320
Yakıt	Min.	40	149	1054
	Maks.	226	875	3960

Kaynak : Veri toplama çalışmasından elde edilen veriler (2012).

4.3.5 Su kullanımı

Aromatik üretiminde proses suyunun bir dizi potansiyel kullanımı vardır, ancak fiili proses suyu kullanımı genellikle ölçülmez. Bu kullanımlar aşağıda listelenmiştir:

- Ekstraksiyon işlemleri.
- Çözücü geri kazanım prosesleri. Proses akımlarının yıkanması için (örn. tuzları gidermek için), iyon değişim kolonlarının rejenerasyonu için ve kullanılmış kil ve katalizörün arıtılması için buhar üretmek üzere kazan besleme suyu olarak su kullanılması gerekebilir.
- Kostik yıkamalar. Su, bazı hammaddelerle birlikte (örneğin sodyum hidroksit çözeltisi) prosese eklenebilir. Bu hammaddeler, tesise istenen konsantrasyonda teslim edilmiş olabilir veya alındıktan sonra gerekli konsantrasyona seyreltilmeleri gerekebilir; bu nitelikteki herhangi bir amaç için su kullanımı, bu nedenle, hammaddelerin özellikleri bağlamında değerlendirilmelidir.
- İstenilen sonuca daha kolay ulaşılmasını sağlamak üzere, bir kolonun bileşimini ve sıcaklık profilini değiştirmek için ayırlama ve saflaştırma faaliyetlerine bir miktar proses suyu eklenebilir. Ayırlama/saflaştırma faaliyetlerinin özellikleri, bu nedenle proses suyu kullanımı üzerinde bir etkiye sahip olabilir.
- Vakum sistemlerinin (boşaltma püskürteçlerin) çalışmasında, buhar/su devrelerinden tasfiyelerin ikamesi için kullanılan su.
- Kazan besleme suyu.

4.3.6 Yan ürünler ve atık üretimi

Üretilen kalıntılar ve atıklar, kullanılmış katalizör, kullanılmış kil ve çözücü rejenerasyon kalıntılarını içerir. Atık oluşumu, uzun zaman aralıklarında meydana gelen proses geri dönüşüyle yakından ilişkilidir.

4.3.6.1 Yan ürünler

Beslemelerin bileşimi değişiklik gösterebildiğinden ve proseslerde saflaştırma aşamaları yer aldığından, ünitelerin çoğu bir veya birçok yan ürün akışı oluşturur. Tablo 4.4'te, bu tür yan ürün akışlarına (ek olarak bazı gaz halindeki akışlar dahil) birtakım örnekler gösterilmektedir .

Tablo 4.4: Aromatik tesislerinden çıkan diğer ürünler

Birim	Kaynak	Akış
YT1 ünitesi:		
Piroliz benzini hidrojenleme		Yakıt gazı; sürüklenen akış
Piroliz benzini hidrojenleme	Soğuk ayırıcı	Hidrojen
	Pentan giderici	C ₅ ; C ₆ ; C ₇ ⁺
YT2 ünitesi:		
Aromatik ekstraksiyonu	Toluen kolonu	C ₈ ⁺ aromatikler
Ksilen	Ksilen kolonu	C ₉ ⁺ aromatikler
Ekstraktif damıtma	Ekst. damıtma üst kısım	Aromatik olmayan HC
YT3 ünitesi:		
Ksilen kristalleştirme	Santrifüj	Ana sıvı
Ksilen adsorpsiyonu	Ayrımlama	Hafif uçlar
YT4 ünitesi:		
HDA	Ayrımlama	Yakıt; di-fenil; hidrojen; etan
TDP	Ayrımlama	Hafif uçlar; C ₅ ⁺ aromatikler; C ₉ ⁺ aromatikler

Tablo 4.4'te gösterildiği gibi, aromatik ünitelerinin çoğunda, bazıları yüksek kaynama noktalı maddelerden (damıtma ağır kısım, oligomerler, vb.) oluşan küçük bir sürekli yan ürün alt akışı üreten damıtma kolonları vardır.

Atık olmayan ve ayrıca kullanılan bu malzemenin miktarı, bir ton ürün başına 5 kg ile 100 kg arasında değişmektedir.

4.3.6.2 Katalizör rejenerasyonundan kaynaklanan atıklar ve kullanılmış katalizör

Birinci aşamada piroliz benzininin değerini yükseltmek için kullanılan hidrojenleme katalizörleri tipik olarak nikel veya kurşun bazlıdır. Katalizörün periyodik olarak yenilenmesi ve nihayetinde değiştirilmesi gerekir. Bunun gerekli olacağı sıklık, büyük ölçüde zehirlerin varlığına, çalışma koşullarına ve katalizörün niteliklerine bağlı olacaktır. Bkz. 4.2.2.1.2, 4.2.2.1.4 ve 4.2.3.2 sayılı kısımlar.

Katalizör rejenerasyonu, yakma işlemine gönderilen az miktarda tortunun üretilmesine neden olabilir. Kullanılmış katalizörler (harici) metal geri kazanımına gönderilir.

Veri toplamada elde edilen örnek değerler şöyledir: Kullanılmış birinci aşama hidrojenleme katalizörü için 0,0015–0,04 kg/t ürün ve kullanılmış ikinci aşama hidrojenleme katalizörü için 0,009–0,12 kg/t ürün.

Ksilen izomerizasyon reaktörü katalizörü yükü normalde her 6 ila 12 yılda bir değiştirilir. Harcanan katalizör, harici bertaraf veya yakma için boşaltılır.

Sikloheksan üretimi için kullanılan katalizör genellikle destekli platin, nikel veya rutenyum içerir. Katalizörün tipik ömrü 6 ila 12 yıldır; ardından metallerin geri kazanılması için gönderilir.

Toluen oransızlaştırma katalizörlerinin ömrü normalde 10 yıldan fazladır. Değiştirildiklerinde, kullanılmış katalizör harici bertaraf için gönderilir.

4.3.6.3 Harcanmış kil

Harcanmış kil, saf aromatik akışlarından damıtma yoluyla kolayca ayrılabilen ağır kaynatıcılar oluşturmak için küçük miktarlarda olefinin reaksiyona sokulduğu tanklardan çıkar. Kullanılmış kili ikame etmek için (olefin giderme verimini kaybettiğinde), tankın hizmet dışı bırakılması ve sabit yataklı reaktörleri veya adsorberleri boşaltmak için kullanılanlara benzer prosedürler izlenerek boşaltılması gerekir. Çoğu tesiste iki kil arıtıcı bulunur, dolayısıyla bunlardan biri harcanan malzemeyi boşaltmak ve taze kili yüklemek için devre dışı bırakıldığında, diğer arıtıcı çalışır durumda kalarak aromatik üretiminin devam etmesini sağlar.

Piroliz gazı ünitelerindeki kil yüklerinin tipik ömrü altı aydan iki yıla kadardır. Ksilen ayırılama ve geri kazanımından kaynaklanan kil yüklerinin tipik ömrü iki ila altı yıldır. Ksilen izomerleştirme birimlerinden gelen kil yüklerinin tipik ömrü iki yıldır. Kullanılmış kil, bazı ağır kaynayan hidrokarbonlar, zamklar ve aromatik izleri içerebilir ve çevre ve insan üzerindeki etkilerini en aza indirecek şekilde yönetilmelidir. Harici bertaraf veya yakma için boşaltılırlar. Kil malzemesinin seçimi ve kille arıtmanın uygun şekilde işletimiyle kil yükünün ömrünün maksimize edilmesi, bu katı atığı en aza indirecektir.

Tablo 4.5: Veri toplamadan elde edilen kil tüketim aralıkları

Ünite tipi	Harcanan kil (kg/t ürün)
YT1	0,065–0,217
YT2	0,104–0,65
YT3	0,104
YT4	0,005

4.3.6.4 BTX ekstraksiyonundan çıkan çözücü çamuru

Ekstraksiyon ünitesinin çözücü rejenerasyonunda (buharlaştırıcı) katı çamur üretilir. Rejeneratörün dibinde, zamksı katılar, çözücünün bozunma ve oksidasyon ürünleri, tufal, beslemeyle süreklenen ağır kaynayanlar, diğer kalıntılar ve katılara bağlı kalan bir miktar çözücü içeren, az miktarda bir buharlaşmamış kalıntı kalır. Bu karışım, periyodik olarak (tipik olarak her 2 ila 10 haftada bir) boşaltılan ve atılmak üzere gönderilen birkaç yüz kilograma kadar biriken bir bulamaç macunu oluşturur.

Bazı ünitelerde çözücü rejeneratörleri yerine çözücü döngüsünde yer alan filtreler olabilir. Bunlar tipik olarak rejeneratörden daha az etkilidirler ve ayrıca katıların sık sık uzaklaştırılmasını gerektirirler.

Rejeneratöre sahip olmayan ve belirli dönemlerde düşük kaliteli çözücülerle çalışan bazı üniteler, normal çalışma koşullarında katı madde üretmeyebilir; ancak ekstraksiyon kapasitesini ve/veya enerji tüketimini ve/veya çözücü tüketimini (çözücü döngüsündeki büyük miktarlarda çözücünün parti halinde değiştirilmesi) etkileyecek şekilde, düşük değerli çalışma dönemlerine sahip olabilirler.

Veri toplamasından bir örnek, çözücü rejenerasyonundan gelen katı çamur için 0,05-0,003 kg/t'lik bir değer vermektedir.

4.3.6.5 Adsorbanlar

Adsorbanlar, örneğin, para-ksilen adsorpsiyon prosesinde ve hidrojen saflaştırma ünitelerinin akış yukarı yönünde ön arıtma olarak gaz saflaştırma için kullanılır. Bu adsorbanlar tipik olarak alümina veya moleküler eleklerden oluşur ve kullanım ömürleri 10 yıldan fazladır. Para-ksilen kristalleştirme prosesi beslemesi kurutucu malzemelerin de benzer şekilde 10 yıldan fazla bir ömrü vardır.

Harcanan adsorban genellikle atık olarak atılır.

4.3.6.6 Diğer atık akışları

Petrolle kirlenmiş malzemeler ve yağlı çamur (çözücülerden, biyolojik arıtmadan ve su filtrasyonundan) dikkatli şekilde kontrol edilen koşullar altında, ilgili ısı geri kazanımı sağlanarak yakılır.

Bakım işlemlerinde bazı ekipmanların temizliği sırasında çıkan belirli miktarda katı atık ve bir miktar çamur ortaya çıkar (örneğin, doymamış fraksiyonlardan ve filtre kartuşlarından çıkan “zamlar”). Bunların miktarları genellikle ihmal edilebilir, dönemsel olabilir ve proses koşullarıyla ilişkili olmayabilir. Bu malzemeler tipik olarak yakma işlemine gönderilir.

Bakım faaliyetleri sırasında proses ekipmanından geri kazanılan çamur ve katı polimerizasyon malzemesi tipik olarak saha dışında yakılır, ancak sahada yakıt kaynağı olarak kullanılabilir.

4.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Proses entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Direktifte yer alan MET tanımına göre tekniklerin karşılaştırılması ve bir değerlendirme yapılması amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin özetlenmesi için mümkün olduğunca Tablo 2.6'de yer alan standart yapı kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

4.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

4.4.1.1 Proses çıkış gazlarından kaynaklanan organik yükü azaltmaya yönelik genel teknikler

Proses çıkış gazlarından kaynaklanan organik yükü azaltmak ve kaynak verimliliğini artırmak veya bunun mümkün olmadığı durumlarda bu proses çıkış gazlarından enerji geri kazanmak için çeşitli teknikler kullanılır. Aromatik tesislerinde kullanılan tekniklerin çoğu, LVOC sektörüne özgüdür. Başlıca öncelik, hidrokarbonların ve uygun olduğunda yeniden kullanım için hidrojenin geri kazanılması olmalıdır. Aksi takdirde, enerji geri kazanılmalıdır (bir yakma tesisinde veya termal oksitleyicide yakma ve ısı geri kazanımı yoluyla). Tutuşturma, yalnızca güvenlik nedeniyle veya rutin olmayan işlemler için kullanılmalıdır.

Aşağıda gösterilen tüm teknikler bu belgenin 2.4 kısmında, REF MET-Ref'te veya CWW MET-Ref'te açıklanmaktadır. Aşağıda listelenen teknikler aromatik komplekslerde yaygın olarak uygulanmaktadır. Ancak, tüm tesislerde tekniklerin tamamı uygulanmaz; uygulanabilecek tekniklerin kombinasyonu, kompleksin konfigürasyonuna bağlı olacaktır.

- Yoğunlaştırma ve kriyojenik yoğunlaştırma; Materyalleri geri kazanmak ve/veya prosesle ilgili havalandırma akışlarındaki UOB içeriğini azaltmak için yoğunlaştırıcılar kullanılır. Kriyojenik ayırma (soğuk kutu), pahalı/nadir hammaddeleri (örneğin hidrojen veya metan) geri dönüşüm kompresörü tasfiyesinden veya diğer havalandırma akımlarından geri kazanmak için kullanılır. Bu teknik, örneğin YT1, YT3 ve YT4 ünitelerinde kullanılmaktadır.
- Adsorpsiyon: Aktif karbon veya diğer adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon, hidrokarbonların (besleme stoğu, yan ürünler, ürünler veya çözücüler) gaz halindeki akıştan geri kazanılmasını sağlar.
- Proses akışlarından enerji geri kazanımı (kalorifik değer): Gaz halindeki akım, bu tür bir akımda bulunan UOB'lerden enerjiyi geri kazanmak için yakıt gazı sistemine/fırına gönderilir.

Normal çalışma basınçları, proseste üretilen yakıt gazının doğrudan yakıt gazı sistemine beslenmesine imkan verecek düzeyde olmalıdır.

- Enerjiyi veya besleme stokunu geri kazanmak için gazın yeniden sıkıştırılması: Bazı üniteler/birim işlemler, vakum veya düşük basınç altında çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Bu durumda, üst havalandırmaları, havalandırma başlığından veya yakıt gazı başlığından daha düşük bir basınca sahiptir; yeniden sıkıştırılabilirler ve yakıt gazı şebekesine veya bir fırına gönderilebilirler. Gazın yeniden sıkıştırılması, aksi takdirde nihai arıtmaya havalandırılacak veya bazı durumlarda alevlendirilecek hidrokarbonların bir kısmını veya tamamını tamamen geri kazanmak için kullanılır.
- Besleme stokunun geri kazanılması: Bazı gaz akışları değerli kimyasallar içerir ve geri kazanım için işleme geri döndürülür.

4.4.1.2 Hidrojen içeren proses çıkış gazındaki malzemenin geri kazanılması/yeniden kullanılması

YT1 üniteleri:

Hidrojenleme reaktörlerinden sonra ayrılan (veya ünite bir geri dönüşüm kompresörü ile donatılmışsa tasfiye edilen) gazlar, azaltılmış H_2 konsantrasyonlarına sahiptir. Bununla birlikte, enerjiyi veya değerli besleme stokunu geri kazanmak ve emisyonları azaltmak için teknikler uygulanabilir.

- Bazı durumlarda, hidrojen içeren gazları, daha düşük hidrojen saflıklarıyla çalışabilen diğer hidroarıtma ünitelerinde kullanmak mümkündür.
- Diğer durumlarda ise, metan ve etan gibi daha yüksek hidrokarbon miktarları dolayısıyla, sahada yakıt gazı olarak kullanılırlar.
- Bazı birimlerde, bir PSA ünitesi veya soğuk kutu (kriyojenik ayırma) kullanılarak H_2 'yi yeniden yoğunlaştırmak mümkündür. Bununla birlikte, ikinci seçenek çok büyük bir yatırım gerektirir ve genel olarak gerekçelendirilemez.

YT3 ve YT4 birimleri:

Seyreltilmiş H_2 , etan ve metan akımlarının geri kazanımı: izomerizasyon reaktörü ve hidrodealkilasyon reaktöründen (veya ünite bir geri dönüşüm kompresörü ile donatılmışsa tasfiye edilen) gazlar, azaltılmış H_2 , etan ve metan konsantrasyonlarına sahiptir. Ancak, emisyonları önlemek ve hidrojen tüketimini azaltmak üzere daha da işlenebilirler.

- Bazı birimlerde, bir PSA ünitesi veya soğuk kutu (kriyojenik ayırma) kullanılarak H_2 'yi yeniden yoğunlaştırmak mümkündür.
- Ayrıca, ayrılmış metan doğrudan bir yakıt gazı olarak kullanılabilir ve etan fraksiyonu, besleme olarak akış yukarı buhar kırıclarına geri gönderilebilir, ancak aynı zamanda bir yakıt gazı olarak da kullanılabilir.

4.4.1.3 Hidrojenleme katalizörünün rejenerasyonundan çıkan proses çıkış gazının uygun bir arıtma sistemine yönlendirilmesi

Açıklama

Proses çıkış gazı, tozu gidermek üzere yağ veya kuru toz azaltma cihazlarına ve ardından havaya doğrudan emisyonları veya alevlenmeyi önlemek üzere organik bileşikler çıkarmak için bir yakma ünitesine veya bir termal oksitleyiciye gönderilir. Tek başına kok giderme tamburlarının kullanılması yeterli değildir.

Teknik açıklama

4.2.2.1.4 ve 4.3.1.1.1 kısımlarında açıklandığı üzere, hidrojenleme katalizörlerinin hafif ve tam rejenerasyonunun farklı aşamaları, farklı çıkış gazı arıtma biçimlerini gerektirebilir. Çıkış gazının bileşimine bağlı olarak, hidrokarbonları geri kazanmak için bir yoğunlaştırıcı ünitesi kullanılır. Toz, tipik olarak yağ toz azaltma yoluyla giderilir. Ardından, emisyonları en aza indirmek için organik bileşikler içeren atık gaz akışları bir termal azaltma ünitesine yönlendirilir. Alevlenmeyi önlemek için,

atık gaz, mevcut bir yanma ünitesine veya paylaşılan termal oksitleyiciye yönlendirilir. Örneğin, hidrojen sıyırma işleminden çıkan çıkış gazı, tesis yakıt gazı sistemine gönderilir ve buhar-hava sıyırma işleminden gelen oksijen içeren çıkış gazı, bir fırının yanma odasına yönlendirilir.

Tutuşturma yalnızca güvenlik nedeniyle başka bir arıtma seçeneğinin bulunmadığı durumlarda kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Hava emisyonlarının azaltılması.

4.4.2 Su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Başlıca atık su kaynakları şunlardır:

- *Yerinde* hidrofinasyon katalizörü rejenerasyonu sırasında kullanılan buhar (YT1);
- vakum sistemleri (YT1, YT2);
- Sülfolan işleminde geri kazanım kolonu (YT2);
- Sülfolan işleminde arıtılan suyla yıkama (YT2);

Aromatik ürünler (örn. BTX) ve çözücüler ana potansiyel kirleticilerdir. Konsantrasyona, yüke, biyolojik bozunabilirliğe ve toksisiteye bağlı olarak, atık su akışlarının ön arıtması (bkz. 4.4.2.1) ve/veya periyodik izlenmesi gerçekleştirilir (atık su yönetimi için, bkz. CWW MET-Ref). Emisyonların düşük olmasını sağlayan entegre tekniklerin uygulandığı yerlerde izleme gerekli olmayabilir. Çözücüler arasında sülfolan, dimetil sülfoksit (DMSO), N-metil-2-pirolidon (NMP) ve N-formil morfolin (NFM) yer alır.

Aromatik tesislerinde kullanılan tekniklerin çoğu genel niteliktedir.

4.4.2.1 Aromatik tesislerinden çıkan atık suyu ve organik yükü azaltmaya yönelik genel teknikler

Aşağıda listelenen ve uygun kombinasyonlar halinde kullanılan teknikler belgenin 2.4 kısmında veya CWW MET-Ref'te açıklanmaktadır. Aromatik tesisleri için genel olarak uygulanabilir görülüyor olmaları durumunda, bu tekniklerin uygulanabilirliği aşağıda belirtilmiştir.

- Susuz vakum üretimi (bkz. 2.4.7.1): Bu teknik, kapalı devre prosedür ile mekanik pompalama sistemlerinin kullanılmasını, blöf olarak sadece az miktarda suyun boşaltılmasını veya kuru çalışan pompaların kullanılmasını içerir. Bazı durumlarda, atık su içermeyen vakum üretimi, ürünün mekanik bir vakum pompasında bariyer sıvısı olarak kullanılmasıyla veya üretim sürecinden gelen bir gaz akımının kullanılmasıyla sağlanabilir.
- Atık suyun kaynak ayrımı (bkz. 2.4.4.3): Aromatiklerin işlendiği tesislerden çıkan atık su, hammaddelerin veya ürünlerin uzaklaştırılmasını ve geri kazanılmasını kolaylaştırmak amacıyla diğer atık su kaynaklarından ayrıştırılır. Mevcut tesisler için uygulanabilirlik, sahaya özgü drenaj sistemi ile kısıtlı olabilir.
- Hidrokarbonları geri kazanmak için sıyırma (bkz. 2.4.8.1.3): Sıyırma, ayrı veya birleşik akışlarda uygulanabilir. Küçük akışlar için, hidrokarbon konsantrasyonu çok düşükse, örneğin ağırlıkça %1'den az ise, esas olarak geri kazanım için sıyırma gerçekleştirilemeyebilir.
- Hidrokarbonların geri kazanılmasıyla sıvı faz ayrımı (bkz. 2.4.4.4): Bu, çözünmemiş herhangi organik malzemenin sürüklenmesini önlemek için organik ve sulu fazların uygun sistem tasarımı ve işletim (örn. yeterli kalma süresi, faz sınır tespiti ve kontrolü) ile ayrılmasını içerir.

- Suyun yeniden kullanımı (bkz. 2.4.7.2): Sıyırma işleminden çıkan atık su, ileri arıtma işlemleri sonrası proses suyu veya kazan besleme suyu olarak kullanılarak diğer su kaynaklarının yerini alabilir.

4.4.2.2 Aromatiklerin ekstraksiyonu için kuru çözücülerin veya kapalı sistemlerin kullanımı

Açıklama

Suyu yeniden kullanmak için kuru çözücüler veya kapalı sistemler kullanılması.

Teknik açıklama

Aromatik ekstraksiyonu için kuru çözücüler ve yağ çözücüler kullanılır. Kuru çözücüler atık su üretmez veya çok az miktarda üretir. Yağ çözücüler, suyun geri kazanılması ve yeniden kullanılması için kapalı devre geri kazanım sistemi ile çalıştırılır (örneğin, kurutma / yoğunlaştırma ile ayırmadan sonra).

Elde edilen çevresel faydalar

Atık su hacminin ve solventli su emisyonlarının azaltılması.

4.4.3 Hammadde kullanımını azaltmaya yönelik teknikler

4.4.3.1 Ortak üretilen hidrojenin kullanımı

Açıklama

Kimyasal bir reaktif veya yakıt olarak ortak üretilmiş hidrojenin kullanılması veya bunun uygulanabilir olmadığı durumlarda, işlem havalandırmalarından enerji geri kazanımı.

Teknik açıklama

Alkil giderme gibi reaksiyonlarda ortak üretilen hidrojen, geri kazanılır ve örneğin hidrojenleme reaksiyonlarında reaktif olarak kullanılır. Hidrojen yakıt olarak da kullanılabilir.

Bu seçeneklerin uygulanmadığı durumlarda, proses çıkış gazı enerjiyi geri kazanmak için yakılır (örneğin bir yakma ünitesinde veya ısı geri kazanımlı bir oksitleyicide).

Belgenin 2.4.3.4.1 kısmında verilen hidrojen geri kazanım

tekniklerini inceleyiniz. Belgenin 2.4.6.2.1 kısmında verilen enerji

geri kazanım tekniklerini inceleyiniz.

Elde edilen çevresel faydalar

- Malzeme tüketiminin azaltılması.
- Enerji tüketiminin azaltılması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Reaktif olarak hidrojenin kullanımı, yalnızca hidrojenleme reaksiyonlarının gerçekleştirildiği tesisler için geçerlidir (genellikle de uygulanabilir).

4.4.3.2 Diğer teknikler

4.4.3.2.1 YT1 üniteleri

Hidrojen kullanımını en aza indirmek için, bazı tesis tasarımları, hidrojenleme (örneğin geri dönüşüm veya ikinci aşama hidrojenleme) veya diğer kullanımlar için besleme olarak hidrojen bakımından zengin gaz akımlarının (örneğin hidrojenlemeden gelen) geri kazanılmasına izin verir.

4.4.3.2.2 YT2 üniteleri

Normal çalışma koşulları altında bir aromatik ekstraksiyon ünitesinden aromatik geri kazanımını artırmak (besleme stoku tüketimini azaltmak) için kullanılan teknikler aşağıdaki gibidir:

- Enerji tüketimi ve aromatik geri kazanımı arasında en iyi uzlaşma için gerekli ürün kalitesini sağlarken çalışma koşullarının (çözücü oranı, sıcaklıklar, kolonlardaki basınçlar ve dahili devridaim döngüleri) optimizasyonu.
- Optimum çalışmaya (ürün geri kazanımı ve enerji tüketimi) yakın bir işletim elde etmek için proses koşullarının düzenlenmesine izin veren kontrol sistemlerinin kullanımı. Gelişmiş proses kontrol sistemleri, bazı durumlarda bu amaç için yeterli olabilir.
- Ekstraksiyon bölümünün optimizasyonunu (enerji ve malzeme geri kazanımı) sağlamak için besleme stoku varyasyonlarının (kalite ve akış hızı) en aza indirilmesi.

Çözücünün BTX beslemesine oranı, çözücünün yapısına bağlı olarak 2:1 ila 6:1 civarındadır. Çözücü kaybının iki temel nedeni vardır:

- Çözücünün uygun olmayan proses akışlarında kaybı: normal çalışmadaki çözücü kayıpları, her kesim için nihai ayırma ekipmanının nasıl işletildiğine bağlıdır (örn. rafinat su yıkama kolonunun tepesinde rafinat/su dekantasyonu).
- Çözücünün yüksek sıcaklıklarda parçalama veya diğer bozunma reaksiyonları nedeniyle bozunması. Diğer kayıplar, çözücünün zaman içinde bozunmasından kaynaklanır ve çözücünün kendine özgü kararlılığına, çalışma sıcaklığına ve üniteye giren (çözücüde biriken) çeşitli katı türlerine bağlıdır.

Alınan tedbirlerden biri, tüketimini en aza indirmek için küçük çözücü akışları içeren sürekli rejenerasyon sistemleri kullanmaktır. Diğer bir önlem, çözücü bozunmasını ve tüketimini hızlandıracak hava girişini önlemek için vakum koşulları altında çalıştırılan ekipmanın sızdırmazlığından emin olmaktır.

4.4.3.2.3 YT3 üniteleri

Moleküler eleklerle p-ksilen adsorpsiyonu, geçiş başına yüksek bir geri kazanım oranı sağlar.

4.4.3.2.4 YT4 üniteleri

HDA ünitelerinde, beslemenin saflaştırılması veya ayırılması hidrojen kullanımını azaltır. TDP ünitelerinde ise, toluen, hidrojen kullanımını en aza indirmek için TDP ünitesine beslenmeden önce ayırılabilir.

4.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Enerji tüketimi, aromatik üretiminde önemli bir ekonomik ve çevresel konudur. Enerji tasarrufu, enerji geri kazanımı ve ısı entegrasyonu için genel teknikler önemlidir. Performans ve maliyet açısından çeşitli teknikler [136, Neelis ve ark. 2008].

Damıtma, enerji tüketiminin optimize edilebileceği bir alandır. Bu kısım, bu nedenle damıtma işlemlerinden kaynaklanan enerji tüketimini azaltma tekniklerine odaklanmaktadır.

Hidrojen açısından zengin akışlardan enerji geri kazanımı için bkz. 4.4.3.1.

4.4.4.1 Tekli ekstraktif damıtma kolonu

Açıklama

Tek kolon konfigürasyonu ile ekstraktif damıtma proses tasarımı.

Teknik açıklama

Geleneksel bir ekstraktif damıtma sisteminde, ayırma, iki ayırma aşaması dizisini (yani, yan kolonlu veya sıyrıcı ana damıtma kolonu) gerektirecektir. Tekli ekstraktif damıtma kolonunda, çözücünün ayrılması, birinci kolonun dış katmanına dahil edilen daha küçük bir damıtma kolonunda gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, yeni tesisler veya büyük çaplı yenilemeler için geçerlidir. İşletilebilirlik, bir dizi işlemin bir ekipmanda birleştirilmesi nedeniyle kısıtlı olabileceğinden, tekniğin uygulanabilirliği mevcut küçük kapasiteli ünitelerle sınırlı olabilir.

Ekonomi

Azalan enerji maliyetlerinin getirdiği faydalar.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi (daha düşük enerji giderleri).

Örnek tesisler

Arsol Aromatics GmbH, Gelsenkirchen, Almanya.

Referans literatür

[176, ThyssenKrupp Uhde 2016], [177, Yildirim ve ark. 2011]

4.4.4.2 Bölme duvarlı damıtma kolonu

Açıklama

Bölme duvarına sahip damıtma kolonu.

Teknik açıklama

Geleneksel bir damıtma sisteminde, üç bileşenli bir karışımın saf fraksiyonlarına ayrılması, en az iki damıtma kolonunun (veya yan kolonları olan ana kolonların) direkt dizilimini gerektirir. Bölme duvarlı kolon ile, ayırma tek parçalı bir ekipmanda gerçekleştirilebilir. Ayırma birimlerinin hem sermaye hem de enerji maliyetlerini azaltmanın en etkili yöntemlerinden biri, uygun olduğu yerde bir bölme duvarlı kolon yerleştirilmesidir.

Elde edilen çevresel faydalar

Sonuçlar değişiklik gösterse de, bölme duvarı olan bir damıtma kolonu, geleneksel iki kolonlu bir sisteme kıyasla sermaye ve enerji maliyetlerini tipik olarak yaklaşık % 30 oranında azaltacaktır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Uygulanabilirlik kısıtlamaları, tekli ekstraktif damıtma için olanlarla benzerdir (bkz. yukarıdaki kısım).

Besleme bileşiminin tutarlılığı: Besleme bileşimindeki önemli dalgalanmalar, uygulamayı karmaşıktırır veya hatta engeller.

Ekonomi

Geleneksel bir damıtma sistemi ile karşılaştırıldığında, yatırım maliyetleri % 20, enerji maliyetleri % 35 ve ihtiyaç duyulan alan % 40 oranında daha az olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Münchsmünster, Almanya'daki Ruhr Oel rafinerisi.

Referans literatür

[177, Yıldırım ve ark. 2011]

4.4.4.3 Enerjetik olarak birleştirilmiş damıtma

Açıklama

Enerjik olarak birleştirilmiş damıtma.

Teknik açıklama

Damıtma iki kolonda gerçekleştiriliyorsa, her iki kolondaki enerji akışları birleştirilebilir. Birinci kolonun tepesinden çıkan buhar, ikinci kolonun tabanındaki bir ısı eşanjörüne beslenir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknik yalnızca yeni tesisler veya büyük çaplı tesis yenilemeleri için geçerlidir. Uygulanabilirliği, damıtma kolonlarının kurulumuna ve çalışma basıncı gibi proses koşullarına bağlıdır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi (daha düşük enerji giderleri).

4.4.4.4 Damıtma optimizasyonu

Açıklama

Damıtmanın optimize edilmesi.

Teknik açıklama

Her damıtma kolonu için tepsi sayısı, geri akış oranı, besleme konumu ve ekstraktif damıtma için çözücülerin beslemeye oranı optimize edilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji tüketimi.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi (daha düşük enerji giderleri).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknik, yeni damıtma ünitelerine uygulanabilir. Mevcut bir damıtma kolonu için optimize edilebilecek tek değişken, operasyonel kısıtlamalar dahilinde ürün özelliklerini elde etmek için gereken minimuma ayarlanması gereken geri akış oranıdır.

4.4.4.5 Kolon tepe buharlarından ısının geri kazanımı**Açıklama**

Damıtma kolonunun tepe buharlarından gelen ısının kullanılması.

Teknik açıklama

Bu teknik, ısının, yoğunlaşan damıtma kolonunun tepe buharlarından geri kazanılmasını içerir. Örneğin toluen ve o-ksilen damıtma kolonundan çıkan yoğunlaşma ısısı, tesisatın başka bir yerinde ısı sağlamak için kullanılır. Damıtma kolonu yoğunlaştırıcı yükü, örneğin başka bir damıtma kolonunun ısı değiştirgecine ısı sağlamak veya buhar üretmek için kullanılır. Enerji geri kazanımı potansiyeli, tepe buharlarının sıcaklığına bağlıdır.

Bu tekniğin, damıtma işlemleriyle bağlantılı olarak enerjiyi geri kazanmaya yönelik çeşitli genel seçeneklerden birini vurguladığına dikkat edilmelidir. Isı örneğin normalde yüksek bir sıcaklığa ve dolayısıyla daha yüksek bir ısı içeriğine sahip olan alt kesimden de geri kazanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Azaltılmış enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, yeni tesisler veya büyük çaplı iyileştirmeler için geçerlidir. Mevcut ünitelere uygulanabilirliği tasarım, kullanılabilir alan ve/veya işleme dair kısıtlamalar ile sınırlı olabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

4.4.5 Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler**4.4.5.1 Katalizör seçimi ve kullanımı**

Hem kullanılmış katalizör üretimi hem de organik atık oluşumu (zamlar ve oligomerler) katalizöre ve çalışma koşullarına bağlıdır.

Katalizörün seçimi ve ilgili çalışma koşulları, herhangi bir katalitik işlemin performansı için çok önemlidir. Birinci aşama hidrojenleme için katalizör seçimini belirleyen kriterler şunlardır:

- diolefinleri, alkenil aromatikleri ve diğer zatk öncü bileşiklerini mümkün olan en düşük sıcaklıkta tamamen hidrojenlemek için yüksek bir hidrojenleme aktivitesi;
- zatk oluşumunu minimuma indirmek ve yüksek derecede reaktif beslemelerde bile yeterince uzun çalışma döngüleri sağlamak için düşük bir polimerleşme aktivitesi;
- olefinlerin parafinlere hidrojenlenmesini en aza indirirken diolefinlerin ve alkenil aromatiklerin hidrojenlenmesine yüksek bir selektiflik.

Birinci kademe reaktörler için katalizörler, paladyum veya nikel bazlı katalizörler olmak üzere iki temel tiptedir. Her iki katalizör de alümina taşıyıcı kullanır. Paladyum katalizörleri genellikle nikel katalizörlerinden daha aktiftir, ancak (tipik olarak) besleme zehirlerine daha az toleranslıdır. Bununla birlikte, bu büyük ölçüde piroliz benzini beslemesinde bulunabilmesi (kimi zaman) beklenen zehirlere (besleme safsızlıkları) bağlıdır. Nikel katalizörü, daha sıkı yükleme, aktivasyon ve boşaltma prosedürleri gerektirdiğinden, dezavantajlıdır. Mevcut ünitelerde paladyumdan nikel veya tam tersine geçiş seçeneği, faaliyet ve işleme prosedürlerindeki farklılıklar nedeniyle sınırlıdır.

Katalizör türü genellikle ham piroliz benzini beslemesinin (beklenen) kalitesi ile belirlenir. Temiz besleme uygulamaları için, paladyum katalizörlerinin kullanılması, gerekli reaktör hacminin daha küçük olmasını sağlayacaktır.

Harcanmış katalizör üretimini azaltan çeşitli tedbirler mevcuttur:

- Safsızlık girişini azaltmak için beslemenin ön arıtımı/giriş koşullarının optimizasyonu. Örneğin, depolamadan kaynaklanan su ve askıda katı maddelerden korunmak için dekantörler ve birleştiriciler/filtreler uygulayarak su veya toz giderme.
- Besleme stoku saflaştırma: Birinci aşama hidrojenleme ve yüksek kaynama noktalı fraksiyonun ve ayrıca C₅ hidrokarbonlarının uzaklaştırılması. C₅ hidrokarbonları, beslemedeki ikinci hidro arıtma aşamasına gönderilen kirlenmeye sebep olan bileşiklerin miktarını düşürebilir. Ağır fraksiyonun ve C₅ hidrokarbonların uzaklaştırılmasının yapıldığı iki damıtma kolonu, beslemede kirlenme oluşturan bileşiklerin miktarını birinci aşama hidrojenasyona indirgeyebilir, ancak fizibilitesi tesisin konfigürasyonuna bağlıdır. Yüksek kaynama noktalı fraksiyonun stabilizasyonu, akış aşağı işlemlerinde veya akaryakıt harmanlamasında sorunları önlemek için önemli olabilir -örn. hidrojene C₅ hidrokarbonlar bir rafineride petrol üretimine yönlendirildiğinde-.
- Oligomer ya da sakız oluşumunu önlemek için çalışma sıcaklıklarının düşürülmesi.
- Polimerleşmeyi ve ardından koklaşmayı en aza indirmek için diolefinlerin giriş konsantrasyonunu seyreltmek için uygun sıvı geri dönüşümü.
- Katalizörün uygun şekilde yenilenmesi.
- Katalizör üzerindeki kok zamanla sertleştiğinden yenilenmesi giderek zorlaşır ve bu nedenle hidrojen sıyırma daha az etkili hale gelir ve buharla-havayla sıyırma gerekir. Sonuncu seçenek, her zaman bir miktar (hafif) katalizör deaktivasyonu ile sonuçlanır ve ardından her yeniden başlatma, biraz daha yüksek bir çalışmaya başlama sıcaklığı gerektirir.

Kullanılmış hidrojenleme katalizörü, periyodik olarak reaktörlerden çıkarılır ve normalde, rejenerasyon veya katalizörde (nikel veya paladyum) bulunan (değerli) metalin geri kazanılması için katalizör imalatçısına veya uzman şirketlere iade edilir. Bunun ekonomik nedenleri ve çevresel faydaları vardır. Katalizör desteği çöp sahasına gönderilir.

Katalizör rejenerasyonu hakkında daha fazla bilgi için bkz. 2.4.8.1.4.

4.4.5.2 Harcanmış kil

Aromatik ekstraksiyonu için kullanılan ürün, eser miktarda olefin ve diğer safsızlıkları gidermek için ayrılanmadan önce genellikle kil ile muamele edilir. Kullanılmış kil oluşumu, beslemenin olefin içeriğine ve adsorpsiyon malzemesinin seçimine bağlıdır. Bertaraf için gönderilen kullanılmış kil miktarını önlemek veya azaltmak için aşağıdaki teknikler kullanılır.

4.4.5.2.1 Hammadde reformatı veya piroliz benzininin seçici hidrojenlenmesi

Açıklama

Hammadde reformatı veya piroliz benzininin seçici hidrojenlenmesi

Teknik açıklama

Kullanılmış kil oluşumunu etkileyen ana faktör, çıkarılan aromatik üründe kalan olefin miktarıdır. Ekstraksiyon bölümü, aromatik olmayan akım ile beslemesinde bulunan olefinlerin çoğunu uzaklaştırabilir. Bununla birlikte, su ile işlem görmemiş beslemeler kullanıldığında (doğrudan nafta dönüştürücülerden gelenler gibi), ekstrakte edilen aromatiklerde bir miktar olefin kalır.

Olefin içeriğine bağlı olarak, olefinleri uzaklaştırmak için hidrojenleme uygulanabilir. Bu, kil malzemesinin kullanım ömrünü uzatacaktır.

Kil içerisinde olefinlerin alkillleme ve/veya oligomerleşme reaksiyonları ile oluşan yüksek kaynama noktalı maddelerin bir kısmı, kilin yapısını bozar ve belli bir süre sonra verimini kaybetmesine neden olur. Ekstraksiyon bölümünde hammadde olarak tamamen suyla işlenmiş aromatik fraksiyonlar kullanıldığında, kil arıtıcılar tipik olarak kullanılmaz, ancak mevcut olabilecekleri durumlarda çok uzun çalışma döngülerine sahiptirler.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha az atık oluşumu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Harcanan kil tüketimi büyük ölçüde beslemenin brom indeksine bağlıdır. Tipik bir reformatın brom indeksi 100'dür ve bu da 10.000 Mt'luk besleme stoku başına 1 ton kil tüketimine yol açar.

Ortamlar arası etkiler

Sıkıştırma için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik yalnızca yüksek olefin içeriğine sahip hammaddelerin kullanıldığı tesisler için geçerlidir. Reformerlerden gelenler gibi azaltılmış miktarlarda olefin içeren beslemeler için hidrojenleme, maliyetler ve ortamlar arası etkileri (daha yüksek enerji tüketimi) açısından gereklendirilemez.

Ekonomi

Hidrojenleme için yatırım ve işletim maliyetleri, özellikle olefin içeriği düşük olduğunda, kille arıtma maliyetlerini aşabilir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

4.4.5.2.2 Kil malzeme seçimi

Açıklama

Uzun kullanım ömrüne sahip killerin veya rejenere edilebilen sentetik malzemelerin kullanımı.

Teknik açıklama

Belirli bir süre sonra kil malzemesi, ör. olefinlerin alkilleme ve / veya oligomerleşme reaksiyonları ile içinde oluşan yüksek kaynama noktalı maddeler ile kirlenir ve çıkartılması gerekir. Kullanılmış kilden gelen atık, geçerli koşullar için mümkün olduğu kadar uzun süre dayanan (yani, çalışma döngüsü uzunluğunu artıran yüzey/yapısal özelliklere sahip olan) bir kilin kullanılmasıyla veya aynı işleve sahip ancak yenilenebilir olan sentetik bir katı malzemenin kullanılmasıyla azaltılır. (örn. Olgone işlemi).

Elde edilen çevresel faydalar

Daha az atık oluşumu.

Ekonomi

Sentetik malzemeler, killere kıyasla önemli ölçüde daha pahalıdır.

4.5 Yeni teknikler

4.5.1 Alkillemeye reaksiyonları için iyonik sıvı

Ortam sıcaklıklarında ve orta basınçlarda alkillemeye reaksiyonları için homojen bir katalizör olarak iyonik bir sıvı kullanılır.

Bu teknik hakkında bilgi için lütfen REF MET-Ref belgesine başvurunuz.

4.5.2 Çözücülerin geri kazanımı için kullanılan membranlar

Çözücü ekstraksiyonu/mum giderme proseslerinde çözücü geri kazanımı için membran kullanımı. İtici güç, enerji tüketiminin azaltılmasıdır [197, Dekkers 2000].

4.5.3 Metandan elde edilen benzen

Açıklama

Metan, sabit yataklı veya akışkan yataklı bir reaktörde 700-800 °C'lik sıcaklıklarda eş ürün olarak H₂ ile, benzene yoğunlaştırılır.

Kullanılan katalizörler şunlardır:

- Molibden karbür: Dehidrojenasyon ve C₁ birleştirme.
- Asidik zeolit: Oligomerleştirme/Aromatikleştirme.

Benzene seçicilik, diğer ürünler örneğin naftalin ve toluen olmak üzere, yaklaşık % 80'dir.

Tekniğin bir sınırlaması, metanın düşük dönüşüm oranıdır (örneğin < % 15).

Ticari olarak geliştirilme durumu

Muhtemelen değil.

Çevre koruma düzeyi

Veri yok. Çevresel faydalara dair kanıt yok.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Bu, araştırma faaliyetlerine ve benzen üretiminin ham petrolden ziyade metana (örneğin doğal gaz) dayandırılmasına gösterilen ekonomik ilgiye bağlıdır.

Referanslar

[127, Lippert 2009].

5 ETİLBENZEN VE STİREN

5.1 Genel Bilgiler

Etilbenzen ($C_6H_5-C_2H_5$), neredeyse tamamen ($>99\%$), en önemli büyük hacimli ticari kimyasallardan biri olan stiren monomer üretiminde bir ara ürün olarak kullanılır. Stiren üretiminde başlangıç hammaddesi olarak etilbenzen kullanılır ve dünya benzen üretiminin % 50'sini meydana getirir. Üretilen etilbenzenin kalan% 1'den azı boya çözücüsü olarak veya dietilbenzen ve asetofenon üretimi için bir ara ürün olarak kullanılır. 2014 yılında Avrupa üretim kapasitesi yılda 7,5 milyon metrik tondur ve bu, dünya çapındaki üretim kapasitesinin yaklaşık% 16'sı idi [137, Yang et al. 2016].

Stiren monomeri ($C_6H_5CH = CH_2$), 2012 yılında Avrupa üretim kapasitesi yılda 5,7 milyon metrik ton olmak üzere dünya çapında yılda 27 milyon tondan fazla üretimle önemli bir endüstriyel üründür [138, Mellor 2013]. Stiren, çoğunlukla polistiren üretiminde hammadde olarak kullanılır. Polistiren; polietilen, polipropilen ve polivinil klorürden sonra, en çok üretilen dördüncü polimerdir. Stiren ayrıca, akrilonitril bütadien stiren (ABS), stiren bütadien lateks (SBL), stiren bütadien kauçuk (SBR) ve stiren akrilonitril (SAN) gibi diğer stirenik reçinelerin (ko-polimerler) üretiminde de kullanılır.

Etilbenzenin hemen hemen tamamı, benzenin etilen ile alkillenmesiyle üretilir. Yeni teknolojiler, reaksiyonu katalizlemek için sentetik zeolitler kullanmaktadır, ancak önemli miktarda etilbenzen hala alüminyum klorür katalizör kullanılarak alkilleme yoluyla üretilmektedir. Etilbenzen daha sonra dehidrojenasyon yoluyla stiren monomere (SM) dönüştürülebilir. Çoğu stiren bu şekilde üretilir.

Stiren monomer üretmek için kullanılan diğer ana işlem, propilen oksit ile ortak üretimidir. Bu işlemde etilbenzen önce, hidroperoksiti oluşturmak için oksitlenir. Hidroperoksit daha sonra propilen ile epoksidasyon reaksiyonunda alkole dönüştürülür. Son olarak, alkol susuzlaştırılarak stiren oluşturulur; ana yan ürün propilen oksittir.

Propilen oksit (PO), dünya çapında yılda 7 milyon tondan fazla olan üretimi ile önemli bir endüstriyel üründür. Yaklaşık % 70'i, poliüretan üretiminde hammadde olarak kullanılan polieter poliollerin üretiminde kullanılmaktadır. Geri kalan kısmı, doymamış polyesterler için bir hammadde ve gıda ürünleri ve kozmetikte bir katkı maddesi olan propilen glikol üretmek için kullanılır. Propilen oksit ile stiren monomerin ortak üretimi, dünya çapında propilen oksit üretiminin yaklaşık üçte birini oluşturmaktadır. Propilen oksit üretimi için diğer işlemler 2.1.2.8'de ele alınmaktadır; bunlar klorohidrin prosesi; propilenin hidrojen peroksit ile epoksidasyonu; propilenin organik peroksitler ile epoksidasyonu; erimiş tuzlar kullanılarak epoksidasyondur.

Tablo 5.1: Avrupa'daki etilbenzen ve stiren üreticilerinin çoğu

Ülke	Şehir	Operatör	Etilbenzen	EB dehidrojenasyonu ile stiren	Stirenin PO ile ortak üretimi
			Kapasite (kt/yıl)	Kapasite (kt/yıl)	Kapasite (kt/yıl)
Belçika	Antwerp	Styrolution	890	500	-
Çek Cumhuriyeti	Litvinov	Synthos	300	BV	BV
Çek Cumhuriyeti	Kralupy	Synthos	BV	170	-
Fransa	Gonfreville	Toplam	810	650	-
Almanya	Ludwigshafen	BASF	650	550	-
Almanya	Böhlen	Styron	400	400	-
İtalya	Mantova	Versalis	547	610	-
Hollanda	Maasvlakte	Lyondell Basell		-	565
Hollanda	Moerdijk	Shell	640	-	990
Hollanda	Terneuzen	Styron	550	250	
İspanya	Tarragona	Repsol	505	-	450
İspanya	Puertollano	Repsol	BV	-	150
Birleşik Krallık	Stanlow	Essar	160	-	-
Toplam			6053	3130	2155
Not: BV: Bilgi verilmemiş. -: Uygulanamaz. Kaynak: CEFIC ve diğer TÇG yorumları					

Temel çevresel hususlar

Etilbenzen üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- Normalde kanalizasyonla edilen ve toplu olarak arıtılan UOB'lerin havaya emisyonları.
- $AlCl_3$ işlemi, bir nötrleştirme adımından katı ve sıvı atık üretir.
- Bazı tesis tasarımlarında, hammaddeler seyreltik bir beslemede olabilir ve bu da büyük akışların akış yukarsındaki birimlere geri gönderilmesine neden olur.
- Ayrımlama sırasında ayrılan ancak akış yukarı yönde üretilen katran üretimi. Atık ayrıca katalizör rejenerasyonundan da üretilir.

Zeolitleri baz alan yeni prosesler (özellikle sıvı fazlı olan) daha az atık ve daha az atık su üretir.

Etilbenzen dehidrojenasyonu ile stiren üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- Reaksiyon için kullanılan buhar kıldırıcı fırınından havaya emisyonlar.
- Havaya bir diğer önemli emisyon da reaksiyon bölümünün çıkış gazından gelir. Normalde hidrojeni geri kazanmak için bir çıkış gazı geri kazanım sistemi mevcuttur, ancak UOB'ler içeren diğer havalandırma veya tasfiye akışları üretilmektedir.
- Reaksiyon bölümü aynı zamanda en önemli atığı da üretecektir.
- Ayrımlama bölümünden katran ve/veya polistiren oligomerleri ortaya çıkar.

Propilen oksit ile stirenin ortak üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- En önemli çıkış gazı akımları oksitleme ve epoksidasyon bölümlerinde üretilir ve normalde boru sonu azaltma ve havalandırmadan önce diğer kullanımlar için geri kazanılır.
- Arıtmanın teknik olarak karmaşık ve ilgili olduğu iki çıkış vardır; bunlar oksitleme aşamasından çıkan asidik tasfiye ve epoksidasyon aşamasından kostik yıkamadır.
- Çeşitli ayırlama adımlarından katran ve diğer kalıntılar ortaya çıkar.

Kaçak emisyonlar ve depolamadan kaynaklanan emisyonlar da bu tür tesislerin tamamı için önemlidir.

5.2 Uygulanan proses ve teknikler

Ticari olarak, etilbenzenin (EB) neredeyse tamamı, benzenin etilen ile alkillenmesiyle üretilir. Yeni teknolojiler, sıvı fazdaki alkillemeyi katalize etmek için sabit yataklı reaktörlere yerleştirilen sentetik zeolitleri kullanır. Kanıtlanmış bir başka yol, buhar fazında alkillemeyi gerçekleştirmek için yine sabit yataklı reaktörlere yerleştirilmiş daha dar gözenekli sentetik zeolitler kullanır. Bununla birlikte, önemli miktarda etilbenzen, sıvı fazda homojen alüminyum klorür katalizörü ile alkilleme yoluyla üretilir, ancak endüstrideki son trend, bu tür ünitelerin zeolit teknolojisi ile yenilenmesi olmuştur.

Ticari stiren üretiminin tamamında kullanılan besleme stoku etilbenzendir. Etilbenzenin stirene doğrudan dehidrojenasyonu ticari üretimin yaklaşık % 85'ini oluşturur. Reaksiyon, buhar fazında buharla, esas olarak demir oksitten oluşan bir katalizör üzerinde gerçekleştirilir. Reaksiyon endotermiktir ve adiyabatik veya izotermal olarak gerçekleştirilebilir. Pratikte her iki yöntem de kullanılmaktadır.

Ticari stiren üretimi için tek diğer yol, stirenin propilen oksit ile ortak üretimini içerir. Bu yol, klorohidrin işleminde olduğu gibi klora ihtiyaç duymadan propilen oksit üretmeyi sağlar; bununla birlikte, stiren ve PO talebindeki piyasa dalgalanmalarına tabidir ve bu, prosesin stokiyometrisiyle eşleşmeyebilir. Süreç, büyük bir sermaye yatırımı gerektirir ve geleneksel işleminden daha yüksek bir maliyetle stiren üretir; ancak PO ortak ürününün satışından elde edilen gelir, işlemi genel olarak karlı hale getirebilir. Dünyadaki stiren tedarikinin yaklaşık % 15'i şu anda bu prosesle yapılmaktadır.

5.2.1 Proses yolları

5.2.1.1 Etilbenzen üretimi için proses yolları

Alkilleme prosesleri

[51, Welch ve ark. 2012], [56, Vora ve ark. 2003], [137, Yang ve ark. 2016], [139, Perego ve ark. 2002].

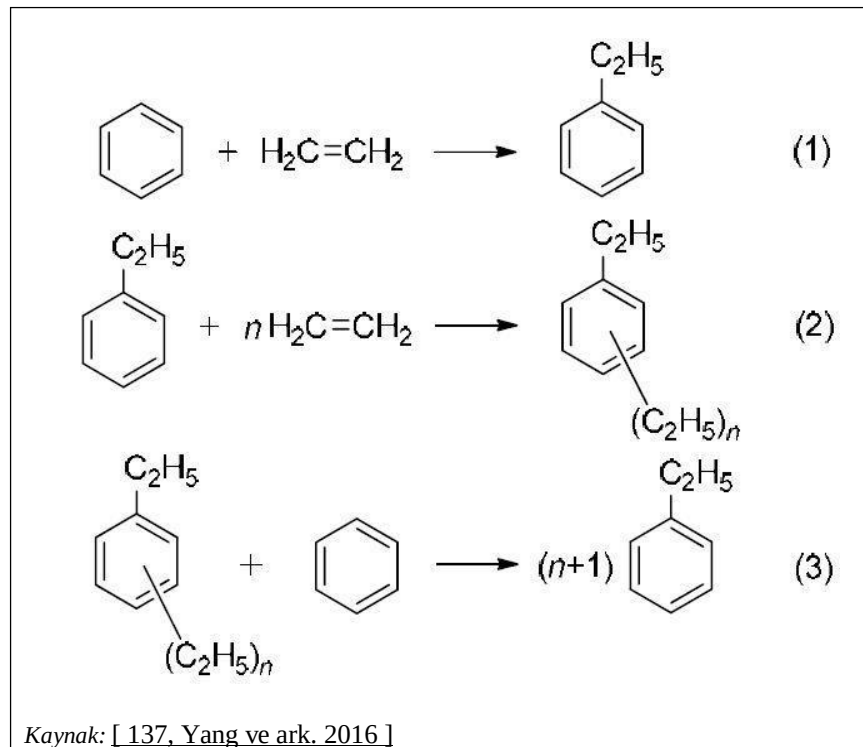
Etilbenzen (EB) en yaygın olarak benzenin alkillenmesi ile üretilir ve etilen en sık kullanılan etilleştirme maddesidir (aşağıdaki Şekil 5.1'deki reaksiyon (1)). Oluşan etilbenzen, belirli reaksiyon koşulları altında, dietilbenzenler (DEB'ler) ve trietilbenzenler (TEB'ler) gibi polietilbenzenler (PEB) (Şekil 5.1'de reaksiyon (2)) oluşturmak üzere etilbenzen ile daha fazla reaksiyona girebilir. Etilbenzen verimini arttırmak için PEB'nin benzen ile transalkilasyonu, gerçekleştirilir (Şekil 5.1'deki reaksiyon (3)).

En yüksek benzen ve etilen dönüşümleri teorik olarak reaktanların stokiyometrik oranlarda beslendiğinde elde edilir; ancak bu oranlarda seçicilik son derece düşüktür ve di-, tri- veya daha yüksek etilbenzenlerin oluşma olasılığı çok daha yüksektir.

Normal şekilde gerçekleştirilen alkilleme reaksiyonu çok hızlıdır. Bir miktar monoetilbenzen oluşur oluşmaz, etilen, dietilbenzen vermek üzere monoetilbenzen üzerine eklenme eğilimindedir. Benzen halkası üzerindeki etil grupları ne kadar fazlaysa, molekül o kadar reaktif hale gelir, dolayısıyla bunu önlemek için adımlar atılmazsa, alkilat eninde sonunda ağırlıklı olarak polietilbenzenlerin oluşmasına yol açar. Neyse ki bunlar (mono)etilbenzen vermek üzere benzen ile kolayca reaksiyona (transalkilasyon) sokulabilirler. Bu nedenle, çoğu işlemde stokiyometrikten daha yüksek benzen-etilen oranları kullanılır.

1.5 6 kat daha fazla benzen. EB üretiminde bir transalkilasyon ünitesinin eklenmesi EB verimini yaklaşık% 10 artırır.

Ksilen oluşumu gibi yan reaksiyonlar, reaktör tasarımı ve çalışma uzunluğuna bağlıdır ve akış aşağı stiren işlemi için istenmeyen reaksiyonlar olarak kabul edilir. Aynı durum, etilen beslemesinin bir kirleticisi olarak mevcut olan veya diğer aromatik olmayan safsızlıkların parçalanmasıyla oluşan ve izopropilbenzen oluşturmak üzere daha fazla reaksiyona girebilen herhangi bir propilen için de geçerlidir.



Şekil 5.1: Benzenin etilbenzen oluşturmak için alkilenmesi

Benzen alkilleme (Friedel-Crafts) yolu üzerinden etilbenzen üretimi için temel seçenekler, (i) buhar veya sıvı faz olmak üzere reaksiyonun gerçekleştiği faz ve (ii) zeolit katalizör veya Lewis asidi katalizörü olmak üzere kullanılan katalizör tipi ile ilgilidir.

Endüstriyel olarak kullanılan üretim yolları şunlardır:

- sıvı fazda AlCl_3 katalizli proses;
- buhar fazda zeolit katalizli proses;
- sıvı fazda zeolit katalizli proses;
- sıvı-buhar karışık fazda zeolit katalizli proses.

a) Sıvı fazda AlCl_3 katalizli proses

Eski AlCl_3 katalizli sıvı faz benzen alkilasyonu, 1930'larda etilbenzenin endüstriyel üretimi için geliştirilen ilk işlem ve 1980'lere kadar popülerliğini korudu. Yaklaşık 2,5:1'lik benzen-etilen molar oranında ve 130 °C'lik sıcaklıkta gerçekleştiriliyordu. Reaktiflerin yoğun şekilde karıştırılmasından elde edilen ürünler sıvı benzen, sıvı katalizör ve gaz halinde saf etilendir. Yüksek dönüşüm oranı ve verimi nedeniyle, alüminyum klorür yolu genellikle ekonomik açıdan rekabetçidir; ancak çözünmüş Lewis asidi katalizörünün kullanımından kaynaklanan tehlikeli atık akımlarının bertarafı ve ekipman ve boruların şiddetli korozyonu, bu yolu giderek daha maliyetli hale getirmiştir [51, Welch ve ark. 2012], [56, Vora ve ark. 2003].

1974'te, kullanılan AlCl_3 katalizörünü önemli ölçüde azaltan gelişmiş (modern) alüminyum klorür alkilasyon teknolojisi ortaya çıktı. Etilen ilavesi dikkatlice kontrol edilerek ve alkilleme sıcaklıkları 160-180 °C'ye, basınçları ise 0,5–2 MPa'ya yükseltilerek, ihtiyaç duyulan katalizör beslemede çözünen AlCl_3 'e (etilen molü başına 0,001 mol ila 0,0025 mollük çözünürlük sınırına kadar) indirildi. Bu sıcaklık aralığı, ek olarak reaksiyon ısısının düşük basınçlı buhar olarak geri kazanılabilmesi ile birlikte, gelişmiş katalizör aktivitesi sağlar. Benzen: etilen molar oranı, eski teknolojiye göre biraz daha düşüktür (~ 1.5: 1), ancak proses, seyreltilmiş etilen beslemesi ile de çalışabilir. Ayrı katalizör sıvı fazının ortadan kaldırılması ve ek bir

transalkilasyon reaktörü, kullanılmış katalizör muamelesi ve atık bertarafı sorununu azaltmanın yanı sıra seçiciliği ve toplam verimi arttırdı [140, patent US 3848012 A 1974].

Hem alkilleme hem de transalkilasyon, alkilasyon reaktör atığında halihazırda çözülmüş olan aynı katalizör $AlCl_3$ 'ü kullandığından, ek bir transalkilasyon reaktörünün ek katalizöre ihtiyacı yoktur. Bu işlemin bir başka avantajı, reaksiyonun çok hızlı olması ve hemen hemen stoikiometrik etilbenzen verimlerine ve neredeyse %100'lük etilen dönüşüm oranına sahip olmasıdır.

Bu işlemin en büyük dezavantajları, katalizör nedeniyle artan çevresel ve ekonomik kısıtlamalar olmaya devam etmektedir. Ekipman ve boru korozyonu sorunları ile birlikte $AlCl_3$ katalizör atığının sevk ve bertaraf edilmesi, eski işleme kıyasla bir miktar azalmış olsa da, yine de yüksek bakım ve işletme maliyetlerine önemli bir katkı sunmaktadır ve bunlar, artan çevresel endişeler nedeniyle muhtemelen artmaya devam edecektir.

b) Buhar fazda zeolit katalizli proses

Buhar fazı teknolojisi, sabit yataklı bir reaktörde ZSM-5 sentetik zeolit katalizörü kullanılarak, 1970'lerde geliştirilmiştir. Mükemmel katalitik özellikleri (gözenek yapısı ve asidik özellikleri) ve termal kararlılığı nedeniyle, bu zeolit petrokimyasal işlemlerde yaygın olarak kullanılır ve benzenin, saftan seyreltilmiş etilene (akışkan katalitik parçalama (FCC) çıkış gazları dahil) ve hatta etanole, farklı etilasyon maddeleriyle alkillenmesi için uygundur; bu nedenle seyreltik etilen uygulamaları için yaygın olarak ruhsatlanan bir teknolojidir.

Birinci nesil tasarım, eski $AlCl_3$ teknolojisinde olduğu gibi tek bir sabit yataklı reaktörde buhar fazında alkilleme ve transalkilasyon gerçekleştirmekteydi. FCC çıkış gazlarının ve diğer seyreltilmiş gaz halindeki etilen beslemelerinin kullanılması, reaksiyona girebilen (izomerizasyon ve diğer yan reaksiyonlar) ve ürünün saflığını bozabilecek ve katalizörün etkisizleşmesine neden olabilecek yan ürünler oluşturabilen belirli olefinleri ve diğer safsızlıkları ortadan kaldırmak için gelişmiş bir besleme ön arıtması gerektirir. En gelişmiş, üçüncü nesil olarak adlandırılan teknoloji (1990'lardan itibaren), propilen giderme ünitesi besleme ön arıtma bölümüne eklenmiştir ve transalkilasyon adımı, teknolojinin %99'un üzerinde bir verim ve daha yüksek ürün kalitesi elde etmesini mümkün kılan daha düşük basınçlarda ve daha yüksek sıcaklıklarda ayrı bir reaktörde gerçekleştirilmektedir.

Alkilleme sıcaklıkları tipik olarak 350–450 ° C ve basınçlar 1– 3 MPa aralığındadır; bu, prosesin net ısı girdisinin ve reaksiyon ısısının %99'undan fazlasının buhar olarak geri kazanılmasını sağlar. Reaktör, etilene göre oldukça fazla miktarda benzen ile çalışır (molar oranlar ~ 7:1).

Katalizör, kok oluşumunun (katalizör zehirlenmesi) bir sonucu olarak kademeli olarak devre dışı kalır ve bir süre sonra yenilenmesi gerekir. Tek geçişli katalizör ömrü, büyük ölçüde tesis tasarımına ve çalışma koşullarına bağlıdır ve alkilleme için 6 ila 9 ay, transalkilasyon için 18 ila 24 ay olabilir. *Yerinde* rejenerasyon oldukça uzun sürdüğünden (yaklaşık 36 saat), tesisin reaktör bölümü akış üzerindeki verimliliği korumak için genellikle iki katına çıkarılır.

Yüksek benzen-etilen oranı ve yüksek reaksiyon sıcaklıkları nedeniyle, benzen damıtma kolonlarının yüksek enerji tüketimi de işletme maliyetlerine eklenir.

c) Sıvı fazda zeolit katalizli işlem

1990'lardan itibaren, ultra kararlı Y-zeolit bazlı katalizörlü sıvı faz teknolojisini kullanan tesisler ortaya çıkmaya başladı.

MCM-22 zeolit bazlı katalizöre dayalı teknoloji ve β -zeolit bazlı katalizöre dayalı teknoloji, en yeni sıvı fazlı proseslerdir. Her ikisinin lisansörü de, uzun rejenerasyon döngüsü süreleri nedeniyle genellikle katalizörün saha dışında yenilenmesini önermektedir.

Teknoloji geliştirmenin ilk aşamalarında, alkilasyon sıvı fazda gerçekleştirilirken, transalkilasyon başlangıçta ZSM-5 bazlı bir katalizör ile bir gaz fazında çalıştırıldı ve son zamanlarda yeni katalizörle sıvı faza geçti.

Her iki teknolojiye de etilen, fazla sıvı benzen varlığında çok aşamalı sabit yataklı bir alkilasyon reaktörüne enjekte edilir (benzen: etilen molar oranları yüksektir: 4–6:1). Kullanılan her iki tip katalizörün de katalizör ömrü üç yıla çıkarılır (veya bazı raporlara göre daha da fazla). Reaksiyon sıcaklıkları, benzenin kritik sıcaklığı olan 289 °C'nin altında, genellikle 240 °C ile 270 °C arasında tutulur ve basınçlar, tüm bileşenleri sıvı fazda tutmaya yetecek kadar, yani 4 MPa civarında olmalıdır. Bu teknolojilerin toplam etilbenzen verimleri % 99'dan fazladır ve etilen beslemesi genellikle polimer saflığındadır. MCM-22 ve β zeolit, oligomerizasyon ve çatlama problemlerinin üstesinden gelir; çünkü bunlar alkilleme için oldukça aktif ve oligomerizasyon ve çatlatma için inaktif niteliktedir.

Bu teknolojilerin buhar fazı teknolojilerine göre avantajları daha iyi termal kontrol, daha düşük reaksiyon sıcaklıkları, daha az yan reaksiyon (ve yan ürün oluşumu) ve daha uzun katalizör ömürleridir. Bunu mümkün kılan önemli reaktör tasarım özelliği, etilen beslemesinin tamamen sabit yatak girişinde verilmek yerine reaktörün alkilleme bölümü boyunca birkaç enjeksiyon noktasından (nozul) çok noktalı enjeksiyonudur. Bu, reaksiyon ısısının soğutulmasına ve ısı eşanjörleri/soğutucular yoluyla buhara iletilmesine izin verir, böylece yan reaksiyon problemlerini önler ve katalizör ömrünü de uzatır [51, Welch ve ark. 2012], [58, Aspen 1999], [59, CBI / UOP 2016].

Her iki teknoloji de aşırı benzen işleme (geri kazanım ve ön arıtmadaki damıtma kolonları) nedeniyle önemli ölçüde ısı girdisine ihtiyaç duyar, ancak bu ihtiyaç buhar fazı proseslerine kıyasla daha azdır (sıvı faz işleminde fazlalık benzen oranları yarıya iner). Bununla birlikte, her iki teknoloji de ısı geri kazanımı ve ısı talebi ve arzının entegrasyonu için birçok fırsat sunmaktadır.

d) Sıvı-buhar karışık fazda zeolit katalizli proses

Etilbenzen üretimi için katalitik damıtma kullanan teknoloji 1994 yılında ticarileştirilmiştir. Bu teknoloji, katalitik benzen alkilleme ve damıtmayı tek bir reaktörde birleştirir. Benzen ve etilen akımları birbirine ters yönde akar; sıvı benzen reaktif damıtma kolonunun tepesinden, gaz etilen ise altından girer. Başlangıçta y-zeolit bazlı katalizör kullanılmaktaydı ancak sonradan β -zeolit bazlı katalizöre geçilmiştir. Katalizör balyalar halinde istiflenir ve gaz halindeki etilen benzen içinde çözülürken, benzeni etilbenzene alkiler ve reaksiyondan salınan ısı, benzen damıtma işlemini kolonun üst ön reaksiyon bölümlerine yönlendirir. Bu reaksiyonda harcanan etilen, buhar fazından daha fazla etilenin benzende çözünmesi ve alkillemeyi devam ettirmesi için bir itici güç sağlar. Kolonun dibinde, sıvı etilbenzen, ayrı bir sıvı fazlı reaktörde transalkile edilen reaksiyon ürünleri karışımından (esas olarak polietilenler) geri kazanılır. Alkilasyon bölümünde reaksiyon sıcaklıkları 150 °C ile 195 °C arasında değişir ve sıyırma / düzeltme bölümünde yaklaşık 300 °C'dir. Basınçlar 1,6 MPa ile 2.1 MPa arasında değişiklik gösterir. Benzen: etilen molar oranları, 4–5: 1 aralığındaki sıvı faz teknolojileriyle karşılaştırılabilir. Toplam etilbenzen verimi % 99'dan fazladır; bu, 'kendi kendini idame ettiren' reaktif damıtmanın düşük enerji tüketimi, iki yıla kadar nispeten uzun katalizör ömrü ve benzenle ilgili damıtma ünitelerine olan azalan ihtiyaç ile birlikte söz konusu teknolojiyi ekonomik yönden oldukça cazip hale getirir. Etilen beslemesinin gaz halinde olması, bunu FCC çıkış gazı gibi seyreltik etilen beslemeleri için de uygun kılar. [137, Yang ve ark. 2016]

Sıvı faz prosesinin buhar fazlı proseslere göre temel avantajı, daha düşük sıcaklıklarda ilerlemeleri ve bu nedenle parçalanma yoluyla daha az ksilen üretilmesidir. Ksilenin etilbenzenden ayrılması zordur ve stiren monomeri zehirler. Buhar fazlı işlemle üretilen etilbenzendeki ksilen içeriğinin 600 ppm'nin altında tutulması zordur, diğer yandan sıvı faz işlemlerinde yalnızca yaklaşık 10 ppm'lik bir değer kolaylıkla elde edilir. Ayrıca, sıvı fazlı işlemlerde benzenin etilen beslemesine oranı önemli ölçüde daha düşüktür. Daha az benzen fazlalığının geri dönüştürülmesi ve sirküle edilmesi gerekir. Sıvı faz etilleştirmenin diğer avantajları daha iyi termal kontrol

ve saha dışı rejenerasyona izin veren ve daha kolay kirlilik kontrolü sağlayan daha uzun katalizör ömürleridir.

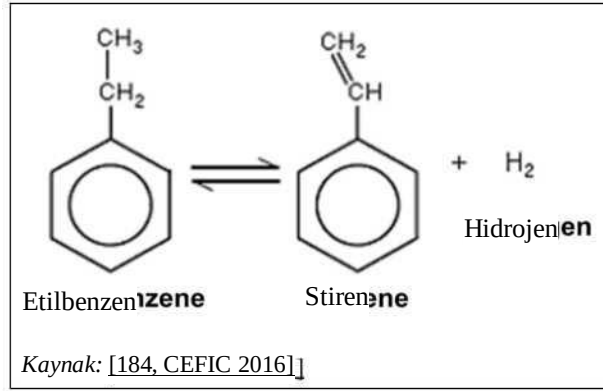
Ayrırma süreci

Alkillemeye alternatif, karışık ksilen akışlarından ayırma yoluyla uygulanan ekstraktif prosestir. 1960'larda Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa ve Japonya'da, rafinerilerin katalitik reform ünitelerinde üretilen karışık ksilenlerin ayrırılmasyla etilbenzeni geri kazanan birkaç tesis inşa edilmiştir. Ayırma genellikle her biri 100'den fazla aşamaya (süperfraksiyonlama olarak adlandırılır) sahip, seri halde üç damıtma kolonu gerektirir. Bu uygulama, yüksek enerji ve yatırım maliyetleri nedeniyle ekonomik olmaması ve eski alkilleme yollarına kıyasla küçük ölçek ekonomileri nedeniyle, büyük ölçüde durdurulmuştur. Bu nedenle, bu bölümde daha fazla değinilmeyecektir.

5.2.1.2 Stiren üretimi için proses yolları

a) Etilbenzen dehidrojenasyonu ile stiren üretimi

Ticari stiren üretiminin büyük bölümü (~% 85) etilbenzenin doğrudan dehidrojenasyonu ile gerçekleştirilir. Reaksiyon, etilbenzenin stiren ve hidrojene tersine çevrilebilir, endotermik dönüşümüdür (bkz. Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Etilbenzenin stiren ve hidrojene dönüşümü

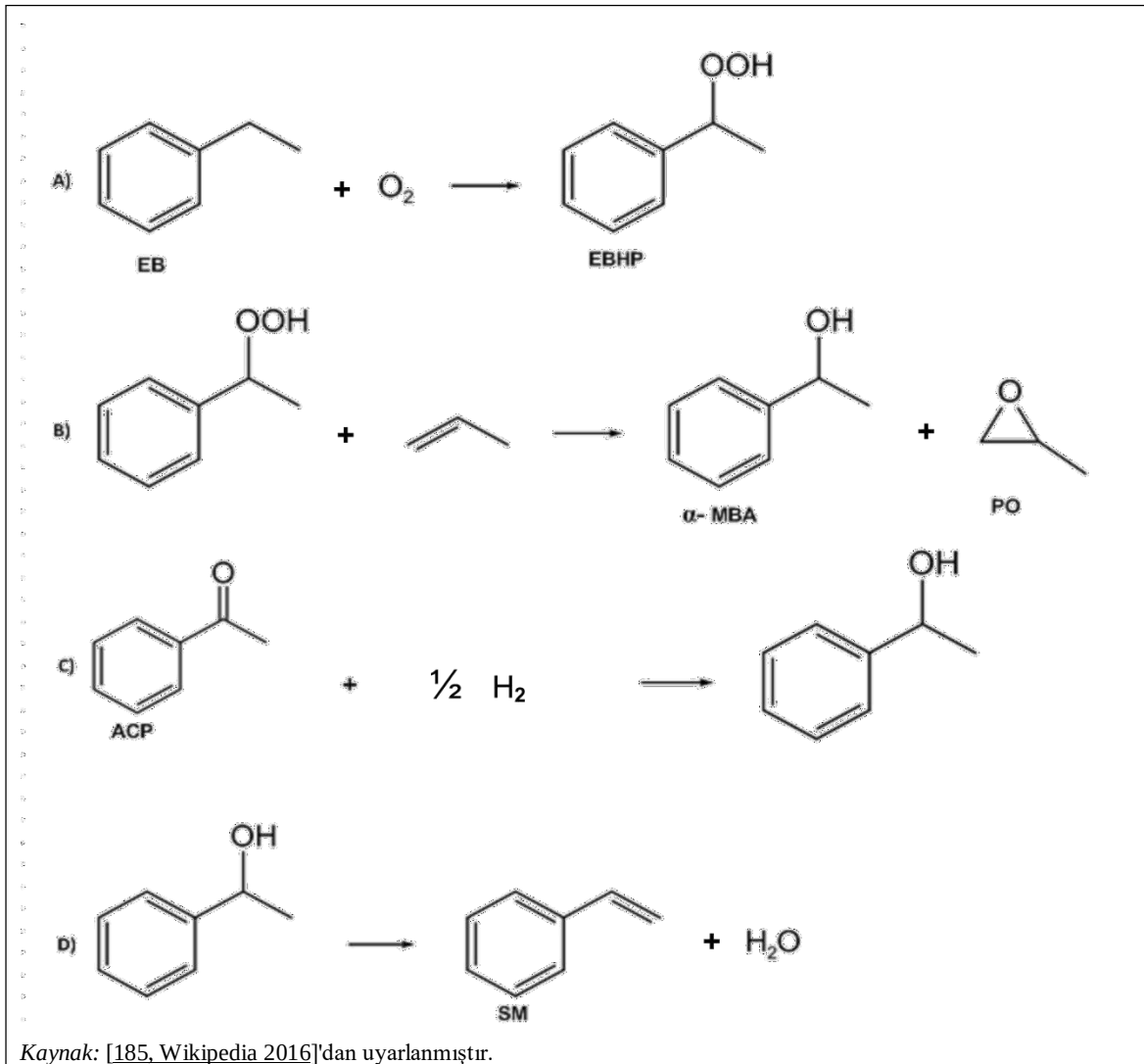
Reaksiyon, termal olarak düşük verimle ve katalitik olarak yüksek verimle ilerler. İleri reaksiyonun (ürünler yönünde), tersine göre daha uygun olmasını sağlamak için genellikle düşük basınçta yürütülür. Rekabet eden reaksiyonlar, etilenin termal olarak benzene veya karbon ve hidrojene bozunması ve stirenin toluen ve metana katalitik olarak hidrojenlenmesidir. Karbon, demir oksit katalizör için zehir görevi görür. Katalizöre potasyumun katılmasıyla, karbondioksit ve hidrojen oluşturmak üzere buharla karbonun oksitlenmesini artırarak kendi kendini temizleyen hale gelir ve bunlar reaktörden çıkan gazlarla giderilir.

Katalizörler tipik olarak potasyum oksit veya karbonat eklenmiş demir ve krom oksit karışımıdır. Ticari reaktörlerdeki tipik çalışma koşulları yaklaşık 620 °C ve düşük basınçtır. Genel verim, stirene katalitik dönüşüm ile yan ürünlere termal parçalanma arasındaki ilişkiye bağlıdır. Tipik denge koşulları altında, % 80'lik bir tersinir etilbenzen dönüşümü elde edilir. Bununla birlikte, bunu başarmak için gereken süre ve sıcaklık aşırı termal parçalanmaya neden olur, bu nedenle ticari üniteler tipik olarak molce %88-95'lik verim ile ağırlıkça % 50-70 dönüştürme seviyelerinde çalışır.

Reaktöre verilen buhar, etilbenzenin kısmi basıncını düşürür ve dengeyi stirene doğru kaydırarak termal parçalamadan kaynaklanan kaybı en aza indirir. Aynı zamanda reaksiyon için gereken ısıyı sağlar ve karbon dioksit ve hidrojen üretmek üzere karbon ile reaksiyona girerek katalizörü temizler [63, James ve ark. 2012].

b) Propilen oksit ile stiren ortak üretimi

Stiren, propilen oksit ile **peroksidasyon** işleminde birlikte üretilir. Bu işlemde, etilbenzen havada oksitlenerek etilbenzen hidroperoksit (EBHP) (Şekil 5.3'te A) oluşturulur. Bu hidroperoksit daha sonra propileni, epoksidasyon katalizörü (Mo bazlı homojen veya Ti destekli silika bazlı heterojen) üzerinde propilen okside oksitlemek ve küçük miktarlarda α -metilbenzil alkol (α -MBA, 1-feniletanol olarak da bilinir) ve asetofenon (ACP) (Şekil 5.3'deki B) üretmek için kullanılır. Verimleri iyileştirmek için, ACP bir katalizör üzerinde α -MBA'ya dönüştürülür; katalizör çinko ve bakır oksit karışımıdır (Şekil 5.3'te C). Ortaya çıkan α -MBA daha sonra stiren vermek için asit katalizör varlığında susuzlaştırılır (Şekil 5.3'te D) [63, James ve ark. 2012].



Şekil 5.3: Peroksidasyon prosesindeki reaksiyonlar

Etilbenzen işlemi, bir kilogram PO için 2–2,5 kg stiren üretir. SM ve PO için talepler uygun şekilde dengelenmemişse, bu eş ürünlerin varlığı doğal olarak bir dezavantaj haline gelebilir. Ekonomik işlem, karışık bütanlar ve etilbenzenin kolaylıkla temin edilebildiği bir rafineri kompleksine veya genellikle daha verimli olan bir petrokimyasal prosese entegrasyonu gerektirir.

c) Diğer besleme stokundan stiren üretimi

Stiren üretimi için alternatif işlemler aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

Piroliz benzininden elde edilen stiren: Nafta veya gaz yağının termal parçalanmasından stiren içeren aromatik bir karışım ("piroliz benzini") elde edilir. Stirenin, dimetilformamid veya dimetilasetamid ile ekstraktif damıtma temelinde, adsorpsiyonla, kompleks oluşturma yoluyla veya membranlı ayırma yoluyla geri kazanımı önerilmiştir. Ancak şimdiye kadar bu yöntemlerin hiçbiri ticari olarak kullanılmamıştır. Bu nedenle bu proses daha fazla tartışılmamıştır.

Bütadienden stiren: Yoğun bir şekilde araştırılan stiren üretiminin bir başka yolu, 1,3-bütadienin 4-vinilsikloheksene Diels-Alder dimerizasyonu ile başlar. Bu reaksiyon ekzotermiktir ve termal veya katalitik olarak gerçekleştirilebilir. Termal işlemler, yaklaşık 140 °C'lik bir sıcaklık ve yaklaşık 4 MPa'lık basınç gerektirir. Stiren üretiminde bu yol henüz ekonomik olarak cazip değildir, ancak bütadienin gelecekteki bulunabilirliği ve fiyatı bunu cazip hale getirebilir. Bu nedenle bu proses daha fazla tartışılmamıştır.

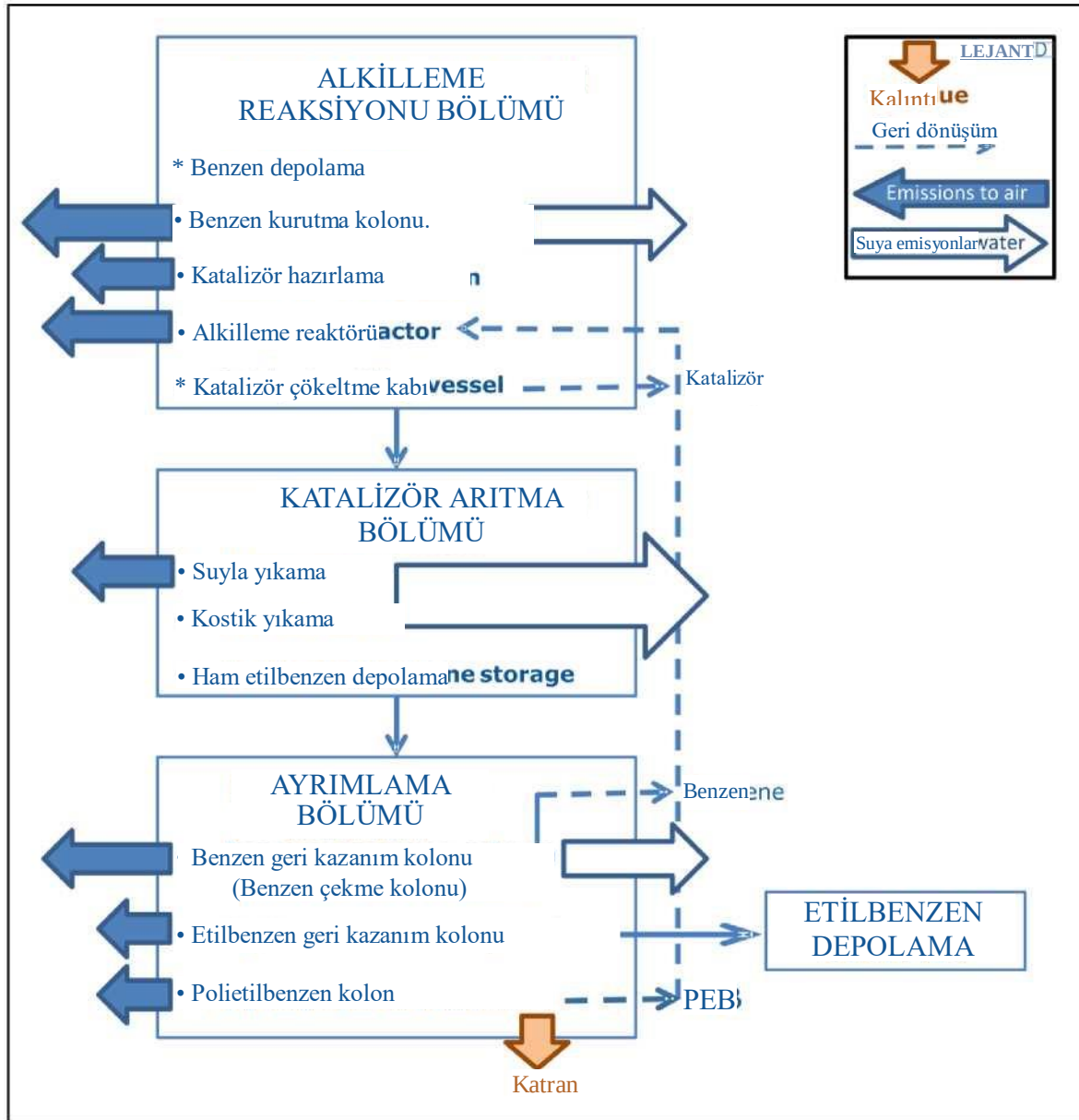
Toluenden stiren: Toluenden başlayarak stiren üretimine giden bir yol bulmak için birçok girişimde bulunulmuştur. Toluene kolaylıkla temin edilebilir, genellikle benzenden en az % 15 daha ucuzdur ve toksik değildir. Bununla birlikte, hiçbir proses henüz ticari olarak rekabetçi hale gelmemiştir. Monsanto, hava oksitlemeyle başlayan bir stiren prosesi üzerinde yoğun bir şekilde çalışmaktadır, ancak henüz açıklanan ticari tesisler yoktur. Bu nedenle bu proses daha fazla tartışılmamıştır.

5.2.2 Alkilleme yoluyla etilbenzen üretimi

5.2.2.1 Proses açıklaması

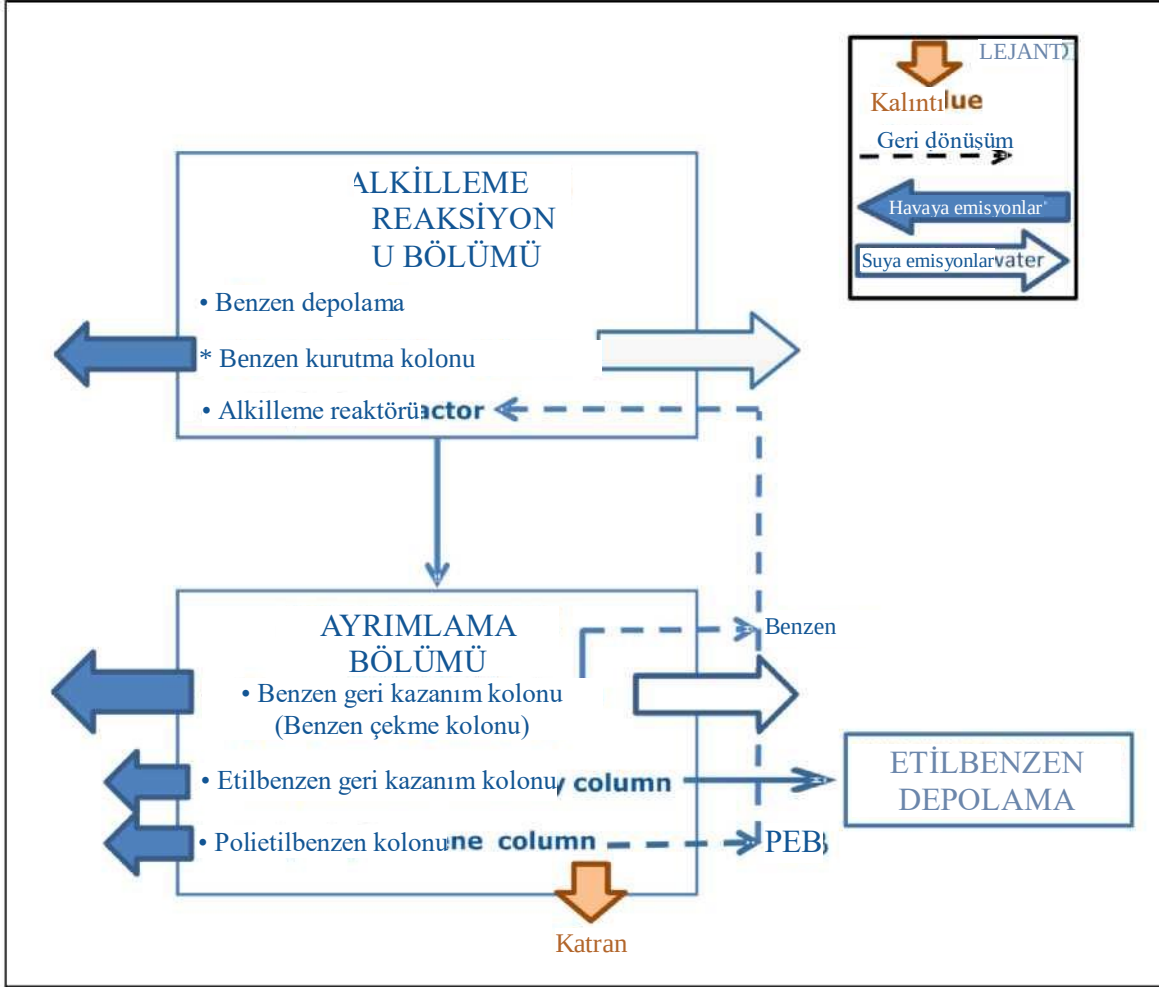
Bir etilbenzen fabrikasındaki temel işlem aşamaları, besleme stoğunun ön arıtması, alkilleme ve transalkilasyon üniteleri ve ürünlerin bir ayırlama ünitesinde ayrılmasıdır. $AlCl_3$ ile katalize edilen prosesler, katalizörle ilgili işleme birimlerine sahiptir (katalizörün hazırlanması ve değiştirilmesi, harcanan katalizörün reaksiyon atıklarından uzaklaştırılması veya ayrılması ve kullanılmış katalizörün geri kazanılması ve/veya arıtılması için).

Alkilleme yoluyla etilbenzen üretiminde ana prosesler, alüminyum klorür katalizli ve zeolit katalizli işlemlerdir. Her iki sürecin blok şemaları Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiş, başlıca birim süreçler ve işlemler prosteki işlevlerine göre gruplar halinde sunulmuştur. Kullanılan katalizöre ve reaksiyonun ilerlediği faza göre spesifik teknolojiye ait olası ünite konfigürasyonlarına ilerleyen kısımlarda değinilecektir.



Şekil 5.4: AlCl_3 ile katalize edilen etilbenzen üretiminin blok akış diyagramı

Her iki işlem arasındaki bariz fark, farklı katalizörlerin kullanılıyor olmasıdır; bu da, işlemi barındırmak için gereken bazı özel üniteleri ve düzenlemeleri belirler. Alüminyum klorür işlemi, bu nedenle, zeolit işleminin ihtiyaç duymadığı, **katalizör işlemeyle ilgili ek birimlere** sahiptir. Bu katalizör işleme bölümü, (i) katalizör hazırlama/değiştirme üniteleri ve (ii) katalizör çıkarma/ayırma veya ‘kullanılmış katalizör arıtma’ ünitelerinden oluşur. Daha eski alüminyum klorür teknolojilerinde, katalizör çıkarma birimleri hem (i) katalizör sıvı kompleksini reaktör atığından ayırma ve (ii) organik ürün karışımı içinde çözünmüş katalizörü çıkarma işlevine sahiptir. Modern alüminyum klorür teknolojileri bunlardan yalnızca ikincisini kullanır. Katalizör çıkarma/ayırma birimleri, organik ürün fazının her ikisi de nötralize edilmiş katalizörden ve diğer asit yan ürünlerinden ayrıldığı, farklı yıkama bölümlerinden (asit/su, kostik) oluşur. Bu birimlerden gelen sulu atıklar, katalizörü reaktöre geri döndürmek için kullanılabilir, yıkama bölümlerinde yeniden kullanılabilir veya yan ürünler konsantre edilir ve diğer uygulamalar için kullanılabilir/satılabilir.



Şekil 5.5: Zeolit katalizli etilbenzen üretiminin blok akış diyagramı

Alüminyum klorür ve zeolit işlemleri arasında kullanılan farklı katalizörlerden kaynaklanan bazı farklılıklara rağmen, birçok benzer işlem aşaması da vardır. Bunlardan ilki, her iki işlemde yer alan **alkilleme ve transalkilasyon** reaksiyonlarıdır. Bunlar ya aynı ya da ayrı **reaktörlerde** ilerler. Aynı zamanda her iki işlem de **benzenle ilgili ünitelere** sahiptir; bunlar beslemenin ön arıtımı/kurutulması için veya fazla benzeni reaksiyon ürünlerinden (benzen geri kazanım kolonu), daha hafif benzen beslemesi veya reaktör atıklarından (benzen çekme veya hafifler kolonu) ayırmak ve reaktörlere (alkilleme veya transalkilasyon) geri döndürmek için kullanılır. Her iki işlemin de sahip olduğu bir diğer ortak özellik, reaksiyon ürünlerinin eş ürünlerden, reaksiyona girmemiş beslemeden, yan ürünlerden ve kalıntılardan ayrıldığı saflaştırma veya **ayırılama** üniteleridir. Ayırılama üniteleri, tepe yoğunlaştırma bölümlerini takip eden çöktürücüler ve/veya dekanterlerden oluşan damıtma kolonlarıdır. Ayırma ve damıtma kolonları şu sırayı takip eder: önce reaksiyona girmemiş benzen, benzen geri kazanım kolonunda ayrılır, ardından etilbenzen ağır reaksiyon ürünlerinden ayrılır ve son olarak polietilbenzenler (PEB) tortulardan ve diğer ağır ürünlerden ayrılır ve transalkilasyon reaktörüne geri döndürülür.

5.2.2.1.1 Besleme stokunun ön arıtması

Besleme stoku

İşlemden kullanılan etilen, polimer dereceli, kimyasal dereceli veya bazen seyreltilmiş formda, ör. akışkan katalitik parçalama (FCC) çıkış gazları veya tipik olarak mol% 10-25 etilen içeren düşük olefin üretiminin (buharla parçalayıcı nafta veya gaz yağı) etilen fraksiyonasyon birimlerinden kısmen saflaştırılmış çıkış gazları. Kimyasal sınıf, FCC ve kısmen saflaştırılmış

etilen, besleme stoğunun önemli oranda etilen olmayan molekül içermesi anlamında genellikle "seyreltilmiş etilen" olarak adlandırılır: tipik olarak kütlece% 20 ila% 80.

Proses için kullanılan benzen beslemesi, diğer düşük olefin, aromatik veya rafineri (pirogaz) proseslerinden geri kazanılan ham veya saf olmayan benzenden (ağırlıkça% 85-96 benzen) yüksek saflığa (ağırlıkça% 99,99) kadar değişen saflıklarda da gelebilir.

Bu tür ham benzen beslemesinin diğer bileşenleri, alifatik veya aromatik olmayan bileşikler (sikloheksan, dimetilpentan, metilsikloheksan, n-heptan, vb.) ve reaksiyon koşullarına (sıcaklık, basınç) bağlı olarak katalizör zehirlenmesine veya kirlenmesine neden olabilen, yan reaksiyonlarda yan ürünler oluşturabilen, ekipman ve borulardaki korozyonu artırabilen vb. diğer safsızlıklardır. Bu sorunlar, zeolit katalizli işlemlerde (buhar veya sıvı fazlı) reaksiyon sıcaklığının düşürülmesiyle başarılı bir şekilde önlenir.

Beslemenin benzen ve etilen harici bileşenlerinin reaksiyon ürünlerinden ayrılması gerekecektir ve bu, artan proses çıkış gazı ve atık akışlarına neden olabilir.

Besleme stokundaki safsızlıklar veya etilen ve benzen harici bileşenler bazı durumlarda beslemeden ayrılır (reaksiyondan önce), bazı durumlarda ise ürünlerden/reaktör atıklarından ayrılır (reaksiyondan sonra). Bu, işleme operasyonlarını, katalizörü (aktivite, seçicilik ve ömür), reaksiyon verimini, yan reaksiyonları, yan ürünleri, atık gazları, atık suları ve kalıntıları büyük ölçüde etkileyebilir. Bunların çıkarılması, ayrılması ve daha ileri işlemlere tabi tutulması için gereken birimler aşağıda tartışılmaktadır.

Besleme stokunun ön arıtması için kullanılan birimler

Benzen besleme stokunun ön arıtması için en yaygın olarak, bir **benzen kurutma kolonu** ve **çökeltici** veya **dekanter** kullanılır. Besleme bileşenlerine (hafif/gaz hidrokarbonlar gibi) bağlı olarak, benzen çekme kolonu, benzen beslemeleri için giriş ön arıtımı olarak da görev alabilir. Çok az safsızlık içeren benzen beslemesi için, **benzen kurutma kolonu** esas olarak su içeriğini çıkarmak ve ağırlıkça % 0,01 veya daha da altına düşürmek için kullanılır. Bazı tesis konfigürasyonlarında, su içeriğinin giderilmesi için (benzen kurutma kolonuna ek veya bunun yerine) **dekanter** kullanılır.

Etilen besleme stokunun ön arıtımında, besleme safsızlıklarının, yani kükürt ve azot bileşikleriyle hidroksil bileşiklerinin uzaklaştırılması için **koruma yatakları** veya **iyon değişim reçineli filtreler** kullanılır. Besleme stoku koruma yatakları, alümina, kil veya metal oksitler gibi emici malzemeden yapılmış sabit yataklardır. Etilbenzen işleminde, adsorpsiyon yoluyla beslemedeki safsızlıkları yakalamak için alkilleme/transalkilasyon reaktöründe kullanılanla aynı katalizörü kullanmak ve böylece reaktör katalizör ömrünü uzatmak olağan bir yöntemdir. Spesifik olarak, zeolit katalizörleri, benzen ve etilen içinde bulunan polar moleküller tarafından kirlenmeye karşı çok hassastır.

Benzen kurutma kolonu, orta veya düşük basınçlarda çalışan, genellikle damıtma için basit bir sıyırma bölümü olarak tasarlanmış bir damıtma kolonudur. Bu damıtma kolonunun tepe yoğunlaştırıcısı, ısıyı geri kazanmak ve buhar oluşturmak için kullanılabilir. Tepe kısmında, su fazı ve hidrokarbon fazı olmak üzere iki faz toplanır ve bunlar **dekanter** kullanılarak ayrılırlar. Geri kazanılan benzen, reaktöre ve daha ileri arıtma için atık suya gönderilir. Bu üst akım fraksiyonu, seyreltik benzen beslemeleri durumunda, küçük miktarlarda gaz fazından da oluşabilir; ancak bu bileşenlerin alkilleme sonrası benzen geri kazanım kolonundaki reaktör atıklarından ayrılması daha yaygındır.

5.2.2.1.2 Alkilleme ve transalkilasyon birimleri

Alkilleme reaksiyonu, alkilleme reaktöründe katalizör varlığında fazla miktarda benzenin etilen ile karıştırılmasıyla gerçekleşir. Reaksiyon ekzotermiktir ve fazla miktarda benzen olmasına ve yan reaksiyonlardan kaçınmak için bazı spesifik reaktör tasarım özellikleri olmasına rağmen, etilenin bir kısmı (katalizör seçiciliğine de bağlı olarak) dietilbenzen ve trietilbenzen izomerleri ile daha küçük miktarda ağır aromatikleri oluşturmak için etilbenzenle reaksiyona girer.

Alkilleme döngüsünde stokiyometrik olarak fazla benzen olması polietilbenzenlerin (PEB) oluşumunu en aza indirir.

Bu yan ürünler ayrılır ve genellikle alkilleme reaksiyonu için kullanılanla aynı katalizör mevcut olduğunda, polietilenbenzenlerin benzen ile etilbenzen oluşturmak üzere reaksiyona sokulduğu transalkilasyon reaktörüne geri dönüştürülür.

Reaktör tasarımı

AlCl₃ alkilasyon reaktörleri, verimli kütle transferi, reaktan sıcaklığının kontrolü ve yeterli ısı geri kazanımı sağlamak için çok çeşitli tasarımlara sahip olabilir. Reaktörler, tek hazneli veya çok hazneli, farklı giriş nozullu, püskürtücülü ve karıştırıcı basit sürekli karıştırılmalı tank reaktörler (CSTR) veya reaksiyon süresince reaktanların iyi karıştırılması ve teması ile birlikte daha borumsu bir akış sağlayan tasarım özelliklerine sahip kabuk içinde boru tipi, tapa akış reaktörleri olabilir. Reaktörler, reaksiyon sıcaklıklarını (ekzotermik reaksiyon) kontrol etmek ve yeterli temas sürelerini sağlamak için tek veya çok geçişli modda çalıştırılabilir. Daha eski AlCl₃ işlemlerinde, katalizör kompleksi sıvı fazı 130 °C'den yüksek sıcaklıklarda çalışmayı engeller, bu da daha 30-60 dakikalık uzun temas/kalma sürelerine ihtiyaç duyulmasına neden olur. Reaktantlarda çözünmüş daha az miktarda katalizör kullanılan modern AlCl₃ işlemlerinde, sıcaklıklar daha yüksek olabilir, 150–190 °C'ye ve hatta 200 °C'nin üzerine çıkabilir ve temas süreleri çok daha kısa olabilir (çok geçişli reaktörlerde, örn. birkaç saniye içinde) [140, patent US 3848012 A 1974

], [141, patent W O9116285 A1 1991].

Bazı düzenlemeler, alkilleme ve transalkilasyon reaksiyonları için aynı reaktörü kullanırken ve bazıları ayrı reaktörler kullanır. AlCl₃'ün aşındırıcı davranışı nedeniyle, reaktörde ve katalizörle temas eden boru tesisatı parçalarında korozyona dayanıklı malzemeler ve kaplamalar kullanılmalıdır. Kullanılan malzemeler arasında Hastelloy, paslanmaz çelik ve cam ve emaye kaplamalar bulunur.

Zeolit alkilleme reaktörleri: Büyük ölçekli endüstriyel proseslerde, akış yukarı veya akış yukarı modunda çalışan sabit yataklı sürekli bir reaktör veya aynı veya karşı yönlü akım katalizörü ve hidrokarbon akışları ile çalışan hareketli yataklı bir reaktör kullanılabilir. Bu reaktörler, tek bir katalizör yatağı veya çok sayıda yatak içerebilir ve etilenin aşamalar arası (çok noktalı) eklenmesi ve aşamalar arası soğutma (ısı eşanjörleri) için donatılmış olabilir. Reaksiyon kinetiğine ve diğer besleme ve tasarım özelliklerine bağlı olarak tek veya çok geçişli modda çalıştırılabilirler. Reaksiyon atıklarının, reaktanların ve katalizörlerin aşındırıcı olmaması nedeniyle reaktörler ve borular için malzeme olarak düz karbon çeliği kullanılabilir.

5.2.2.1.3 Etilbenzen üretiminde kullanılan katalizörler ve katalizörle ilgili birimler

5.2.2.1.3.1 AlCl₃ katalizörü

[140, patent US 3848012 A 1974], [142, Weissermel ve ark. 2008].

Anhidrit AlCl₃, iyi bilinen Friedel-Crafts katalizördür. (Bazik) reaktiflerden elektron kabulü yapabilen, elektron eksikliği olan bir merkezi metal atomuna sahip asit halojenürlerin (Lewis asitleri) bir temsilcisidir. Birçok Friedel-Crafts reaksiyonunda, katalitik olarak kabul edilmesi gereken miktarları büyük ölçüde aşan önemli miktarlarda AlCl₃ kullanılmalıdır. Bunun nedeni, Lewis veya Brønsted asitlerinin bağlanarak reaktifler ve ürünlerle (karbonil bileşikleri gibi) stoikiometrik kompleksler oluşturması veya 'kırmızı yağ' oluşumuna karşı iyonlar olarak katılmasıdır (aromatiklerin protonlanması veya alkilenmesinden kaynaklanan karbokatyonik komplekslerden oluşan sistemler). Eski işlemde benzenin etilen ile alkilenmesinde, katalizör kompleksi 'kırmızı yağ' kullanılırken, modern proseste bunun oluşumunu önlemeyi ve ihtiyaç duyulan katalizör miktarını azaltmayı amaçlamaktadır.

130 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, AlCl₃ katalizör kompleksinin aktivitesinde hızlı bir azalma meydana gelir. Ayrıca, doğası gereği kostik olan ve tercihen oldukça asidik katalizör kompleksinde çözünen bazı aromatik olmayan ve poliaromatik hidrokarbonlar oluşabilir.

Devam eden katalizör kompleksinin yeniden sirkülasyonu ile, bu ağır aromatikler bozunmaya ve "akı yağı" veya katran olarak adlandırılan çamur benzeri ürüne polimerize olma eğilimindedir. Katalitik aktivitedeki kademeli düşüş, katalizörün kısmen çıkarılması ve yeni katalizör ile değiştirilmesiyle önlenabilir.

Sadece tepkimenin atık suyunda çözünmüş katalizör bulunan modern $AlCl_3$ katalizli işlemde, sürekli bir taze katalizör takviyesi gereklidir; bu, reaksiyona giren maddelerden düşük konsantrasyonlu zehirleyici maddeleri uzaklaştırmak için herhangi bir arıtmayı gereksiz kılar. Tek istisnası, benzende çok yüksek bir konsantrasyonda bulunabilen ve aşırı katalizör tüketimine yol açan sudur.

5.2.2.1.3.2 $AlCl_3$ katalizör değiştirme/hazırlama ünitesi

[143, Reddy ve ark. 2013].

Katalizör kompleksi ('kırmızı yağ') (eski işlem) veya çözünmüş katalizörlü besleme/geri dönüşüm akışı (modern işlem), benzen beslemesinde veya (poli) etilbenzen geri dönüşüm akışında granüler bir anhidrit (higroskopik) alüminyum klorür tozunun çözülmesiyle hazırlanır. Katalizör kompleksi, $AlCl_3$ 'ün üçte birine kadar ihtiva ederken, çözünmüş katalizör akışı için çok daha az gereklidir. Spesifik olarak, $AlCl_3$ 'ün (poli)etilbenzen(ler)deki çözünürlüğü, bir mol etilen (reaksiyona giren) başına 0,001 mol ila 0,0025 mol arasındadır; benzen içindeki $AlCl_3$ çözünürlüğü ise 80°C'de 1,24 g/100 g benzen'dir ve sıcaklık ile artar. Reaksiyon ortamında HCl oluşturan iletici etil klorür veya HCl de katalizör atık suyuna eklenir. Katalizör, iletici ve beslemenin karıştırılması, alkilasyon/transalkilasyon reaktörüne gönderilmeden önce, ayrı bir kapta/reaktörde gerçekleşir. Reaksiyon sıcaklığı 140-200°C, basınç 0,5–1 MPa ve kalış süresi en az 15 dakikadır (tercihen 30-60 dakika) [140, patent US 3848012 a 1974].

$AlCl_3$ tozunun pnömatik konveyör ile taşınması ve karıştırma kabına yüklenmesi, potansiyel toz ve HCl emisyonu kaynaklarıdır. Ayrıca, havadaki su buharı (nem) ile reaksiyonu veya iletici ile katalizörün karışma kabındaki karıştırma ve buharlaştırma sırasındaki reaksiyonu nedeniyle, $AlCl_3$ taşınmasından toplanan atık gazlarda az bir miktarda HCl'ye rastlanabilir.

Katalizör kompleksi 'kırmızı yağ', alüminyum metali ve HCl gazını reaksiyona sokarak ve ürünü ($AlCl_3$) bir kapta/reaktörde etilbenzen içinde çözündürülmesiyle şu oranda *yerinde* de hazırlanabilir: ağırlıkça %5 beslenen katı alüminyum tozu, ağırlıkça %57 beslenen sıvı polietilbenzen ve ağırlıkça %38 beslenen HCl gazı, 75°C sıcaklık, 207 kPa basınç ve 30 dakikalık bir temas süresi [141, patent W O9116285 Al 1991].

Alüminyum klorür katalizör değiştirme ünitelerinden gelen çıkış gazlarındaki toz ve HCl emisyonları, reaktörlerin akış aşağısındaki yıkama bölümünde tekrar kullanılabilen su ile yıkanarak azaltılabilir.

5.2.2.1.3.3 Harcanmış $AlCl_3$ katalizörü arıtma üniteleri

Organik reaktör atık suyunda çözünen katalizör, önce su ile yıkanarak çıkarılır (su yıkama ünitesi); bu da alüminyum klorürün çoğunluğunun sulu fazda çözülmesine neden olur. Bundan sonra, kalan çözünmüş alüminyum klorür katalizörünü çıkarmak için seyreltilmiş NaOH çözeltisi (kostik yıkama ünitesi) ile ikinci (veya daha fazla) bir yıkama adımı takip edilir.

Sulu yıkamadan elde edilen asidik sulu atık su ve kostik yıkamadan elde edilen tuzlu alkali atık su, daha fazla arıtma için ayırılma bölümüne giden organik atık su fazından (yıkama aşamasından sonra dekantör/çöktelticide) boşaltılır. Kullanılan katalizör arıtmasından elde edilen her iki sulu atık, ayrıca arıtılabilir.

Asidik sulu atık, çoğunlukla benzen ve etilbenzen olmak üzere UOB'ler ile doyurulmuş sulu bir alüminyum klorür ve organik asit çözeltisidir. UOB içeriği buharla sıyırma ile azaltılabilir. Stiren monomer tesisinin yanında bir etilbenzen tesisi varsa, bu akıntı dehidrojenasyon bölümünün su atığı ile birlikte sıyrılabilir. Sıyırma prosesinin çıkış gazları (UOB'ler) daha sonra yakma ünitesine veya termal oksitleyiciye yönlendirilir.

Kalan AlCl_3 çözeltisi, düşük kaynama noktalı HCl ve su çözeltisini buharlaştırarak konsantre edilebilir. Konsantre AlCl_3 çözeltisi AAT'de yeniden kullanılabilir. Buharlaştırmadan kaynaklanan buhar fazı, katalizör hazırlamada (ilerletici olarak) veya kostik yıkama atığı için bir pH stabilizatörü olarak tekrar kullanılabilen seyreltilmiş HCl çözeltisi oluşturmak üzere su ile yıkanır. Yıkayıcıdan gelen çıkış gazı hala bir miktar HCl içerebilir, ancak HCl 'nin sudaki yüksek çözünürlüğü nedeniyle kütle akışı ve konsantrasyonu çok düşüktür [144, Campbell 1977].

Alkali kostik atık, seyreltik NaOH çözeltisi, tuz (NaCl) ve alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) içerir ve hidrokarbonlarla (benzen ve etilen) doyurulur. Yine hidrokarbonlar da buharla sıyırma vasıtasıyla uzaklaştırılabilir ve geri kalan atık, ortak AAT'de arıtılmadan önce AlCl_3 çözeltisinin veya taze asidin konsantre edilmesinden çıkan HCl çözeltisiyle nötralize edilir.

5.2.2.1.3.4 Zeolitler

[146, patent WO 2007081923 A2 2007].

Artan çevresel kaygılar ve heterojen katalize dayalı yeşil süreçlerin geliştirilmesi, yalnızca konvansiyonel zeolitlerin iyileştirilmesi için değil, aynı zamanda yeni gözenek yapılarına sahip yeni moleküler eleklerin keşfedilmesi için de itici güç olmuştur.

Zeolitlerdeki asitlik Brønsted ve Lewis asit sahaları tarafından oluşturulur. Bunlardan birincisi, bir alüminyum atomunun yakınında bir oksijen atomunun negatif kafes yükünü telafi eden protonlara atfedilirken, ikincisinin kafes kusur alanlarından ve/veya çerçeve dışı alüminyum türlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek sıcaklık reaksiyonlarına ve oksijen içeren gaz akımlarındaki karbonlu kalıntıların yakılmasıyla kullanılmış katalizörlerin ısıl rejenerasyonuna izin veren zeolitler, 800°C 'ye kadar termal kararlılığa sahiptir. Zeolitler çok çeşitli gözenek boyutlarında sentezlenebilir. Brønsted asit sahalarının sayısı ve kuvveti ve ayrıca kristal boyutları ayarlanabilir.

Gözenek boyutları, reaktiflerin molekülleri ve reaksiyon ürünleri ile aynı büyüklük düzeyindedir. Alkilleme veya transalkilasyon reaksiyonlarında bu malzemelerin yüksek seçiciliği, örneğin benzenin etilbenzene alkillenmesi veya benzenin dietilbenzen ile transalkilasyonu, hem asitin özelliklerinde hem de katalizörün spesifik gözenek yapısına dair şekil seçiciliğinde yatmaktadır.

SiO_4 ve AlO_4 tetrahedran (birincil yapı taşları) oluşan üç boyutlu çerçevelere sahip alüminosilikatlar, zeolit mikro gözenekli yapının ayırt edici bir özelliği olan tek veya çift 4 -, 5 -, 6-halka (ikincil yapı taşları) oluşturur. En yaygın kullanılan sistemler silika ve alüminayı baz alır. Bununla birlikte, zeolit çerçevesine çok farklı başka elemanlar entegre edilmiştir.

Benzen etilasyonu için ticari olarak en yaygın şekilde kullanılan zeolit katalizörleri ZSM-5, Y, beta ve MCM-22'dir. Buhar fazlı etilbenzen prosesi için kullanılan ZSM-5 dışında sıvı fazda, Y zeolit ise karışık fazlı (katalitik/reaktif damıtma) proseslerinde de kullanılmaktadır.

Tablo 5.2: Benzenin alkillenmesi için kullanılan tipik zeolitlerin yapısal parametreleri

Moleküler elek (zeolit)	IZA kodu (yapı)	Ana pencere (halka sayısı)	Kanal boyutsallığı	Gözenek/Kanal boyutu (Nm)
MCM-22	MWW	10	2B	$0,40 \times 0,55$
ZSM-5	MFI	10	3B	$0,54 \times 0,56$
Beta	BEA	12	3B	$0,76 \times 0,64$
Y	FAU	12	3B	0,74

Kaynak: [147, Cejka ve ark. 2010]

Zeolit katalizörleri, yataklara bağlanmış veya doldurulmuş toz veya pelet formunda hazırlanan formülasyonlarda kullanılır. Tipik katalizör formülasyonları, katalizörü bağlayan ve yapısal bütünlük ve ek gözeneklilik sağlayan kil, alümina veya silika gibi ağırlıkça %20-50 bağlayıcı ve ağırlıkça %50-80 moleküler elek (zeolit) içerebilir. Katalizör, mekanik mukavemetini ve aşınma direncini arttırmak için alümina, silika, alüminosilikat, titanyum veya kil gibi herhangi bir destek malzemesine bağlanabilir, bunlarla desteklenebilir veya ekstrüde edilebilir.

[137, Yang ve ark. 2016], [147, Cejka ve ark. 2010].

ZSM-5 zeoliti, üç boyutlu 10 halkalı gözenek yapısına (orta gözenek) sahip MFI yapısına (çerçeve tipi) sahiptir ve buhar fazlı benzen alkillemeye çok etkilidir. Ayarlanabilir asit miktarları ve kuvvetleri ile termal ve hidrotermal olarak kararlı, oldukça silisli bir zeolittir. Benzersiz gözenek yapısı ve asidik özellikleri nedeniyle, ZSM-5 zeoliti sıvı katalitik parçalama (FCC), metanol-propilen dönüşümü, metanol-benzin dönüşümü vb.gibi petrokimyasal işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Y zeoliti, üç boyutlu 12 halkalı gözenek yapısına (geniş gözenek) sahip bir fojasit (FAU çerçeve tipi) moleküler elektir. Nanokristal yapısı, daha büyük kristallerarası serbest boşlukları, büyük gözenek hacmi, dış yüzeylerde bulunan daha fazla asit bölgesi, daha yüksek aktivite ve daha iyi kararlılık nedeniyle, sıvı ve karışık fazlı (katalitik damıtma) süreçlerde daha düşük sıcaklıklarda kullanılır. Gerekli benzen-etilen besleme oranı yüksek olmasına rağmen (~7:1), Y zeoliti termal kararlılığı ve uzun katalizör ömrü (yaklaşık bir yıl) nedeniyle rekabetçidir.

β zeoliti, dar sarmal kanallara bağlanan gözeneklerde üç boyutlu (BEA çerçeve tipi) 12 halkalı gözenek yapısına (büyük gözenek), silika bakımından zengin çerçeveye ve kolay erişilebilen aktif bölgelere sahiptir. β zeoliti, Y zeolitinden daha yüksek bir toplam etilen dönüşümü ve etilbenzen seçiciliği sunar. Benzen-etilen besleme oranı Y zeoliti ile karşılaştırıldığında 4:1'e düşürülür ve katalizör ömrü iki yıla çıkarılır.

MCM-22 zeoliti, temel katmanların MWW yapısı ile istiflenmesiyle oluşturulan MWW yapısı (çerçeve tipi) zeolitlerinin iyi bilinen bir temsilcisidir. MCM-22 zeoliti, 10 halkalı pencerelerle erişilebilen iki bağımsız gözenek sisteminden oluşan kendine özgü bir yapıya sahiptir. Bu farklı tipteki gözenek sistemleri, bu zeolit katalitik yeteneklerinde önemli roller oynar. MCM-22 zeoliti, sıvı faz benzen alkilasyonunda Y zeolitinkine benzer aktivite gösterir, ancak β zeolitten daha az aktiftir. MCM-22 zeolitinin avantajı, etilbenzen seçiciliğinin Y ve β zeolitlerden daha yüksek olmasıdır, bu da daha az polietilbenzen oluşmasına neden olur (etilbenzene transalkile edilebilir), bu nedenle Y ve β zeolitlere göre, MCM-22 ile benzen alkillemeye sırasında genel olarak daha az miktarda EB üretilir. Bu katalizörü cazip kılan, düşük benzen-etilen besleme oranı (3:1 ila 4:1) ve kararlılığıdır (üç yıldan fazla kullanım ömrü).

Orta gözenekli yapısı ile ZSM-5 zeolit, buhar fazlı işlemler için uygundur, diğer yandan sıvı fazlı işlemlerde ise kütle transferine karşı difüzyon direnci daha güçlüdür ve Y, β ve MCM-22 gibi büyük gözenekli zeolitler tercih edilir. Yine β ve MCM-22, Y zeolitinden daha uygundur, çünkü MCM-22-zeolitle katalize edilmiş prosesler daha düşük benzen-etilen besleme oranlarında çalıştırılabilir ve β zeolit en yüksek katalitik aktiviteye ve zehir toleransına sahiptir.

[148, Argyle ve ark. 2015], [149, Flego ve ark. 1999].

Devre dışı bırakma mekanizmaları

Katalizörün devre dışı bırakılması yani katalitik aktivite ve/veya seçicilikte zamanla meydana gelen kayıp, katalizörün değiştirilmesi ve prosesin kapatılmasının maliyetleri nedeniyle büyük ve sürekli bir endişe kaynağıdır.

Katalizör kaçınılmaz olarak bozulur; ancak iyi kontrol edilen bir süreçte aktivite kaybı tipik olarak yavaş gerçekleşir. Öte yandan, proseste yaşanan aksaklıklar veya kötü tasarlanmış donanım, katalizör performansında hızlı bir bozulmaya sebep olabilir.

Benzen alkillemede zeolit katalizörünün deaktivasyonunun en önemli mekanizmaları zehirlenme ve kirlenmedir.

Zehirlenme, kataliz için mevcut olan bölgelerdeki reaktiflerin, ürünlerin veya safsızlıkların güçlü kimyasal tutunmasıdır. Bir türün zehir görevi görüp görmediği, katalitik alanlar için rekabet eden diğer türlere göre adsorpsiyon gücüne bağlıdır. Katalizör zehirleri, kimyasal yapılarına, aktif bölgeler için seçiciliklerine ve zehirlenen reaksiyon türlerine göre sınıflandırılabilir. Organik bazlar, hidrokarbonlar ve ağır metaller, alkilleme reaksiyonları için kullanılan silika - alümina zeolit katalizörler için yaygın zehirlerdir.

Kirlenme, türlerin sıvı fazından katalizör yüzeyinde fiziksel (mekanik) olarak birikmesidir, bu da alanların ve/veya gözeneklerin tıkanması nedeniyle aktivite kaybına neden olur. Asit bölgelerinin bulunduğu ve moleküllerin reaksiyona girdiği sınırlı kanal boyutları nedeniyle, deaktivasyon özellikle önemli bir olgudur. Hem tek asit bölgelerinin kirlenmesinden hem de gözenekli sistemin kanallarının fiziksel tıkanmasından kaynaklanabilir; bu, reaktiflerin ve ürünlerin serbest geçişini ve reaksiyon prosesini engelleyen yüksek moleküler ağırlığa sahip maddelerin oluşumundan kaynaklanmaktadır. Organik tortular iki tiptir: 80°C ila 350°C’de kolayca desorbe olan hafif fazlar (benzen, etilen, etilbenzen, dietilbenzenler); ve sadece yakma ile çıkarılabilen ağır oligomerler, polialkile ürünler ve polikondens aromatik halkalar (antrasenler). Bu maddelerin katalizör üzerindeki birikintileri **kok** veya zift olarak adlandırılır. Desorbe edilmezse veya yakma ile çıkarılmazsa, katalizör aktivitesini düşürür ve ürün akışını kirlitebilirler; ağırlar, alt fraksiyon, katran veya bitüm yağı olarak adlandırılan bu maddeler damıtma kolonlarında (PEB gibi) ürün akışından ayrılırlar.

Çeşitli zeolitler için rejenerasyon prosedürleri [146, patent WO 2007081923 A2 2007].

İki tür *yerinde* zeolit katalizör rejenerasyonu mevcuttur; bunlar gazlarla termal işlem ve aromatik hidrokarbonlarla ısıtılma işlemidir.

Gazlarla termal işlem

Katalizör, reaktör devre dışı bırakıldığında bir sıcak gaz akımı ile temizlenerek *yerinde* yeniden oluşturulabilir. Tasfiye akımında (rejenerasyon gazı) herhangi bir uygun inert gaz (örneğin azot) bulunabilir. Rejenerasyon prosedürü, katalizörün reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara kademeli olarak ısıtılmasından ve sıcak gazla temizlenmesinden oluşmaktadır. Örneğin, katalizör ilk olarak 370° C'ye ısıtılır ve yaklaşık %0,5 oksijen içeriğine sahip bir çıkış gazı akımı sağlamaya yeterli bir süre için yaklaşık %2 oksijen içeren azot gazı ile temizlenir. Katalizör daha sonra ikinci bir sıcaklığa, örneğin birinciden 50°C daha yüksek bir sıcaklıktan 600°C'ye kadar ve yeterli bir süre boyunca, benzer şekilde %2,0 oksijen içeriğine sahip bir çıkış gazı akışı sağlamak için ısıtılabilir. Rejenerasyonun ardından, katalizör alkilleme/transalkilasyon için yeniden kullanılabilir.

Alternatif bir rejenerasyon prosedüründe, 550–575°C'lik bir sıcaklıkta reaktöre azot vermek ve tüm proses boyunca bu sıcaklıkta tutularak, aynı zamanda rejenerasyon gazındaki oksijen/hava konsantrasyonu küçük miktarlarda kademeli olarak %1'den %99'a kadar arttırılır.

ve belirli bir süre her konsantrasyon artışında bırakılır. Rejenerasyonun sonunda, ekzoterm katalizör yatağı boyunca tamamen hareket ettiğinde, hava enjeksiyonu sonlandırılır ve sadece azot akar. Sıcaklık daha sonra reaksiyon sıcaklığına düşürülür ve katalizör yatağı başka bir alkilleme çalışması için hazır hale gelir [150, patent wo 2005042159 A1 2015].

Aromatik hidrokarbonlarla termal işlem

Aromatik hidrokarbonlarla termal işlemin yapıldığı rejenerasyon prosedürü, benzen ile etilbenzen üretimi durumunda, aromatik hidrokarbonlarla yüksek sıcaklıklarda alternatif siklik yıkamalardan oluşur. Başka türlü çözünmeyen ziftlerle (kok), zeolitik malzemenin kendisi tarafından katalize edilen bir dizi alkilleme/transalkilasyon reaksiyonu vasıtasıyla reaksiyona girer, ziftleri aromatik hidrokarbonlarda (benzen) çözünebilen ve daha önemlisi zeolitik gözeneklerden geçebilen, daha düşük moleküler ağırlıklı moleküllere dönüştürür. Arıtma, 200°C ile 290°C arasındaki sıcaklıklarda, tercihen 15 ila 45 saat arasında, 20 bar ile 40 bar arasında değişen bir basınçta gerçekleştirilir. Proses, sıvı faz reaksiyonları için kullanılan tüm zeolit katalizörleri için çalışır: Y, β , ZSM-5 ve MCM-22. Katalitik sabit yataklı sürekli reaktörlerde 2 ila 8 saat arasında bir ağırlık saat uzay hızı (WHSV) aralığında kullanım için özellikle uygundur [151, patent EP 1068898 B1 2004].

Alkilleme prosesinde koruma yataklarının rejenerasyonu

Zeolit malzeme içeren koruyucu yataklar, reaktöre girmeden önce olefin (etilen) akışlarından katalizör zehirlerini çıkarmada (adsorpsiyon) hammadde ön arıtımı için kullanılır. Operasyonun sürekliliğini sağlamada, rejenerasyon, kalan yataklardan bir veya daha fazlası temizlenirken veya rejenere edilirken, kirleticileri gidermek için bir veya daha fazla koruma yatağının akışta tutulduğu salımlı bir sistemde gerçekleşir. Rejenerasyon ortamı, benzen ve (poli)etilbenzen(ler)den oluşan, olefin alkilleme prosesi reaktör atıklarından gelen bir ürün akışıdır. Rejenerasyon, tipik olarak 150-250°C civarında yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve nispeten düşük basınçlar desorpsiyona yardımcı olabilir (1.000-4.000 kPag veya 145-580 psig). Hafif aromatilerin akışlarında (etilen beslemesi gibi) karşılaşılabilecek kirleticiler kükürt veya azot bileşikler, su, oksijenatlar vb.'dir. Bunlar katalizörü olumsuz yönde etkiler ve bu nedenle ana reaktöre girmeden önce besleme akışından çıkarılmalıdır. Koruma yatağı zeolitlerinin hacmi normalde reaktörlerde kullanılan toplam katalizör yatağı hacminin yaklaşık %20'sini geçmeyecektir [152, patent US 20080029437 2008].

5.2.2.1.4 Ayrırlama üniteleri

[146, patent WO 2007081923 A2 2007].

Reaktörlerden ayrırlama ünitelerine geçerken, reaktan atık sularının basıncı ve sıcaklığının kimi zaman bir **flaş (knock-out) tankında** ayarlanması gerekebilir; burada reaktör atık suyunun daha hafif fraksiyonları (bazı ürünler ve reaktanlarla birlikte) buharlaştırılır, ayrılır ve geri kazanım için diğer birimlere geri dönüştürülmek, besleme stoku olarak kullanılmak veya daha ileri arıtma ve/veya yakıt olarak kullanılmak üzere kanallize edilir. **Isı eşanjörleri**, reaktör ve fraksiyonasyon bölümlerindeki farklı üniteler arasında sıcaklık ayarlamaları için kullanılır.

AlCl₃ katalizli işlemde tipik reaksiyon atığı, ağırlıkça %45 benzen, ağırlıkça %37 etilbenzen, ağırlıkça %15 dietilbenzenler, ağırlıkça %2 t-polietilbenzenler ve ağırlıkça %1 katran kalıntılarından oluşur. Fraksiyonasyon bölümünün akış aşağı damıtma ünitesinde bileşenlere ayrılır. Reaktör atığından ayrılması ve reaktöre yeniden sirküle edilmesi (geri dönüştürülmesi) gereken bu önemli miktarlarda reaksiyona girmemiş benzen, zeolit katalizli işlemlerde daha da belirgindir. Bu, benzen geri kazanım sütununda - reaktörlerin akış aşağı yönündeki fraksiyonasyon bölümünün ilk damıtma sütununda gerçekleştirilir.

Reaktör atıklarının gaz halinde olduğu proseslerde (örneğin, 5.2.1.1'de açıklanan buhar fazlı veya karışık fazlı prosesler), benzen tahliyesi önce soğutulur ve **yoğunlaştırıcıda** sıvılaştırılır. Daha sonra benzen geri kazanım kolonunda sıvı faz işlemlerinden reaktör atığı ile aynı şekilde arıtılır. Benzen geri kazanım kolonu genellikle, geri dönüşüm kolonu bunu tepkime ürünlerinden ayırdıktan sonra tepkimeye girmemiş benzen beslemesinde hala mevcut olan daha hafif fraksiyonları ayırmayı amaçlayan bir **benzen sürüklenme kolonu veya hafifler kolonu** ile birleştirilir.

Ayrımlama biriminin tasarımında damıtma kolonu, çökeltici ve dekantör düzenlemeleri tesisten tesise farklı olabilir. En yaygın düzenlemede, damıtma üç kolonlu bir diziden oluşur. İlk kolonun tepesinden benzen geri kazanılır ve reaksiyon bölümlerine geri dönüştürülür (benzen geri kazanım kolonu). İkinci kolonun tepesinden saf etilbenzen ayrılır (**etilbenzen geri kazanım kolonu**). Bazen vakum altında çalıştırılan üçüncü kolonda, daha ağır yan ürünlerin ayrılması gerçekleştirilir (**polietilbenzen geri kazanım kolonu**). Transalkile edilebilir polietilbenzenler kolonun üstünden çıkarılırken, yüksek kaynama noktalı yan ürünler (bitüm yağı veya katran) alttan çıkarılır. Bu yoğun fraksiyon akımında (katran), dietilbenzen ve trietilbenzen, halihazırda en aza indirilmiş ve damıtma yoluyla geri kazanılmış olduklarından düşük konsantrasyonlarda mevcuttur.

Ayrımlama ünitelerinin tasarımında ekonomik ve çevresel açıdan önemli bir teknolojik özellik, bu sürecin çok çeşitli etilen besleme bileşimlerini; örneğin %10 mol-%100 mol etilen ve/veya benzen besleme bileşimleri, %85 mol-%100 mol benzen gibi besleme bileşimlerini, katalizör bozulması, kirlenme, zehirlenme, kullanım ömrü ve/veya seçicilik, genel proses verimi, yan ürün oluşumu ve daha karmaşık çıkış gazı, atık su ve kalıntı arıtımı üzerindeki olası yan etkileri göz önünde bulundurarak işleyip işleyemeyeceğidir. Bu tartışmalarda önemli bir faktör, malzeme ve enerji akışları açısından diğer yerinde faaliyetler, birim prosesler ve operasyonlarla entegrasyon ve uyumluluğun varlığı ve olasılığıdır.

Özellikle yenilenmiş (iyileştirilmiş) tesislerde damıtma kolonu çalışma koşullarında (tepsi sayısı, besleme tepsisi konumu, ısı değiştirgeçleri (düşük basınçlı buhar), yoğunlaştırıcılar (soğutma suyu) vb.) ve ayrıca benzende, tesisler arasında geniş bir varyasyon söz konusudur. Bu ayrıntılar, ruhsat veren makamlar ve işletmeciler tarafından bir dereceye kadar gizli tutulmaktadır. Bunlar, birim optimizasyonunu esas alır ve her türlü iç içe geçmiş akışlara, bağlantılara ve modifikasyonlara sebep olabilir. Örneğin, en azından bazı üst fraksiyonlar reaktörlere veya diğer damıtma ünitelerine girdi olarak geri dönüştürülebilir. Ayrıca, herhangi bir proses akışı, seri veya paralel birimler için çoklu proses akış girdilerine bölünebilir. Isı eşanjörleri gibi ek proses ekipmanı, proses/teknoloji adımları boyunca kullanılabilir.

Benzen çekme kolonu

Bu damıtma kolonu normalde reaksiyona girmemiş benzeni çıkarmak için reaktör bölümünün akış aşağı yönünde kullanılır. Orta basınçlarda çalıştırılır ve tipik olarak yaklaşık 60 tepsi kullanılır. Benzen geri kazanım damıtma kolonunda sıcaklıklar, üstte yaklaşık 130°C ve altta yaklaşık 170°C'dir ve basınç, atmosferik basınç olabilir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan ürünler, damıtma kulesinin dip akımında bulunacaktır. Fazla benzen, kolonun tepesinde bulunan ve aynı zamanda ısı geri kazanımı/buhar üretimi için de kullanılan tepe yoğunlaştırıcısında yoğunlaştırılır.

EB geri kazanım kolonu

Bu kolon, kondenserden ısı geri kazanımı sağlayan ve eşzamanlı olarak ısı değiştirgeci içindeki taban sıcaklıklarını düşüren daha düşük basınçlar (1,1-1,7 bar) dikkate alınarak tasarlanmıştır. Etilbenzen geri kazanım damıtma kolonundaki sıcaklıklar üstte yaklaşık 120°C ve altta yaklaşık 240°C olup basınç 100 kPa ile yaklaşık 300 kPa arasında olabilir. Mevcut tasarımlarda, kapasiteyi artırmak için yapılandırılmış dolgular ve tepsiler kullanılmaktadır.

PEB geri kazanım kolonu

Bu kolonun birçok tasarımında, yüksek sıklıkta kirlenme olayları dolayısıyla tepsilere yer verilmiştir. Yükseltmelerde dolgulama başarıyla kullanılabilir. EB damıtma kolonunun altından gelen besleme akışları düşük bir polimerleşme eğilimine sahip olmakla birlikte, yüksek kaynama sıcaklıkları gösterir. Damıtma hammaddesinin kirlenmesini ve parçalanmasını önlemek için, damıtma sıcaklığı, sütun basıncının düşürülmesiyle (bazen vakuma) ulaşılan 300°C'nin altında tutulur. Polietilbenzenlerin geri kazanım damıtma kolonunda sıcaklıklar, üstte yaklaşık 120°C ve altta yaklaşık 240°C'dir ve basınç, vakumlu basınç

olabilir. Kolonların basıncı, mevcut ısı kaynağına ve tepe yoğunlaştırıcıda üretilen buharın yerel buhar kaynağına entegrasyonuna göre ayarlanmaktadır. Tepe yoğunlaştırıcısında üretilen buharın çoğu, stiren monomer (SM) dehidrojenasyonu gibi diğer saha içi ünitelerde kullanılabilir.

5.2.2.2 Normalden farklı çalışma koşulları

5.2.2.2.1 Spesifik normalden farklı çalışma koşulları

Veri toplamaya göre, aşağıdaki nedenlerle kararlı ve normal çalışma koşullarından sapmalar meydana gelebilir:

- Zeolit işlemi:
 - katalizör çalışmasının (ömrünün) sonu: optimum çalışma eşiğini geçen katalizörün değiştirilmesi veya yenilenmesi gerekir;
 - kullanılmış zeolit katalizörünün değiştirilmesi: 5–12 gün/yıl;
 - *yerinde* katalizör rejenerasyon işlemleri: 21 gün/yıl;
- $AlCl_3$ işlemi:
 - harcanan katalizör konsantrasyon ve hazırlama ünitelerinin arızalanması: 2 gün/yıl;
- Her iki işlem:
 - benzen kurutma kolonunun (zeolit katalizör zehirlenmesine ve/veya korozyon sorunlarına neden olabilir) veya ayırlama birimlerinin diğer herhangi bir kolonu/parçasının arızalanması: 7 güne kadar/yıl.

Bu olayların kümülatif ortalama süresi, tek başına yılda 21 güne kadar sürebilen *yerinde* katalizör rejenerasyonu dışında, yılda 9 ila 19 gün arasında değişmektedir.

5.2.2.2.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

Veri toplama çalışmasına göre, aşağıdaki işlemler etilbenzen üretim tesislerinde standart işletim prosedürlerinden farklılık gösterir:

- rutin devreye alma: 2–3 gün/yıl;
- bakım için kapatma, örneğin ekipmanın temizlenmesi AAT'ye daha yüksek bir yük getirebilir: 5–21 gün/yıl;
- proses kontrol sistemlerinin arızası: 1–2 gün/yıl;
- önleme eksikliği nedeniyle tesis boştaki - korozyon nedeniyle sızıntı: veri toplamaya göre, ortalama 5 yılda iki sızıntı;
- servis veya kamu hizmeti arızası: buhar ve elektrik kesintileri: 1–2 gün/yıl;

Bu olayların toplam ortalama süresi, yılda 9 ila 28 gün arasında değişmektedir.

İşletmeciler tarafından bildirilen diğer bir normal çalışma kesintisi, mücbir sebepler (nihai ürün işlemede veya hammadde tedarikinde meydana gelen aksaklıklar) nedeniyle düşük tesis çalışma oranı olmuştur. Veri toplamaya göre, 2008–2013 döneminde, bu tür koşullar yılda ortalama 10 gün ve hatta bir örnekte yılda 50 güne kadar sürmüştür.

5.2.2.3 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Aşağıdaki birimler çevreyi korumada (yani atık suları ve atık oluşumunu en aza indirmek için) önemli işlevleri yerine getirmekte olup bunların mümkün olan en iyi şekilde kullanılabilmesi gerekmektedir:

- Hava:
 - Çeşitli damıtma kolonlarında: kolon başlığı/yoğunlaştırıcı için soğutma suyu beslemesi; yoğunlaştırıcının kirlenmesi verimlilik kaybına ve havaya emisyonların artmasına neden olabilir.
 - Boru sonu azaltma artımının güvenilirliği: fırında uygun yakma, termal oksitleyici veya tutuşturma (tutuşturmanın sadece rutin olmayan işlemler için ve/veya bir güvenlik cihazı olarak kullanılması gerektiğini ve bir azaltma sistemi olarak kullanılmaması gerektiğini unutmayınız).
 - $AlCl_3$ ile katalize edilen proseslerde: asidik alkilleme/transalkilasyon çıkış gazlarının boru sonu azaltımına gönderilmeden önce temizlenmesi için kostik yıkayıcının güvenilir şekilde kullanılması.
 - $AlCl_3$ ile katalize edilen proseslerde: katalizör değişiminden ve kullanılmış katalizör arıtma birimlerinden kaynaklanan toz ve HCl emisyonlarının yaş yıkanması.
 - UOB ve benzen sızıntısı için sürekli sızıntı tespit ve onarım sistemi: vanalarda, borularda, tanklarda, haznelerde ve diğer olası sızıntı noktalarında kaçak emisyon sensörleri.
- Su:
 - Benzen kurutma kolonu: benzen beslemesindeki su içeriğinin ayrılması için.
 - Benzen geri kazanım kolonu dekanteri: organik ve sulu fazların ayrılması.
 - $AlCl_3$ katalize edilen proseslerde: sulu faz ayırıcı (yoğunlaştırıcılar, dekanterler), harcanmış katalizör arıtma ünitelerinden gelen sulu atıkların nötralizasyonu ve yoğunlaştırılması.
- Atık:
 - Katalizör yönetim sistemleri (çeşitli sensörler; örneğin yatak sıcaklığı, atık su sıcaklığı) ve prosedürleri (kontrol örnekleme ve testi), katalizör aktivitesinin kontrolü, (ağır) yan ürün (katran) oluşumunun önlenmesi ve katalizör ömrünün en üst düzeye çıkarılması bakımından önemlidir.

5.2.3 Etilbenzenin dehidrojenasyonu işlemiyle stiren üretimi

5.2.3.1 Proses açıklaması

5.2.3.1.1 Dehidrojenasyon reaktörü bölümü

[60, Chen ve ark. 2006], [61, Woodle 2006], [62, Nexant 2009], [63, James ve ark. 2012], [64, US 5461179 A 1995] [153, patent WO 2008148707 A 2008].

İşletme halindeki tüm stiren tesislerinin çoğu dehidrojenasyon reaksiyonunu **adyabatik** olarak çoklu reaktörlerde veya seri olarak çalıştırılan reaktör yataklarında gerçekleştirir. Reaksiyon akışına aşırı ısıtılmış buharın enjeksiyonu veya dolaylı ısı transferi yoluyla her aşamaya girişte gerekli reaksiyon ısısı uygulanır; ayrıca aşamalar arasında reaksiyon gazı ısı eşanjörlerinde ısıtılır.

Saflaştırılmış etilbenzen bu nedenle buharla (160°C'ye) ve ısı eşanjörleriyle (520°C'ye) önceden ısıtılır. Kızdırılmış buhar (720°C) ve etilen buharları daha sonra karıştırılır ve reaktöre beslenir. Tipik olarak, reaktör boyunca yeterince yüksek sıcaklıkların sağlanması için her kilogram etilbenzen başına 1–1,8 kg buhar gerekir. Kızgın buhar, reaktör boyunca gerekli olan 550–620°C'lik reaksiyon sıcaklığını sağlar. Dehidrojenasyon reaksiyonu düşük basınçlar gerektirir ve genellikle yüksek vakum altında (veya güvenlik önlemlerinin izin verdiği ölçüde düşük basınçta) gerçekleştirilir. Etilbenzen dönüşümü tipik olarak %60–65'tir. Stiren seçiciliği %90'dan fazladır. Oluşan üç önemli yan ürün toluen, benzen ve hidrojenidir.

Bunun tersine, izotermal reaktörlerde, reaksiyon için ihtiyaç duyulan ısı, ısıtma ortamı tarafından sürekli olarak sağlanmaktadır. İzotermal reaktör, kabuk içinde boru tipi bir ısı eşanjörü olarak tasarlanmıştır; sabit yataklı bir dehidrojenasyon katalizörü ve reaktan gazı boru tarafında, uygun bir ısı transfer ortamı ise kabuk tarafında yer alır. Buhar-EB kütle oranı yaklaşık 1:1'e düşürülebilir ve buhar sıcaklıkları adyabatik prosese göre daha düşüktür. Bir dezavantajı, büyük tesislerde artan sermaye maliyetleri anlamına gelen, tek serili bir tesisin büyüklüğünü yaklaşık 150 000 t/yıl ile sınırlayan reaktör eşanjörünün pratik boyut kısıtlamasıdır. Bu prosesi sadece 3 numaralı Tesisin kullandığı bildirilmiştir.

850°C'nin çok üzerindeki sıcaklıklarla karşılaşılabilirdiğinden, etilbenzenin termal parçalanması ve yan ürünlerin oluşumu potansiyeli de artar. Bu nedenle, ısıtıcılarda ve reaktörlerde sıcaklık profili yönetimi anlık (gerçek zamanlı) olmalı ve reaksiyon gazlarının kalma süreleri en aza indirilmelidir.

Etilbenzenin stirene dehidrasyonu, reaktörde sabit bir dehidrasyon katalizörü yatağı üzerinde meydana gelir. Tüm ticari katalizörler bir demir oksit baz etrafında formüle edilir; bu ferrik bileşiğin doğasında, dehidrojenasyon reaksiyon sıcaklığında daha düşük oksitlere indirgeme bulunmaktadır. En yaygın olarak kullanılan katkı maddeleri, stabilizatör olarak krom oksit ve kok geciktirici olarak potasyum oksittir. Bu nedenle katalizör kendi kendini yenileyebilir, böylece kokun yalnızca bir denge seviyesine kadar oluşmasına izin verilmiş olur.

Katalizörler, artan basınç düşüşü ve reaksiyon basıncına maruz kalmadan artan yüzey alanı avantajını elde etmek için kanatçıklı ekstrüdatlar gibi özel şekillerde formüle edilmiştir.

Katalizör, gerekli olan büyük miktar nedeniyle stiren üretiminde önemli bir maliyettir: 300.000 t/yıl kapasiteli bir tesiste katalizörün yoğunluğuna bağlı olarak yaklaşık 120 m³ veya 120–160 ton gerekir. Bu nedenle, etilbenzen dönüşümünü, stiren seçiciliğini, katalizör aktivitesini ve katalizör stabilitesini optimize etmede belirli bir uygulama için en iyi katalizör veya katalizör kombinasyonu seçilmelidir. İki yıllık bir katalizör ömrü elde edilebilir.

Karbon (kok) birikimi, katalizörün buharlanmasıyla büyük ölçüde tersine çevrilebilir, ancak etkisi kısa vadeli ve sık sık buharlama ekonomik kabul edilmez. Buharlama, katalizörün kimyasal bozunmasını engellemediğinden, katalizörün ömrünü uzatmada etkisizdir. Dehidrojenasyon katalizörlerinin ayrışmasını ve parçalanmasını önlemede daha etkili bir yöntem, dehidrojenasyon reaksiyonunu kesintiye uğratmadan reaktan akışına sürekli veya aralıklı olarak etkili miktarda alkali metal bileşiği eklenmesidir.

5.2.3.1.2 Proses çıkış gazı geri kazanım ünitesi

Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan ürün reaktörün üstünden çıkar ve önce gelen etilbenzen tarafından ve daha sonra ısı eşanjörlerindeki buharla soğutulur. Karışım daha sonra su soğutmalı ve/veya hava soğutmalı bir yoğunlaştırıcıdan geçer, burada buhar ve ham stiren buharı yoğunlaşır ve ardından hidrokarbon ve su fazlarının birbirinden ayrıldığı ayırıcıya akar.

Proses suyu kondensatı boşaltılır ve çözülmüş aromatik organiklerin uzaklaştırıldığı ve prosese geri döndürüldüğü sıyırıcıya beslenir. Arıtılmış su, kazan besleme suyu olarak kullanılmak üzere tesis kazanına gönderilir.

Hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrokarbonlar içeren geri kalan çıkış gazı akımı sıkıştırılır ve ardından prosese geri döndürülen aromatik organikleri geri kazanmak için geri kazanım ünitesinde soğutulur. Organiklerin uzaklaştırılmasının ardından, hidrojen bakımından zengin gaz genellikle yakıt olarak kullanıldığı bir buhar kızdırıcısına gönderilir.

5.2.3.1.3 Ayrılama (stiren saflaştırma) bölümü

Proses ekipmanında stiren polimerizasyonunu önlemek için ayrılama bölümüne girmeden önce sıvı ham stirene inhibitörler eklenir. Dehidrojenasyondan elde edilen tipik ham stiren, stiren (~%64), etilbenzen (~%32), toluen (~%2), benzen (~%1) ve diğer benzer bileşiklerden (~%1) oluşur [63, James ve ark. 2012].

Bir polimerizasyon inhibitörü (genellikle bir fenol) eklendikten sonra, stiren, gerekli %99,8 saflığa ulaşmak için dört veya beş kolonluk (genellikle dolgulu kolonlar) seride vakumla damıtılır. Benzen ve toluen, önce benzen-toluen damıtma kolonunda ayrılır. Etilbenzen daha sonra etilbenzen geri dönüşüm kolonunda ayrılır. Son olarak, stiren monomer ürünü, stiren bitirme kolonunda katranlardan ayrılır.

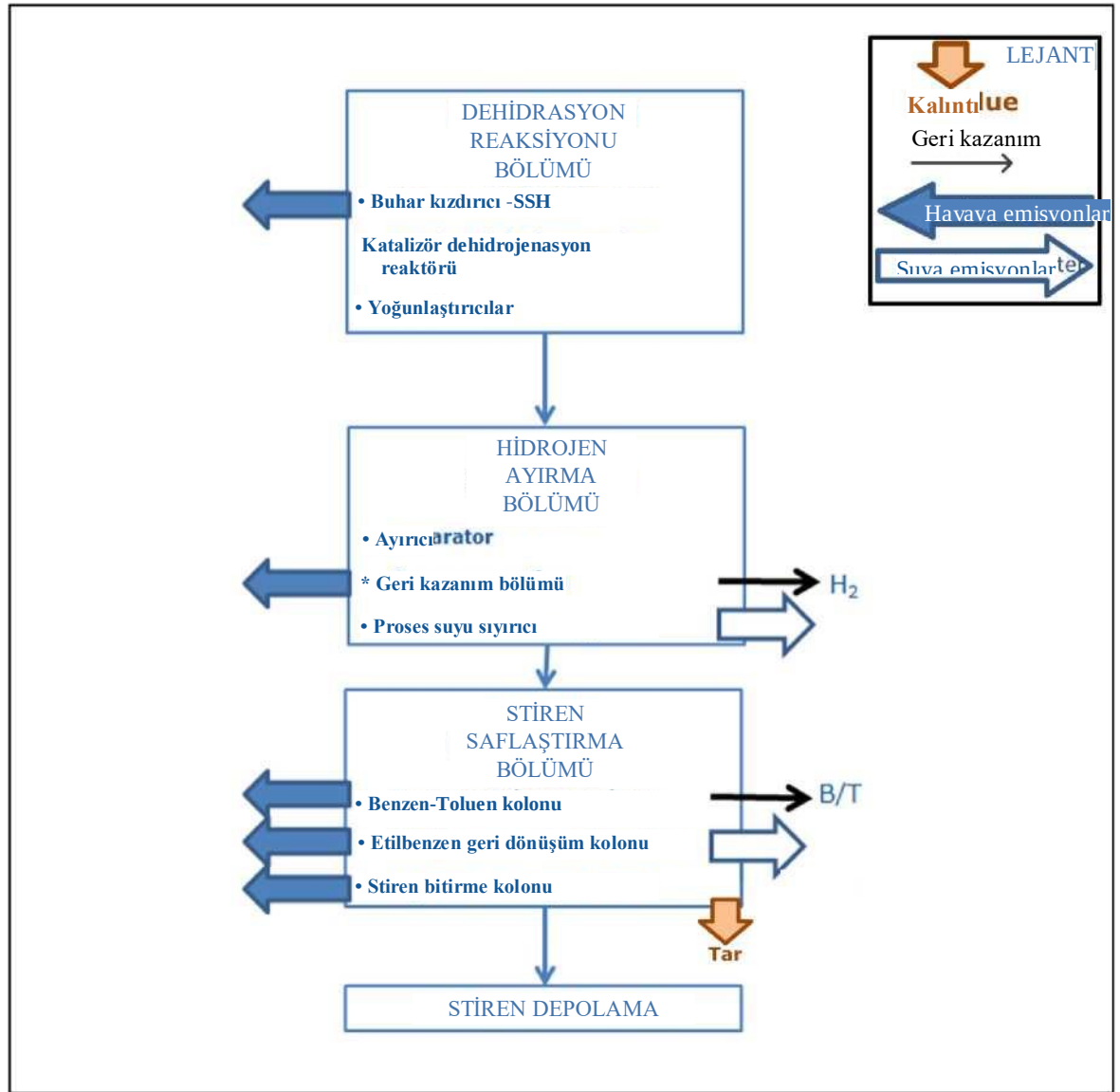
Stiren ve etilbenzenin benzer kaynama noktalarından dolayı ayrılmaları zordur. Tesis başına tipik kapasite, her reaktörde yılda 70.000 ila 100.000 metrik ton arasında değişir ve çoğu tesiste birden fazla reaktör veya ünite bulunur.

Dehidrojenasyon reaksiyonunun ana yan ürünleri benzen, toluen ve benzen ve toluen arasında kaynama noktalarına sahip bazı aromatik olmayan maddelerdir. Üretilen benzen/toluen miktarı hidrojen giderme koşullarına ve katalizöre bağlıdır. Daha düşük bir buhar-olefin oranı (buhardan tasarruf etmek için) genellikle benzen/toluen miktarını artırır. Miktar, katalizör eskimesinin bir sonucu olarak çalışma sırasında artar.

Toluen üretimi, tüm çalışma ömrü uzunluğu boyunca nispeten sabittir ve katalizöre ve dehidrojenasyon çalışma koşullarına bağlıdır, benzen ise katalizör yükünün akışta harcadığı süre içinde artar.

Geri kazanılan toluen, daha ileri arıtma için aromatik tesisine gönderilebilir; geri kazanılan benzen normal olarak etilbenzen tesisine geri dönüştürülebilir ve geri kazanılan etilbenzen prosese geri dönüştürülür.

Aşağıda yer alan Şekil 5.6, etilbenzen dehidrojenasyon prosesindeki başlıca emisyon akışlarını içeren bir blok akış diyagramını göstermektedir.



Şekil 5.6: Etilbenzen dehidrojenasyon prosesinin blok akış diyagramı

5.2.3.2 Normalden farklı çalışma koşulları

5.2.3.2.1 Spesifik normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki nedenlerle kararlı ve normal çalışma koşullarından sapmalar meydana gelebilir:

- boru sonu azaltma tekniğinde arıza/durma;
- katalizör kullanım ömrü sonu ve katalizör akışkanlaştırması;
- daha yüksek çıkış gazı oranlarına neden olan reaksiyon zehirlenmesi;
- buhar kızdırıcının koksuzlaştırılması ve kapatılması;
- kok filtresi temizliği;
- korozyon nedeniyle sızıntı;
- arıtma ünitesinde vakuma sızıntı (hava girişi);
- ekipman kirlenmesi;

Veri toplamadan elde edilen bilgiler, normalden farklı olan bu çalışma koşullarının aşağıda verilen gün sayılarında (ortalama olarak) gerçekleşebileceğini göstermektedir:

- faz ayrımı (akış aşağı yönlü reaksiyon) hataları: 4 gün/yıl;
- damıtma hataları: 5 gün/yıl;
- ekipman kirlenmesi (zamk vb.): 9 gün/yıl;
- boru sonu azaltma tekniğinde hata/durma: 1 gün/yıl;
- kompresörde atma: 4 gün/yıl;
- buhar kızdırıcının koksuzlaştırılması: 6 gün/yıl;

Bununla birlikte, çoğu durumda, bu olaylar oldukça kısa süreler için geçerli olacaktır.

5.2.3.2.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki işlemler, etilbenzen dehidrojenasyon tesislerinde standart çalışma prosedürlerinden sapma olarak kabul edilir:

- Rutin devreye alma: Hidrojen (çıkış gazı), bu aksamaya koşulu durumunda alevlenmeye gönderilir.
- Bakım için kapatma: ekipman yıkama, AAT'ye daha yüksek yük.
- Mücbir sebepler nedeniyle düşük tesis çalışma oranı. (Nihai ürün işlemede veya hammadde tedarikinde meydana gelen aksaklıklar.)
- Vakum altında çalışan sistemlerde normalden fazla muhafaza kayıpları. Bu, püskürtücünün su/buhar kullanımını ve suya veya havaya net emisyonları artıracaktır.
- Tesis, muhafaza kaybı nedeniyle boşta kalır: korozyon veya patlama diskisi.
- Servis veya kamu hizmeti arızası: soğutma suyu ve/veya soğutulmuş su, güç, dağıtık kontrol sistemi, cihaz havasında arıza.

Veri toplamadan elde edilen bilgiler, normalden farklı bu tür çalışma koşullarının yıllık olarak aşağıda verilen gün sayılarında gerçekleşebileceğini göstermektedir:

- rutin devreye alma: 4 gün/yıl;
- bakım için kapatma: 10 gün/yıl;
- boşta; planlanmamış kısmi durma: 10 gün/yıl;

- soğutma suyu ve/veya soğutulmuş su arızası: 8 gün/yıl;

Bununla birlikte, çoğu durumda, bu olaylar oldukça kısa süreler için geçerli olacaktır.

Veri toplamaya göre, 2007-2012 döneminde mücbir sebep nedeniyle düşük bir tesis hızında optimal olmayan operasyon, yılda ortalama 10 gün; tek bir tesis durumunda ise yılda 72 güne kadar (2012'de) sürmüştür.

5.2.3.3 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

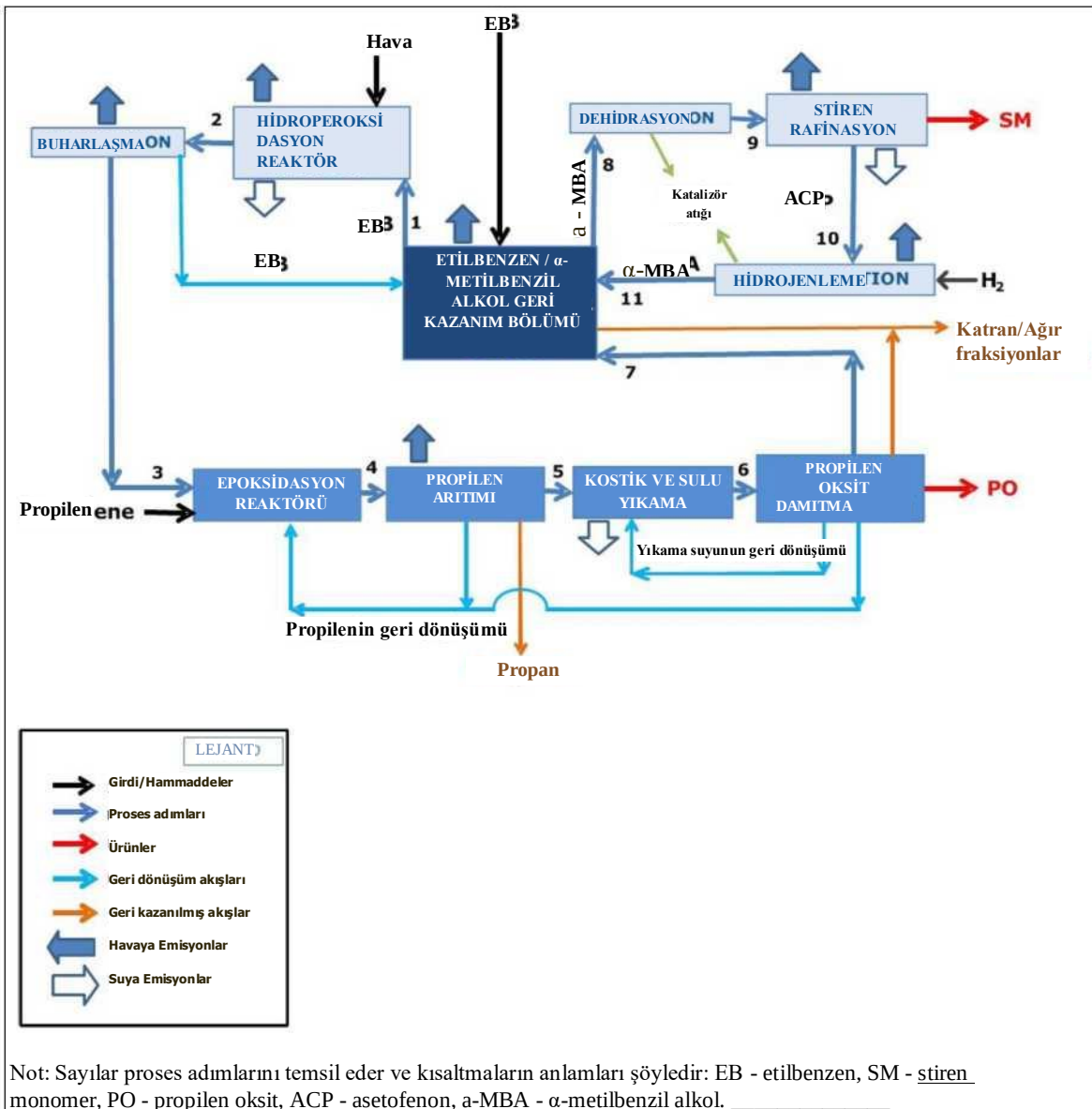
Aşağıda belirtilen üniteler/ekipmanlar çevrenin korunması için önemli işlemler gerçekleştirmektedirler ve mümkün olan en uzun süre boyunca çalışır durumda olmalıdırlar:

- buhar kızdırıcı;
- H₂ geri dönüşüm akımındaki yoğunlaştırıcılar;
- H₂ geri dönüşüm akımındaki adsorpsiyon sistemi;
- reaksiyonun akış aşısındaki dekanter;
- reaksiyonun akış aşısında sıyırıcı;
- katalizör (kullanım ömrü ve aktivite);
- stiren monomer inhibitör yönetimi.

5.2.4 Stirenin propilen oksit ile ortak üretimi

5.2.4.1 Proses açıklaması

Stiren ve propilen oksitin (SMPO) ortak üretimi için peroksidasyon prosesinde birkaç temel işlem yer almaktadır. Şekil 5.7'deki akış diyagramında başlıca emisyonlar, girdi ve çıktı akışları gösterilmektedir.



Şekil 5.7: Etilbenzen peroksidasyon prosesinin blok akış diyagramı

5.2.4.1.1 Etilbenzen oksitleme bölümü

Prosesteki ilk adım, etilbenzenin hava ile oksitlenmesiyle etilbenzen hidroperoksit (EBHP) ve az miktarda metilbenzil alkol (α -MBA) ve asetofenon (ACP) üretilmesidir. Oksitleme reaksiyonunda üretilen yan ürünlere seçicilik: ACP için %5–10; α -MBA için %5–10; organik asit safsızlıkları için %1'dir. Oksitleme, sıvı fazda 2 bar ve 140–150°C'de gerçekleşmektedir.

Reaktörden çıkan proses gazı, inert gaz (esas olarak azot) ve organik buharların bir karışımını içerir. Akış soğutulur ve kalan gazlar boru ucu azaltmaya kanalizasyonla edilmeden önce aromatikleri geri kazanmak için yıkanır. Karışık organik kondensat, reaksiyona girmemiş etilbenzenin bir kısmının, düşük kaynama noktalı kirleticilerle birlikte uzaklaştırıldığı bir buharlaşma sistemine beslenir. Geri kazanılmış etilbenzen, yeniden kullanılmadan önce daha fazla saflaştırma için etilbenzen geri kazanım sistemine gönderilir. Kalan konsantre etilbenzen hidroperoksit çözeltisi (EBHP) ve reaksiyon yan ürünleri epoksidasyon reaksiyonu bölümüne gönderilir.

5.2.4.1.2 Propilenin epoksidasyonu

Daha sonra, propilen konsantre EBHP çözeltisi ile karıştırılır ve reaksiyonun ana yan ürünü olarak propilen oksit (PO) ve asetofenon (ACP) oluşturmak üzere yüksek basınçta (35-40 bar, 100°C) bir katalizör (Mo bazlı homojen veya Ti destekli silika bazlı heterojen) üzerinde epoksidize edilir. Epoksidasyondan sonra, basınç azaltılır ve artık propilen ve diğer düşük kaynama noktalı bileşiklerin çoğu damıtma ile reaksiyon karışımından ayrılır. Bu damıtmadan çıkan çıkış gazı akışı, az miktarda reaksiyona girmemiş propilen ve propilen beslemesi ile prosese giren bileşiklere bağlı olarak etan, propan ve az miktarda diğer gazları (hafif uçlar) içerir. Propilen epoksidasyon reaksiyonuna geri dönüştürülebilir ve propan ve etan, propan gidericide ve etan gidericide geri kazanılarak tesis yakıt gaz şebekesine beslenebilir ve yakıt olarak kullanılabilir.

Epoksidasyon reaktöründen gelen ham epoksidat akışı daha sonra asidik safsızlıkları ve artık (homojen/çözülmüş) katalizörü kostik çözelti ile yıkayarak uzaklaştırmak için artırılır.

Yıkamış epoksidat akışı daha sonra propilen oksidi (PO) ayırmak ve saflaştırmak için damıtılır. Saflaştırılmış propilen oksit depoya gönderilir.

Geri kazanılmış propilen yine epoksidasyon prosesine geri dönüştürülür; artık su epoksidat yıkama prosesine geri döndürülür; ve artık sıvı safsızlıklar (katranlar/ağır kesikler) toplanır ve yakıt olarak kullanılır, geri kazanılır veya bertaraf edilir.

PO'nun çıkarılmasından sonra kalan organik katman, **etilbenzen/ α -MBA geri kazanım bölümüne** gider. Bu geri kazanım bölümünde, organik tabaka tekrar kostik ve suda yıkanır ve daha sonra damıtılır. (Vakumlu) damıtma, kalan etilbenzeni uzaklaştırır ve daha sonra organik kalıntıları α -MBA ve ACP'DEN ayırır. Geri kazanılmış etilbenzen, prosesin diğer bölümlerinden etilbenzen ve taze etilbenzen ile birlikte, oksitleme reaktörlerinde yeniden kullanılmadan önce işlenir ve organik sıvı kalıntıları (katranlar/ağır kesimler) yakıt olarak kullanılır, geri kazanılır veya bertaraf edilir.

5.2.4.1.3 Asetofenon (ACP) ve α -metilbenzil alkolün (α -MBA) dehidrasyonu

Etilbenzen/ α -MBA geri kazanım bölümünden çıkan karışık α -MBA ve ACP akımı daha sonra stiren üretmek için katı bir katalizör (çinko ve bakır oksit karışımı) üzerinde kurutulur. Artık katalizör katıları ve yüksek kaynama noktalı safsızlıklar organik ürün akışından ayrılır ve bertaraf için toplanır.

Ham stiren, saf stiren monomerin ayrıldığı ve satış için geri kazanıldığı bir dizi vakumlu damıtma kolonundan geçer.

5.2.4.1.4 Hidrojenleme bölümü

Saf stiren monomer çıkarıldıktan sonra, kalan organik akışı, çeşitli safsızlıkların bir karışımı ile birlikte ham asetofenon (ACP) içerir. Ham ACP akımının hidrojenlenmesinde katı bir katalizör (örneğin, aktif karbon üzerinde paladyum veya diğer metal oksitlerle (çinko, silikon, krom) bakır oksit) kullanılır. ACP'yi α -MBA'ya dönüştürme reaksiyonu, basınç altında hidrojen gazı ile devam eder. Bazı organik buharlar içeren artık hidrojen akışı, ya hidrojen geri kazanımı için kullanılır ya da tesis yakıt gaz şebekesine havalandırılır ve yakıt olarak kullanılır. Hidrojenleme bölümünden gelen ham α -MBA, dehidrasyon bölümü akışına katılmak üzere **etilbenzen/ α -MBA geri kazanım** bölümüne geri gönderilir.

5.2.4.1.5 Ayrımlama birimleri

Stiren monomer ve propilen oksit ortak üretim prosesi, aşağıda açıklandığı gibi oksitleme, epoksidasyon ve dehidrasyon ünitelerini takiben ayırma ve ayrılama ünitelerinde üretilen çok sayıda besleme ve ara geri dönüşüm akımını içermektedir.

Oksitleme aşamasının akış aşağısında, etilbenzen hidroperoksit, damıtma yoluyla etilbenzenin çıkarılmasıyla konsantre edilir.

Epoksidasyondan sonra ham epoksitat yıkanır. Yıkanan akım daha sonra stiren monomer ve propilen oksit yan ürünlerini ayırmak için damıtılır. Epoksidasyon aşamasının akış aşağısında, propilen, damıtma yoluyla geri kazanılır.

Stiren saflaştırma: α -metilbenzil alkol (α -MBA) dehidrasyonunun akış aşağısında, damıtma işlemleriyle stiren saflaştırılır. Dehidrasyon sonrası bölüm, stiren monomer ürününü saflaştırmak için bir dizi damıtma kolonu içerebilir. Teknolojiye veya tasarım konfigürasyonuna bağlı olarak, bu bölümde iki veya üç kolon olabilir. İlk kolon, stiren monomerden daha hafif olan bileşikler (esas olarak etilbenzen ve diğer hafif uçlar) ayırır. Üstten çıkan stiren ürününü damıtmak için ikinci bir kolon çalışır. Yüksek asetofenon (ACP) içeriğine sahip alt akış, hidrojenleme bölümüne gönderilir. Bazı durumlarda, hidrojenleme bölümüne stiren kayıplarını azaltmak için üçüncü bir kolon kurulabilir.

Propilen oksit saflaştırma: Propilen oksit damıtma dizileri, propilen oksidi propilenden ve prosten çıkarılan artık sıvılardan ayırmak için farklı konfigürasyonlara sahip olabilir. Propilen normalde epoksidasyona geri dönüştürülür, bu nedenle potansiyel olarak bu üniteden çıkan gaz olmayabilir.

Yan ürün geri kazanımı ve dönüştürme: Etilbenzenin α -MBA/ACP akışından ayrılması vakumlu bir damıtma bölümünde gerçekleşir. 1,2-propilen glikol (MPG) yan ürünü ayrıca ACP'nin hidrojenlenmesinden önce vakum damıtma adımı ile saflaştırılır [55, US EPA 1993].

5.2.4.2 Normalden farklı çalışma koşulları

5.2.4.2.1 Spesifik normalden farklı çalışma koşulları

Kararlı ve normal çalışma koşullarından sapma, aşağıdaki olaylar (genellikle bir tür arıza veya kusur) nedeniyle ortaya çıkabilir :

- oksitleme bölümü:
 - oksitleme reaktivitesi kaybı;
 - oksitleme besleme kontrolü arızası;
 - fazla miktarda yıkama suyu beslemesi;
 - yüksek sıcaklıklar;
- oksitleme sonrası yıkama bölümü:
 - faz ayrımı;
- epoksidasyon bölümü:
 - epoksidasyon reaksiyon koşulları;
- epoksidasyon sonrası yıkama, ayrılama ve dehidrasyon bölümü:
 - damıtma hataları;
 - çıkış gazı sonrası yoğunlaştırıcıların arıza veya kusurları;
 - odun kömürü emicilerin çalışma ömrünün sona ermesi (her tesis tasarımı için geçerli değildir);

- hidrojenleme bölümü:
 - hidrojenlemenin başlatılması;
- ayırlama bölümü:
 - odun kömürü dekanteri arızası (her tesis tasarımı için geçerli değildir);
 - nötralizasyon dekanteri arızası;
 - ekipman kirlenmesi;
 - boru sonu azaltma tekniğinin arızası/durması.

Veri toplamaya göre, en sık meydana gelen olaylar damıtma kolonlarındaki kusurlar (yılda 11 defaya kadar) (soğutma suyunun arızalanması veya yüksek sıcaklıklar gibi), nötralizasyon dekanteri arızası ve ekipman kirlenmesidir (yılda 7 defaya kadar). Yukarıdaki olaylar, yılda toplam 10 güne kadar meydana gelebilir (homojen epoksidasyonda daha fazla kusur olabilir).

5.2.4.2.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki işlemler, SMPO tesislerinde standart çalışma prosedürlerinden farklıdır:

- Rutin devreye alma: Hidrojen (çıkış gazı), bu aksamaya koşulu durumunda alevlenmeye gönderilir. Bu çalışma durumu birkaç saatten birkaç güne kadar sürebilir.
- Bakım için kapatma: ekipman yıkama, AAT'ye daha yüksek yük.
- Mücbir sebepler nedeniyle düşük tesis çalışma oranı. (Nihai ürün işlemede veya hammadde tedarikinde meydana gelen aksaklıklar.)
- Vakum altında çalışan sistemlerde normalden fazla muhafaza kayıpları. Bu, püskürtücünün su/buhar kullanımını ve suya veya havaya net emisyonları artıracaktır.
- Tesis boşta.
- Servis veya kamu hizmeti arızası: soğutma suyu ve/veya soğutulmuş su, güç, dağıtık kontrol sistemi, cihaz havasında arıza.

Veri toplamaya göre, bu olaylar yılda toplam 15 güne kadar sürebilir (yılda ortalama 8 gün süren düşük tesis çalışma oranı hariç).

5.2.4.3 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Aşağıdaki sistemler çevrenin korunması için önemli işlemler gerçekleştirirler ve mümkün olan en uzun süre boyunca çalışır durumda olmalıdırlar:

- Hava:
 - çıkış gazı başlığı/manifold arıtma sistemi;
 - soğutulmuş suyla soğutulmuş oksitleyici sonrası yoğunlaştırıcılar;
 - kömür adsorber rejenerasyon programı.
- Su:
 - kömür dekanteri;
 - nötralizasyon dekanteri.

5.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

5.3.1 Hava emisyonları

Veri toplamaya katılan tüm tesislerin, hem etilbenzen hem de stiren monomer tesisleri (sahada), ortak (paylaşılan) bir gaz çıkışı ve atık su toplama ve arıtma (geri kazanım veya azaltma) sistemleri ile entegre edilmiştir.

Tablo 5.3: Veri toplamaya katılan etilbenzen ve stiren monomer tesislerinde (konfigürasyonlarında) kullanılan prosesler hakkında genel bilgiler

	Tesis 1	Tesis 2	Tesis 3	Tesis 4	Tesis 5
Etilbenzen ünitesi					
Katalizör	AlCl ₃	Zeolitler	Zeolitler	Zeolitler	Zeolitler
Proses	Sıvı- Aşama	Sıvı faz	Sıvı- Aşama	Sıvı faz	Sıvı faz
Alkillemeye reaktörü	Akışkan katalizör yatakları	Sabit katalizör yatakları	Sabit katalizör yatakları	Sabit katalizör yatakları	Sabit katalizör yatakları
Transalkilasyon reaktörü	Alkillemeye ile aynı reaktör	Sabit katalizör yatakları	BV	Sabit katalizör yatakları	Sabit katalizör yatakları
Besleme stoku arıtma	Benzen kurutma kolonu	Su dekantasyonu Koruyucu yataklar: Kil / İyon değişim reçinesi	Benzen kurutma kolonu. Koruyucu yataklar: moleküler elekler	Koruyucu yataklar: Kil	Benzen kurutma sütunu: valfli tepsiler Koruyucu yataklar: moleküler elekler (benzen için 2 adet, etilen için 1 adet)
Akış aşağı saflaştırma	Yıkama bölümü Damıtma kolonları	Damıtma kolonları: elek tepsiler ve çoklu düşey tepsiler	Damıtma kolonları: elek tepsiler	Damıtma kolonları	Damıtma kolonları
Stiren monomer ünitesi					
Proses	Etilbenzen katalitik dehidrasyonu	Etilbenzen hidroperoksidasyonu (propilen oksit ile ortak üretim)	Etilbenzenin katalitik dehidrasyonu	Etilbenzenin katalitik dehidrasyonu	Etilbenzenin katalitik dehidrasyonu
Dehidrojenasyon	Adyabatik (demir oksit katalizörü)	<i>Oksitleme. (*)</i> <i>Epoksidasyon :</i> homojen katalizör. <i>Yıkama bölümü :</i> nötrleştirme ve yerçekimi dekantörleri. <i>Ayrırlama bölümü:</i> damıtma kolonları (tepsiler ve dolgulu)	Adyabatik (demir oksit katalizörü)	Adyabatik (demir oksit katalizörü)	Adyabatik (demir oksit katalizörü, sabit yatak)
Ayrırlama	Vakumlu damıtma sütunları (paketli)	<i>Dehidrasyon: (*)</i> sıvı faz, homojen katalizör <i>Ayrırlama bölümü:</i> damıtma kolonları (rastgele İzotermal ünitelerle paylaşılır BV BV ve yapılandırılmış dolgula) <i>Hidrojenleme:</i> sıvı faz, heterojen katalizör			

		katalizör			
Not: BV: Bilgi verilmemiş. (*) Etilbenzen hidroperoksidasyonunun etilbenzen dehidrasyonundan farklı proses adımları vardır. Kaynak: Veri toplama					

5.3.1.1 Etilbenzen üretiminden kaynaklanan hava emisyonları

Etilbenzen üretim birimlerinden çıkan atık gaz akımlarının kaynakları şunlardır:

- besleme stoku ön arıtma birimleri: benzen kurutma kolonundan çıkan atık gaz akışı;
- alkilleme/transalkilasyon birimleri: yıkama tankı aracılığıyla reaktör gazının alınmasından çıkan ve/veya kostik temizleyiciye havalandırılan atık gaz akımları; zeolit ile katalize edilen prosesler söz konusu olduğunda, *yerinde* katalizör rejenerasyonu ayrıca bir atık gaz akışı da üretebilir, genellikle tüm bu akışlar ortak bir yakma işlemine/ünitesine yönlendirilir;
- $AlCl_3$ katalizör, işleme birimleri: katalizör hazırlama/değiştirme reaktöründen gelen atık gaz akımları ve kullanılmış katalizörün çıkarılması ve arıtılmasından kaynaklanan atık gaz akışları;
- ayırlama birimleri: benzen geri kazanımından ve/veya benzen çekme kolonundan gelen atık gaz akımları.

Bazı durumlarda, işletim ve tasarım özelliklerine bağlı olarak atık gaz akışları diğer (EB, PEB) damıtma kolonlarından da çıkabilir ve benzen geri kazanım kolonu üst akışları ile birleştirilebilir. Bu akışlar da genellikle ortak bir yakma işlemine/ünitesine yönlendirilir.

Tesisin çoğu kaynağından ($AlCl_3$ -katalizör işleme üniteleri hariç) havaya salınan emisyonlar, miktar ve kirletici içeriği açısından nispeten benzerdir. Bu atık gazlar esas olarak UOB'lerden, yani reaktanlardan (esas olarak benzen), besleme safsızlıklarından, ürünlerden ve yan ürünlerden, veya beslemede halihazırda mevcut olan veya basıncı düzenlemek için akışa eklenen inertlerden (N_2 , O_2 , CO , H_2 , CH_4 gibi gazlar) oluşur. Bu emisyonların potansiyel olarak tehlikeli nitelikleri dikkate alındığında, arıtma gereklidir. Bu nedenle, etilbenzen birimlerinin çoğu, bu çıkış gazları için **ortak boru sonu** azaltma tekniğine sahip olacaktır. Bunlar, etilbenzen tesisinin farklı kaynaklarıyla veya diğer LVOC proseslerine sahip birimlerle paylaşılabilir. Bazı akışlar, saha içi yakma tesislerinde yakıt olarak kullanılmak için yeterli kalorifik değere sahiptir. Aynı sahada etilbenzen dehidrojenasyon ünitesi bulunuyorsa, bu genellikle buhar kızdırıcı (SSH) fırındır. Daha düşük kalorifik değerli akışlar için, enerji geri kazanımlı bir termal oksitleyici kullanılabilir veya fırınlardaki yakma havasının bir parçası olarak çıkış gazları kullanılabilir. Tutuşturma yalnızca son çare azaltma cihazı olarak düşünülmeli ve yalnızca güvenlik nedenleriyle kullanılmalıdır.

$AlCl_3$ katalizörü işleme birimlerinden havaya emisyonlar asidiktir, klor veya HCl ve (katalizör) toz emisyonları içerir.

Veri toplamada, beş tesisten gelen bilgiler raporlanmıştır (bkz. Tablo 5.3): bunlardan biri $AlCl_3$ katalizörlü sıvı faz prosesi ve dördü zeolit katalizörlü sıvı faz prosesi kullanılmaktadır. İlkinde, alkilleme ve transalkilasyon için aynı reaktör kullanılmaktadır, diğerlerinde ise iki reaksiyon için ayrı sabit yataklı reaktörler kullanılmaktadır.

5.3.1.1.1 Alkilme ve transalkilasyon birimlerinden kaynaklanan hava emisyonları

AlCl₃ ile katalize edilen işlemler: Hem eski hem de modern AlCl₃ katalizörlü proseslerde reaktör, emisyonları organik ve asit türlerini içerecek olan doğrudan bir çıkış gazı akışına sahiptir. Alkilme ve/veya transalkilasyon bölümünün çıkış-gazları, atıklar reaktörden ayrıldıktan sonra serbest bırakılır, burada yüksek basınçları sağlamak için gerekli olan inert gaz (azot) eşliğinde yoğun bir şekilde karıştırılır. Reaktörden ayrıldıktan sonra, bu inert gazın hidrokarbonları ve asidik türleri, genellikle (NaOH çözeltisi ile) çıkarmak için kostik yıkayıcıda arıtılması gerekir. Elde edilen atık gaz, ortak bir termal oksitleyicide diğer yerinde ünitelerden gelen çıkış gazlarıyla arıtılabilir veya kalorifik değeri yeterince yüksekse, yakma ünitesinde yakıt olarak kullanılabilir. Bu gazların bileşimi ve akış hızı genellikle ölçülmez, ancak termal oksitleyicilerden veya yanma ünitelerinden gelen emisyonlar UOB ve toz için izlenebilir. Veri toplamada (Tesis 1), bu çıkış gazı akıştaki (arıtmadan önce) UOB miktarı, üretilen yaklaşık 1,28 kg/ton etilbenzen olarak tahmin edilmiştir.

Zeolit ile katalize edilen işlemler: Genellikle bu prosesler reaktörden doğrudan çıkış gazı akışına sahip değildir, çünkü gazların arıtıldığı akış aşağı yönlü ayırlama ünitelerine yönlendirilir.

Her iki işlem: Çıkış gazları, genellikle reaktör atığının (akım) basıncını (ve sıcaklığını) düşürmek için reaktör bölümü ile ayırlama bölümü (birimler) arasında kullanılan bir flaş tankından çıkar.

Alkilme ve/veya transalkilasyon reaktöründen çıkan proses çıkış gazlarının hacimleri, etilen ve benzen beslemesinin saflığı ile orantılıdır. Proseslerde polimerizasyon kalitesindeki etilen ve yüksek saflıkta benzen kullanılırsa, çıkış gazı hacmi kabaca hammaddedeki reaksiyona girmeyen (etilen olmayan ve benzen olmayan) bileşenlerin miktarına karşılık gelir ve çok düşüktür. Seyreltik etilen ve ham benzen beslemeler kullanıldığında, çıkış gazlarının hacmi önemli ölçüde daha yüksektir.

Bu çıkış gazları benzen ve etilbenzen içerir, aynı zamanda etan, propilen ve diğerleri gibi daha hafif fraksiyonlar da içerir ve söz konusu çıkış gazlarının kalorifik değerinin kayda değer olmasıyla bağlantılıdır; bunlar kimi zaman yakıt gazı olarak kullanılır.

Etilbenzen dehidrojenasyon prosesinin kullanıldığı stiren monomer tesisleriyle entegre etilbenzen tesisleri, tüm proses çıkış gaz akışlarını toplayan ve bir yaş gaz yıkayıcı kullanarak değerli bileşenleri geri kazanan ortak bir absorbere sahip olabilir.

5.3.1.1.2 Besleme ön arıtması ve alkilme sonrası ayırlama ünitelerinden kaynaklanan hava emisyonları

a) Benzen (besleme) kurutma kolonundan kaynaklanan emisyonlar

Her iki işlem: Bu ünitelerden havaya salınan emisyonlar arasında benzen ve diğer hafif hidrokarbonlar bulunmaktadır. İzleme normalde ayrı akışlarda yapılmaz, bu nedenle çoğu tesiste sınırlı veri bulunmaktadır. Prosesten çıkarılacak UOB'lerin çoğu, basitçe benzen beslemesinden gelen ve reaksiyona girmeyen inertlerdir.

Seyreltik benzen hammaddesi kullanan tesislerde, besleme daha hafif hidrokarbonları daha da temizlemek için benzen kurutma kolonundan sonra benzen çekme kolonundan da geçirilebilir. Saflaştırılmış benzen beslemesi daha sonra reaktöre devridaim edilebilir ve temizlenmiş daha hafif gaz fraksiyonu normal çalışma koşullarında bir çeşit yakma işlemine gönderilebilir veya normalden farklı koşullarda tutuşturulabilir.

Bazı teknoloji konfigürasyonlarında, benzen geri kazanım kolonunun üst akışı, benzen çekme kolonu gibi davranarak bu kolondan geçirilebilir.

Veri toplamaya göre, zeolit katalizörlü proseslerde, benzen kurutma kolonundan gelen çıkış gazı akışlarındaki TUOB içeriğinin 0,32-1,5 kg/ton EB (2. ve 5. tesisler) civarında olduğu ve tesis yakıt gaz şebekesine veya (normal çalışma koşulları dışında) tutuşturmaya kanalize edildiği bildirilmektedir.

Her iki etilbenzen tesisi prosesinde, alkilleme/transalkilasyon bölümünü takip eden ayırlama bölümü, (asgari olarak) polietilbenzen (PEB) geri kazanım kolonlarının düşük basınç veya vakum altında çalıştığı çoklu damıtma ünitelerini içermektedir.

Bileşenler, ardışık olarak bağlı damıtma kolonlarının tepe akışlarından önce fazla benzen, daha sonra etilbenzen ve son olarak polietilbenzenler olmak üzere sırayla geri kazanılır. Havaya en fazla emisyon ilkinden, yani benzen geri kazanım kolonundan salınır.

b) Benzen geri kazanım kolonundan kaynaklanan emisyonlar (alkilleme sonrası)

Her iki işlem: Bu damıtma kolonu reaksiyona girmemiş benzeni çıkarmak için reaksiyon bölümünün akış aşağı yönünde kullanılır. Reaksiyon ürünleri, damıtma kulesinin dip akımlarında bulunur ve fazla benzen, aynı zamanda ısı geri kazanımı için (buhar üretimi olarak) kullanılan tepe yoğunlaştırıcısında, kolonun üst kısımlarında yoğunlaştırılır.

Yüksek saflıkta besleme kullanılması durumunda, yoğunlaştırıcıdan havaya emisyonlar bir miktar benzen, aynı zamanda etilen, etilbenzen ve diğer UOB'leri içerecektir. Bu akış aynı zamanda etilen beslemesinden kaynaklanan bazı proses inertlerini (hafif hidrokarbonlar), örneğin metanı ve ayrıca alkilleme/transalkilasyon yan reaksiyonlarında üretilen bazı hafif hidrokarbon bileşiklerini içerebilir. Bu akım bazen enerji, örneğin buhar üretmek üzere kullanılmak için yeterli kalorifik değere sahiptir. Normalde, tesis içi stiren monomer ünitesi veya diğer ünitelerle paylaşılan ortak bir yakma gazı sistemine beslenir (bkz. 5.3.1.2.1 ve 5.3.1.4 kısımları). Veri toplamaya göre (Tesis 1), artımadan önce UOB emisyonlarının (esas olarak benzen) miktarı normalde ölçülmez, ancak üretilen miktar yaklaşık 7,2 kg/ton etilbenzen olarak tahmin edilmiştir.

Benzen hammaddesinin düşük saflıkta olduğu özel durumlarda (örneğin, ağırlıkça %85-95 benzenli ham benzen), benzen damıtma/yoğunlaştırma kolonunun üst akış fraksiyonları önemli olacaktır. Bunlar çoğunlukla (ağırlıkça %85) aromatik olmayan hidrokarbon fraksiyonlarından (C₅-C₇) ve bir miktar benzenden benzenlerden (ağırlıkça %15) oluşur ve genellikle ham benzenin çıktığı rafineriye veya birime geri gönderilir.

Öte yandan, proste seyretilik etilen beslemesi kullanılıyorsa, benzen geri kazanım kolonundan çıkan akım, yakıt olarak kullanılabilen veya genellikle bir tür yakma ile sonuçlanan uygun azaltma işlemine gönderilebilen bir çıkış gazı akışı (çoğunlukla metan ve hidrojenden oluşan) oluşturacaktır [57, Netzer 1999].

c) Benzen çekme kolonundan kaynaklanan emisyonlar (alkilleme sonrası)

Her iki işlem: Benzen çekme, normalde yakıt başlığına giden damıtma kolonunun üst kısmından gerçekleşen bir tahliyedir. Veri toplamaya göre, bu damıtma kolonundan çıkan gaz akışındaki UOB miktarı 0,07 kg ila 7 kg/ton EB aralığındadır.

Havaya emisyonlar, bileşim olarak benzen geri kazanım ve kurutma kolonlarından gelen emisyon akışlarına benzerdir ve genellikle bunlarla birlikte toplanır ve işlenir. Çoğu tesisin bu akışın bileşimi hakkında da yine yalnızca sınırlı (dolaylı) verileri ve tahminleri bulunmaktadır.

d) Etilbenzen (EB) geri kazanım kolonundan kaynaklanan emisyonlar

Her iki işlem: Benzen geri kazanım kolonunun dip akımını alan bir sonraki kolon, normal çalışma koşulları altında doğrudan polietilbenzenler (PEB) geri kazanım kolonuna bağlanan ve çıkış gazları ile birlikte havalandırılan etilbenzen geri kazanım kolonudur; normalden farklı çalışma koşullarında (başlatmalar gibi) ayrı bir çıkış gazı akımı olabilir ve bu genellikle tutuşturulur.

e) Polietilbenzenlerin (PEB) geri kazanım kolonundan kaynaklanan emisyonlar

Her iki işlem: Ayrımlama bölümündeki son kolon, EB geri kazanım kolonunun dip akımını alan PEB geri kazanım sütunudur. Bu kolonların vakum sistemi, vakum oluşturmak için pompalar veya ejektörler kullanılıp kullanılmadığına bakılmaksızın havalandırma çıkışından net bir emisyonu sahip olacaktır. Havaya salınan emisyonlar büyük olasılıkla yoğunlaştırıcılardan ve/veya vakum sistemlerinden gelen yoğunlaşmayan maddelerden, özellikle dietilbenzenler, etilbenzen ve inertlerden oluşacaktır.

Veri toplamaya göre (Tesis 1), artırmadan önceki UOB miktarı yaklaşık olarak 0,57 kg/ton etilbenzen olarak tahmin edilmiştir. EB (AlCl_3 katalizli) Tesisi 1'den kaynaklanan toplam (genel) azaltılmamış kanalizasyon emisyonlarının 11,05 kg/ton EB olduğu tahmin edilmektedir.

Zeolit ile katalize edilen işlemler: Ayrımlama ünitesinin vakum sisteminden (sıvı halkası) TUOB emisyonlarının yaklaşık 0,005 kg/ton EB olduğu bildirilmektedir.

Tesis 1, 3 ve 5 (veri toplamadan), proses çıkış gazlarını ve EB ünitelerinin ayrımlama (örn. benzen geri kazanım kolonu) aşamasından çıkan gazları bir yakıt gazı şebekesinde (başlığında) toplamakta ve SM ünitesinin buhar kızdırıcısında SM ünitesinin çıkış gazlarıyla birlikte yakmaktadır (buhar kızdırıcıların emisyon verileri için bkz. 5.3.1.2.1). Tesis 2, yoğunlaşmadan çıkan gazları (reaksiyon ve ayrımlama bölümlerini takiben) fırınlarda veya kazanlarda yakıt olarak kullanıldıkları yakıt gazı şebekesine gönderir.

5.3.1.1.3 Katalizörle ilgili birimlerden kaynaklanan hava emisyonları

AlCl_3 katalizör değiştirme/hazırlama ünitesi

Katalizör; alüminyum klorür tozunun işlenmesi ve beslemede/geri dönüştürülmüş PEB akımında çözündürülmesiyle veya alüminyum tozunun HCl ile *yerinde* reaksiyonu ve ardından alüminyum klorürün beslemede/geri dönüştürülmüş PEB akımında çözündürülmesiyle hazırlanır ve toz ve/veya HCl emisyonlarına sahip atık gazlar oluşturulur. Bu gaz akışı, toz ve HCl emisyonlarının yıkama suyunda çözündüğü sulu yıkayıcıda arıtılır. Bu su, reaktörlerin yıkama bölümünde tekrar kullanılabilir.

Veri toplamaya göre (Tesis 1), bu birimlerden gelen spesifik toz emisyonları yaklaşık 10 mg/ton EB ve spesifik HCl emisyonları yaklaşık 34 mg/ton EB'dir.

Harcanmış AlCl_3 katalizörü arıtma üniteleri

Belgenin 5.2.2.1.3 kısmında açıklanan kullanılmış AlCl_3 katalizör arıtma birimlerinin prosesleri aşağıdaki emisyonları üretmektedir:

- su ve kostik yıkama bölümleri: su ile reaksiyona giren alüminyum klorürün (katalizör kompleksinden) bir kısmı, genellikle alkilleme/transalkilasyon reaktörü bölümünden çıkan asidik proses gazları ile birlikte işlenen HCl emisyonlarının salınımına neden olabilir;
- yıkama atıklarından buhar sıyırma UOB'leri: çıkış gazları hala az miktarda UOB içerebilir, bu nedenle yanmaya veya bir termal oksitleyiciye gönderilir;
- alüminyum klorür çözeltisinin yoğunlaştırılması: buharlaştırma çıkış gazlarının suyla yıkanmasından sonra, çıkış gazlarında az miktarda HCl emisyonları kalabilir.

Veri toplamaya göre (Tesis 1), bu birimlerden kaynaklanan spesifik HCl emisyonları yaklaşık 3 mg/ton EB'dir.

Zeolit katalizör rejenerasyonu

Zeolit prosesleri, katalizörün yenilenmesini gerektirir. Reaktör yatağı rejenerasyon için reaktörden çıkarılırsa, rejenerasyon prosesi ayrı birimler gerektirebilir. Bu birimler, tesis içinde kurulu özel bir sistem olarak kurulumun bir parçası olabilir, ancak ruhsat veren makamların çoğu tesis dışında üçüncü taraflarca yenilenmeyi önermektedir.

Bazı zeolit katalizörler ve reaktör tasarımlarıyla, *yerinde* rejenerasyon (katalizör reaktörden çıkarılmadan) mümkündür.

5.2.2.1.3'te anlatıldığı gibi, zeolit katalizörünün yüksek sıcaklıklarda rejenerasyon gazı ile *yerinde* rejenerasyonu ile bir çıkış gazı akışı üretilir. Kok oluşturan bileşikler, rejenerasyon gazının saf azottan oluştuğu durumlarda ilk adımda kısmen sıyrılır ve rejenerasyon gazından yoğunlaştırılıp geri kazanılabilir. Daha sonraki rejenerasyon aşamalarında, oksijen kademeli olarak rejenerasyon gazına sokulduğunda, kok yakılır ve çıkış gazlarıyla CO/CO₂, NO_x ve toz emisyonları beklenir. Kirlenici yükler kok miktarıyla ilgilidir ve bunların nispeten düşük olması beklenir.

Aynı *yerinde* rejenerasyon prosesi hammadde koruyucu yataklarının rejenerasyonu için de kullanılabilir.

Veri toplamaya göre, zeolit ile katalize edilen teknolojiye sahip tesislerin çoğunda (dörtte üçü) saha dışı rejenerasyon için üçüncü bir taraf kullanılmaktadır. *Yerinde* rejenerasyon kapasitesine sahip teknolojiyi kullanan tesis, veri toplama sırasında bunu henüz kullanmamaktaydı.

5.3.1.2 Etilbenzen dehidrojenasyonundan kaynaklanan hava emisyonları

Şekil 5.6, etilbenzen dehidrasyon prosesinden havaya salınan başlıca emisyonları göstermektedir.

5.3.1.2.1 Buhar kızdırıcıdan kaynaklanan hava emisyonları

Hidrojen giderme reaksiyonu, 500°C ile 650°C arasındaki sıcaklıklarda ara ısıtma ile iki veya daha fazla reaktör dizisinde gerçekleşir. Bu kadar yüksek sıcaklıklar oluşturmak için buhar, buhar kızdırıcı (steam superheater - SSH) adı verilen bir fırında 900°C'ye kadar ısıtılır. Bu nedenle dehidrojenasyon bölümünden kaynaklanan başlıca emisyonlar, ana amacı (enerji üretimi, özellikle buhar üretimi) nedeniyle LCP MET-Ref belgesinin kapsamına giren buhar kızdırıcıdan kaynaklanmaktadır.

Havaya verilen emisyonlar normalde fırın baca gazları ile ilişkili olanlardır; bununla birlikte, bu emisyonlarda geleneksel olmayan yakıt olarak proses akımlarının yeniden kullanılması nedeniyle (gaz yan ürünler) daha fazla SO₂ ve NO_x olabilir. 1, 3 ve 5 numaralı tesislerde, ısı geri kazanımı için yakıt olarak EB ve SM tesislerinden gelen atık gaz akışlarının yakıldığı bir yakma birimi ve boru sonu azaltma birimi olarak buhar kızdırıcılar kullanılmaktadır (ayrıca bkz.5.3.1.1 .2). SM tesislerinin ayırlama bölümlerinde damıtmadan gelen akımların bazılarında NO_x ve SO₂ emisyonlarını etkileyen polimerizasyon inhibitörlerin/yavaşlatıcıların kullanımı nedeniyle, daha yüksek bir azot ya da kükürt içeriği olabilir. Yakıttaki hidrojen seviyesi, NO_x seviyesi üzerinde etkiye sahip olacaktır.

Kullanılan yakıtlar ve bir buhar kızdırıcıdan (Tesis 1) havaya salınan emisyonlara ilişkin veriler aşağıda gösterilmiştir:

- nominal kapasite (MW): 95,5;
- Yakıtın H₂ içeriği (hacmen %): 10;
- yakıtın hidrokarbon içeriği (hacmen %) (C₂ bileşikler hariç): 2,8;
- NO_x (mg/Nm³), kuru, %3 O₂: < 140;
- CO (mg/Nm³), kuru, %3 O₂: < 5;
- toz (mgN/m³), kuru, %3 O₂: < 5;
- UOB'ler (mg/Nm³), kuru, %3 O₂: < 5.

Başka bir buhar kızdırıcıdan (Tesis 5) kaynaklanan emisyon miktarları aşağıda verilmiştir:

- CH₄: 1,3–2,3 g/ton SM;

- SO₂: 0,8–4 g/ton SM;
- NO_x: 39–83 g/ton SM;
- CO: 4–8 g/ton SM;
- PM: 0,6–1,9 g/ton SM;
- MOUOB: 0,5–2 g/ton SM;

Buhar kızdırıcılarda kullanılan yakıtlar hakkında toplanan veriler

aşağıda yer alan Tablo 5.4'te sunulmuştur.

Tablo 5.4: Buhar kızdırıcılarda yakıt kullanımı

Kızdırıcıda kullanılan yakıt	Tesis 1	Tesis 3	Tesis 4	Tesis 5
Doğalgaz	Hayır	Evet	Evet	Hayır
Yakıt gazı (CH ₄ + H ₂ + C ₂ –C ₄ + CO + CO ₂)	Evet	Evet	Hayır	Evet
SM prosesinden gelen H ₂ yönünden zengin akım	Evet, ayrıca kapatmalar için	Evet	Evet	Evet
H ₂ yakıt gazı içeriği (NÇK) (hac. %)	10	BV	87	15
SM prosesinden gelen diğer akışlar	B/T ayırıcı havalandırma rı	-	Katran	Dehidrasyon vakum sistemleri
Kaynak: Veri toplama				

Anketlerde toplanan bilgilere göre, kızdırıcılar için tüm tesisler tarafından kullanılan tek yakma kontrolü (bakınız

Tablo 5.4), bir akış analizörü ile baca gazlarındaki oksijen içeriğinin sürekli veya sık aralıklarla ölçülmesidir. Baca gazlarındaki NO_x, SO₂, CO ve UOB emisyonları periyodik olarak izlenmektedir.

5.3.1.2.2 Dehidrasyon reaksiyonu bölümünden kaynaklanan hava emisyonları

Hidrojen giderme reaksiyonu, vakum koşulları altında ve buhar varlığında gerçekleşir. Dehidrojenasyon reaktörlerinden sonra ürün yoğunlaştırılır ve organik maddelerden su boşaltılır. Proses çıkış gazları esas olarak hidrojen ve aynı zamanda bir miktar CO, CO₂ ve UOB (metan, etilbenzen, stiren, aromatikler) içeriğine de sahiptir. Üretilen hidrojen miktarı hidrojen giderme koşullarına ve katalizöre bağlıdır. Buhardan tasarruf etmek için daha düşük bir buhar-olefin oranının söz konusu olması genellikle hidrojen içeriğini artırır. Hidrojen miktarı, katalizör eskimesinin bir sonucu olarak kullanım ömrü ile birlikte artar. Bu akıştaki emisyonlar normalde, paylaşılan bir azaltma cihazına beslendiğinden ölçülmez; oksijen, güvenlik amacıyla izlenebilir. Hidrojen ayrılabilir, sıkıştırılabilir ve yeniden kullanılabilir. Tasfiyeden kalan, havaya salınmadan önce kalan UOB'ler için azaltılacaktır. Diğer seçenek, bu çıkış gazı akışını arıtmak yerine, tamamen yakıt olarak kullanılacağı buhar kızdırıcıya yönlendirmektir. Toplanan verilere göre bu 1, 4 ve 5 numaralı Tesislerde yapılmaktadır.

5.3.1.2.3 Vakum sistemlerinden havaya emisyonlar

Tesis tasarımına bağlı olarak, proseste bir dizi vakum sistemi bulunacaktır. İlk olarak, dehidrojenasyon reaksiyonu vakum altında gerçekleştirilebilir. Bu vakum sisteminde havaya net bir emisyon salınımı olacaktır. İkincisi, hammaddeyi stiren monomer ürününden ve yan ürünlerden ayırmak için bir fraksiyonasyon veya saflaştırma bölümü (ayrıca vakum altında) olabilir. Her damıtma dizisi net bir çıkış gazı akışına sahip olacaktır (ejektörlerin veya pompaların kullanımından bağımsız olarak).

Damıtma kolonları ayrıca kondansatörleri ve tepe alıcıları da içerecektir. Ejektör sistemlerinde organik ve sulu fazları ayırmak için bir dekantör de yer alacaktır.

Proseste birkaç farklı vakum sistemi olabilir (reaksiyon bölümü ve ayırlama bölümü için. Ortaya çıkan atık gaz akışı CO, CO₂, yoğunlaşmayan maddeler ve UOB'lerden, yani dehidrojenasyon aşamasında oluşan hafif hidrokarbonlar, aromatikler (BTX), etilbenzen ve stirenden oluşur). Ayırlama bölümünde çalışan vakum sisteminden gelen akış normal olarak toplanır ve kızdırıcıya veya paylaşılan bir azaltmaya (örneğin termal oksitleyici) yakıt gazı olarak gönderilir. Bu akıştaki emisyonlar da normal olarak ölçülmez, çünkü bunlar aynı zamanda ortak bir azaltma cihazına beslenir; bu akış reaksiyon bölümündekinden daha küçüktür.

Bir termal oksitleyicide toplu olarak artırılan vakum sistemlerinin emisyonları için 4 numaralı tesisin verileri, 5.3.1.4 kısmında belirtilmiştir.

5.3.1.3 Propilen oksit ile stiren ortak üretiminden kaynaklanan hava emisyonları

Şekil 5.7, etilbenzen peroksidasyon prosesinden havaya salınan temel emisyonları göstermektedir.

5.3.1.3.1 Oksitleme ünitesinden kaynaklanan hava emisyonları

Prosesin ilk adımı, etilbenzenin hava ile oksitlenmesiyle bunun peroksitinin ve az miktarda α -metilbenzil alkol (α -MBA) ve asetofenon (ACP), α -metiletanol, benzoik asit ve diğer organik asitler üretilmesidir. Oksitlemede oluşan safsızlıklar açısından seçicilik şu şekildedir: %5-10 ACP; %5-10 α -MBA; %1 organik asit safsızlıkları. Toplanan verilere göre, (Tesis 2), oksitlemeden hidrojenleme ünitesine gönderilen yıllık ortalama ACP miktarı 115,4 kg/ton SM + PO idi.

Bu akımın artırılması için kullanılan prosese entegre teknikler arasında yoğunlaştırıcılar, soğutulmuş yoğunlaştırıcılar ve bir absorber veya adsorber bulunur. Reaktör kolonlarından çıkan dışa atım gazı, reaksiyon havası ve bir organik buhar karışımı ile prosese sokulan azot ve fazla oksijeni içerir. EB beslemesi benzenin alkillenmesi ile üretildiğinden, artık benzen seviyeleri gözlemlenebilir. Bu çıkış gazı akışındaki başlıca kirlenimler: CO, CO₂, etilbenzen, metanol, biraz asetofenon (ACP) ve sürüklenme nedeniyle metilbenzil alkol (α -MBA), ve metandır [55, US EPA 1993].

2 numaralı tesisten alınan verilere göre, bu akış önce absorpsiyon ortamı olarak EB bitüm yağı kullanan bir yıkayıcıda aromatik bileşiklerin absorpsiyonu için, ardından kalan UOB'lerin azaltılması için bir katalitik oksitleyicide işlenmektedir.

5.3.1.3.2 Epoksidasyon ünitesinden kaynaklanan hava emisyonları

Damıtma kolonlarının kullanılmasıyla, propilen ile prosese giren safsızlıkların epoksidasyon bölümü çıkış gazlarından temizlenmesi gerekebilir. Bu nedenle, propilen besleme stoğunun kalitesine bağlı olarak iki tür tasfiye akışı olabilir; bunlar etan ve diğer hafif uçları uzaklaştırmak için bir etan gidericinin tasfiye akışı ve propanı ayırmak için propan gidericinin tasfiye akışıdır. Bazı durumlarda, bir azaltma tekniği olarak, tasfiye akışlarının her ikisi de tesis yakıt gazı manifolduna/başlığına yakıt besleme stoku olarak gönderilebilir.

Epoksidasyon ünitesinde homojen bir katalizör kullanılan 2 numaralı Tesisten toplanan verilere göre, bu üniteden gelen proses çıkış gazlarında (etan giderici, propilen giderici ve propilen saflaştırmadan önce) başlatma sırasında 2632 g/Nm³ civarında metan ve yaklaşık 784 g/Nm³ MOUOB ve kararlı çalışma sırasında 553 g/Nm³ NMUOB seviyeleri söz konusudur (referans koşullar: %3 O₂'de kuru gaz, 500 m³/s akış hızı, gaz kromatografisi/TCD ile ortalama bir saat boyunca ölçüm).

5.3.1.3.3 Ayrımlama ünitelerinden kaynaklanan hava emisyonları

Vakumlu damıtma sistemlerindeki başlıca emisyon kaynakları aşağıdaki gibidir:

- Benzen damıtma kolonu: bu vakum başlık manifoldu, tesisin tek büyük benzen emisyon noktasıdır. Mevcut benzen, besleme stokundaki (etilbenzen) safsızlıklardan ve/veya küçük yan reaksiyonlardan kaynaklanır.
- Diğer kolonlar: damıtma koşullarına ve hedeflere bağlı olarak biraz farklı UOB bileşimleri söz konusu olacaktır. UOB'ler, havada vakum sistemlerine girebilecek, küçük miktarlarda mevcut olabilir.

Atmosferik damıtma sistemlerinin temel bileşenleri hafif hidrokarbonlar, aromatikler ve (örneğin dehidrasyondan H_2O ve hidrojenlemeden H_2) diğerleridir.

Prosesle entegre teknikler, yoğunlaştırıcıları ve tepe alıcılarını içerir. Ayrı akışlar normalde izlenmez ve çoğu tesiste bunlarla ilgili veri azdır. Veri toplamada bu akış için herhangi bir emisyon verisi rapor edilmemiştir.

5.3.1.3.4 Hidrojenleme ünitesinden kaynaklanan hava emisyonları

Saf stiren monomer ayrıldıktan sonra, artık organik akımı, çeşitli safsızlıkların bir karışımı ile birlikte ham aseton (ACP) içerir. Akım, ACP'yi α -metilbenzil alkole (α -MBA) dönüştürmek için basınç altında hidrojen ile katalitik reaksiyonla arıtılır. Hidrojenasyon reaksiyonu çıkışından kalan hidrojen akışı içinde işlenmesi gereken bazı organik buharlar bulunur.

Hidrojenleme üniteleri, 2,5-3,0 MPa basınçlarda ve $<190^\circ C$ sıcaklıklarda, $>80\%$ ACP dönüşümü (uygulanan teknolojiye bağlı olarak) ve $>90\%$ MBA/ACP seçiciliği ile çalışır.

Mevcut prosesler, ACP hidrojenlenmesi için yüksek basınçlı hidrojen ve ACP'yi aşan büyük miktarlarda hidrojen gerektirmektedir. Ek olarak, hidrojenleme reaksiyonundaki verim, etilbenzen gibi yan ürünler nedeniyle yetersiz olabilir.

Normalde tasarımda uygulanan prosesle entegre teknikler yoğunlaştırıcı, flaş ve hidrojen açısından zengin bir akışın geri dönüşümüdür. Bu akışın beklenen bileşimi metan, etilbenzen, ACP, α -MBA ve su ile fazlalık hidrojenidir.

2 numaralı Tesisten alınan verilere göre, hidrojenleme ünitesinden gelen azaltılmamış çıkış gazı (geleneksel buhar kazanında yakıt olarak kullanılır) için üç yıllık ortalama veriler, ton SM + PO başına ortalama 2,165 kg UOB ve 67,3 g UOB /Nm³ hidrojen'dir. Hidrojenleme ünitesi, mol bazında %25,8 hidrojen fazlalığıyla çalıştırılmıştır.

5.3.1.4 Ortak boru sonu azaltmadan havaya emisyonlar

Hem etilbenzen hem de stiren monomer tesisleri, genellikle stiren monomer ünitesinin buhar kızdırıcısında (bkz. 5.3.1.2.1), bir proses fırınında, geleneksel bir buhar kazanında veya termal veya katalitik oksitleyicide yakılan çeşitli sürekli ve süreksiz gaz dışı akışların toplandığı bir çıkış gazı geri kazanım ağına sahiptir.

Etilbenzen tesislerinden toplanan (genel) çıkış gazı akışlarındaki tipik kirletici seviyeleri benzen için < 8 g/t etilbenzen; UOB'ler için 1-8g/t etilbenzen; ve $AlCl_3$ katalizörünün kullanıldığı yerlerde, toz için 0,02–2G/t etilbenzen'dir. Toplam akış tipik olarak 30-300 kg TUOB/s aralığındadır [51, Welch et al. 2012]. İzleme, normalde azaltma işleminden sonra, herhangi bir paylaşılan yakma ünitesinin akış aşağısında gerçekleştirilir ve ölçüm genellikle periyodik olacaktır. 4 numaralı EB tesisinden çıkan gazları yakan yakma ünitesinden (kazan) çıkan ortalama yıllık emisyon miktarı TUOB 1–8 g/ton EB ve toz için 0,3–2 g/ton EB şeklindedir. 1 numaralı EB ($AlCl_3$ - katalize) tesisinden ortak boru sonu azaltımına (yakma ünitesi) gönderilen tahmini TUOB miktarı 2,0 kg/ton EB'dir (tesis tahmini toplam (genel) TUOB emisyonu 11,05 kg/ton EB).

Etilbenzen dehidrojenasyonundan ve SMPO tesislerinden çıkan çıkış gazı akımları UOB'ler, CH_4 , SO_2 , NO_x , CO_x ve toz içerecektir. İzleme, normalde azaltma cihazından sonra ve spot numunelerle (periyodik) yapılır.

4 numaralı SM Tesisinden çıkan gazları azaltan termal oksitleyiciden çıkan ortalama yıllık emisyonlar:

- SO_2 : 1,4–3 g/ton SM;
- NO_x : 124–162 g/ton SM;
- CO: 4–8 g/ton SM;
- toz: 2–3 g/ton SM;
- MOUOB: 2–3 g/ton SM.

5.3.1.5 Yakma işlemlerinden kaynakların hava emisyonları

Etilbenzen dehidrojenasyonunda kullanılan buhar kızdırıcı (5.3.1.2.1) dışında, etilbenzene, etilbenzen dehidrasyonu veya SMPO tesislerine ısıtma sıvısı hizmetlerini sağlayan buhar kazanları veya kızgın yağ fırınları, tesislerin her birine özel olabilir veya yakındaki diğer proseslerle paylaşılabilir. Bu birimlerde ayrıca ayırtılma bölümlerinde üretilen katran akışları gibi geleneksel olmayan (ticari olmayan) yakıtın yakılması da gerçekleşebilir. Bazı baca gazı akımları, polimerizasyon inhibitörlerinin/geciktiricilerin kullanımına bağlı olarak daha yüksek bir azot veya kükürt içeriğine sahip olabilir. Yakma işlemleri hakkında daha fazla bilgi için, LCP MET-Ref belgesine bakınız.

5.3.1.6 Kaçak UOB emisyonları

Prosesin çoğu, potansiyel olarak bazı kaçak salımlara (kayıplara) neden olacak şekilde basınç altında çalışır. Kaçak salımlara neden olabilecek diğer işlemler arasında, iş dönüşleri sırasındaki bakımlar da yer alır. Kaçak salımlar hakkında daha ayrıntılı bilgi için CWW MET-Ref belgesine bakınız.

Etilbenzen tesislerinden kaynaklanan kaçak emisyonlar metan, etilbenzen, etilen, benzen ve diğer UOB'lerdir. Kaçak UOB emisyonlarının (metan dahil) 50 g/ton etilbenzen'e kadar, benzen için 10 g /ton etilbenzen'e kadar olduğu tahmin edilmektedir; bu rakamların her ikisinde de depolamadan kaynaklanan emisyonlar hariç tutulmuştur. Etilbenzen dehidrasyon tesislerinden kaçak emisyonlarda metan, etilbenzen, stiren ve aromatikler bulunur ve bunların 3 g ila 16 g/ton stiren monomer aralığında olduğu tahmin edilmektedir.

SMPO tesisleri için mevcut veri yoktur.

5.3.1.7 Depolamadan kaynaklanan UOB emisyonları

Hammaddeler, sarf malzemeleri, son ürünler ve ara ürünler için tanklar ve diğer depolama eşyaları kullanılır. Bunlar tipik olarak atmosferik depolama tanklarıdır. Etilbenzen tesislerinin çoğunda şunlar yer alır:

Benzen depolama (boyutu benzenin lojistiğine bağlı olarak), etilbenzen depolama ve kalıntı depolama. Bazı etilbenzen tesislerinde kuru benzen deposu, etilbenzen deposu, alkilasyon reaktörü ürün deposu ve polietilbenzen deposu bulunur.

Hammaddeler, sarf malzemeleri, nihai ürünler ve ara ürünler için kullanılan tanklar, küreler ve diğer depolama varlıkları, azaltma tekniklerini diğer işlemlerin depolaması ile paylaşmak için coğrafi olarak prostenen uzakta bulunabilir. Tank havalandırma gazları, bazı durumlarda, yoğunlaşma (soğutulmuş su) ile kısmen geri kazanılır ve yoğunlaşmayan gazlar termal oksitleme ile arıtılır. Bazı proseslerde azotla örtülmüş depolama tankları kullanılır; bunların havalandırma gazları atmosfere veya adsorbsiyon kolonuna gönderilerek hidrokarbonlar giderilir. Propilen oksit için bir sulu yıkayıcı kullanılabilir. Daha fazla bilgi için EFS MET-Ref belgesine bakınız.

5.3.2 Su kullanımı

Buhar üretimi için kazan besleme suyu olarak kullanılan su

Etilbenzen tesislerinin tepe yoğunlaştırıcılarında ve buhar jeneratörlerinde, reaksiyon ısısının uzaklaştırılması sırasında büyük miktarda buhar üretilir. Kazan besleme suyu şebekeden ya da stiren monomer tesisleri gibi diğer proses birimlerinden sıyrılmış kondensattan alınabilir.

Etilbenzen dehidrojenasyonu ile stiren üretiminde, reaksiyonda tüketilen buhar için kazan besleme suyu, 4 m³/ton stiren monomerine kadar en büyük su kullanımını oluşturur. CEFIC tarafından SMPO tesisleri için rapor edilen proses suyu kullanımı, bir ton stiren monomer için 0,25 m³'e kadardır.

Reaksiyonlardan sonra yıkama bölümlerinde kullanılan sulu çözeltilerdeki su

AlCl₃ katalizörlü proseslerle etilbenzen üretiminde, alkilleme sonrası katalizör çıkarma ünitelerinden (harcanmış katalizör atıklarının arıtılması) çıkan asit (HCl) emisyonlarını temizlemek için kullanılan su yıkayıcılarından gelen kullanılmış yıkama sıvısı, alkilleme sonrası yıkama ve nötralizasyon bölümlerinde yıkama suyu olarak tekrar kullanılabilir. EKÖKB anketlerinde toplanan bilgilere göre, bu atık su yaklaşık 0,2 m³/ton etilbenzen'lik miktarlarda üretilir.

5.3.3 Su emisyonları

Toplanan verilere göre, tüm tesisler (1'den 5'e kadar) etilbenzen tesisinin farklı kaynaklarından/birimlerinden atık su akışlarını, stiren monomer tesisinin farklı kaynaklarından/birimlerinden atık su akışlarıyla birlikte toplamakta ve bunları ortak bir atık su arıtma tesisinde arıtmaktadır. Bununla birlikte, bazı atık su akışlarının ortak AAT'den önce ön arıtmaya tabi tutulması gerekmektedir (5.4.2'de belirtilmiş olduğu gibi). Aşağıdaki alt bölümlerde, spesifik atık su akışları hakkında daha ayrıntılı bilgiler verilmektedir. Üretim proseslerinden kaynaklanan atık suların yanı sıra, soğutma suyu veya ısı/buhar üretim sistemleri gibi yardımcı sistemlerden proses kimyasına daha az bağımlı atık sular da çıkabilir.

5.3.3.1 Etilbenzen üretiminden suya emisyonlar

Yıkama bölümü ve kullanılmış katalizör arıtma bölümü nedeniyle AlCl₃ katalizörlü proseslerde büyük atık su akışları ortaya çıkar.

Bunların dışında, hem AlCl₃ hem de zeolit katalizörlü süreçlerde ortak olan bazı küçük su akışları vardır. Bunlar, benzen kurutma ve geri dönüşüm kolonlarından gelen sulu kondensatlar ve ayırılma bölümündeki damıtma kolonları için gerekli vakum sistemlerinden gelen kondensatlardır (aşağıdaki Tablo 5.5'e bakınız).

AlCl₃ katalizör yıkama ünitelerinden suya emisyonlar

Reaktör sonrası yıkama bölümleri, 5.2.2.1.3 kısmında anlatıldığı gibi, suyla yıkamadan gelen asidik sulu akış ve kostik yıkamadan gelen alkali akışı olmak üzere iki farklı sulu akış üretir.

Asidik sulu atık, alüminyum klorür ve organik asitler içerirken, alkali atık, seyreltik NaOH, tuz (NaCl) ve bir miktar alümina (TAKM) içermektedir. Her iki atık su, buharla sıyırma ile uzaklaştırılabilen hidrokarbonlarla (benzen ve (poli)etilbenzen(ler)) doymuş haldedir. Alüminyum klorür, AAT'de çöktürücü olarak kullanılabilen doymuş alüminyum klorür çözeltisi halinde, asidik sulu atık sulardan geri kazanılmaktadır. Alkali atık su ortak bir AAT'de arıtılmadan önce, pH'ı çok yüksekse seyreltik HCl (AlCl_3 çözeltisinin buharlaşmasından/konsantrasyonundan gelen kondensat) ile nötralize edilebilir

Benzen kurutmadan suya emisyonlar

Benzen kurutma kolonunun tepe akımı benzen ve sudan oluşur. Benzen geri dönüştürülür ve yağlı su sahanın yağlı su arıtma ünitesine gönderilir.

Benzen kurutmak için başka bir teknik, bir dekanter kullanılarak sadece faz ayırma olabilir. Kirleticiler damıtmadaki ile aynı olacaktır. Aşağıdaki Tablo 5.5'ten de görülebileceği gibi, benzen ve diğer hidrokarbonların miktarı düşüktür, beslemedeki düşük su içeriğine karşılık gelir. Benzen kurutma kolonundan çıkan su yeniden kullanılabilir.

Tablo 5.5: Farklı EB tesisi birimlerinden gelen atık suların özellikleri

Atık su	Ön arıtma teknikleri ve atık su özellikleri		Tesis 1	Tesis 4	Tesis 5
Reaktör sonrası (yıkama bölümü)	AlCl ₃ işlemi: Dekanter		Evet	-	-
	Akış (m ³ /s)	Ort.	10	-	-
		Maks.	15	-	-
	Kirleticiler		Benzen, etilbenzen, polietilbenzenler	BV	BV
Benzen kurutma kolonu	Dekanter		Evet	Evet	Evet
	Akış (m ³ /s)	Ort.	0,5	0,03	0,04
		Maks.	1	1	0,05
	Kirleticiler		Benzen	Benzen, KOİ, BOİ	Benzen
Vakum sistemle ri	Akış (m ³ /s)	Ort.	2	BV	BV
		Maks.	2	BV	BV
	Kirleticiler		Etilbenzen, dietilbenzenler	BV	BV
Katalizör işleme (AlCl ₃) ve/veya rejenerasyon (zeolit)	AlCl ₃ katalizörü hazırlama (# 1). Zeolit rejenerasyonu sırasında yoğunlaşma (# 5)		Evet	BV	Evet
	Akış (m ³ /s)	Ort.	0,3	BV	0
		Maks.	0,5	BV	2
	Kirleticiler		AlCl ₃ , HCl	BV	Benzen, etilbenzen, polietilbenzenler
Genel atık su (m ³ /t EB)			0,208	0,144 (5 yıllık ortalama) a) 0,117 (2011)	BV
Not: 1 numaralı Tesis (*) Bu akış, ortak AAT'ye değil, kullanılmış katalizör arıtmasına verilir. Kaynak: Veri toplama					

Proses ve işlem ünitelerinde kullanılan buhar jetli vakum sistemlerinden gelen kondensatlar hidrokarbonlarla kirlenebilir ve hem zeolit hem de AlCl_3 katalizörlü proseslerde küçük ama sabit bir atık su akışı oluşturabilir.

Etilbenzen tesislerinin çoğu, tüm atık su akışlarını bir araya toplar ve toplu olarak arıtır. Bu nedenle, müstakil akışlarla ilgili az veri bulunmaktadır. Toplanan verilere göre, üretilen net atık, zeolit katalizli proseslerde yaklaşık $0,117 \text{ m}^3/\text{t}$ EB ve AlCl_3 katalizli proseslerde $0,208 \text{ m}^3/\text{t}$ EB'dir (bkz. yukarıdaki Tablo 5.5).

Sıvı fazlı zeolit prosesi, tasarım detaylarına bağlı olarak suya çok düşük veya ihmal edilebilir seviyede emisyonlara neden olur; ve su atığı, kazan besleme suyu olarak tekrar kullanılabilir. Bu nedenle, zeolit prosesleri, atık suyun çok fazla ilave arıtılmasına ihtiyaç duymaz. Reaktör atığının yıkanması ve nötralize edilmesi veya harcanan katalizörü arıtma ile ilgili bir gereklilik olmadığından, işletim maliyetleri ve çevresel etki daha düşüktür.

Aşağıdaki Tablo 5.6'da, etilbenzen (EB) ve stiren monomer üretiminden (etilbenzen dehidrasyonu (EB-D) veya propilen oksit ile ortak üretim yoluyla (SMPO)) toplam (kombine) atık su atıklarından kaynaklanan, arıtma öncesi ve sonrası bazı emisyonlar hakkında bilgi verilmektedir.

Tablo 5.6: Etilbenzen ve stiren monomer üretiminden kaynaklanan kombine atık sular

	Tesis 1		Tesis 2	Tesis 4	Tesis 5
	EB	EB+EB-D	EB+SMPO	EB	EB+EB-D
Genel atık su akışı (m^3/saat)	10,8	147	58,3–59,4	20,7–58,3	130
Etilbenzen (mg/l)	17 (*)	0,75	516 (**)	BV	BV
Stiren (mg/l)	BV	1,25	BV	BV	BV
Benzen (mg/l)	25 (*)	0,1	175 (**)	24,7–47	BV
Alkoller (mg/l)	BV	BV	7.609 (**)	BV	BV
Peroksitler (mg/l)	BV	BV	1,567–1,893 (**)	BV	BV
Ağır metaller (mg/l)	8 (Al) (*)	BV	BV	BV	BV
TAKM (mg/l)	BV	5	BV	8,3–17	BV
KOİ	BV	BV	BV	193 – 450	
TOK (mg/l)	BV	BV	14332–24 815 (**)	BV	< 10
(*) SM ünitesinin atık sularıyla birleştirilmeden önce ön arıtmadan (UOB sıyırma) sonraki veriler. (**) Ortak bir AAT'de arıtılmadan önce arıtılmamış atık sular. Not: BV: Bilgi verilmemiş. Kaynak: Veri toplama					

5.3.3.2 Etilbenzen dehidrojenasyon prosesinden suya emisyonlar

Etilbenzen dehidrasyon tesislerinde suya emisyonlar aşağıdaki temel kaynaklardan yapılır:

- Reaksiyon bölümünden organik yük ayırıcı:** Reaktör atık sularının yoğunlaştırma sisteminin akış aşağısındaki dekanterden sulu bir akım ortaya çıkar. Burada beklenen kirleticiler aromatik bileşikler, benzen, etilbenzen, stiren monomer vb. kirleticilerdir.

- **Ayrırlama bölümünden suya verilen organik maddeler:** Son ürünleri yan ürünlerden ayıran damıtma kolonlarının vakum sisteminden sulu bir akım ortaya çıkar. Vakum sistemi olarak bir ejektör kullanılırsa, akışın büyüklüğü daha fazla olacaktır. Kirleticiler reaksiyon bölümündekilerle aynıdır.
- **Diğer:** Soğutma suyu veya enerji üretim sistemleri gibi yardımcı sistemler başka sulu atık akımları oluşturabilir; bunlar genellikle daha az önemli atıklardır. CWW MET-Ref belgesine bakınız.

Çoğu etilbenzen dehidrasyon tesisi, bu akışları bir araya getirir ve bunları, çoğu durumda etilbenzen üretim tesisi olan, diğer işlemlerle paylaşılacak olan ortak bir buhar sıyırıcıda işlemden geçirir. Bu nedenle, ayrı ayrı akışlarla ilgili az veri bulunmaktadır. Toplanan verilere göre, akış 38–175 m³/s (2 – 2,3 m³/t stiren monomer) aralığındadır. Bir tesis, sıyırıldıktan sonra suyu kazan hammadde suyu olarak yeniden kullanmaktadır.

Tablo 5.7: Etilbenzen dehidrasyonu ile stiren üretiminde farklı kaynaklarından gelen atıklar

Atık su	Ön arıtma teknikleri ve akış özellikleri		Tesis 1	Tesis 3	Tesis 4	Tesis 5
Reaktörün akış aşağısında	Dekanter/çökeltici		Evet	Evet	Evet	Evet
	Sıyırıcı		Evet	Evet	Evet	Evet
	Akış (m³/s)	Ort.	147	135	35	130
		Maks.	165	150	48	175
	Kirleticiler / parametreler		TOK (benzen, toluen, etilbenzen, stiren), korozyon inhibitörleri (aminler), KOİ, pH			
Vakum sistemi	Ejektör		Evet	Hayır	Hayır	Evet
	Akış (m³/s)	Ort.	7	-	-	2,7
		Maks.	10	-	-	3,5
	Kirleticiler / parametreler		Benzen, toluen, etilbenzen, stiren			
Genel	Akış (m³/s)		199	B V	83,03–101,87	BV
Not: BV: Bilgi verilmemiş. -: Uygulanamaz. Kaynak: Veri toplama						

5.3.3.3 Propilen oksit ile stiren ortak üretiminden kaynaklanan su emisyonları

Başlıca su emisyon kaynakları şunlardır:

- oksitleme ünitesinden asidik tasfiye;
- epoksidasyon kostik yıkamasından gelen sulu akım;
- SM üretim/saflaştırma bölümünden gelen sulu akım.

Tablo 5.8: Ön arıtmadan sonra ve ortak atık su arıtma tesisinden önce farklı proses adımlarından (Tesis 2) kaynaklanan emisyonlar ve atıklar

Atık su	Ön arıtma teknikleri	Akış (m ³ /s)		Kirlenici madde konsantrasyonları (mg/l)
		Ort.	Maks.	
Oksitleme sonrası	Peroksit giderme (5.4.2.3.1.4) Yaş hava ile oksitleme (5.4.2.3.1.3)	6	6,7 9 (*)	pH 1,8 TOB 24.763 KOİ 70.972 Peroksitler 24.000 Alkoller 12.000 Etilbenzen 300
Epoksidasyon sonrası kostik yıkama	Dekanter: faz ayrımı. Yaş oksitleme	10,7	11,7 14,8 (*)	pH 13,7 TOB 115.429 ACP 399 Prop. oks. 4.108 NaOH 16.973 Alkoller 21.547
Dehidrasyon sonrası yıkama	BV	9	9,5 16 (*)	Kirleniciler: stiren, α -MBA, NaOH, tuzlar, benzaldehit, ağırlar
Vakum sistemleri	BV	BV	BV	Kirleniciler: etilbenzen, stiren, α -MBA, ACP, benzaldehit, glikoller, peroksitler, organik asitler
Stiren monomer saflaştırma	Dekantör: faz ayrımı	0,22	0,26 1.04 (*)	BV
Genel (toplam) atık: 0,8–1,4 m ³ /ton ürün (SM + PO)		65 (**)	83,5 (**)	-
(*) Devreye alma esnasında pik. (**) EB ve SMPO proseslerinden kaynaklı atık sular. Kaynak : Veri toplama				

Oksitleme ünitesinden asidik tasfiye: Etilbenzenin oksitlenmesinde organik asitler oluşur. Oksitleme reaksiyonu çıkışındaki buharlar, ısıyı geri kazanmak için doğrudan geri dönüşüm etilbenzen giriş akımı ile temas eder. Temas sonucunda su ve düşük kaynama noktalı organik asit sıyrılır ve ardından yoğunlaştırılır. Bu akış “asit temizliği” olarak tanımlanır.

Bu sulu akışın tipik bileşimi şöyledir: ağırlıkça yaklaşık %70 su; az miktarlarda (ağırlıkça <%1) etilbenzen; formik asit, asetik asit ve propiyonik asitler (ancak benzoik asit veya fenol içermez) gibi organik asitler ağırlıkça <%10 miktarlarında mevcuttur; etilbenzen hidroperoksit ve diğer peroksitler ağırlıkça <%10'u; monopropilen glikol ağırlıkça <%3'ü; dipropilen glikol ağırlıkça <%0.2'yi oluşturur. Bu akışın pH değeri (1,7–3) ve akışı düşük, buna karşın KOİ içeriği yüksektir.

Epoksidasyon kostik yıkamasından gelen sulu akış: Bu akış, proses tasarımı ve seçilen katalizör sistemine (homojen/heterojen) bağlı olarak değişecektir.

Heterojen (silika bazlı) kataliz

Homojen bir katalizör yerine heterojen bir sabit yataklı katalizör kullanmak, metalik bileşikler içermeyen bir atık su akışı üretir. Bu da, homojen katalizör kullananlara göre daha az arıtma gerektirir. Arttırılmış oksitleme seçiciliğine sahip heterojen katalizör ayrıca organik içeriği azaltacak ve gerekli yıkama yoğunluğunu, dolayısıyla bu bölümden gelen atık suyu azaltacaktır.

Kostik yıkama, katalizör bulunmayan, ancak organik bileşikler ve sodyum ile ağır yüklü, alkali temizleme olarak da adlandırılan sulu bir akış üretmektedir. Akışın tipik bileşimi, % 4 ila %8 arasında alkollü bileşikler, çoğunlukla monopropilen glikol ve metilbenzil alkol, %3 ila %6 arasında organik tuzlar, büyük ölçüde sodyum benzoat ve fenolat ve >=%2 sodyum hidroksittir.

Arıtma, esasen şu üç özelliğinden dolayı çok karmaşıktır: yüksek miktarda KOİ anlamına gelen yüksek organik madde içeriği, söz konusu akışın yüksek debisi ve son olarak, kolayca parçalanamayan organik bileşikler içerebilmesi. [52, Nijhuis ve ark. 2006], [53, DÜZENLİ 2010], [54, Sainz-Pardo 2007].

Homojen (molibden bazlı) kataliz

Kostik yıkama, katalizörü ve monopropilen glikol ve fenoller gibi organik bileşikler çıkarmada ve organik asitleri akış yukarı reaksiyonlarından nötralize etmede uygulanır. Daha sonraki faz ayırımında (dekanter) aşağıdaki aşamalar ortaya çıkar:

- Sulu faz ('alkali tasfiye'): Yıkama suyu, organik bileşikler, tuzlar ve epoksidasyonda kullanılan katalizör (sulu atık her zaman kullanılmış katalizör içeriği bakımından izlenmez). Üretilen atık su akışı çok büyük bir hacme sahip olup metalik katalizör, nötrleştirilmiş asitler ve fenoller içerir. Bu akımdaki peroksitler, oksitleme ünitesinin 'asidik tasfiyesinden' gelen peroksitler ile birlikte çıkarılabilir. Organik maddeler ayrıca atık su akışını bertarafı göndermeden önce, örneğin yakılarak geri kazanılabilir. Molibden katalizör, örneğin iyon değişimi yoluyla yakma blöfı üzerinden geri kazanılabilir.
- Organik faz: propen, α -metilbenzil alkol, ACP, etilbenzen, propilen oksit, monopropilen glikol.

Bu sulu akımın tipik bileşimi şöyledir: ağırlıkça <%10 alkoller (monopropilen glikol, dipropilen glikol, tripropilen glikol, metilbenzil alkol); ağırlıkça <%10 organik tuzlar (sodyum benzoat, fenolatlar); ağırlıkça <%2 NaOH ve metalik katalizör; ağırlıkça %0-4 propilen oksit; ve ağırlıkça %0-2 asetofenon.

SM saflaştırma bölümünden gelen sulu akış: Epoksidasyondan elde edilen ortak ürün α -metilbenzil alkol (1-feniletanol), iki prosesle stirene dehidre edilebilir. Reaksiyon ayrıca bir dehidrasyon reaksiyon ürünü olarak suyu da açığa çıkarır.

- 250-320°C'de ve atmosfer basıncında bir silika jel veya titanyum dioksit katalizörü üzerinde bir buhar fazı reaksiyonu.
- 175-210°C'de ve vakum altında bir organik asitle sıvı faz reaksiyonu.

Dehidrasyon ürünü daha sonra saflaştırılmış stireni geri kazanmak ve su ve yüksek kaynama noktalı organikleri akış aşağıda damıtma ve kısmen de yakıt olarak kullanmak amacıyla ayırmak için damıtılır. Su, damıtma işleminden önce, esas olarak dekantasyon yoluyla da çıkarılabilir. Ortaya çıkan atık su akışındaki tipik kirleticiler şunlardır: büyük moleküler ağırlıklı aromatikler, asetofenon (ACP), zamlar, α -metilbenzil alkol, stiren ve etilbenzen.

Dehidrasyon bölümünden sonra yapılan kostik yıkama, içinde tipik olarak stiren, asetofenon (ACP), α -metilbenzil alkol (α -MBA), benzilik alkol, 2-feniletanol, fenoksipropanol, fenolik tuzlar, ağır bileşikler, sodyum hidroksit) bileşenlerinin olduğu bir atık su üretebilir.

Diğer olası atıklar, diğer kostik yıkamalar ve adsorban rejenerasyonundan, vakum sistemlerinden vb. gelir.

Çoğu SMPO tesisinde, bu bölümde bahsedilen ilgili ayrı akışlara uygulanan belirli atık su arıtmaları mevcut olacaktır. Paylaşılan ve ortak atık su arıtmaları, bu özel geri kazanımların veya arıtma tekniklerinin akış aşağısında çalışabilir. Tesis sınırlarındaki kolektif akış, büyük ölçüde tesis tasarımına (yani seçilen katalizör sistemine ve potansiyel olarak dahili geri dönüşüm akışlarına) bağlı olacaktır. Toplanan verilere göre (Tesis 2), propilen oksit ile stirenin ortak üretiminden

kaynaklanan toplam atık su 0,78-1,38 m³/ton üründür (SM + PO). Etilbenzen, stiren ve benzen gibi organik bileşikler içerebilir.

5.3.4 Hammadde tüketimi

5.3.4.1 Benzen, etilen ve etilbenzen

Anketlerde toplanan verilere göre, ortalama spesifik hammadde kullanımının aşağıdaki aralıklarda olduğu bildirilmektedir:

- benzen tüketimi: EB tonu başına 0,735–0,746 ton;
- etilen kullanımı: EB tonu başına 0,254–0,265 ton.

Hammadde kullanımı, besleme stokunun saflığına bağlı olacaktır. Etilbenzen ürünündeki başlıca safsızlıklar, aromatik olmayan bileşikler (naftenler) ve toluen olabilir. Bu bileşenler benzen beslemesinden kaynaklanabilir veya reaktörde üretilmiş olabilir.

Akış aşağıda stiren monomer ürününü kirleten izopropilbenzen oluşturduğundan, en problematik kirletici madde propilendir.

Besleme stokunda bulunan reaksiyona girmeyen diğer inertler, benzen damıtma atık gazı yoluyla prosesten atılır.

Aşağıdaki tablo 5.9'da da görülebileceği gibi, veri toplamaya katılan tüm operatörler, atık gaz akışının azalmasını ve daha az atık üretilmesini sağlayan yüksek saflıkta hammaddeler (ağırlıkça veya hacmen > %99,5) kullanmaktadır.

Tablo 5.9: EB ve SM üretiminde hammadde tüketimi

Bilgi	Tesis 1	Tesis 2	Tesis 3	Tesis 4	Tesis 5
Etilbenzen üretimi					
Katalizör	AlCl ₃	Zeolitler	Zeolitler	Zeolitler	zeolitler
Referans yılı	BV	2007–2011 (ort.)	2012	2007–2011 (ort.)	2011
Spesifik benzen tüketimi (t/t EB)	BV	0,746	0,735	0,743	0,743
Fazla benzen (benzen/etilen molar oranı)	BV	4,17/1	3,27/1	BV	8/1
Benzen besleme saflığı (ağırlıkça %)	99,95	99,85	99,8	99,5	99,8
Etilen besleme saflığı (hacmen-%)	99,95	99,93	99,9	99,8	99,9
Stiren üretimi					
Proses	EB-D	SMPO	EB-D	EB-D	EB-D
Referans yılı	2011		2011	2007–2011 (ort.)	BV
Spesifik etilbenzen tüketimi (t EB/t SM veya SM+PO)	1.066	0,782	1,077	1,042–1,075	BV
Etilbenzen/buhar molar oranı	1,5	-	1,1–1,3	0,67–0,77	1,02
İnhibitörler (kg/t SM)	0,075	-	0,01	BV	0,58 (İnhibitör + geciktirici)
Not: -: Uygulanamaz. BV: Bilgi verilmemiş. Kaynak: Veri toplama					

Etilbenzen dehidrasyonu ile stiren üretiminde kullanılan ana hammaddeler etilbenzen ve katalizördür. Toplanan verilere göre, bildirilen etilbenzen tüketimi: stiren monomer tonu başına 1.040–1.100 kg'dır.

Tablo 5.10: Stiren tesislerindeki (etilbenzen dehidrasyonu) kaynak verimliliği tekniklerine genel bakış

	Tesis 1	Tesis 3	Tesis 4	Tesis 5
Akış aşağı ısı geri kazanımı	Evet	Evet	Evet	Evet
Adyabatik (A) veya izotermal (I)	Adyabatik	Adyabatik (A) / İzotermal (I)	Adyabatik	Adyabatik
Reaktör konfigürasyonu (yatak sayısı)	3	seri halinde 2 (A)/1(I)	seri halinde 3	2
Katalizör	Demir oksit	Demir oksit	Demir oksit	Demir oksit
Oksidatif yeniden ısıtma	Hayır	Hayır	Hayır	Evet
Dönüştürme ve seçicilik (%)	68	63	72	62
Buhar - besleme oranı	1,5	1,1 (A)–1,3 (I)	0,67–0,77	1,02
Vakum düzeyi (mbar)	500	350 (A)–450 (I)	500	300–350
Reaksiyon enerjisi (GJ/t)	14,57	12,5	7,92–8,16	BV
<i>Kaynak: Veri toplama</i>				

Peroksidasyon ile stiren üretiminde (SMPO), etilbenzen tüketimi tipik olarak bir ton stiren monomer başına 1.100-1.200 kg'dır.

Çözücülerin kullanımı: Katalizör sisteminin seçimine bağlı olarak, SMPO tesislerinde çözücülerin üç amacı olabilir:

- trifenilmetan: dehidrasyon katalizörünü taşımak için;
- toluen: MTBE (metil tert-butil eter) prosesinde epoksidasyon katalizörünü taşımak için;
- n-oktan ve diğer ekstraksiyon çözücüler: propilen oksidi saflaştırmak için son ekstraktif damıtma için.

Bazı proses tasarım seçeneklerinde, dehidrasyon ve epoksidasyonda çözücü kullanılmaz.

5.3.4.2 Katalizör tüketimi

Zeolit ile katalize edilen işlemler: Katalizörün her iki ila üç yılda bir periyodik olarak değiştirilmesi gerekir. Katalizör deaktivasyonu yavaştır, kok oluşumunun bir sonucu olarak meydana gelir ve periyodik rejenerasyon gerektirir. *Yerinde* rejenerasyon yaklaşık 36 saat sürer ve çalıştırma koşullarına bağlı olarak 18-24 aylık çalıştırmadan sonra gerekli olabilir. *Dışarıda* rejenerasyon da kullanılabilir. Toplanan verilere göre, sıvı fazda zeolit katalizli işlemlerde ton etilbenzen başına 0,003 kg ila 0,012 kg katalizör harcanmaktadır.

Gaz fazlı EB işleminde kullanılan katalizör su, kükürt ve diğer zehirlere, sıvı fazda çalışan Lewis asidi katalizörleri ve zeolit katalizörlerinden daha az duyarlıdır. Katalizör ayrıca bazik bileşikler tarafından da deaktive edilebilir. Sıvı faz prosesinde katalizör, bazik azot bileşikleri, kükürt ve su ile zehirlenebilir.

AlCl₃ ile katalize edilen işlemler: Katalizör kayıpları sürekli olarak telafi edilir. Katalizörün zehirlenmesinin (örn. alkali maddelerle) normalde hiçbir etkisi yoktur. Akış aşağı proses adımlarındaki sürüklenme ve kayıplar önemlidir. Eski AlCl₃ katalizörlü işlemde ton EB başına yaklaşık 10 kg AlCl₃, modern proseste ise ton EB başına 0,25 kg gereklidir.

Reaktör atık suyundaki AlCl_3 konsantrasyonunun 900–1.800 ppm (ağırlıkça %0,9–1,8) ve HCl konsantrasyonunun ~1400 ppm (ağırlıkça %1,4) aralığında olduğu bildirilmektedir [141, patent W O9116285 A1 1991].

Transalkilasyon reaktörü atığı ağırlıkça %0,14 AlCl_3 ve aynı konsantrasyonda HCl içerir [154 patent JPH1171305 1999].

Etilbenzen dehidrojenasyonunda katalizör kullanımı: Katalizörün performansı, prosesin temel ekonomik faktörüdür. Katalizör zamanla bozulur ve prosesin performansını olumsuz etkiler (daha düşük enerji verimliliği ve artan yan ürün oluşumu). Belirli bir tesis kapasitesi için kullanılan katalizör miktarı, sıvı saatlik alan hızıyla (LHSV), yani katalizör hacmi başına saatlik sıvı hidrokarbon beslemesi hacmi ile bağlantılıdır. Belirli bir tasarımda optimum LHSV'yi belirlemek için etilen dönüşümü, stiren seçiciliği, sıcaklık, basınç, basınç düşüşü, SHR ve katalizör ömrü ve maliyeti gibi birkaç faktör dikkate alınır. Çoğu durumda, LHSV 0,4–0,5 s^{-1} aralığındadır. Bu, 300.000 ton/yıl kapasiteli bir tesis için katalizörün yoğunluğuna bağlı olarak yaklaşık 120 m^3 veya 120-160 tonluk, büyük miktarda katalizöre karşılık gelir. Katalizör (partikül) boyutu genellikle küçük tutulur ve basınç düşüşlerini önlemek için, katalizör performansını en üst düzeye çıkarmada nervürlü şekillerde ekstrüde edilir. Veri toplamada kullanılan katalizörlerin miktarları hakkında bilgi verilmemiştir.

Etilbenzen peroksidasyonunda (SMPO) katalizör kullanımı: Katalizörler epoksidasyon reaksiyonu ve bazı durumlarda ayrıca dehidrasyon reaksiyonu için kullanılır. Veri toplamada kullanılan katalizörlerin miktarları hakkında bilgi verilmemiştir. Ayrıca bkz. 5.4.2.3.2.

5.3.5 Enerji tüketimi

Bir tesiste kullanılan enerji türü, yerel koşullar ve tesis konfigürasyonuna bağlıdır. İlgili kolon sayısı ve gerekli ayırımların niteliği, ayırlama işlemleri için tüketilen enerjinin büyük olasılıkla önemli olacağı anlamına gelmektedir.

Etilbenzen tesislerinin tepe yoğunlaştırıcılarında üretilen buharın büyük bölümü, stiren monomer dehidrojenasyon prosesinde ve peroksidasyon (SMPO) prosesinde kullanılabilir. Ekzotermik alkilleme reaksiyonundan gelen enerji, alkilleme ve/veya transalkilasyon arasındaki aşamalar arası ısı değişimi olarak ilgili reaksiyon bölümünde de geri kazanılabilir. Reaksiyon ısısı ayrıca beslemenin ön ısıtması için de kullanılabilir. Aşırı ısı, benzen geri kazanım kolonunun tepe yoğunlaştırıcısında 2 barlık bir basınçla buhar üretmek için kullanılabilir.

Aşağıdaki değerler, bir ton EB başına kullanılan veya geri kazanılan enerji hizmetlerinin ortalama aralığını göstermektedir:

- elektrik (kW): 25–32;
- buhar (kW): 100–2.600;
- ısı geri kazanımı (kW): 700–2.600;
- toplam (kW): 760–2.600.

Düşük basınçlı buhar üretimi, yukarıdaki toplam enerji kullanım rakamlarının ısı geri kazanımında dikkate alınmaz.

Etilbenzen dehidrojenasyon tesislerinde, reaksiyon bölümü için gerekli olan buhar kızdırıcı (SSH) fırını en büyük enerji tüketicisidir. Avrupa'da kurulan SSH fırınlarının kapasitesi, tesis kapasitesine bağlı olarak 10 MW ila 100 MW arasında değişmektedir. Bir sonraki en büyük enerji tüketicileri ayırlama prosesleridir, damıtma kolonlarının sayısı da gerekli ayırımların niteliğine bağlıdır, bu da ayırlama işlemlerinde tüketilen enerjinin önemli miktarda olacağı anlamına gelir. Ayırlama birimlerinin ana enerji tüketicisi, etilbenzen/stiren monomer ayırıcısıdır.

Aşağıdaki değerler, etilbenzen dehidrasyon tesislerinden elde edilen bir ton stiren monomer başına enerji kullanım aralığını göstermektedir:

- elektrik (kW): 50–170;
- buhar (kW): 1.850–2.900;
- yakıt (kW): 1.100–2.900
- ısı geri kazanımı (kW): 210–840;
- toplam (kW): 3.200–4.700

SMPO ortak üretiminde, enerji tüketimi büyük ölçüde SMPO konfigürasyonuna bağlıdır. Kullanılan enerji karışımı, kullanılabilirliğe, maliyetlere, tedarike, diğer birimlerle entegrasyona vb. unsurlara bağlıdır. Propilen oksit ile birlikte üretilen bir ton stiren monomer başına enerji tüketimi ve geri kazanımı için aralıklar şunlardır:

- elektrik (kW): 160–200;
- buhar (kW): 3.100–3.900;
- enerji geri kazanımı (kW): yaklaşık 300;
- toplam (kW): 2900–3800

Yaygın olarak kullanıldıklarından, proses kompresörlerinin enerji kullanımı önemlidir:

- oksitleme reaktörleri sıkıştırılmış ortam havası ile beslenir;
- çıkış gazı geri dönüşümü yoluyla oksitleme sıcaklığı kontrolü için kompresör gerekebilir;
- epoksidasyonun akış aşamasında propilen geri kazanımı için kompresör gerekebilir;
- ACP hidrojenlemeye beslenen hidrojen muhtemelen bir kompresör (veya tesis sınırının dışındaki başlıktan) ve/veya H₂ geri dönüşüm akışı gerektirecektir;
- ayırlama işlemlerinde kompresörler tarafından önemli miktarda enerji tüketilir.

Enerji, hem etilbenzen dehidrasyonu hem de peroksidasyon proseslerinin proses ısısından da geri kazanılabilir. Etilbenzen dehidrasyonunda, damıtma kolonlarının (örneğin benzen ve etilbenzen kolonlarının) tepe yoğunlaştırıcılarından ısı geri kazanılabilir. Peroksidasyon işleminde, oksitleme reaksiyon ünitesinden (ekzotermik reaksiyon) ısı geri kazanılabilir.

5.3.6 Eş ürün, yan ürün ve atık üretimi

5.3.6.1 Etilbenzen üretiminde eş ürünler, yan ürünler ve atık oluşumu

Seyreltik etilen ve benzen beslemeleri olarak adlandırılan safsızlıklar ve seyrelticiler, yan reaksiyonlarda reaksiyona girerlerse yan ürünlerin kaynağı olabilir ve malzeme olarak kullanılmak üzere besleme stoku veya işlem akışlarından (çıkış gazları veya atıklar) veya proses fırınlarında, kazanlarda veya termal oksitleyicilerde yakıt olarak yakılmak üzere geri kazanılabilir. Örneğin, besleme stoku olarak seyreltik etilen kullanıldığında, etan, metan, hidrojen ve diğer daha hafif bileşenler damıtma / yoğunlaştırma aşamalarında geri kazanılabilir. Benzer şekilde, benzen besleme stokunun saflaştırılması (beslemeden önce veya reaksiyondan sonra benzen geri kazanım kolonunda) organik bir gazlı akım ve bazen de aromatik olmayan hidrokarbonlardan (çeşitli C₅-C₇ siklo-bileşikleri) oluşan sıvı bir akım meydana getirir.

5.3.6.1.1 Harcanmış katalizör atığı

Zeolit bazlı prosesler: Alkillemeye/transalkilasyon için kullanılan katalizörler (veya benzen ve etilen beslemesinin saflaştırılmasında besleme stoku koruma yatakları) sabit yataklardadır ve genellikle tamamen değiştirilmeden önce bir dönüş sırasında birkaç kez (en azından kısmen) yeniden oluşturulabilir.

Veri toplamada bildirilen harcanan katalizör miktarı, zeolit katalizör için bir ton EB başına 0,003-0,012 kg idi.

AlCl₃ prosesleri: Katalizör, AlCl₃ (susuz tuz) ve iletici (normalde reaksiyon ortamında HCl oluşturan etil klorür) ve benzenden hazırlanır. Taze katalizör, organik reaksiyon fazında (besleme stoku) kısmi çözünürlüğe sahip bir sıvıdır ve beslemeden çöktürülerek ayrılabilir.

Yalnızca çözülmüş katalizör kullanan modern AlCl₃ katalizli işlemde durum farklıdır: Katalizörün reaksiyon çıkışındaki çözünürlüğü nedeniyle, sürekli bir taze katalizör katkısı gereklidir. Bu, düşük konsantrasyonlu zehirli maddeleri reaktanlardan uzaklaştırmak için herhangi bir arıtmayı gereksiz kılar; tek istisna, benzende çok yüksek bir konsantrasyonda bulunabilen ve aşırı miktarda katalizör tüketimine neden olan sudur. Anketlerde bildirilen harcanmış katalizör çözeltisi miktarı (veri toplama) bir ton EB başına 54,3 kg olmuştur (modern AlCl₃ işlemi için - Tesis 1). Veri toplamaya göre (bkz. Tablo 5.6 - tesis 1), geri kazanılan konsantre AlCl₃ çözeltisinin ortalama miktarı 10,8 kg / ton etilbenzen'dir.

Ortaya çıkan AlCl₃ içeren atık akışı bir yan ürün olarak satılmadığında, bu yıkamalardan elde edilen sulu faz önce nötrleştirilebilir ve daha sonra doymuş bir alüminyum klorür çözeltisi (yeniden kullanılabilir) ve yaş alüminyum hidroksit çamuru (atık olarak bertaraf edilmesi gerekebilir) olarak geri kazanılabilir.

5.3.6.1.2 Katran

Her iki işlem: Reaksiyon yan ürünleri, birincil olarak polisiklik aromatiklerden oluşan bir kalıntı akışı veya bitüm yağı üretir. Bunların en büyük kısmı, verim kaybı olarak kabul edilir ve işlemi polietilbenzen geri kazanım kolonunun tabanından çıkan akım ile terk eder. Bu sıvı akımı, nispeten yüksek moleküler ağırlıklı mono- veya polisiklik hidrokarbonların (10 karbon atomu veya daha fazla bileşikler) karmaşık bir karışımından oluşur.

Ek olarak, 130 ° C'den yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen daha eski AlCl₃ katalizli işlemde, doğası gereği bazik olan ve tercihen yüksek oranda asidik katalizör kompleksinde çözünen bazı aromatik olmayan ve poliaromatik hidrokarbonlar oluşabilir. Katalizör kompleksinin sürekli yeniden sirkülasyonu ile bu ağır aromatikler, "bitüm yağı" veya katran olarak adlandırılan çamur benzeri bir ürün oluşturacak şekilde bozunma ve polimerize olma eğilimindedir [140, patent US 3848012 A 1974].

Etilbenzen üretiminde oluşan yan ürünler, kalıntılar ve atıklarla ilgili olarak toplanan veriler, AlCl₃ katalizli proseste ton etilbenzen başına ortalama 12,4 kg ve zeolit katalizli proseste etilbenzen tonu başına 3–5,6 kg katran oluştuğunu göstermektedir.

Etilbenzen üretiminden elde edilen katranın, stiren monomer tesislerinde (Tesis 1, 3, 4 ve 5) stiren damıtmasında bir bitüm yağı olarak kullanıldığı veya diğer petrokimyasal (genellikle stiren monomer) veya rafineri ünitelerinin ağır fraksiyonları/katranlarıyla harmanlandığı veya yakıt olarak yakıldığı (Tesis 2, 3, 4 ve 5) bildirilmektedir.

5.3.6.2 Etilbenzen dehidrasyonu ile stiren ortak üretiminde eş ürünler, yan ürünler ve atık oluşumu

Veri toplamaya göre, bu işlemin temel eş ürünleri ve yan ürünleri şunlardır:

- hidrojen – 50 kg/ton SM'ye kadar;
- benzen – 20 kg/ton SM'ye kadar;
- toluen – 16–94 kg/ton SM.

Veri toplamaya göre (Tesis 1, 3, 4 ve 5), proses aşağıdaki atık akışlarını üretir:

- kullanılmış katalizör atığı – 0,45 kg/ton SM'ye kadar;
- reaksiyondan çıkan kok;
- katran – 12,9 kg/ton SM'ye kadar;
- zamklar, polistiren oligomerleri – 1,5 kg/ton SM'ye kadar;
- harcanan çözücüler – 1,5–6 kg/ton SM.

Tablo 5.11 ve Tablo 5.12, katran üretimi, kullanımı ve oluşumunu önlemek veya azaltmak için kullanılan teknikler hakkında toplanan verileri göstermektedir.

Tablo 5.11: Katran üretimi ve etilbenzen dehidrasyon işlemi uygulayan tesislerde kullanımı

	Tesis 1	Tesis 3	Tesis 4	Tesis 5
Katran (kg/t) *	6,4	7,1	8,9–10,73	10,5–12,9
Etilbenzen saflığı (%) **	97,5	99,2	99	99,8
Yakıt olarak kullanım	Hayır	Evet	Evet	Evet
Katran parçalama	Hayır	Hayır	Hayır	Hayır
* Stiren kolonu dip tortularını seyreltmek için kullanılan etilbenzen üretiminden elde edilen bitüm yağını içermez				
** Yalnızca taze besleme - etilbenzen geri dönüşüm akışını içermez.				
Kaynak : Veri toplama				

Tablo 5.12: Damıtmada katrandan kaçınma

	Tesis 1	Tesis 3	Tesis 4	Tesis 5
İnhibitör dozajı	Evet	Evet	Evet	Evet
Damıtmada azaltılmış basınç düşüşü	Evet	Evet	Evet	Hayır
İnhibitör kullanımı (kg/t SM)	0,075	0,01	BV	0,58
Kaynak: Veri toplama				

Bu spesifik atık verileri, besleme stoku saflığı, katalizör seçiciliği ve ömrü, reaktör ve damıtma kolonu tasarımı ve gerçek üretim hızı gibi faktörlerden etkilenir (yani, üretim gereksinimi düşüğe, stiren üretmek için çalıştırma sonunda harcanan katalizör oranı daha yüksek olacaktır).

Hidrojen: Dehidrojenasyon reaksiyonunun çıkış gazları esas olarak hidrojen içerir. Ayrıca N₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ ve eser miktarda yüksek kaynama noktalı organikler ve düşük kaynama noktalı aromatikler (benzen ve toluen gibi) içerebilirler.

En sık kullanılan saflaştırma işlemleri şunlardır:

- aromatikleri uzaklaştırmak için bitüm yağı ile absorpsiyon (etilbenzen damıtma kalıntısı) ve yoğunlaştırma;
- CO₂ metanasyonu veya absorpsiyonu; CO ve CO₂ (artık) metanasyonu ve/veya basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA).

Saflaştırma işlemleri, son kullanıcı(lar) tarafından ihtiyaç duyulan saflığa bağlıdır.

Üretilen hidrojen miktarı hidrojen giderme koşullarına ve katalizöre bağlıdır. Daha düşük bir buhar-olefin oranının söz konusu olması (buhardan tasarruf etmek için) genellikle hidrojen içeriğini artırır. Miktar, katalizör eskimesinin bir sonucu olarak kullanım ömrü sırasında artar.

Benzen/toluen Dehidrasyonda ayrıca, benzen ve toluen arasında kaynama noktalarına sahip bazı aromatik olmayan maddelerle bir benzen ve toluen karışımı da üretilir. Toluene seviyesi, katalizör ve dehidrojenasyon işletme şartlarına bağlı olarak tüm çalışma süresi boyunca sabitken, benzen katalizör şarjı tarafından akımda harcanan süre boyunca artar. Karışım normal olarak, benzen ve tolueni uygun saflık seviyelerinde geri kazanmak için bir aromatik ünitesine gönderilir. Bazı durumlarda, benzenin toluenden ayrılması stiren monomer fabrikasının içinde gerçekleştirilebilir. Toluene aromatik üniteye veya rafineriye gönderilirken benzen, etilbenzen üretim ünitesine geri dönüştürülür.

Harcanmış katalizör atığı: Katalizör ömrü 12 ila 40 ay arasında değişebilir. Çalışma uzunluğu boyunca potasyum kaybı ile sınırlıdır. Kullanım ömrü, katalizör stabilizasyon teknolojisinin uygulanmasıyla uzatılabilir. Bu, akış yukarı (etilen tesisi, aromatik tesis) veya akış aşağı birimlerinin büyük ölçekli revizyonu ile bağlantılı olabilecek tesis çalışma uzunluğu ile ilgilidir.

Reaksiyondan çıkan kok: Kok, esas olarak normal kapatma prosedürü sırasında katalizörün buharlanmasıyla çıkarılır. Anketlerde kok miktarına ilişkin herhangi bir veri sağlanmamıştır.

Katran: Bu, polistiren (PS), yüksek kaynama noktalı maddeler, aromatikler (dehidrojenasyonda oluşan), C₉ aromatikleri (çoğunlukla α -metilstiren) ve stiren artı bitüm yağının (etilbenzen damıtma kalıntısı) bir karışımıdır. Katran, reaksiyon bölümünün akış aşağısındaki ayırtılma bölümünde izole edilir (üründen ayrılır). Damıtma bölümüne gelen beslemede divinilbenzen varsa, PS seviyeleri yükselebilir ve ağır fraksiyonları ağır bir şekilde kirletici hale getirebilir. Katran, işlem sırasında sürekli olarak üretilir. Dehidrojenasyon katalizörünün yaşlanması bir sonucu olarak, çalışma sırasında miktarı artabilir.

Polistiren zamları ve oligomerleri: Bu, hidrojen giderme reaksiyon bölümünde oluşan düşük moleküler ağırlıklı polimerler ve yüksek kaynama noktalı maddelerin bir karışımıdır. Çalışma sırasında oluşan ancak çeşitli tesis ekipmanlarından revizyon veya bakım sırasında çıkartılan, atık bir malzemedir. Bazen proses sırasında filtreleri temizlerken bu malzeme de küçük miktarlarda çıkarılır.

Harcanmış çözücüler: Çözücüler, H₂ bakımından zengin tasfiyenin hidrokarbon içeriğini azaltmak için reaksiyondan çıkan gazları yıkamada kullanılır. Kullanılmış solventler, bir ton stiren monomer için 1,2–6 kg aralığındadır.

5.3.6.3 Propilen oksit (SMPO) ile stiren ortak üretiminde eş ürünler, yan ürünler ve atık oluşumu

Propilen beslemesinde bulunabilen etan ve propan, yakıt gazı olarak geri kazanılabilir. Ne izole edilen ne de saflaştırılan (normalde) bir dizi proses ara ürünü vardır:

Örneğin asetofenon (ACP) ve α -metilbenzil alkol (α -MBA). Anketlerde toplanan verilere göre (Tesis 2) 115,4 kg ACP/ton'a kadar stiren monomer ve propilen

oksit (SM + PO), α -metilbenzil alkole dönüştürülmek ve stiren üretimini maksimize etmek için bir hidrojenleme ünitesine gönderilir.

Başlıca atık akışları şunlardır:

- damıtma kolonlarından katranlar ve ağır fraksiyonlar (300 kkg/t SM + PO'ya kadar (Tesis 2));
- saflaştırma işlemlerinden kaynaklanan hafif uç fraksiyonları;
- kullanılmış reçineler ve kullanılmış adsorbanlar;
- kullanılmış katalizör (0,151 kg/t SM + PO'ya kadar epoksidasyondan ve 0,013 kg/t SM + PO'ya kadar hidrojenlemeden (Tesis 2));
- katalizör kalıntıları;
- harcanmış çözücüler.

Katranlar ve ağır kesikler şunlardan oluşur:

- dehidrasyondan önce α -metilbenzil alkol (MBA) distilasyonundan (158.06 kg / t'ye kadar SM + PO) ve stiren monomer saflaştırmasından (en fazla 69,15 kg / t SM + PO (tesis # 2));
- dehidrasyon reaksiyonundan kaynaklanan ağırlıklar (5,3 kg / t'ye kadar SM + PO (tesis # 2));
- hidrojenasyon beslemesinin saflaştırılmasından elde edilen ağır uçlar (63,57 kg/t'ye kadar SM + PO (Tesis 2));
- dip kalıntıları (asit koşulları altında stiren monomer polimerizasyonunun bir sonucu olarak); ilk önce, ayırlama yoluyla hidrojenlemenin akış yukarısında geri kazanılırlar;
- propilen oksit saflaştırmasından çıkan dip tortu fraksiyonları.

Saflaştırma işlemlerinden elde edilen hafif uç fraksiyonları (hafif hidrokarbonlar) şunlardan oluşur:

- epoksidasyon reaksiyonundan çıkan ve damıtma ile geri kazanılan hafif hidrokarbonlar (metan ve diğerleri);
- propilen oksit saflaştırmasından hafif uçlar (etan, propan).

Kullanılmış reçineler ve kullanılmış adsorbanlar aşağıdakilerden dolayı üretilir:

- metilformatı uzaklaştırmak için propilen oksidin saflaştırılmasında iyon değişimi;
- oksitleme çıkış gazlarından aktif karbon atığına neden olan kömür adsorpsiyonu,

Hidrojen açısından zengin tasfiye:

IS Kullanılmış Eğer düşük saflıkta hidrojen için hidrojenasyon sonra hidrojenasyon reaksiyon bölümünden bir hidrojen / metan temizleme akımı üretilir.

Harcanan katalizör: Etkinliğini kaybetmiş katalizör (epoksidasyon ve dehidrojenasyon gibi heterojen olarak katalize edilen işlemlerde) değiştirilmelidir.

Katalizör kalıntıları: Homojen katalizör sistemleri kullanılıyorsa (epoksidasyon reaksiyonunda veya dehidrojenasyonda), katalizör üniteyi kısmen ve dehidrasyondakinden ağır maddeleri içeren bir tasfiyede terk eder.

Harcanmış çözücüler: Çözücüler, H_2 açısından zengin tasfiyenin hidrokarbon içeriğini azaltmak için reaksiyon çıkış gazı geri kazanım sisteminde kullanılır.

5.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Proses entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Direktifte yer alan MET tanımına göre tekniklerin karşılaştırılması ve bir değerlendirme yapılması amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin özetlenmesi için mümkün olduğunca Tablo 2.6'de yer alan standart yapı kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

5.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Operatörlerin, etilbenzen üreten tesisleri, ya etilbenzen dehidrasyonu ya da SMPO işlemi yoluyla stiren monomer üretenlerle entegre etmeleri genellikle avantajlıdır. Bu nedenle, birçok etilbenzen tesisi örn. diğer tesis içi birimlerle paylaşılan bir fırın veya yakma tesisinde termal oksitleyiciler veya enerji geri kazanımı gibi bir boru sonu azaltma sistemine sahiptir. Aynı durum, yalnızca son çare olarak azaltma aracı, yani bir güvenlik cihazı olarak kullanılması gereken tutuşturma için de geçerlidir.

Aşağıdaki teknikler, ayrı akışların işlenmesine veya paylaşılan azaltma cihazlarına veya ortak emisyon akışlarına uygulanabilir.

5.4.1.1 Etilbenzen üretiminden kaynaklanan hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.1.1.1 Proses seçimi: zeolit katalizörlü prosesler

Açıklama

AlCl_3 katalizörlü işlemi kademeli olarak yükseltmek veya tamamen değiştirmek için zeolit katalizörlü işlem teknolojisinin kullanılması.

Teknik açıklama

Zeolit katalizörler, sabit yataklı reaktörlerde sıvı veya buhar fazındaki alkilleme reaksiyonlarını teşvik etmek için kullanılır. Bu prosesler hakkında daha fazla bilgi için bkz. 5.2.1.1. Zeolit katalizör işlemi, alkilleme veya transalkilasyon için mevcut AlCl_3 katalizör birimlerinin (kısmi) bir ikamesi olarak tanıtılmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Organik bileşiklerin ve asit gazların havaya emisyonlarının azaltılması veya önlenmesi.
- Atık su oluşumunun azaltılması.
- Bertaraf edilecek atıkların azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Zeolit katalizör teknolojilerinin havaya emisyonlar (toz ve HCl yok), suya atık su ve katalizöre bağlı atıkların azaltılması (katalizörün ürünlerden çıkarılmasına gerek yoktur) ile ilgili olarak, çevresel performans açısından üstün olduğu kanıtlanmıştır. Daha fazla ayrıntı için 5.3.1, 5.3.2 ve 5.3.6.1 kısımlarına bakınız.

Mevcut AlCl_3 katalizli alkilleme ünitesi, zeolit katalizli bir transalkilasyon ünitesi ile yeniden donatıldığında, bu transalkilasyon ünitesi yoluyla taze benzen beslemesi prosese dahil edilebilir. Bu tür bir güçlendirme, genel AlCl_3 tüketimini % 50–85 oranında düşürebilir.

Zeolit ile katalize edilen işlemler, AlCl_3 ile katalize edilen işlemlerden daha az katran ürettiği için, katran oluşumu da bu işlem dönüşümü ile azaltılır. Ayrıca, buhar fazı işlemleri, sıvı faza kıyasla daha az katran üretir.

Ortamlar arası etkiler

Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve daha fazla artık benzen kullanılması, ısı/buhar talebini önemli ölçüde artırabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yeni EB tesisleri ve büyük ölçekli EB tesisi yükseltmeleri için geçerlidir.

Ekonomi

Yüksek kısa vadeli yatırım maliyetleri, düşük uzun vadeli işletme maliyetleri ile telafi edilir - çünkü katalizörü, reaktör atık suyunun yıkanması ve nötralizasyonu ile arıtmaya ve arıtmaya gerek yoktur. Zeolit katalizli reaktörlerin kademeli olarak piyasaya sürülmesiyle maliyetler düşürülür -

Örneğin. ek transalkilasyon veya kısmi alkilasyon ile başlayarak.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük çevresel etki ve işletme giderleri.

Örnek tesisler

Veri toplamaya katılan beş tesisten dördü zeolit katalizli sıvı faz teknolojisini kullanmaktadır.

Son zamanlarda yenilenme yapan tesisler, daha az safsızlık içeren ürünler nedeniyle giderek artan bir şekilde zeolit katalizli sıvı faz teknolojilerine yönelmektedir. 2002 yılına ait veriler, dünya çapındaki üretimin % 24'ünün AlCl_3 teknolojisine, geri kalanının zeolit katalizörlü teknolojilere (% 40 buhar fazı ve % 36 sıvı faz) dayandığını göstermektedir [139, Perego ve ark. 2002].

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012], [155, patent US 005600048 A 1997], [154, patent JPH1171305 1999], [146, patent WO 2007081923 A2 2007].

5.4.1.1.2 Kostik yıkama

Açıklama

AlCl_3 katalizörü kullanan alkilleme reaktöründen gelen asit (HCl) emisyonları, nihai atık gaz arıtmadan önce kostik yıkama ile ön arıtmaya tabi tutulur.

Teknik açıklama

Alkilleme reaktöründe, besleme (aromatik ve olefin) ve katalizör iletici 160-180 °C aralığındaki sıcaklıklarda iyice karıştırılır. Reaktör reaksiyonlarından çıkan atık gazlar esas olarak daha hafif hidrokarbonlardan oluşur, ancak aynı zamanda bazı HCl ve diğer asidik uçucu yan ürünleri de içerir. Asit gazlar katalizörler ve ileticilerin reaktanlar ile girdikleri reaksiyonlardan kaynaklanır (daha fazla bilgi için bkz. 5.2.2.1.2).

Asidik kirleticiler, akış aşağı cihazlarını korumak ve havaya emisyonları azaltmak için bir alkali çözelti (örn. NaOH çözeltisi) ile yıkanarak çıkış gazından uzaklaştırılır.

Kostik yıkamayla ilgili daha ayrıntılı bir açıklama için, CWW MET-Ref'e bakınız.

Yıkamadan sonra, çıkış gazı, UOB azaltımı için son bir atık gaz arıtmasına yönlendirilir. Kalorifik değere bağlı olarak, bunun yerine bir yakıt gazı sistemine yönlendirilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

HCl ve diğer asit gazlarının havaya emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bkz. 5.3.1.1.1.

Ortamlar arası etkiler

Tuzlu yıkama sıvısı üretimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Temizlenmiş atık gazların yakıt olarak olası kullanımı.

Örnek tesisler

Tesis 1, çıkış gazlarının yakma öncesi NaOH ile yıkanmasını uygulamaktadır.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012]

5.4.1.1.3 Yaş yıkama

Açıklama

Toz ve HCl, nihai atık gaz arıtımından önce $AlCl_3$ katalizör değiştirme işlemlerinden çıkan gazlardan uzaklaştırılır.

Teknik açıklama

$AlCl_3$ katalizli proseslerde katalizör değiştirme işlemleri sırasında, katı $AlCl_3$ 'ün çözünmesinden toz ve HCl emisyonları ortaya çıkar. Bunlar, yıkama ortamı olarak su kullanılmasıyla azaltılabilirler. Yıkama sıvısı, yıkama bölümünde yıkama ortamı olarak veya yıkama sıvısının nötrleştirilmesinden önce veya sonra pH'ı dengelemek için yeniden kullanılabilir. Yıkayıcılar kullanılarak toz ve HCl emisyonlarının azaltılması hakkında daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Havaya daha az toz, $AlCl_3$ ve HCl emisyonu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bkz. 5.3.1.1.2.

Ortamlar arası etkiler

Alkilleme sonrası yıkama bölümünde yeniden kullanılabilen veya bu bölümden çıkan sulu atıkların pH'ını ayarlamak için kullanılabilen asit (HCl). sulu atık. Bkz. 5.4.5.1.2.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Halen $AlCl_3$ katalizör işlemini kullanan tesisler için genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

1 Nolu tesis , su ile yıkama kullanmaktadır.

Referans literatür

CWW MET-Ref belgesine bakınız.

5.4.1.1.4 Hafif hidrokarbonların geri kazanımı

Açıklama

Etilen olmayan ve benzen olmayan hidrokarbonlar besleme veya reaksiyon çıkış gazlarından geri kazanılabilir.

Teknik açıklama

Besleme ön arıtmadan veya atık gazların arıtılmasından hidrokarbonların geri kazanılması için kullanılan teknikler, damıtmayı takiben yoğunlaştırma, yıkama veya yanma ünitelerinde yakıt olarak kullanımdır. Bu tekniklerin açıklamaları için CWW MET-Ref'e, etilbenzen üretiminden geri kazanım hakkında daha fazla bilgi için ise bu belgenin 5.4.5.1.1 kısmına bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha az UOB emisyonu.
- Diğer LVOC prosesleri için hammaddeler.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu akışın içeriği ve havaya salınan potansiyel emisyonlar hakkındaki bilgiler 5.3.1.1.2, 5.3.1.3.1, 5.3.1.3.2 ve 5.3.1.3.3 kısımlarında bulunabilir.

Ortamlar arası etkiler

Seyreltik hammadde ile çalışmak daha fazla atık gaz, atık su ve atık oluşumuna neden olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Bu akışlardan hammaddelerin veya ısının (yakıt) geri kazanılması, genel işletim giderleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir; seyreltik besleme stoku, yüksek saflıktaki etilen ve benzenden çok daha ucuzdur ve bu da genel üretim maliyetlerini önemli ölçüde düşürür.

Uygulamanın itici gücü

- Daha az UOB emisyonu.

- Diğer işlemler için veya yakıt olarak kullanılabilen malzemelerin geri kazanımı (ısı geri kazanımı).

Örnek tesisler

Birçok fabrikada kullanılmaktadır.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012], [62, Nexant 2009], [57, Netzer 1999], [156, patent US 6677496 B2 2004].

5.4.1.1.5 Boru sonu azaltma teknikleri

Açıklama

Hidrokarbon bileşiklerinin geri kazanımı için arıtıldıktan sonra, ayırlama bölümünden çıkan gazlar, toplu boru ucu azaltma cihazına yönlendirilebilir.

Teknik açıklama

Bu birimlerden çıkan gazlara uygulanabilecek teknikler genellikle termal veya katalitik oksitlemedir. Bu teknikler hakkında daha fazla bilgi için, bu belgenin 2.4.3 ve 2.4.6 kısımlarına veya CWW MET-Ref'in uygun bölümlerine bakınız.

5.4.1.2 Etilbenzen dehidrojenasyonundan havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

Reaktör atığının yoğunlaştırılmasından sonra üretilen gaz akımı, hidrojen ve diğer hidrokarbonları geri kazanmak için arıtılır. Bu gaz arıtma sistemleri, ayrıntılı mühendislik tasarımlarına bağlı olarak tesisler arasında farklılık gösterecektir, ancak hepsinde geri kazanılamayan net bir gaz çıkışı olacaktır (hidrojen geri dönüşüm akışının tasfiyesi ya da başka bir akış).

5.4.1.2.1 Proses optimizasyonu

Açıklama

Bu, reaksiyonda üretilen hafif bileşenlerin miktarını azaltan ve böylece çıkış gazı geri kazanım ve azaltma sistemlerine olan yükü azaltan, prosesle ilgili bir tedbirler (tasarım ve işletim) grubudur.

Teknik açıklama

Reaksiyonda oluşan yan ürünlerin azaltılması, gaz arıtma iş yükünü azaltacak ve böylece net sonucu iyileştirecektir. Bu tedbirler sadece bu çıkış gaz akımının bileşimini değil, aynı zamanda enerji kullanımını da etkileyecektir.

Tasarımda dikkate alınması gereken tedbirler aşağıdaki gibidir:

- Reaksiyonu, hala yüksek seçicilik ve dolayısıyla belirli bir verim hedefi için daha düşük bir buhar tüketimi sağlayan, mümkün olan en düşük basınçta çalıştırmak.
- Reaksiyona beslenen EB/buhar oranının optimize edilmesi: daha yüksek bir buhar/hidrokarbon oranı, daha yüksek dönüşüme ve ayrıca daha yüksek seçiciliğe yol açar.
- Katalizör seçimi: Demir oksit bazında farklı katalizör-ilerletici sistemleri geliştirilmiştir ve 1 ila 2 yıllık uzatılmış katalizör ömürleri elde edilebilir.
- Katalizör stabilizasyon teknikleri: dehidrasyon reaksiyonunu kesintiye uğratmadan, reaktan akışına sürekli olarak küçük miktarlarda alkali metal bileşikler eklenmesi. Buharlamayla kendi kendini temizlemeye (kok giderme) göre avantajı, bu tekniğin biriken türleri kimyasal olarak da ortadan kaldırması ve katalizör ömrünü önemli ölçüde uzatmasıdır.

- Daha düşük dönüşüm, daha yüksek seçiciliğe yol açar.
- Oksidatif yeniden ısıtma: reaksiyona beslenen oksijenin optimizasyonu. Daha fazla bilgi için bkz. 5.4.3.2.2.
- Reaktör tasarımı: radyal, çap, reaktör sayısı, adyabatik veya izotermal.

Elde edilen çevresel faydalar

UOB emisyonları (reaktörden veya boru sonu cihazdan) azaltılır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Enerji tüketiminin artmasına neden olabilir. Bununla birlikte, bu tedbirler aynı zamanda hammadde tüketimi, atık oluşumu ve havaya emisyonlar üzerinde de olumlu bir etkiye sahip olacaktır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük hammadde maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük besleme stoku maliyetleri.

Örnek tesisler

Tesislerde genel olarak kullanılır.

Referans literatür

[60, Chen ve ark. 2006], [61, Woodle 2006], [62, Nexant 2009], [63, James ve ark. 2012], [64, patent US 5461179 A 1995], [153, patent WO 2008148707 A 2008].

5.4.1.2.2 Geri kazanım teknikleri

Açıklama

Etilbenzen dehidrasyonu çıkış gazı akışı, geri kazanılabilen değerli bir organik bileşik ve hidrojen kaynağıdır.

Teknik açıklama

Organik bileşiklerin geri kazanımı için aşağıdaki teknikler kullanılabilir:

- Yoğunlaştırıcı ve yoğunlaştırıcı sonrası:
- Daha büyük bir yoğunlaştırma yükü, UOB'leri azaltacaktır. Yoğunlaştırıcılar hakkında daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.
- Absorbsiyon (yıkama)
- Çıkış gazlarını ya ticari çözücülerle ya da diğer LVOC işlemlerinden elde edilen yan ürünleri (bitüm yağı olarak adlandırılan etilbenzen damıtma birimlerinin alt akışları gibi) yeniden kullanarak (bkz. 5.4.5.2.2) yıkanması ile, hidrokarbonlar absorbe edilebilir. Hidrokarbonlar daha sonra yıkama ortamından sıyrılabilir ve işleme geri dönüştürülebilir.

Her iki teknik hakkında daha fazla bilgi için, CWW MET-Ref'e

bakınız. Hidrojen ile ilgili olarak aşağıdaki teknikler kullanılabilir:

- kimyasal kullanım için H₂'nin geri kazanılması ve saflaştırılması;

- yakıt olarak kullanılması.

Kalan çıkış gazı, prosesin diğer bölümleriyle paylaşılabilen bir boru sonu azaltma cihazına gönderilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Organik bileşiklerin hava emisyonlarının azaltılması.
- Malzeme tüketiminin azaltılması (organikler, hidrojen).
- Enerjinin geri kazanımı (hidrojen).

Çevresel performans ve işletme verileri

Geri kazanılan organik bileşik ve hidrojen miktarları hakkında rapor edilen veriler için bkz. 5.3.6.2.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Etilbenzen bitüm yağı, sahada bir etilbenzen tesisi varsa, yıkama ortamı olarak kullanılabilir (bkz. 5.4.5.2.2.)

Ekonomi

Daha düşük hammadde ve yakıt maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi (hammadde ve yakıt tüketiminden tasarruf).

Örnek tesisler

Veri toplamada yer alan tüm tesisler

tarafından kullanılmaktadır. Bkz. Tablo 5.4.

Referanslar

[63, James ve ark. 2012].

5.4.1.2.3 Buhar kızdırıcıda proses çıkış gazlarının yakılması

Açıklama

Etilbenzen ve stiren monomer üretiminden (etilbenzen dehidrasyon ile) çıkan proses çıkış gazlarının ısı geri kazanımı için bir buhar kızdırıcıda yakılması.

Teknik açıklama

Buhar kızdırıcının temel amacı, örn. etilbenzen dehidrasyon reaktörü için buhar, ısı, elektrik veya kombine ısı ve güç olarak enerji üretmektir. Emisyon azaltımı ve kontrolü için uygulanabilecek tüm emisyon kontrol tekniklerinin tam açıklamaları LCP MET-Ref'te bulunabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Kullanılan yakıtın azaltılması ve verimli enerji dengesi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Veri toplamaya katılan operatörler tarafından bildirilen emisyon verileri için 5.3.1.2.1 kısmına bakınız.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, etilbenzen dehidrasyonu ile stiren üretimi için geçerlidir; etilbenzen üretim tesisi aynı sahada bulunuyorsa, bunun çıkış gazları da yakıt olarak kullanılabilir.

Ekonomi

Daha düşük yakıt (enerji) maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Veri toplamaya göre, Tesis 2 hariç tüm EB tesisleri (1 ila 5) bir SM (EB-D) tesisi ile entegre edilmiştir ve reaksiyonun çıkış gazlarını yakıt olarak kullanarak ısı geri kazanımı için buhar kızdırıcı kullanmaktadır.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012], [60, Chen ve ark. 2006].

5.4.1.3 Propilen oksit (SMPO) ile stiren ortak üretiminden havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

5.4.1.3.1 Oksitleme ünitesinden havaya emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

SMPO üretim sürecinde oksidasyon ünitesinden nihai atık gaz arıtımına gönderilen organik yükü azaltmak için aşağıdaki teknikler kullanılır.

5.4.1.3.1.1 Sıvı sürüklenmesini azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Sıvıların sürüklenmesini azaltmak için genel tekniklerin kullanılması. Daha fazla bilgi için bkz. 2.4.3.1.

Teknik açıklama

Bunlar, çökeltme odaları, sis filtreleri, siklonlar ve knock-out tamburları gibi mekanik cihazlarla gaz halindeki akışlardaki (örneğin kimyasal işlemlerden, yoğunlaştırıcılardan, damıtma kolonlarından çıkan) damlacıkların veya partiküllerin taşınmasını azaltan tekniklerdir.

Elde edilen çevresel faydalar

- UOB emisyonlarının azaltılması.
- Hammadde tüketiminin azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Etilbenzen kayıplarının azalması nedeniyle daha düşük hammadde maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük besleme stoku ve azaltma maliyetleri.

Örnek tesisler

Tesis 2; çıkış gazı, oksitleme ünitesinden sonra katalitik oksitleyiciye beslenmeden önce bir knock-out tamburu, boru ekipmanına monte edilmiş buğu çözücüler ve epoksidasyon ünitesinin akış aşağısında soğutmalı bir yoğunlaştırıcı kullanmaktadır.

Referans literatür

[43, Trent 2001], [44, Kahlich ve ark. 2011].

5.4.1.3.1.2

Yıkama

Açıklama

Oksitleme ünitesinden çıkan atık gazlar, reaktöre geri döndürülen etilbenzeni absorbe etmek için uygun bir çözücü (örn. soğuk yeniden sirküle edilmiş etilbenzen) ile temizlenir.

Oksitleme ünitesinden çıkan buhar halindeki çıkış gazları, buharlarda bulunan etilbenzeni emmek ve geri dönüştürülmüş etilbenzen akışına sağlanan ısıyı geri kazanmak için soğuk etilbenzen geri dönüşüm akımı ile temas ettirilir. Ardından, daha temiz olan atık gazlar atılır ve bu absorpsiyondan bir su asidi tasfiyesi meydana gelir.

Teknik açıklama

Çıkış gazının yeniden sirküle edilmiş etilbenzen ile yıkanması:

- organik bileşikler çıkış gazından uzaklaştırır ve geri kazandırır;
- ısıyı geri kazanmak ve buharları soğutmak için buharlar ve geri dönüşüm sıvısı arasında hızlı ve verimli ısı alışverişi sağlar;
- yeniden sirküle edilen etilbenzendeki su ve düşük kaynama noktalı organik asitleri çıkış gazına sıyrır, bu da bu şekilde saflaştırılmış etilbenzenin reaktör için besleme olarak yeniden kullanılmasını sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

- Nihai atık gaz arıtımına gönderilen net organik yükün azaltılması.
- Enerji tüketiminin azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Çözücünün sıyrılmasıyla çıkış gazındaki düşük kaynama noktalı organik bileşiklerin yükünün artması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Mevcut tesisler için yeniden sirküle edilen etilbenzen akımının kullanımı tesis tasarımı ile sınırlı olabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletme giderleri (enerji ve hammadde kullanımı ve çıkış gazı ön arıtma).

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[46, patent US 4066706 A 1978], [63, James ve ark. 2012], [43, Trent 2001].

5.4.1.3.1.3 Geri kazanım teknikleri

Oksidasyon ünitesinden çıkan gazlardan kaynaklanan organik yükü azaltmak için aşağıdaki genel teknikler de uygulanabilir:

- Yoğunlaştırma
- Daha büyük bir yoğunlaştırma yükü, çıkış gazı çıkışındaki UOB kayıplarını azaltacaktır. Yoğunlaştırıcılar için CWW MET-Ref'e bakınız.
- Adsorpsiyon
- Kömür muhtemelen en yaygın adsorbandır. Adsorpsiyon konusu için CWW MET-Ref'e bakınız.

5.4.1.3.2 Epoksidasyon ünitesinden çıkan gazlardan organik bileşiklerin dengeli üretimi ve geri kazanımı

Açıklama

Reaksiyonda daha az hafif hidrokarbon üretilmesini ve/veya bunların çıkış gazı geri kazanım sisteminde geri kazanılmasını sağlayan tasarım ve işletimsel tedbirlerin bir kombinasyonu ile organik bileşik oluşumunu ve bunların epoksidasyon reaksiyonunun akış aşağısındaki geri kazanımını dengelemek.

Teknik açıklama

Operasyonel tedbirler, propilen besleme fazlalığının ve saflığının dengelenmesini içerir: mevcut propilenin saflığı ne kadar yüksekse, reaksiyon atık akımı o kadar düşük olacaktır.

Tasarım tedbirleri şunları içerir:

- normalde tüm tasarımlara propan ayırıcıya bir geri dönüşüm akışı dahil edilmesi;
- epoksidasyon katalizör sistemi seçimi;
- etan, propan ve diğer hafif uçlar (etan giderici ve propan gidericinin epoksidasyon sonrası geri dönüşüm tasfiye akışlarında) geri kazanılabilir ve yakıt olarak kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha az UOB emisyonu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Daha düşük hammadde tüketimi ve geri kazanılan bileşiklerin diğer LVOC işlemleri için yakıt veya hammadde olarak kullanılması.

Ortamlar arası etkiler

Enerji tüketiminin artmasına neden olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yeni tesisler ve mevcut tesislerdeki büyük ölçekli yükseltmeler için geçerlidir.

Ekonomi

Daha düşük hammadde maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[44, Kahlich ve ark. 2011]

5.4.1.3.3 Ayrımlama ünitesinden kaynaklanan hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Bu ünitelerden çıkan gazlara uygulanabilecek yatay teknikler şunlardır:

- termal veya katalitik oksitleme;
- yakma ünitesinde yakıt olarak kullanma.

Termal ve katalitik oksitleme ve yanma ile enerji geri kazanımı hakkında daha fazla bilgi için, bu belgenin 2.4.3 ve 2.4.6 kısımlarına veya CWW MET-Ref'in uygun bölümlerine bakınız.

5.4.1.3.4 Hidrojenleme ünitesinden kaynaklanan hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Hidrojenleme ünitesinde daha az (gazlı) yan ürün üretmek ve böylece geri kazanım ve azaltma ünitelerinin yükünü azaltmak için, proses tasarımı ve işletimsel tedbirlerin dengelenmesi ile prosesin optimizasyonu.

Teknik açıklama

Hidrojenleme ünitesindeki atık gazlardaki yan ürün miktarının azaltılması aşağıdaki tedbirlerle sağlanır:

- Verimi iyileştirmek ve fazla hidrojeni azaltmak için hidrojenleme reaksiyonuna uygun bir katalizörün seçilmesi.
- Fazla hidrojenin, verimi önemli ölçüde etkilemeyecek şekilde mümkün olan en düşük seviyeye indirilmesi. Bkz. 5.4.5.3.1.
- Çıkış gazı geri kazanım ünitelerinin yoğunlaştırıcılarında hafif organik bileşiklerin yoğunlaştırılması.

Elde edilen çevresel faydalar

UOB emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yoğunlaştırma, ilave soğutma suyu tüketimi gerektirecektir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletim ve hammadde giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[44, Kahlich ve ark. 2011]

5.4.1.3.4.1

Asetofenon hidrojenlemeden fazla hidrojenin geri dönüşümü veya geri kazanımı

Açıklama

Hidrojenleme reaksiyonu çıkış gazlarından gelen aşırı hidrojen, reaksiyona geri döndürülebilir veya başka reaksiyonlarda kimyasal ajan veya yakıt olarak kullanılmak üzere geri kazanılabilir.

Teknik açıklama

Hidrojen bakımından zengin çıkış gazı akımları, hidrojenleme reaktörüne geri döndürülebilir, basınç salınlı soğurma ile yeniden konsantre edilebilir ya da yakma ünitelerinde yakıt olarak kullanılabilir. Daha fazla bilgi için bkz. 5.4.5.3.1.

Elde edilen çevresel faydalar

Hidrojen tüketiminin azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Enerji tüketiminin artmasına neden olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

- Daha düşük hidrojen kullanımı nedeniyle daha düşük hammadde maliyetleri.
- Daha düşük besleme stoku maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[44, Kahlich ve ark. 2011]

5.4.1.3.4.2

Asetofenon hidrojenlemede devreye alma sırasında havaya salınan emisyonların azaltılması

Açıklama

Normal çalışma koşulları dışında (başlatma olayları gibi) asetofenon hidrojenleme ünitesinden çıkan proses çıkış gazı, UOB emisyonlarını azaltmak için uygun bir arıtma sistemine gönderilir.

Teknik açıklama

Hidrojenasyon ünitesinden çıkan çıkış gazı, hidrojen ve organik bileşikler içerecektir. UOB emisyonları, başlatma süreleri boyunca reaktörden çıkan gazların

atmosfer veya alevlenmeden ziyade uygun atık gaz azaltma cihazı. Çıkış gazı akımı, ısı geri kazanımlı bir termal oksitleyiciye gönderilebilir veya uygun bir yakma ünitesinde yakıt olarak kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- UOB emisyonlarının azaltılması.
- Enerjinin geri kazanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Organik bileşiklerin tam olarak oksitlenmesi, yeterince yüksek sıcaklıklar ve kalış süreleri ile sağlanmalıdır.

Ortamlar arası etkiler

Yanma emisyonları (CO, CO₂, NO_x).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Yakıt tasarrufundan az miktarlarda tasarruf fırsatları.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük çevresel etki.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

5.4.1.4 Depolamadan kaynaklanan emisyonlar

Çoğu tesis benzen, etilbenzen, stiren ve kalıntıların depolanmasını içerir. Bu tipik olarak atmosferik depolama tanklarında yapılır. Bazı tesislerde ayrıca kuru benzen deposu, etilbenzen deposu, alkilleme reaktörü ürün deposu ve polietilbenzen deposu olabilir.

Emisyonları azaltmak için yaygın olarak uygulanan teknikler şunlardır:

- havalandırmalar bir yoğunlaştırma ünitesi ile donatılır;
- havalandırmalar bir yakma tesisine veya termal oksitleyiciye yönlendirilir;
- yüzer tavanlar kullanılır.

Daha fazla bilgi CWW MET-Ref ve EFS MET-Ref belgelerinde mevcuttur.

5.4.2 Su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.2.1 Etilbenzen üretiminden kaynaklanan su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.2.1.1.1 Optimize edilmiş faz ayrımı

Açıklama

Sıvı-sıvı faz ayrımı, organik fazı katalizör kompleksinden veya sulu fazdan (yıkama işlemlerinden) ayırmak ve etilbenzen üretiminden kaynaklanan organik bileşiklerin atıksuya eklenimini azaltmak için optimize edilir.

Teknik açıklama

Çözülmemiş organik materyalin sulu faza herhangi bir şekilde karışmasını önlemek için organik ve sulu fazların uygun tasarım ve işletimle (örneğin, yeterli kalma süresi, faz sınırı saptama ve kontrol) ayrılması.

$AlCl_3$ ile katalize edilen ve zeolit ile katalize edilen proseslerde, organik yüke sahip ana atık su atıkları, benzen besleme kurutma kolonunun ve benzen geri kazanım kolonunun dekanterlerinden gelir. Bu dekanterler ve çökelticilerde optimize edilmiş faz ayrımı, atık su miktarını ve nihai atık su arıtma ünitelerine gönderilen organik yükünü azaltacaktır.

Dekanterler, yoğunlaştırıcılar ve faz ayrımı hakkında daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- Akış aşağı atık su arıtmaya gönderilen daha düşük organik yük.
- Atık sulardaki organik bileşikler için daha az sıyırma gereksinimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu atık su akışı hakkında daha fazla bilgi için bkz. 5.4.3.3.1.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Atık su arıtma tesisi yükünün düşürülmesi.

Örnek tesisler

Veri toplamaya göre, tüm tesisler, maliyetleri en aza indirmek ve süreçte ek işlemlerden kaçınmak için ayırma ünitelerini optimum performansta çalıştırmak için çaba harcamaktadır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

5.4.2.2 Etilbenzen dehidrojenasyonundan kaynaklanan su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.2.2.1.1 Optimize edilmiş faz ayrımı

Açıklama

Sıvı-sıvı faz ayrımı, organik bileşiklerin geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak ve organik bileşiklerin etilbenzen dehidrojenasyonundan sulu atıklara emisyonlarını azaltmak için optimize edilir.

Teknik açıklama

Çözülmemiş organik materyalin sulu faza herhangi bir şekilde karışmasını önlemek için organik ve sulu fazların uygun tasarım ve işletimle (örneğin, yeterli kalma süresi, faz sınırı saptama ve kontrol) ayrılması.

Tüm tesis tasarımları, yıkama ve ayırlama üniteleri gibi akış aşağı reaksiyon bölümleri için bir dekanter veya başka bir faz ayırma cihazı (örneğin çökeltme tamburu) içerecektir. Bu ayırma cihazlarında, organik faz ayrılacak ve yeniden sirküle edilecek, veya diğer ayırlama bölümüne gönderilecek ve oluşan sulu atık, atık su arıtma tesisine gönderilmeden veya yeniden kullanılmadan önce ayrıca arıtılabilecektir. Ayırma teknikleri (dekanter ve diğer) hakkında daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık su arıtma tesisinin akış aşağısındaki organik yükün azalması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Teknik, buharla sıyırma ve adsorpsiyon yoluyla organik bileşiklerin geri kazanımı ile kombinasyon halinde kullanılabilir. Bkz. 5.4.5.2.2.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Atık su arıtma tesisi yükünün düşürülmesi.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

5.4.2.3 Stirenin propilen oksit ile ortak üretiminden (SMPO) kaynaklanan su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.2.3.1 Oksitleme ünitesinden kaynaklanan su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.2.3.1.1 Hidroliz yoluyla organik peroksit emisyonlarının azaltılması

Açıklama

Organik peroksitler içeren oksitleme ünitesinden gelen atık suyun (asitli tasfiye), diğer atık su akımlarıyla birleştirilmeden ve son biyolojik arıtmaya deşarj edilmeden önce hidroliz yoluyla ön arıtılması.

Teknik açıklama

Hidroliz, organik veya inorganik bileşiklerin, genellikle biyolojik olarak bozunmayanları bozunur hale veya zehirli olanları zehirsiz hale getirmek için suyla reaksiyona sokulduğu kimyasal bir tepkimedir. Reaksiyonu etkinleştirmek veya güçlendirmek için hidroliz, yüksek sıcaklıkta ve kimi zaman basınçta (termoliz), güçlü alkaliler veya asitler ilave edilerek veya katalizör kullanılarak gerçekleştirilir.

Propilen oksit ile stiren monomerin ortak üretimindeki oksitleme ünitesinden çıkan asitli tasfiyeyi (bkz. 5.3.3.3) diğer sulu atık sularla (esasen alkali olan) karıştırabilmek için, son biyolojik arıtmadan önce peroksidi çıkarmak gerekir. Katalitik işlem için, asitli atık su, içinde bulunan peroksitleri ayrıştırmak için uygun koşullar altında bir katı katalizör ile temas ettirilir. Ayrışma ile oluşan oksijen, yanıcı veya patlayıcı gaz karışımlarının oluşumunu önlemek için azotla (örneğin oksitleme ünitesinden çıkan bir azot çıkış gazı akımı ile) süpürülür. 30–100 °C'lik ayrışım sıcaklıkları kullanılır ve ayrışma bölgesinde 5 ila 60 dakikalık kalma süreleri tercih edilir.

Organik peroksitler daha kolay şekilde (biyo) bozunur bileşiklere ayrıştırıldığından, bir sulu tasfiye akışı akış aşağı yönlü atık su arıtma tesislerinde daha fazla arıtılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Bu bölümden çıkan atık sudaki organik peroksitlerin, diğer akışlarla birleştirilmeden önce azaltılması veya ortadan kaldırılması ve yüksek organik peroksit konsantrasyonlarının neden olabileceği akış aşağı biyolojik atık arıtma arızasına karşı koruma sağlanması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Atık sudaki peroksit konsantrasyonları hakkında herhangi bir veri sağlanmamıştır.

Ortamlar arası etkiler

Enerji tüketimi (ısı) ve muhtemelen bazı UOB emisyonları.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Sulu akımda organik peroksitler mevcutsa genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Kağıt üstünde işletme maliyetlerinin düşük olacağı hesaplanmıştır.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Akış aşağı biyolojik atık su arıtma tesisinin korunması.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[45, patent US 20040031763 A1 2004]

5.4.2.3.1.2 Prosese entegre tedbirlerle organik peroksit emisyonlarının azaltılması

Bu akışa normalde asitli tasfiye adı verilir (bkz. 5.3.3.3). SMPO tesisleri, aşağıdaki prosese entegre tedbirlerin bir kısmını veya tamamını tasarımlarına ve operasyonlarına dahil eder:

- asit bileşiklerinin oluşumunun en aza indirilmesi (reaksiyon sıcaklığını kontrol etmek için inert gazın geri dönüştürülmesiyle oksitleme seçiciliğinin iyileştirilmesi);
- etilbenzen dönüşümünü ve dolayısıyla etilbenzen hidroperoksit ayrışmasını sınırlayarak asit oluşumunun en aza indirilmesi;
- etilbenzeni sulu akımdan ayırmaya yönelik proses tasarımı (örneğin, verimli bir baca tepsi veya dekanter ile).

5.4.2.3.1.3 Atık suların kombine yaş oksitlemesi ve aktif karbonla arıtımı

Açıklama

Etkili bir atık su arıtma kombinasyonunun kullanılması: asitli tasfiye, yaş oksitleme ve ardından aktif karbonla arıtma ile ön arıtmaya tabi tutulur.

Teknik açıklama

Yüksek sıcaklıklarda ve basınçta sıkıştırılmış oksijen gazı ile yaş oksitleme, asitli tasfiye akışının ve KOİ açısından yüksek olan diğer atık su akışlarının kombine atıklarının ön arıtması için kullanılır. KOİ önemli ölçüde azalmış olsa da, yaş oksitleme atığı boşaltılmak için yeterli kalitede değildir, bu nedenle aktif karbon sistemi kullanılarak arıtılması gerekir. Yaş oksitlemeden kaynaklanan herhangi bir çıkış gazı, bir yakma ünitesinde yakıt olarak kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Su emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Sıvı fazlı bir oksitleme işlemi olan yaş oksitlemenin temel avantajı, ısısının kendi kendine yeterliliğidir; reaksiyon ısısı, herhangi bir ısı ilavesi olmaksızın reaksiyon koşullarını korumak için yeterlidir.

Ortamlar arası etkiler

- Aktif karbon arıtmada oluşan atık (çamur).
- Havaya emisyonlar (çıkış gazları).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Daha düşük atık su arıtma maliyetleri.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[47, Gallego ve ark. 2002].

5.4.2.3.1.4

Diğer atık su akışlarını arıtmak için kimyasal oksitlemede peroksit içeren asit tasfiyesinin kullanılması

Açıklama

Gelişmiş kimyasal oksitleme işleminde hidrojen peroksit yerine peroksit atığının ve oksidatif gücünün kullanılması.

Teknik açıklama

Gelişmiş kimyasal oksidasyon işlemi (AOP), yüksek oranda oksidatif hidroksil radikalleri (katalizör olarak demir tuzları kullanılarak Fenton reaksiyonu) oluşturmak için hidrojen peroksit kullanır. Bunun yerine, hidroksit radikalleri, etilbenzen oksidasyon ünitesinin asidik tasfiyesindeki peroksitlerin kullanılmasıyla oluşturulabilir. Bu, oksitleme reaktifinin maliyet etkin şekilde tüketilmesini mümkün kılar; çünkü kombine atık suların KOİ yükünü düşürür ve aynı zamanda asitli tasfiye atığındaki peroksitleri uzaklaştırır. Gelişmiş kimyasal oksitleme işlemi hakkında daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Arıtılmış atık suların KOİ değerinin düşürülmesi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

UOB emisyonları üretilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Atık su arıtmada daha düşük işletme maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[49, Foret-Deisa 2006].

5.4.2.3.2

Epoksidasyondan kaynaklanan su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.2.3.2.1

Epoksidasyon sonrası kostik yıkamadan önce katalizörün çıkarılması

Açıklama

Epoksidasyon atığından metalik katalizörün geri kazanılması için epoksidasyon sonrası yıkama bölümünde iki aşamalı bir arıtmanın uygulanması.

Teknik açıklama

İki aşamalı bir arıtma ile, metalik katalizörün çoğu, birinci aşamada seçici olarak çıkarılabilir ve ikinci aşamada asidik reaksiyon ürünleri nötralize edilebilir. Bu prosedür, göreceli olarak az miktarda olup tüm katalizörü içinde taşıyabilen ve katalizörün geri kazanılması veya bertaraf edilmesiyle arıtılabilecek çözeltiye erişilebilmesi açısından selektiftir.

Katalizörün çıkarılması: Bu aşamada eklenen sulu alkali çözeltinin miktarı, bu ilk arıtma aşamasına yüklenen epoksidasyon atığındaki asidik maddelerin önemli bir miktarını nötralize etmek için yetersizdir. Katalizör içeren sulu faz organik fazdan ayrılır.

Asidik reaksiyon ürünlerinin nötralizasyonu: Organik faz tekrar sulu alkali çözelti ile temas ettirilir. Sulu tuz fazı, asidik bileşikler içermeyen ve daha fazla arıtılması veya kullanılması mümkün, kalan organik fazdan ayrılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık su arıtma tesisine metalik emisyonların azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

- Atık su arıtma tesisi için daha düşük metalik bileşik yükü.
- Daha düşük katalizör tüketimi.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Epoksidasyon reaksiyonu için homojen katalizör kullanan yeni tesislere veya mevcut tesislerdeki büyük çaplı yükseltmelere uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletim giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[48, patent US 3988353 A 1976].

5.4.2.3.3 Diğer yıkama işlemlerinden kaynaklanan su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Bu teknikler, metal içeriği olmayan (veya az miktarda olan) suya boşaltılan organik bileşiklerin miktarını azaltmak için kullanılabilir. Metalik bileşikler bulunmadığından, diğer SMPO yıkamalarında (dehidrasyon sisteminin akış aşağısında, SM saflaştırma alanında) uygulananlara benzer heterojen katalizörlerle kostik ve suyla yıkama sonrası epoksidasyon için geçerlidir.

Faz ayrımı

- Faz ayırma ekipmanı seçimi ve tasarımı: duvarların boyutunu, konumunu ve genel hacminin stabilize edilmesi, dekanterlerin içindeki türbülansı en aza indirmek için uygun tasarım, vb.
- Faz ayırma kontrolü: faz seviyesi göstergesi ve seçilen kontrol teknikleri vb. Dekantörler ve faz ayrımı hakkında CWW MET-Ref'e bakınız.

Kimyasal arıtmalar

- Sulu fazdaki çözünmüş organikler sülfürik asit ile işleminden geçirilerek ve faz ayrımı ile de geri kazanılır. Kimyasal geri kazanım için CWW MET-Ref'e bakınız.

Yeniden kullanım için damıtma

- Damıtma sonrası yıkama, sulu fazın yıkama amaçları için yeniden kullanılmasını sağlayabilir. Sıyırma ve damıtma için CWW MET-Ref'e bakınız.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu

- Damıtma sonrası yıkama, sulu fazın yıkama amaçları için yeniden kullanılmasını sağlayabilir. CWW MET-Ref belgesine bakınız.

5.4.2.3.4 Çözücülerin suya emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Çözücü emisyonlarının miktarını azaltmak için farklı teknikler veya önlemler uygulanabilir:

- Dehidrasyon prosesi seçimi.
- Epoksidasyon prosesi seçimi. Homojen katalizörlü seçenekte çözücülere gerek duyulmaz.
- Saflaştırma tekniği seçimi. Bazı tesisler, ürünleri saflaştırmak ve izole etmek için çözücü ekstraksiyonu kullanır.
- Çözücü seçimi: Operatörlerden biri, PO saflaştırma için oktan kullanmaktadır. PO ürünü çok saf ürün spesifikasyonlarına (>% 99,99) sahip olduğu için kayıplar çok azdır.
- Atık suların toplanması için özel ve kapalı drenaj sistemi.

5.4.3 Hammadde kullanımını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.3.1 Etilbenzen üretiminde hammadde kullanımını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.3.1.1 Proses optimizasyonu: benzen beslemesi saflığı ve tüketimi

Açıklama

Benzen besleme saflığı ve tüketimi ile ilgili bir grup proses tasarımı, işletim, proses entegrasyonu ve optimizasyon tedbirleri.

Teknik açıklama

Bu teknik, fazla benzen beslemesi, reaksiyon verimi, katran (yan ürünler) üretimi ve enerji tüketimi (fazla benzenin geri kazanımı için) ile ilgili dengeli çalışma koşullarının bulunmasını içerir.

Fazla benzen beslemesinin azaltılması: Fazla benzen, tesisler arasında geniş bir varyasyona sahiptir. İlgili ayrıntılar, ruhsat veren makamlar tarafından gizli tutulur. Besleme karışımındaki yüksek bir benzen-etilen oranı, reaksiyon ürününde düşük bir polietilbenzen-etilbenzen oranı verir, ancak reaktöre geri dönüşüm için damıtma yoluyla ilave reaksiyona girmemiş benzeni geri kazanmak için daha büyük ekipman ve daha fazla enerji tüketimi gerektirir. Ticari tesisler tipik olarak $AlCl_3$ ile katalize prosesler için yaklaşık 1,5:1, zeolit ile katalize prosesler için 4:1 ila 6:1'lik benzen-etilen molar oranlarında çalışmaktadır. Reaksiyonda ihtiyaç duyulan fazla benzeni azaltmak için çok noktalı etilen enjeksiyonu kullanılır, katalizör aktivitesi ve seçicilik izlenir ve benzen geri kazanım kolonunun işleyişi optimize edilir. Etilenin çok noktalı enjeksiyonu için bkz. 5.4.6.2.4.

Benzen beslemesinin saflığının artırılması: Bu, % 99'dan daha yüksek saflığa sahip benzen beslemesinin kullanılmasını içerir (% 0,1'in altındaki kükürt safsızlıkları). Ön reaksiyon bölümünde safsızlıkları gidermek için beslemenin ön arıtması (koruma yatakları ve kurutma kolonu) uygulanır. Benzen besleme stoku, tedarik kaynağına bağlı olarak 50 ppm ila 2.000 ppm arasında değişen aromatik olmayan C_6 maddelerini içerir. C_6 aromatik olmayan maddeler, kaynama noktaları tipik olarak $40^\circ C$ olduğundan ürünü doğrudan kirletmezler.

Etilbenzenden 60 ° C daha düşük. Bununla birlikte, bu aromatik olmayan maddelerin bazıları, ürünü kirlitebilecek daha yüksek aromatik olmayanlar oluşturmak için belirli işlemlerde etilen ile alkillenir. Aromatik olmayan maddeler de reaktörlerde kırılabilir ve ortaya çıkan bileşenler, ürünü kirlitebilen kümen gibi çeşitli alkilbenzenler oluşturmak için benzen ile reaksiyona girer. Tipik benzen besleme stokunda önemli bir konsantrasyonda bulunan tek aromatik safsızlık, 50 ppm ila 1000 ppm arasında değişen toluendir. Bu madde, alkilleyicide etiltoluen oluşturmak üzere etilen ile reaksiyona girer; etiltoluen, transalkilatörde tekrar toluene dönüştürülür. Toluene, etilbenzen ile birlikte damıtılır ve dehidrojenasyon sürecinde zararsız bir ürün safsızlığı haline gelir. Bununla birlikte, etilbenzenden ayrılmayan etiltoluen, etiltoluen ve viniltoluen olarak stiren ürününü kirlendirir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Hammadde tüketiminin azaltılması.
- Enerji tüketiminin azaltılması.
- Hava emisyonlarının azaltılması.
- Atık üretiminin (katran oluşumu) azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu tedbirler, daha düşük hammadde kullanımı, sahanın daha iyi verim, enerji ve malzeme dengesi, aynı veya daha iyi performans/verimde daha düşük çevresel etki ile, tesis performansının iyileştirilmesine yol açacaktır.

Ortamlar arası etkiler

Daha yüksek bir benzen geri dönüşüm oranında enerji kullanımının artması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Yüksek verimde hammadde tüketimi ve enerji kullanımının azalması.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletim giderleri.

Örnek tesisler

5.3.4.1 kısmında verilen besleme saflığı ile ilgili verilere bakınız.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012].

5.4.3.2 Etilbenzen dehidrojenasyonunda hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

5.4.3.2.1 Proses optimizasyonu

Belgenin 5.4.1.2.1 kısmında açıklanan katalizörler (seçim, yönetim ve stabilizasyon) ve adyabatik dehidrojenasyon reaktörü ile ilgili proses tasarım tedbirleri de hammaddelerin verimli kullanımını (verim artışı) sağlayacaktır.

5.4.3.2.2 Oksidatif yeniden ısıtma yaklaşımı

Açıklama

Oksidatif yeniden ısıtma tekniğinde veya oksidatif hidrojen gidermede, reaksiyona oksijen beslenir. Reaksiyon için gereken ısı, H_2 'nin kontrollü yakılması ile üretilir. H_2 'nin reaksiyon karışımından çıkarılması, dengeyi EB dönüşümüne doğru kaydırır.

Teknik açıklama

Bu teknik, H_2 ile reaksiyona giren, ısı üreten ve böylece hammaddelerin dönüşüm reaksiyonlarını teşvik eden oksijenin eklenmesini içerir. İleri reaksiyonu desteklemek için prosesten hidrojeni çıkarmak için birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yeni bir proseste, hidrojeni seçici olarak oksitleyen ve stiren seçiciliğini iyi seviyede korurken etilbenzen dönüşümünün % 80'in üzerine çıkmasına imkan sağlayan bir asal metal katalizör kullanılmaktadır. Çoğunlukla, ekstra kapasite elde etmenin bir yolu olarak, mevcut birimlerin iyileştirilmesi için sunulur.

Elde edilen çevresel faydalar

- Yüksek seçicilik ve dolayısıyla yüksek besleme stoku verimleri.
- Daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Nominal sermaye maliyetinde kapasite artışının istendiği projelerin yenilenmesi için uygulanabilir.

Ekonomi

Daha yüksek değişken maliyetlere sahip olduğu, ancak geleneksel bir tesise göre daha düşük sermaye maliyetine sahip olduğu öne sürülmüştür.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

5 numaralı tesis bunu kullandığını bildirmiştir.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012].

5.4.3.3 Propilen oksit ile stiren ortak üretiminde hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

5.4.3.3.1 Proses optimizasyonu: reaksiyon seçiciliği ve reaktan geri kazanımı

Açıklama

Reaksiyon koşulları (sıcaklık, basınç, besleme stoku saflığı ve oranları) üzerindeki kontrolü optimize ederek ve reaksiyona girmemiş besleme veya yan ürünlerin geri kazanımı ve geri dönüşümü yoluyla, dönüşüm verimliliğini ve ürünlerin ve yan ürünlerin seçiciliğini etkilemek.

Teknik açıklama

Aşağıdaki teknikler prosesin çeşitli bölümlerinde uygulanabilir:

a) Oksitleme reaksiyonu seçiciliği:

SMPO prosesi operatörleri, işlemin seçiciliğini artırmak için farklı teknikler uygulayabilir:

- Oksitlemenin kademeli olarak azalan sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi.
- İnert gazın oksitlemeye geri döndürülmesi. Peroksitin ayrışmasını önlemek için sıcaklığın kontrollü geri dönüşüm gazı ilaveleriyle 140-150 °C'den 130-140 °C'ye düşürüldüğü, dokuza kadar ayrı reaksiyon bölgesine sahip reaktör konfigürasyonları.
- Ayrışmasını önlemek için etilbenzen hidroperoksit oluşumunun sınırlanması (maksimum % 13'e kadar dönüşüm).
- Geri dönüştürülmüş etilbenzenin asitler ve su gibi ayrışma ileticilerden arındırılması.
- Yüksek saflıkta besleme stoku kullanılması.
- Demir varlığının azaltılması/kontrol edilmesi.

b) Epoksidasyon reaksiyonu için katalizör seçimi.

c) Akış aşağı ayırlama bölümlerinde (EB/MBA/ACP damıtma ve hidrojenleme işlemi) reaktan ve yan ürün geri kazanımının en üst düzeye çıkarılması:

- Tepe kondensatlarının geri kazanımı/geri dönüşümü.
- Üstte yeterli bir soğutma sistemi kullanarak ham propilen oksit damıtma işleminde propilen oksit kayıplarının en aza indirilmesi.
- Reaksiyona girmemiş propileni epoksidasyonun akış aşağı bölümünden geri kazanma. PO (ekstraktif) damıtma ile saflaştırılır.

d) Prosesi yoğunlaştırma:

- Bir dehidrasyon adımında MBA'nın SM'ye dönüştürülmesi.
- Dehidratörü beslemek için reaksiyona girmemiş MBA'nın geri kazanımı.
- Bir hidrojenleme adımında ACP'nin MBA'ya dönüştürülmesi.

e) Dehidrasyon ve epoksidasyon katalizörlerini taşımak için kullanılan çözücüler geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir. Ekstraksiyon çözücülerini ayrıca propilen oksit saflaştırması için kullanılır.

Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik bazı teknikler (bkz. 5.4.1.3), aynı zamanda besleme stokunun veriminin artmasıyla sonuçlanacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Hammadde tüketiminin azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Hammadde tüketiminin azaltılması ve daha yüksek verim.

Uygulamanın itici gücü

- Daha düşük işletme giderleri.
- Hava emisyonlarının azaltılması.

- Daha az atık üretimi.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012]

5.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

5.4.4.1 Etilbenzen üretiminde enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Uygun çalışma koşulları, proses akışlarından enerji geri kazanımı ve proses entegrasyonu ile net enerji talebini azaltmak için kullanılan teknikler.

Teknik açıklama

Enerji talebi, proses entegrasyonu ve çalışma koşullarının aşağıdaki şekilde dengelenmesiyle azaltılabilir:

- Çok noktalı enjeksiyon kullanılarak gerekli fazla benzen miktarının azaltılması (daha düşük geri dönüşüm hacimleri ve daha düşük enerji tüketimi söz konusu olduğu için ısı da azaltılır). Bkz. 5.4.3.1.1.
- Proses seçimi. Bkz. 5.4.1.1.1.
- Optimize edilmiş ayırılma - damıtma kolonları tasarımı: daha önceki tasarımlarda bu uygulamada tepsiler kullanılmaktaydı. Mevcut tasarımlarda, kapasiteyi artırmak için yapılandırılmış dolgular ve tepsiler kullanılır (yalnızca yenilenen üniteler durumunda). Diğer tasarımlar ayrıca reaktif damıtma ve enerjik olarak birleştirilmiş damıtmayı da içerebilir.

Enerji verimliliği ile ilgili genel ve yatay teknikler hakkında daha fazla bilgi için bkz. Bölüm Bu belgenin 2.4.6.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji talebi, NO_x ve SO_x gibi yanma ile ilgili kirletici maddelerin emisyonlarının azalmasını sağlayacaktır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yeni ünitelere veya mevcut tesislerin büyük çaplı tesis yükseltmelerine uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

- Ekonomik nedenler.
- Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Yaygın olarak kullanılan tekniklerdir.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012], [157, Yoon ve ark. 2007].

5.4.4.2 Etilbenzen dehidrojenasyonunda enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Etilbenzen dehidrasyonunda reaksiyonu sürdürmek için gereken enerji, oksidatif hidrojen giderme ile sağlanabilir. Daha fazla bilgi için 5.4.3.2.2kısımına bakınız.

5.4.4.2.1 Yoğunlaşmadan ısı geri kazanımı

Açıklama

Dehidrojenasyon reaksiyonu atığının çeşitli bileşenlerinin ayrılması sırasında üretilen tepe buharından yoğunlaşma ısısının verimli bir şekilde geri kazanılması için geliştirilmiş yöntemler ve ilgili aparat.

Teknik açıklama

Bu teknik, belirli bir basınç/sıcaklık koşulları dahilinde etilbenzen ve su karışımının azeotropik buharlaşmasını kolaylaştırmak için en az bir kompresör kullanılarak istenmeyen polimerleşme reaksiyonlarını en aza indirir. Bu seçenekte, EB/SM ayırıcının tepe buharı, daha sonra dehidrojenasyon reaktörlerine beslenen bir EB-su azeotrop karışımını kaynatmak için kullanılır. Ayırıcı üst buharının yoğunlaşmasıyla yaklaşık 500 kcal/kg stiren üretilir. Bu enerji tasarrufu potansiyeli, azeotropik ısı geri kazanım seçeneğini özellikle orta ila yüksek buhar maliyetleri olan bölgelerde ekonomik olarak cazip hale getirir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji kullanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yeni kurulumlara uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Dünya çapında beş ülkede faaliyet göstermektedir.

Referans literatür

[65, patent US 2010111785 A1 2011].

5.4.4.2.2 Alevsiz dağıtık yakma

Açıklama

Reaktör besleme akımlarını ısıtmak için alevsiz dağıtık yakma işlemi. Reaksiyona sürekli ısı girdisi sağlar ve daha düşük sıcaklıklarda çalışmaya izin verir.

Teknik açıklama

Isı transferi, geleneksel ısı eşanjörlerinde iletimin aksine, esas olarak konveksiyon yoluyla yapılır. Bu kısımda anlatıldığı gibi alevsiz yanma kullanan bir proses ısıtıcısı sağlanır. Proses ısıtıcısının oksidan için bir girişi, yanma ürünleri için bir çıkışı ve giriş ile çıkış arasında bir akış yolu olan bir oksitleme reaksiyon odası vardır. Bir yakıt borusu, yakıt karışımını oksidasyon reaksiyon haznesi içindeki çok sayıda yakıt nozuluna taşıyabilir; giriş ve çıkış arasındaki akış yolu arasında bulunan nozulların her biri, yakıt borusundan oksitleme odasına iletişimi sağlar. Bir ön ısıtıcı, oksitleme odası girişi ile iletişim halindedir. Ön ısıtıcı, oksidanın sıcaklığını belirli bir sıcaklığa yükseltebilir, bu da oksidasyon odası girişine en yakın yakıt nozulundan gelen yakıtın kombine oksidan ve yakıtın, kombine oksidan ve yakıt akımlarının kendiliğinden tutuşma sıcaklığından daha yüksek olmasına yol açar. Yakıt ve oksidan, bir alev üretmeden yakıtın oksitlenmesini sağlayan bir sıcaklıkta ve kademeli olarak karıştırılır; alev, çok sıcak gazların aktığı bir akımla değiştirilir. "Alevsiz dağıtık yakma" teknolojisi, özellikle de düşük buhar-yağ oranları için yapılmış tasarımlarda geleneksel dehidrojenasyon sistemindeki belirli kısıtlamaların üstesinden gelmesini sağlar.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji kullanımı sağlanır. Daha az buharın kızdırılmasıyla ilişkili önemli enerji tasarrufu nedeniyle, düşük bir buhar-yağ oranı arzu edilir. Bununla birlikte, buhar kızdırıcının, buhar transfer hatlarının ve ara aşamalı yeniden ısıtıcının metalurjisine bağlı olarak pratikte düşük bir buhar-yağ oranı sınırı mevcuttur. Alevsiz dağıtık yakma, pahalı bir metalurji yükseltmesi olmadan 7:1'den daha düşük molar buhar-yağ oranlarında çalışmaya izin verir. Bu, reaksiyon karışımının bir yanma ve konvektif ısı transferi işlemiyle daha doğrudan ısıtılmasıyla gerçekleştirilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yeni ünitelere uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[66, patent US 2002015670 A1 2002].

5.4.4.3 Stiren monomerin propilen-oksit ile ortak üretiminde enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Ekzotermik reaksiyonda oluşan ısınnın kullanılması.

Reaktör atık ısısı, kombine bir besleme ile ısı alışverişi yoluyla geri kazanılabilir.

Teknik açıklama

Bu teknikler, EB geri dönüşüm akışına reaksiyon ısısı sağlamak için bir cihazın (ısı eşanjörü, doğrudan temasla ısıtma, vb.) tasarlanması, yapımı ve çalıştırılmasından oluşur.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji kullanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Yeni kurulumlara veya iyileştirmelere uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Bu işlemle ilgili birkaç patent.

5.4.5 Kaynak verimliliğini artırma teknikleri

5.4.5.1 Etilbenzen üretiminde kaynak verimliliğini artırma teknikleri

5.4.5.1.1 Hafif hidrokarbonların geri kazanımı

Açıklama

Seyreltik etilen beslemesinin ve ham benzen beslemesinin besleme stoku olarak kullanıldığı proseslerde, etilen olmayan ve benzen olmayan hidrokarbonlar besleme stokundan veya reaksiyon çıkış gazlarından geri kazanılabilir.

Teknik açıklama

Damıtma kolonları ve koruma yatakları gibi hammadde ön işlem üniteleri, beslemeyi saflaştırmak ve diğer LVOC işlemlerinde veya fırınlarda veya diğer yakma ünitelerinde yakıt olarak kullanılabilen safsızlıkları veya diğer hidrokarbon bileşiklerini ayırmak için kullanılır.

Benzen kurutma kolonu gibi etilbenzen üretim birimlerinde, besleme ön arıtması için bir dekanter ve koruma yatakları kullanılır. Hem yoğunlaştırıcı hem de dekantörlü benzen geri kazanım kolonu ve benzen çekme kolonu gibi üniteler, proses çıkış gazı arıtımı için kullanılır. Madde geri kazanımı için kullanılan damıtma ve yoğunlaşmanın daha ayrıntılı açıklamaları için CWW MET-Ref'e bakınız.

Geri kazanılan bileşikler ayrıca yakma ünitelerinde yakıt olarak da kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha az UOB emisyonu.
- Diğer LVOC prosesleri için hammaddelerin geri kazanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Seyreltik etilen beslemeleri (FCC çıkış gazları veya daha düşük olefin üretiminin etilen ayırlama birimlerinden gelen akım gibi) değerli bir gaz halindeki hafif hidrokarbon kaynağı (metan, etan, hidrojen gibi) olabilirken, sikloheksan ve metil-siklopentan gibi eş ve yakın kaynama noktalı bileşenler de ham benzenden geri kazanılabilir. Bu akışın içeriği ve havaya potansiyel emisyonlar hakkındaki bilgiler 5.3.1.1.2 kısmında bulunabilir.

Ortamlar arası etkiler

Seyreltik hammadde ile çalışmak daha fazla atık gaz, atık su ve atık oluşumuna yol açabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, seyreltik etilen veya ham benzen besleme akışlarının mevcut olduğu diğer olefin veya rafineri işlemlerinin olduğu sahalarda uygulanabilir.

Ekonomi

Bu akışlardan hammaddelerin veya ısının (yakıt) geri kazanılması, genel işletme giderleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir; seyreltik hammadde, yüksek saflıktaki etilen ve benzenden çok daha ucuzdur ve bu da genel üretim maliyetlerini önemli ölçüde düşürür.

Uygulamanın itici gücü

- Hammadde tüketiminin azaltılması.
- Diğer işlemler için veya yakıt olarak kullanılabilen malzemelerin geri kazanımı (ısı geri kazanımı).

Örnek tesisler

Birçok fabrikada kullanılmaktadır.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012], [62, Nexant 2009], [57, Netzer 1999], [156, patent US 6677496 B2 2004].

5.4.5.1.2 Yıkama bölümünde kullanılmış yıkama sıvısının yeniden kullanılması

Açıklama

Katalizör değiştirme işlemlerinden HCl emisyonlarının yaş yıkamasından elde edilen yıkama sıvısı, $AlCl_3$ katalizli işlemlerin alkilleme sonrası yıkama bölümünde yeniden kullanılabilir. Daha fazla bilgi için bkz. 5.4.1.1.3.

5.4.5.2 Etilbenzenin dehidrojenasyonu yoluyla stiren monomer üretiminde kaynak verimliliğini artırma teknikleri

5.4.5.2.1 Organik bileşiklerin atık sudan geri kazanılması ve suyun yeniden kullanılması

Açıklama

Etilbenzen dehidrasyonunun sulu atıklarından organik bileşiklerin geri kazanımı, buharla sıyırma ve adsorpsiyon ile en üst düzeye çıkarılabilir. Organik bileşikler içermeyen kondensat, proses veya kazan besleme suyu olarak yeniden kullanılabilir.

Teknik açıklama

Buharla sıyırma

Çoğu tesis tasarımı, hidrokarbonları atık sulardan geri kazanmak için bir sıyırıcı içerecek (dekanterin akış aşağısında) ve bunlar proses ayırlama bölümüne geri gönderilecektir. Sıyırma hakkında daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

Adsorpsiyon

Ayrılan proses suyu ek olarak aktif karbon veya benzer filtreleme (emme) materyali üzerine adsorpsiyon yoluyla hidrokarbonlardan temizlenir. Adsorpsiyon hakkında daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

Sıyırma ve/veya adsorpsiyondan sonra, atık su proses veya kazan besleme suyu olarak yeniden kullanılacak ve sadece küçük parçalar kombine atık su arıtma tesisine geçecektir.

Suyun yeniden kullanımı (kondensatlar)

Reaksiyona reaktif olarak eklenen buhar yoğunlaştırılır ve hidrokarbonları ayrılır (dekanterler vb. ile). Kondensat, proses veya kazan besleme suyu olarak yeniden kullanılmak üzere arıtılır. Bunu saflaştırmak için birkaç işlem uygulanabilir (sıyırma ve odun kömürü yatağında adsorpsiyon). Normalde, sık izleme uygulanır.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya emisyonların ve su kullanımının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Enerji kullanımı.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Organik bileşikleri ve kondensatı geri kazanmak için yapılan arıtmalar, normal şartlarda, organik yüke sahip atık suları arıtmaktan veya kazan beslemesi için ham tatlı su satın almaktan daha ucuza mal olur.

Uygulamanın itici gücü

Daha az su kullanımı sağlanır.

Örnek tesisler

Veri toplamada yer alan tüm tesisler, diğer tesisler veya proseslerle paylaşılan sahada bir buharla sıyırma ünitesi kullanmaktadır.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012].

5.4.5.2.2 Hidrojenin geri kazanılmasından önce organik bileşiklerin etilbenzen dehidrasyon çıkış gazlarından geri kazanımı

Açıklama

Hidrojenin geri kazanılmasından önce organik bileşiklerin etilbenzen dehidrojenasyon çıkış gazlarından geri kazanılması için yoğunlaştırma ve yıkama kullanılır.

Teknik açıklama

Etilbenzen dehidrasyon çıkış gazlarından organik bileşiklerin geri kazanım teknikleri hakkında daha fazla bilgi için 5.4.1.2.2. kısmına bakınız. Etilbenzen üretiminden elde edilen katranın bir

yıkama maddesi olarak geri kullanılmasıyla etilbenzen dehidrasyon çıkış gazlarından organik bileşiklerin geri kazanımı için bkz. Bölüm 5.4.5.2.3.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha az UOB emisyonu.
- Geri kazanılan hammaddeler.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yoğunlaştırma için daha fazla soğutma suyu tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Bu teknik, hammadde olarak benzen, toluen ve diğer geri kazanılan organik bileşikleri kullanan tamamlayıcı ünitelere sahip entegre sahalar için uygundur.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Bazı tesisler bunu uyguladığını bildirmiştir.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012].

5.4.5.2.3 Etilbenzen dehidrojenasyonundan ortak üretilen hidrojenin geri kazanımı

Açıklama

Hidrojen, kimyasal bir reaktif veya yakıt olarak kullanılmak üzere geri kazanılır. Daha fazla bilgi için bkz. 5.4.1.2.2.

Teknik açıklama

Hidrojenin kimyasal kullanım için geri kazanılması ve saflaştırılması

Organik bileşiklerin geri kazanımı için üniteden çıkan çıkış gazı, bir basınç salınımlı adsorpsiyon (PSA) ünitesinde saflaştırılabilen ve hidrojen şebekesine verilebilen veya sıkıştırılarak ve bir hidrojenleme ünitesinde kimyasal olarak kullanılabilen yüksek bir hidrojen içeriğine sahiptir. PSA konusunda CWW MET-Ref'e bakınız.

Yakıt olarak kullanım

Genellikle reaksiyondan gelen hidrojen yakıt olarak kullanılır ve buhar kızdırıcıda (SSH) kullanılan enerjinin çoğunu sağlar. Stiren monomer tesisinden çıkan atık gazlar toplanabilir ve bir yakma ve azaltma ünitesi olarak kullanılabilen SSH'ye iletebilir. Sıklıkla stiren monomer tesisi ile entegre olan etilbenzen üretim ünitesinde toplanan atık gazlar, stiren monomer çıkış gazı ile birleştirilebilir ve bunlar da SSH'ye iletilerek yakıt olarak kullanılabilir. SSH'de başlıca yakıtlar olarak doğal gaz ve/veya sıvı yakıtlar kullanılmaktadır. Yakıt kullanımı için geri kazanım ile ilgili olarak CWW MET-Ref'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Kaynak verimliliği; süreçte kullanılması gereken ilave hidrokarbon yakıt miktarı azalır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yakıt olarak kullanıldığında, SSH'deki yanma koşulları uygun şekilde kontrol edilmezse NO_x veya CO emisyonları artabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük yakıt tüketimi.

Örnek tesisler

Veri toplamaya katılan tüm tesisler, etilbenzen dehidrojenasyonundan elde edilen hidrojen bakımından zengin akışı buhar kızdırıcıda yakıt olarak kullanmaktadır. Bkz. Tablo 5.4

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

5.4.5.3 Stirenin propilen oksit ile ortak üretiminde kaynak verimliliğini artırma teknikleri**5.4.5.3.1 Asetofenonun hidrojenlenmesinde fazla hidrojenin en aza indirilmesi, geri dönüşümü veya yakılması****Açıklama**

Asetofenonu hidrojenlemede kullanılan fazla hidrojenin en aza indirilmesi veya geri dönüşümü.

Bu tekniklerin uygulanamaması durumunda, enerjiyi geri kazanmak için hidrojen içeren çıkış gazı kullanılır.

Teknik açıklama

Hidrojenleme, geri dönüştürülen önemli miktarda hidrojen fazlasıyla gerçekleştirilebilir. Alternatif olarak, işlemler hidrojeni geri dönüştürmeyecek ve bunun yerine hidrojen kullanımını en aza indirecek şekilde tasarlanabilir.

İlk seçenekte fazla hidrojen geri kazanılır ve hidrojenleme beslemesine geri dönüştürülür. Normalde bir yoğunlaştırıcı ve geri dönüşüm kompresörü gereklidir. Bazen hidrojenin yeniden yoğunlaştırılması gerekir (basınç salınımlı absorpsiyon kullanılarak). Hidrojen, daha düşük hidrojen saflıklarıyla çalışabilen diğer hidrojenleme ünitelerinde de yeniden kullanılabilir.

Bu tekniklerin uygulanamaması durumunda, hidrojen içeren çıkış gazının enerjisi yakıt gazı olarak kullanılarak geri kazanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Hidrojen tüketiminin azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Enerji tüketiminin artmasına neden olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Hidrojenleme, düşük miktardaki hidrojen fazlalığı ile gerçekleştirildiğinde, hidrojenin yeniden kullanım için geri kazanımı, düşük hidrojen içeriği nedeniyle geri kazanım için enerji talebinin aşırı olduğu durumlarda kısıtlanabilir.

Proses çıkış gazı akımlarının bir yakma birimine gönderilmesi, güvenlik hususları nedeniyle kısıtlanabilir.

Ekonomi

Daha düşük hidrojen kullanımı nedeniyle daha düşük hammadde maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[44, Kahlich ve ark. 2011].

5.4.5.3.2 Vakum sistemi kondensatlarının yıkama işlemlerinde yeniden kullanılması

Vakum sisteminin ejektörleri baz aldığı SMPO üretiminde, vakum sisteminden gelen su (kondensat) yıkama işlemleri için tekrar kullanılabilir.

5.4.6 Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

5.4.6.1 Kullanılmış katalizör atığını azaltmaya yönelik teknikler

5.4.6.1.1 Etilbenzen üretiminden kullanılan zeolit katalizör atıklarını azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Katalizör bozunmasını veya deaktivasyonunu azaltarak ve yenilenmesini teşvik ederek kullanılmış zeolit katalizör atığının azaltılması veya önlenmesi.

Teknik açıklama

Katalizörün zehirlenme, kirlenme ve mekanik parçalanma ile dejenerasyonu ve deaktivasyonu; reaksiyon koşullarının (sıcaklık, basınç, reaktör boyunca reaktanların akışı, yan ürün oluşumu) kontrol edilmesi ve beslemenin saflığının korunması (benzen kurutma kolonunda ön arıtmayla safsızlıkların giderilmesi ve koruma yatakları) yoluyla azaltılabilir.

Zeolit katalizör, artan oksijen içeriğine sahip bir sıcak gaz akımıyla (örneğin nitrojen) temizleyerek veya benzen ile etilbenzen üretimi durumunda, aromatik hidrokarbonlarla yüksek sıcaklıklarda dönüşümlü döngüsel yıkamalar aracılığıyla *yerinde* rejenere edilebilir. Akış süresini etkilememek için, reaktör bölümü genellikle iki katına çıkarılır, böylece reaktör, katalizör rejenerasyonu için hattan alınabilir. Çıkış gazları hidrokarbonları (kondensat) geri kazanmak için bir geri kazanım birimine veya boru ucu azaltmaya (genellikle termal oksitleyici) gönderilir.

Zeolit katalizörün özel bir geri kazanım tesisinde, saha dışında rejenerasyonu da yaygındır.

Elde edilen çevresel faydalar

Çöp sahasına daha az atık bertarafı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Besleme stoku ön arıtmanın kullanımına ilişkin bilgi için bkz. 5.2.2.1.1.

Ortamlar arası etkiler

- Hava emisyonları.
- Artan enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Ek ekipmana yatırım yapılması gerekebilir, ancak katalizör değiştirme maliyetleri azalır.

Uygulamanın itici gücü

- Daha uzun çalışma süresi.
- Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Veri toplamaya katılan beş fabrikanın tümü, besleme stoku ön arıtmaya ve zeolit rejenerasyonuna sahip olduklarını bildirmiş, bir tanesi (Tesis 5) bunu *yerinde*, diğerleri ise üçüncü bir şahıs aracılığıyla yaptığını belirtmiştir.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012], [56, Vora ve ark. 2003], [152, patent US 20080029437 2008], [158, Song ve ark. 2006], [159, Martínez ve ark. 2011], [148, Argyle ve ark. 2015].

5.4.6.1.2

Etilbenzen üretiminde harcanan $AlCl_3$ katalizör nötrleştirmesinden bertaraf edilmek üzere gönderilen atık miktarını azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Kalan organik bileşiklerin sıyırılması ve ardından alkilleme sonrası yıkama bölümünden çıkan sulu fazın yoğunlaştırılmasıyla kullanılabilir bir $AlCl_3$ yan ürünü elde edilmesi.

Teknik açıklama

Alüminyum klorür katalizli alkilleme, alkilleme sonrası yıkama bölümünde (dekantasyondan sonra) tükenmiş katalizörün sulu bir atığını üretir. Organik bileşikler (çoğunlukla benzen ve etilbenzen) uzaklaştırılır ve bu akımdan buharla sıyırma yoluyla geri kazanılır. Harcanan katalizör çözeltisi daha sonra buharlaştırılarak konsantre edilir ve belediye atık su arıtımında veya endüstriyel flokülasyon uygulamalarında yeniden kullanılır. Buharlaştırmadan gelen buhar fazı, örneğin kostik yıkama atığının nötrleştirilmesinde kullanılabilen seyreltik bir HCl çözeltisi elde etmek için yoğunlaştırılır veya yıkanır.

Elde edilen çevresel faydalar

Bu atık için diğer bertaraf yollarını (örneğin düzenli depolama) eleme.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bkz. 5.3.6.1.1.

Ortamlar arası etkiler

Buharlaştırmanın yoğunlaştırıcı ünitesinden havaya küçük HCl emisyonları mümkündür.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

$AlCl_3$ ile katalize edilen, sahada kullanılabilir buhara sahip (sıyırma ve buharlaştırma için) tesisler için geçerlidir.

Ekonomi

Daha düşük işletme (atık arıtma) giderleri.

Arıtılmamış $AlCl_3$ çözeltisi, yüksek bertaraf maliyetleri olan bir tehlikeli atık olarak sınıflandırılır. Bununla birlikte, toksik organikler uzaklaştırıldıktan sonra, $AlCl_3$ çözeltisi atık su arıtımında topaklaştırıcı olarak değerlendirilebilir [160, Siefert 2000].

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Tesis 1.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012].

5.4.6.1.3 Etilbenzen dehidrojenasyon katalizörlerinin etkinliğini artırma teknikleri

Açıklama

Daha düşük katalizör aktivitesini telafi etmek ve aynı (yüksek) dönüşümü elde etmek için daha yüksek sıcaklıklarda çalışma.

Teknik açıklama

Dehidrojenasyon katalizörlerinin kullanım ömürleri, katalizörün yapısına, reaktör sisteminin tasarımına ve çalışmasına ve besleme stokunun kalitesine bağlı olarak bir ila dört yıl arasında ve çoğu durumda 18 ila 24 ay arasında değişir. Katalizörün ömrü, ruhsat veren makamlardan biri tarafından sunulan katalizör stabilizasyon teknolojisinin uygulanmasıyla uzatılabilir.

Gerekli olan büyük miktarı nedeniyle katalizör, stiren üretiminde önemli bir maliyettir. Ticari uygulamada, katalizörün aktivitesindeki azalmayı telafi etmek ve istenen dönüşümü muhafaza etmek için reaksiyon sıcaklığı artırılır. Bu prosedür, sıcaklık reaktör sisteminin mekanik tasarımının izin verdiği sınıra ulaşana veya stiren seçiciliği ekonomik olamayacak kadar düşük hale gelene kadar devam eder. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak için daha yüksek enerji kullanımı gerekir.

Tipik olarak dehidrojenasyon sıcaklığı 550–620 °C'dir. Sıcaklığın artırılması ve katalizör stabilizasyonu ile, bir miktar katalizör aktivitesi kaybına rağmen istenen dönüşüm muhafaza edilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Daha yüksek enerji kullanımı.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Mevcut tesisler için, bu tür bir işlem tesis tasarımı ile sınırlandırılabilir.

Ekonomi

Daha düşük işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

En önemli avantaj, kullanılan katalizör miktarının önemli ölçüde azalması ve dolayısıyla bununla ilgili maliyetlerin azalmasıdır.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012], [60, Chen ve ark. 2006].

5.4.6.2 Katran oluşumunu azaltmaya veya katranın yeniden kullanımını iyileştirmeye yönelik teknikler**5.4.6.2.1 Katran damıtma veya parçalama yoluyla malzeme geri kazanımı****Açıklama**

Etilbenzen üretiminde katranlardan organik materyalin damıtma veya buharla parçalama yoluyla geri kazanılması.

Teknik açıklama

Katran, sürekli çalışan bir sütun tipi reaktörün (yani termo parçalayıcı) orta kısmına beslenir, ısıtılır ve buharla arıtılır. Isıtmanın ardından, katran geri akıtılır ve reaktörde yoğunlaşmayan buhar, diğer LVOC işlemlerinde yeniden kullanılmak üzere organik bileşikleri yoğunlaştırmak ve geri kazanmak için bir faz ayırma aşamasına yönlendirilir. Atık katran kalıntısı reaktörün altından çıkarılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Yönetilecek katran atığı miktarı azaltılır ve diğer LVOC işlemleri için hammadde tüketimi azaltılır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Enerji kullanımı (buhar).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

Hammadde maliyetlerinin azalması.

Uygulamanın itici gücü

Geri kazanılan besleme stoku.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

5.4.6.2.2 Etilbenzen üretiminden çıkan katranın stiren monomer üretiminde yıkamada absorban olarak yeniden kullanılması**Açıklama**

Etilbenzen üretiminden elde edilen katran, stiren monomer ünitesinde diğer ticari organik çözücüler yerine emici madde olarak kullanılır.

Teknik açıklama

Katran (bitüm yağı), ticari organik çözücüler yerine, etilbenzen dehidrojenasyonu ile stiren monomer üretiminde (bkz. 5.4.1.2.2) kullanılan yıkayıcılarda emici olarak kullanılır.

Stiren üretiminde, geri dönüştürülmüş atık gazlar, soğutulmuş zayıf bitüm yağının (daha yüksek viskoziteye sahip ağır organik hidrokarbon bileşiklerinden oluşan) etilbenzen dehidrasyonundan gelen geri dönüşüm çıkış gazından kalan tüm aromatikleri büyük ölçüde soğurmak için kullanıldığı bir bitüm yağı yıkayıcıda temizlenir.

Katranın kullanılma derecesi, stiren monomer biriminin yıkayıcı kapasitesine bağlıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Ticari çözücü tüketimi ve entegre etilbenzen ve stiren monomer tesislerinden elde edilen genel kalıntının (ağır fraksiyon) azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Stiren monomer tesisinin etilbenzen tesisine yakın olduğu durumlarda uygulanabilir.

Ekonomi

Düşük yatırım ve genel işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Stiren monomer ünitesinin işletme giderlerinin azalması.

Örnek tesisler

Etilbenzen dehidrasyon prosesini kullanan tüm tesisler, stiren monomer fabrikasında yıkama ortamı olarak etilbenzen tesisinden elde edilen bitüm yağının kullandıklarını bildirmiştir.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012].

5.4.6.2.3 Katran ve diğer kalıntıların yakıt olarak kullanılması

Açıklama

Etilbenzen ve/veya stiren üretiminden çıkan katranlar, yakıt olarak kullanılabilir ve ısıyı geri kazanmak için yakılabilir (tipik olarak buhar üretimi için).

Teknik açıklama

PEB damıtma kolonundan ve stiren saflaştırma kolonundan alınan dip tortular uygun bir yakma ünitesine gönderilir. Katranlar, yan ürünlerin karmaşık bir karışımıdır (ağır aromatik bileşikler - 10 veya daha fazla karbon atomlu mono- ve polisiklik hidrokarbonlar). Düşük miktarda kükürt ve azot bileşikleri içeren ve düşük viskoziteye sahip yüksek kaliteli bir yakıttır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atıkların azaltılması.

- Enerjinin geri kazanımı.

Katranın yakıt olarak kullanımı hakkında daha fazla bilgi için 5.3.6.1.2, 5.3.6.2 ve 5.3.6.3 kısımlarına bakınız. Toplanan verilere göre, çoğu tesis katranın yakıt olarak kullanıldığını bildirmiştir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Yakma işlemlerinden kaynaklanan hava emisyonları.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genellikle düşük kükürt ve azot içerikli katranlar için geçerlidir (ayrıca bkz. 5.4.6.2.5).

Ekonomi

Yakıt/enerji giderleri azalır.

Uygulamanın itici gücü

Yakıt tasarrufu sayesinde daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012], [60, Chen ve ark. 2006].

5.4.6.2.4 Çok noktalı etilen enjeksiyonu

Açıklama

Reaksiyon sırasında sıcaklık artışını ve yan ürün oluşumunu önlemek için etilenin çok noktalı enjeksiyonu.

Teknik açıklama

Alkilleme reaksiyonu ekzotermiktir. Tüm reaktanları sabit yatak girişinde sağlamak yerine, bir reaktan (etilen) birkaç noktaya (borular/nozullar) beslenir ve bu enjeksiyon noktaları arasında sıcaklığın düşmesini sağlar. Kontrollü düşük reaksiyon sıcaklıkları (reaktörün bazı kısımlarında yerel maksimumlar olmadan), yan reaksiyonları ve reaktanların termal parçalanmasını azaltır veya önler. Daha az yan ürünle (yüksek derecede kaynayan organik artıklar, koklaştırma öncülleri, vb.), daha az katran üretilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha yüksek verim ve daha az yan ürün ve atık oluşumu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Alkilleme reaktörüne çok noktalı etilen enjeksiyonu da katalizör ömrünü uzatabilir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Mevcut tesislerdeki büyük ölçekli yükseltmelere ve yeni tesislere uygulanabilir.

Ekonomi

Azaltılan işletme giderleri.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Yaygın olarak kullanılır.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012], [58, Aspen 1999], [59, CBI / UOP 2016].

5.4.6.2.5 Damıtma sistemlerine inhibitörlerin eklenmesi

Açıklama

Oligomerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarını önlemek veya azaltmak için damıtma sistemlerine inhibitörlerin eklenmesi.

Teknik açıklama

Propilen oksit ile ortak üretimi de dahil olmak üzere stiren monomer üretimi için tesislerdeki damıtma sistemlerinde, polimerizasyon reaksiyonlarını önlemek/azaltmak için ayırılama dizisinin başlangıcında inhibitörler eklenir. Stiren monomer kayıplarını ve zatkı atığı oluşumunu azaltmak için inhibitörler veya geciktiriciler seçilir ve dozaj optimize edilir.

Inhibitör terimi, stiren endüstrisinde asıl inhibitörlerden geciktiricilere kadar değişen maddeleri belirtmek için genellikle ayırım gözetmeksizin kullanılır. Gerçek inhibitörler, serbest radikallerle hızla reaksiyona girerek polimerizasyonun başlamasını engeller; geciktiriciler ise polimerizasyon hızını düşürür. Polimer oluşumunu önemli ölçüde azaltabildiği öne sürülen yeni inhibitör sistemleri geliştirilmiştir.

Kükürt, 1970'lerin ortalarına kadar polimerizasyon inhibitörü olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Etkilidir, ancak damıtma dizisinden çıkan kalıntı kükürt ile kirlenmiştir ve çevresel açıdan kabul edilebilir bir yakıt değildir. Kükürdün yerini almak için daha yeni inhibitörler olan çoğunlukla dinitrofenol ve dinitrokresol gibi azot içeren organik bileşikler geliştirilmiştir. Bunlar daha pahalıdır ve bazıları oldukça toksiktir, ancak bu tip inhibitörleri içeren kalıntıların yakıt olarak kullanılması daha makuldür.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha yüksek verim ve daha az kalıntı oluşumu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu hizmet için en yaygın olarak kullanılan inhibitör, genellikle 10-20 ppm konsantrasyonlarında 4-tertbutilcatekoldür(TBC).

Ortamlar arası etkiler

Ayırılama aşaması katranları normalde geleneksel olmayan yakıtlar olarak kullanıldığından, ayırmamada kullanılan azot ve kükürt bazlı inhibitörler NO_x veya SO_x emisyonlarının artmasına yol açabilir veya bunların yakıt olarak yeniden kullanımını sınırlandırabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

- Etilbenzen dehidrojenasyonu ile stiren üretimi.
- Propilen oksit ile stirenin ortak üretimi.

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012].

5.4.6.2.6 Damıtma sistemlerinde yüksek kaynama noktalı kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi**Açıklama**

Organik kalıntıların (zamlar, katranlar, polimerler) oluşumu, ayırlama sistemindeki damıtma kolonlarının çalışma sıcaklığı ve kalma süresi (veya tutma hacmi) düşürülerek azaltılır.

Teknik açıklama

Bu teknik, sıcaklıkları ve kalma sürelerini azaltan tekniklerin kullanımını içerir (örneğin, basınç düşüşünü ve dolayısıyla sıcaklığı azaltmak için tepsiler yerine dolgular; sıcaklığı düşürmek için atmosferik basınç yerine vakum).

Tedbirler, damıtma kolonunun tasarımıyla ilgilidir. Yapılandırılmış dolgulama kullanımını destekleyen diğer etkenler şunlardır:

- azaltılmış ortalama kalma süresi nedeniyle inhibitör tüketiminin azaltılması;
- hacim kapasitesi, verim ve saflıkta artış;
- kademe sayısının artırılması ve ısı değiş tokuş teknolojisinin kullanılmaya başlanmasıyla enerji tasarrufu.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha yüksek verim ve daha az kalıntı oluşumu.
- Daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, etilbenzen dehidrasyonlu veya propilen oksit prosesleri ile ortak üretime sahip stiren üniteleri için geçerlidir. Yalnızca yeni damıtma üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir.

Ekonomi

- Daha düşük saflaştırma maliyetleri.
- Daha düşük kalıntı işleme maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Birkaç tesis, yapılandırılmış dolgulandırmaya sahip damıtma kolonları kullandıklarını bildirilmiştir (bkz. Tablo 5.3).

Referans literatür

[63, James ve ark. 2012].

5.4.6.3 Etilbenzen dehidrojenasyonunda kok oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Etilbenzen dehidrasyon reaktörünü mümkün olan en düşük basınçta çalıştırarak kok oluşumunun azaltılması.

Teknik açıklama

Kok hem katalizör zehiri, hem de atıktır. Dehidrasyon reaksiyonu bölümü, seyreltik buhar ilavesiyle sağlanan katalizörün (krom ve potasyum oksit içeren demir oksit) dönüşüm, seçicilik ve kendi kendini temizleme kapasitesini artırmak için, vakum altında çalıştırılır. Buhar, katalizör üzerinde biriken kok ile reaksiyona girerek, reaktörden çıkan gazlar ile uzaklaştırılan karbondioksiti verir. Daha düşük basınç, daha az buhar eklenmesi gerektiği anlamına gelir ve bu nedenle daha düşük miktarda atık üretilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha az enerji tüketimi ve yüksek verim (dönüştürme).
- Daha uzun katalizör ömrü ve daha az kullanılmış katalizör atığı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Daha az kok ve zamlık oluşumu.

Ortamlar arası etkiler

CO₂ emisyonlarında az miktarda artış.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

5 numaralı tesis, düşük vakumda çalıştığını bildirmiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

5.4.7 Normal çalışma koşulları dışında azaltma teknikleri

5.4.7.1 Etilbenzen üretiminde korozyonu önleme veya azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Proses akışlarındaki klor ve diğer safsızlıkların içeriğini sınırlandırarak korozyonun önlenmesi, korozyona dayanıklı malzemelerin seçimi, proses kontrolleri ve önleyici bakım.

Teknik açıklama

Normal çalışma koşullarının korozyonla ilgili kesintileri, aşağıdaki teknikler uygulanarak en aza indirilebilir ve/veya önlenir:

- Proses seçimi: Sürecin AlCl₃ ile katalize edilmiş zeolit ile katalize edilmiş hale getirilmesi problemi önemli ölçüde azaltır, çünkü proses akışlarında klor varlığı çok fazladır.

korozyon hızı açısından zararlıdır. Zeolit işlemi, doğası gereği AlCl_3 işleminden daha az korozyon sorununa sahiptir.

- Korozyona dayanıklı uygun yapı malzemelerinin seçimi: AlCl_3 işleminde korozyon olaylarından kaynaklanan emisyonları önlemek ve en aza indirmek için doğru yapı malzemelerinin seçilmesi önemlidir. Alkillemeye reaktörleri tuğla veya camla astarlanır; yüksek alaşımlı inşaat malzemeleri de boru ve sevk sistemleri için gereklidir.
- İşlem akışlarından su kalıntılarının ve klor safsızlıklarının giderilmesi: Alkillemeye karışımı yalnızca küçük miktarlarda suyu tolere edebileceğinden, geri dönüştürülmüş benzen ve taze benzen reaktöre girmeden önce iyice kurutulmalıdır. Su sadece korozyonu arttırmakla kalmaz, aynı zamanda katalizör aktivitesini de azaltır.
- Mevcut sudaki yüksek klorür konsantrasyonu nedeniyle, sürüklemeye benzen kolonunun tepesinde de korozyon meydana gelebilir. Bu etki, geri kazanılan ve taze benzen beslemesinde malzeme seçimi ve / veya klorür içeriği kontrolü ile önlenabilir veya azaltılabilir.
- Uygun proses kontrolleri: Akışların sıcaklıkları, basınçları ve kimyasal bileşimi gibi işlem parametrelerinin kontrolü, reaktörün çalışmasını iyileştirir, katalizör (sabit yataklı zeolit) ömrünü ve reaksiyon verimini uzatır.
- Önleyici bakım.
- Düzenli periyodik muayeneler ve kritik parçaların (borular ve ekipman) temizlenmesi, olayların sayısını azaltır ve kritik parçaları değiştirmesi için operatörü zamanında uyarır.

Bu konular hakkında daha fazla bilgi için ayrıca 2.4.11.2.1'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

Korozyona bağlı muhafaza kaybı ve dökülme olaylarının azalması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

AlCl_3 ile katalize edilen teknolojilerin korozyon ve çevresel (harcanan katalizör işleme ve işleme) sorunlarından kaynaklanan yüksek maliyetler, bunların zeolit katalizli olanlarla değiştirilmesinin daha iyi olacağına işaret eder.

Uygulamanın itici gücü

Muhafaza kaybı riski ve ilgili olası hasar/maliyetin azalması.

Örnek tesisler

AlCl_3 katalizli prosesler kullanan tesislerde yaygın olarak kullanılır.

Referans literatür

[51, Welch ve ark. 2012].

5.4.7.2 Etilbenzen dehidrojenasyonunda ekipman tıkanmasını azaltmaya yönelik teknikler

Teknik açıklama

Ekipmanı tıkayabilecek malzeme, bertaraf edilmesi gereken bir atıktır. Ek olarak, tıkanma olayları, devreye alma ve devreden çıkarma ve ayrıca ekipman temizliği ile ilgili yüksel hava ve su emisyonlarına neden olabilir. Tıkanma olayları aşağıdakilerle en aza indirilebilir:

- Mümkün olduğunca düşük bir sıcaklıkta çalıştırma (vakum uygulayarak).
- Polimerizasyon inhibitörlerinin kullanımı. Bu eklemeler hakkında daha fazla bilgi için ayrıca 5.4.6.2.5'e bakınız.
- Kolon iç kısımlarında daha düşük basınç düşüşleri üretmek için tasarım tedbirleri.
- Isı eşanjörleri ve damıtma kolonunun iç kısımlarının kirlenmeye karşı dayanıklı tasarımı.
- Düzenli periyodik muayeneler ve boru ve ekipman temizliği ile önleyici bakım.

Elde edilen çevresel faydalar

Kaynak verimliliği: Kirlenme artıkları halindeki hammadde israfı azaltılır. Tıkanma olayları, normalden farklı çalışma koşullarında havaya ve/veya suya emisyonların artmasına neden olabilir.

Uygulamanın itici gücü

- Daha uzun çalışma süresi (akışta).
- Daha düşük bakım maliyetleri (uzun vadede).

5.4.7.3 Stirenin propilen oksit ile ortak üretiminde nötralizasyon dekantör arızasını azaltmaya yönelik teknikler

Açıklama

Bu kilit birimin arızasını en aza indirmek için yönetime, tasarıma ve işleme ilişkin bir grup tedbirin uygulanması.

Teknik açıklama

Hassas ve güvenilir faz seviyesi ölçümü sağlayan, uygun fazlar arası seviye kontrol cihazları, dekanterin düzgün çalışmasını sağlar. Dekanterlerdeki iç kısımların uygun tasarımı (besleme girişi, ara parçalar, bölmelerin hacmi, vb.), akışkanların hızları ve kalma süreleri de dikkate alındığında, önemli bir husustur. Uygun önleyici bakım ile vasıflı ve eğitilmiş personel, istikrarlı ve güvenli çalışma koşulları sağlayacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık su akışındaki organik yükün azalması.
- Nötrleştirme ve yıkama bölümünün akış aşağısındaki organik fazda daha az su olması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Fazlar arası seviye ölçüm cihazını uygun şekilde belirtmek ve tasarlamak için, besleme akışı bileşimi kararlı ve iyi bilinen nitelikte olmalıdır. Teknikler genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

5.5 Yeni teknikler

Benzenin etilen ile alkillenmesi yoluyla etilbenzen üretimi, baskın işlem yoludur (dünya çapındaki üretimin >% 99'u) ve güncel olarak, $AlCl_3$ veya zeolit katalizli teknolojiler dışında yeni ortaya çıkmakta olan teknolojilere (endüstriyel ölçekte) rastlanmamıştır. Mevcut olan her iki teknoloji de, daha düşük çevresel etkiye sahip enerji tasarrufu süreçlerine yönelik artan talep nedeniyle, çok sayıda araştırma ve geliştirme ile sürekli iyileştirmelerden geçmektedir.

Güncel olarak stiren, katalitik dehidrojenasyonla veya propen oksitle birlikte peroksidasyon işlemiyle üretilmektedir. Bu süreçler yüksek enerji talepleri, düşük denge dönüşümleri, ürün esnekliği eksikliği ve yüksek sermaye maliyetleri gibi çeşitli dezavantajlara sahiptir. Mevcut süreçlerde beklenen gelişme olmamakla birlikte, diğer dehidrojenasyon süreçleri büyük potansiyele sahiptir ve gelişme aşamasındadır. Bunlar CO_2 'de katalitik dehidrojenasyon, katalitik oksidatif dehidrojenasyon ve etan ve etilbenzenin kombine katalitik dehidrojenasyonudur (SNOW işlemi). [161, Nederlof 2012]

6 FORMALDEHİT

6.1 Genel Bilgiler

Formaldehit (CH_2O) önemli bir organik baz kimyasaldır ve çok sayıda ürünün imalatında, % 100 formaldehit polimeri ya da diğer kimyasallarla birlikte bir reaksiyon ürünü olarak yaygın kullanıma sahiptir. Formaldehit, aşağıdakilerin üretiminde kullanılır:

- Formaldehitin fenol, üre, melamin, furfuril alkol veya resorsinol ile reaksiyonundan elde edilen çok çeşitli reçineler. Reçine ürünleri yapıştırıcı, bağlayıcı, tutkal, boya, kaplama, izolatör ve sızdırmazlık maddesi olarak kullanılır.
- Formaldehit, poliüretanları (köpükler, sentetik deri ve mühendislik plastikleri için) üretmek için kullanılan MDI (metilen difenil diizosiyanat) üretiminde besleme sotklarından biridir.
- Polioksimetilen, mühendislik plastiği olarak kullanılan (örn. kayak bağları, dişli tekerler, mutfak eşyaları için) % 100 formaldehit polimeridir .
- Suda çözünür boyalar ve kaplamalarda formaldehit polioller kullanılır.
- Uçak endüstrisinde poliöl ester bazı hidrolik akışkanlar ve yağlayıcılar kullanılmaktadır.
- Farmasötiklerde, gıda ve yemlerde formaldehit ara ürünleri kullanılır (örn. Provitamin B3).
- Tarım ürünleri, deterjanlar, sabunlar, temizleyiciler, gıda endüstrisi, madencilik endüstrisi, metal kaplama, kağıt hamuru ve kağıt ve tekstil ürünlerinde kullanılan şelatlayıcı maddeler.

Formaldehit, metanolün katalitik oksidasyonu ile ve genellikle suda çözelti olarak üretilir; bu genellikle basitçe "formalin" olarak anılır.

Formaldehit üretimi ve tüketim oranları son yıllarda önemli ölçüde artmıştır ve yüksek trend devam ediyor gibi görünmektedir. 2000'lerin ortalarında, Çin ve Asya Pasifik bölgesi, küresel tüketim ve üretim kapasitelerinin hakimiyetini devralmış ve 2012'de ~% 56'ya ulaşmıştır. Aynı yıl (2012), Avrupa'da formaldehit tüketimi, yılda ~ 6 milyon metrik ton kurulu üretim kapasitesi (% 100 formaldehit olarak) ile yılda yaklaşık 3,6 milyon metrik ton (% 100 formaldehit olarak) idi; bu, küresel tüketimin ~% 29'u ve küresel üretim kapasitesinin ~% 27'sini temsil ediyordu. Ancak bu rakamlara, AB dışındaki ülkelerde yapılan üretimin bir kısmı da dahildir.

Formaldehit, 28 AB Üye Devletinden 23'ünde, genellikle reçine üretimi için entegre kimyasal komplekslerin bir parçası olarak üretilmektedir. Avrupa'daki formaldehit üretimi aşağıda özetlenmiştir.

Tablo 6.1: AB'deki formaldehit üreticilerinin lokasyonları

Ülke	Üretim yeri sayısı ⁽¹⁾	Ülke	Üretim yeri sayısı ⁽¹⁾
Avusturya	1	Letonya	1
Belçika	4	Litvanya	1
Bulgaristan	1	Hollanda	4
Çek Cumhuriyeti	2	Polonya	4
Danimarka	1	Portekiz	2
Finlandiya	2	Romanya	4
Fransa	1	Slovakya	2
Almanya	11	Slovenya	1
Yunanistan	1	İspanya	6
Macaristan	1	İsveç	2
İrlanda	1	Birleşik Krallık	5
İtalya	8		
⁽¹⁾ Sektör tarafından sağlanan bilgilere göre tahmini saha sayısı.			

Formaldehit üretiminin maliyetine, metanol ve enerji maliyetleri hakimdir. Metanol fiyatları, petrokimya endüstrisi ile aynı iş döngüsünü takip etmeyebilir; bu nedenle ekonomik olarak endüstrinin geri kalanından bir miktar ayrılma gözlemlenmektedir. İşletmecilerin önemli bir kısmı, küçük ve orta ölçekli işletmelerdir [42, Reuss ve ark. 2012], [86, UBA-Austria 1999], [164, Magnusson 2013], [165, Bahmanpour ve ark. 2014].

Temel çevresel hususlar

Formaldehit gazı, çok düşük konsantrasyonlarda dahi gözleri, burnu ve mukozayı güçlü bir şekilde tahriş edici özelliktedir. Bu nedenle, işçilerin maruz kalımını sınırlandırmak için operasyonel uygulamalar geliştirilmiştir. Formaldehit toksiktir ve yüksek konsantrasyonlarda kanserojen olduğundan şüphelenilmektedir, ancak güçlü tahriş edici etkisi nedeniyle, insanların yüksek konsantrasyonlara maruz kalması kendiliğinden sınırlayıcıdır. Formaldehit orta derecede yangın riski taşır ve hacmen % 7-72 aralığında havada patlayıcıdır [42, Reuss ve ark. 2012]. Formaldehit suda ve çoğu organik çözücüde çözünür.

Formaldehit üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- Reaksiyon bölümünden ve ilgili azaltma sistemlerinden salınan emisyonlar. Bu akımlardan gelen ana kirleticiler UOB'ler (formaldehit, metanol) ve CO, CO₂ ve NO_x gibi yanma ile ilgili emisyonlardır.
- Üretilen en büyük katı atık, kullanılmış katalizördür ve atık su arıtma sistemlerine sürekli proses atık akışı çok azdır veya yoktur. Diğer yandan yüksek formaldehit yükleri, biyolojik reaktörler için bir sorun teşkil eder.

6.2 Uygulanan proses ve teknikler

6.2.1 Proses seçenekleri

Formaldehit, metanolden, hava yetersizliği altında ('gümüş işlemi') katalitik oksitlemeyle veya fazla hava ile ('metal oksit işlemi') yoluyla üretilir. Gümüş işlemini 'tam' (yani yüksek) metanol dönüşümü veya kısmi metanol dönüşümü için tasarlamak için başka seçenekler de vardır. Avrupa formaldehit üretim kapasitesi, gümüş ve metal oksit yolları arasında kabaca eşit olarak bölünmüştür. Metal oksit işlemine gümüş işleminden daha fazla yatırım yapılmasına rağmen, her iki işlem de yeni kapasite için kullanılmaya devam etmektedir. Gümüş işlemi kullanan yeni üniteler için yüksek metanol dönüşümü, baskın prosestir.

Üç işlem yolunun temel özellikleri Tablo 6.2'de özetlenmiştir.

Tablo 6.2: Farklı proses yollarının tipik temel özellikleri

Kriter	Gümüş katalizör işlemi		Metal oksit katalizörlü işlem
	Yüksek metanol dönüşümü	Kısmi metanol dönüşümü	
Sıcaklık	580–680 °C	600–650 °C	270–430 °C
Katalizör	Gümüş kristal (her 3-9 ayda bir değiştirilir, yenilenebilir)	Gümüş kristal veya gümüş elek teli (her 8-16 ayda bir değiştirilir, yenilenebilir)	Metal oksit (ör. demir, molibden veya vanadyum oksit) (her 5-18 ayda bir değiştirilir, sadece molibden geri kazanımı)
Reaktif karışımı	Fazla metanol		Fazla hava
Ana tepkimeler	$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$		$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
Yan ürünler	Hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit, formik asit, metil format		Karbon monoksit, dimetil eter ve formik asit
Ürün ilerlemesi	Absorpsiyon	Absorpsiyon ve damıtma	Absorpsiyon
Metanol dönüşümü	%97,5–99,5	%77–87 (birincil)	%98–99,5
Genel verim (mol-%)	89,5–90,5	91–92	88–91
Avantajlar	- Düşük atık gaz hacimleri - Buhar/elektrik üretimi için kullanılabilen yanabilir atık gaz - Katalizör kaybı yok ve değişim nedeniyle kısa kapatma süresi - Oksijenin tamamı reaksiyonda harcanır - metanol yanıcılığı nedeniyle düşük güvenlik riskleri - Yüksek ürün kalitesi - ürünün damıtılmasına gerek yoktur	- Yanıcı atık gaz üretimi - Küçük tesisler için ekonomik	- Düşük reaksiyon sıcaklıkları nedeniyle yüksek verim ve dolayısıyla daha yüksek seçicilik - Yüksek ürün kalitesi - İhraç edilebilir buhar üretimi - Büyük tesisler için ekonomik (ayrı birimlere bölünmüş halde) - Tesisteki daha düşük metanol miktarları nedeniyle daha güvenli
Dezavantajlar	Daha yüksek metanol tüketimi	- Metanol yanıcılığı - olası güvenlik riskleri - Metanol damıtma ihtiyacı	- Daha yüksek gaz hacimleri nedeniyle yüksek yatırım maliyetleri - Daha yüksek gaz hacimleri nedeniyle yüksek enerji tüketimi

Kaynak: [42, Reuss ve ark. 2012] [163, Gerberich ve ark. 2013], sektörden gelen yorumlarla değiştirilmiştir

Bu işlemler, bu bölümün ilerleyen kısımlarında daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Metanol, her iki proses yolu için de ana hammaddedir ve ya sahada üretilir ya da dışarıdan alınır (gemi, mavnalı, demiryolu veya karayolu tankı ile). Yanıcılığı nedeniyle metanol, hava veya azot altında atmosferik basınçta tanklarda depolanır. Diğer yardımcı hammaddeler şunlardır:

- metanolü oksitlemek için kullanılan hava (her iki işlemde de);
- formaldehidi absorbe etmek, ürün konsantrasyonunu kontrol etmek (ticari üründe de kalır) ve buhar üretmek için demineralize proses suyu;
- opsiyonel olarak, metal oksit işleminin absorpsiyon aşamasında enjekte edilen ve ticari ürünle birlikte ayrılan çok küçük miktarlarda sodyum hidroksit.

Her iki üretim yolu da aynı temel birim işlemleri sırasını paylaşır, bu sıra şöyledir:

- (sulu) metanolün havada buharlaştırılması;
- buharlaştırılmış metanolün formaldehite katalitik dönüşümü; ve
- formalin üretmek için formaldehitin suya absorpsiyonu (bazen formaldehit, daha sonra reçinelere dönüştürülmek üzere proses içinde üretilen formaldehit üretmek için bir üretilmesiyle temas ettirilebilir).

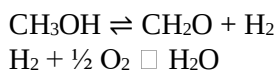
Formaldehit normalde ticari olarak % 37-55'lik sulu çözelti ('formalin') olarak üretilir. Çeşitli formaldehit ürün konsantrasyonları, atmosferik basınç altında tanklarda depolanır.

Veri toplamada verilen yanıtlar, AB'de:

- çoğu tesisin % 97-99,5 dönüşüm hedefiyle çalıştığını;
- metanol saflığının tipik olarak % 99,5 ile % 99,9 arasında değiştiğini, ancak bazı durumlarda % 97'ye kadar düşebileceğini;
- ürünün tipik olarak % 30-55'lik çözelti olarak satıldığını; ürünün dahili olarak kullanıldığı yerlerde, bunun % 70'e kadar çıkabildiğini; ve
- ürünlerdeki kalıntı metanolün % 0,5 ile % 3 arasında değiştiğini; ürünün dahili olarak kullanıldığı yerlerde, kalıntı metanolün % 5'e kadar çıkabildiğini; geri kalan safsızlıkların ise yaklaşık % 0,1 oranında olduğunu göstermektedir.

6.2.2 Gümüş katalizör işlemi

Gümüş işlemi, metanolün kristalin gümüş katalizör üzerinde hava ile oksidatif dehidrojenasyonudur. Gümüş işleminde kristalin gümüş dışındaki katalizörler de kullanılabilir (örneğin bir taşıyıcı üzerinde gümüş), ancak kristalin gümüş performans açısından diğer gümüş katalizör formlarına göre üstünlüğünü korumaktadır. İlk adımda, metanol dehidrojenize edilir (Denklem 1) ve oluşan hidrojenin bir kısmının ikincil yanması gerçekleşir (Denklem 2):



$$\Delta H = + 84 \text{ kJ/mol (Denklem 1)}$$

$$\Delta H = - 243 \text{ kJ/mol (Denklem 2)}$$

6.2.2.1 Yüksek metanol dönüşümü

Yüksek metanol dönüşümü süreci dört ana birim işleminden oluşur:

- metanol buharlaştırma;

- metanolün formaldehite katalitik dönüşümü;
- formaldehit Emilimi; ve
- emisyon kontrolü.

Metanol buharlaştırma: Metanol, su veya absorpsiyon kulesinden geri dönüştürülen bir metanol/formaldehit/su karışımı ile seyreltilir (balast suyu işlemi) ve bir buharlaştırıcı kolonunun altına beslenir. Bu metanol/formaldehit/su karışımı ısıtılır ve absorpsiyon kolonunun üstündeki yıkayıcıdan gelen suyla birlikte buharlaştırıcı kolonunun tepesine geçer. Metanol/formaldehit/su karışımını buharlaştırmak için gereken ısı, absorpsiyon ve katalitik dönüşüm sistemine bağlı ısı eşanjörleri tarafından sağlanır. Genel itibarıyla, buharlaştırıcı kolonuna beslenen yaklaşık % 60'lık metanoldür.

Taze işlem havası, buharlaştırıcı kolonunun tabanına girer ve karşı akımı aşağı inen sıvıya geçirir. Sıyırma ve buharlaştırma eylemleriyle havada gaz halindeki bir metanol karışımı oluşur. Metanol açısından zengin gaz karışımı, üst patlama sınırının güvenli bir şekilde üzerinde olmasını sağlayamaya yeterli metanol, azot ve su içerir. Bir buğu çözücünün içinden geçtikten sonra, gümüş katalizör yatağı üzerinde herhangi bir kısmi yoğunlaşmayı önlemek için gaz halindeki karışım buharla kızdırılır.

Katalitik metanol dönüşümü: Katalitik reaktör, delikli bir tepsi üzerinde desteklenen belirli bir partikül boyutu aralığındaki gümüş kristalli katmanlarına sahip bir gümüş katalizör yatağı içerir. Tipik olarak üç ila dokuz ay olan katalizör ömrü, bir dizi çalışma koşulundan etkilenir. Tükenmiş katalizör tamamen geri dönüştürülebilir.

Metanolün aşırı oksitlenmesini ve formaldehitin karbon monoksit, karbon dioksit ve hidrojene ayrışmasını en aza indirmek için, kısa kalma süresi çok kısadır (<0,1 saniye). Reaksiyon, hafifçe yükseltilmiş bir basınçta ve 650–700 °C'lik sıcaklıklarda meydana gelir.

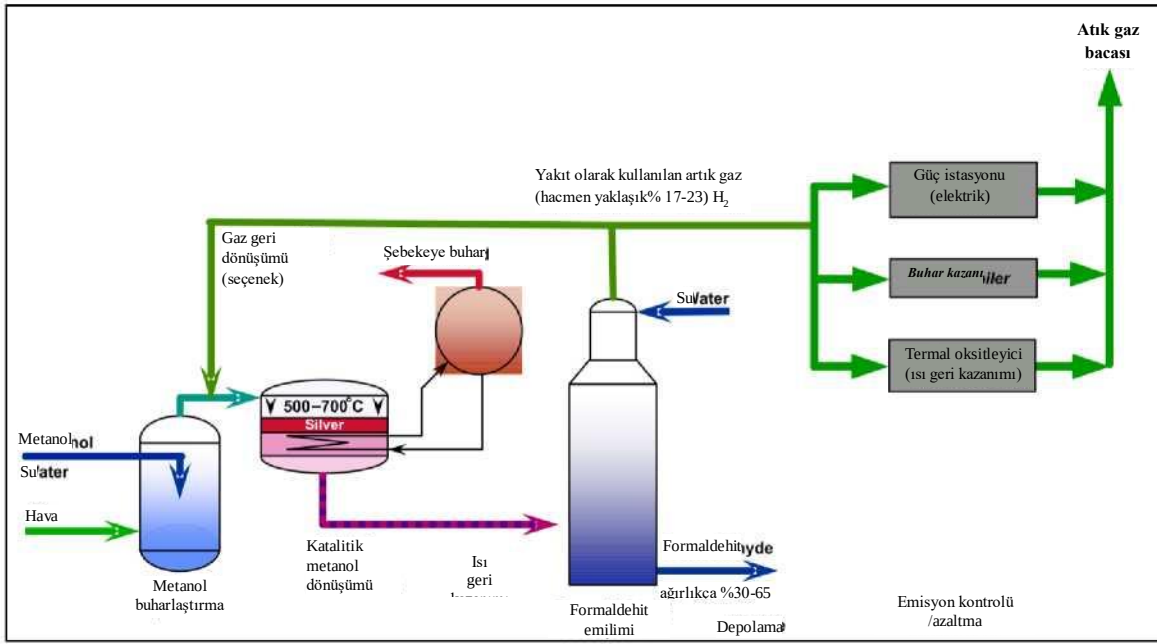
Reaktördeki duvarın etkileri, zayıf ürün seçiciliğinden sorumlu olabilir ve reaktör tasarımının önemli bir parçasıdır. Verimlilik ve reaksiyon sıcaklığı optimize edilmişse, formaldehit üretim kapasitesi reaktör çapıyla orantılı olarak artar. Yeni reaktörlerin çapı tipik olarak 3 metreden büyük olabilir.

Katalizör yatağının hemen altında, buhar üreten ve aynı zamanda sıcak reaksiyon gazlarını basınçlı buharın sıcaklığına karşılık gelen bir sıcaklığa soğutan bir su kazanı bulunur. Ek bir gaz soğutucusu, reaksiyon gazı sıcaklığını hızla yaklaşık 85 °C'ye düşürür.

Formaldehit absorpsiyonu: Soğutulan reaksiyon gazı, çok aşamalı bir dolgu soğurma kolonuna girer ve konsantrasyonları aşamadan aşamaya düşen sulu formaldehit çözeltileri ile ters akımla temas ettirilir. İlk absorpsiyon devresinden gelen fazla ısı, genellikle rekuperatif bir ısı eşanjöründeki metanol buharlaştırma kolonundaki metanol/su beslemesini önceden ısıtmak için kullanılır. Son absorpsiyon aşamasında, gaz, demineralize su ile ters yönde temizlenir. İlk absorpsiyon aşamasındaki konsantrasyon, nihai ürün spesifikasyonunun gerektirdiği şekilde ağırlıkça % 40-60 formaldehit konsantrasyonu olacak şekilde kontrol edilebilir. Formaldehit ürünü ağırlıkça % 3'e kadar metanol içerir; bununla birlikte, ürünün dahili olarak kullanıldığı durumlarda, bu ağırlıkça % 5' kadar çıkabilir. Metanol, polimerleşmeyi önlemek için bir stabilizatör görevi görür.

Emisyon kontrolü: Reaksiyon çıkış gazı, hacmen % 18-27 hidrojen içerir ve bunu özel bir termal oksitleyici, gaz motoru (elektrik üretimi ile) veya geleneksel bir kazanda enerji geri kazanımı için uygun kılan bir kalorifik değere sahiptir.

Yüksek dönüşümlü gümüş işlemi aşağıdaki diyagramda gösterilen şekilde özetlenebilir.



Şekil 6.1: Gümüş prosesi kullanarak formaldehit üretimi için proses akış diyagramı (yüksek metanol dönüşümü)

6.2.2.2 Kısmi metanol dönüşümü

Gümüş işlemi, sadece küçük miktarlarda su ile metanol kullanılarak kısmi (yaklaşık % 80) metanol dönüşümü sağlamak için de çalıştırılabilir. Gümüş katalizör üzerindeki reaksiyon 590-650 °C'lik, biraz daha düşük bir sıcaklıkta, ancak yine metanol ile üst patlama sınırının önemli ölçüde üzerinde gerçekleşir. Temel fark, absorberden gelen proses çözeltisinin fazla metanol içermesi ve metanolün ayrılıp buharlaştırıcıya geri dönüştürüldüğü bir vakumlu damıtma kolonuna beslenmesidir (metanol balast prosesi olarak adlandırılır). Damıtma kolonunun dibinde, yaklaşık % 62 formaldehit ve % 1,5'e kadar metanol içeren bir ürün elde edilir. İşlemden çıkan çıkış gazı, özel bir termal oksitleyicide (enerji geri kazanımlı) veya bir kazanda buhar (yaklaşık 1,5 t buhar/t formaldehit) üretmek için yakılır.

6.2.3 Metal oksit katalizör prosesi

Metal oksit işleminde, formaldehit oluşumu, aşağıdaki formüle göre bir metal oksit katalizörü üzerinde fazla hava ile metanolün doğrudan oksitlenmesi ile gerçekleştirilir:



İşlem, tek geçişte yüksek bir formaldehit verimi ve ayrıca mol bakımından % 99'un üzerinde bir metanol dönüşümü verir, bu da metanolün son üründen geri kazanılmasını gereksiz kılar. Gerçek formaldehit verimi teorik miktarın mol bakımından % 88-91 aralığı içindedir. Süreç, dört birim işleme bölünebilir:

- metanol buharlaştırma;
- metanolün formaldehite katalitik dönüşümü;
- formaldehit emilimi;
- katalitik oksidasyon ile atık gaz arıtımı.

Metanol buharlaştırma: Taze hava, absorpsiyon kulesinden geri dönüştürülmüş gazla karıştırılır ve buharlaştırıcı/ön ısıtıcıya beslenir. Saf metanol, çoğunlukla süreçte üretilen ısıyı kullanarak gaz akımına ani şekilde buharlaştırılır.

. Metanol / hava oranı, istenen oksidasyon atmosferinin güvenli ve doğru beslenmesini sağlamak için kontrol edilir. Geri dönüşüm gazı yüksek azot içerdiğinden yüksek bir metanol içeriği mümkündür ve oksijen konsantrasyonu alt patlama sınırının altında bir atmosfer sağlar (üst patlama sınırının üzerinde çalıştırılan gümüş işleminin aksine).

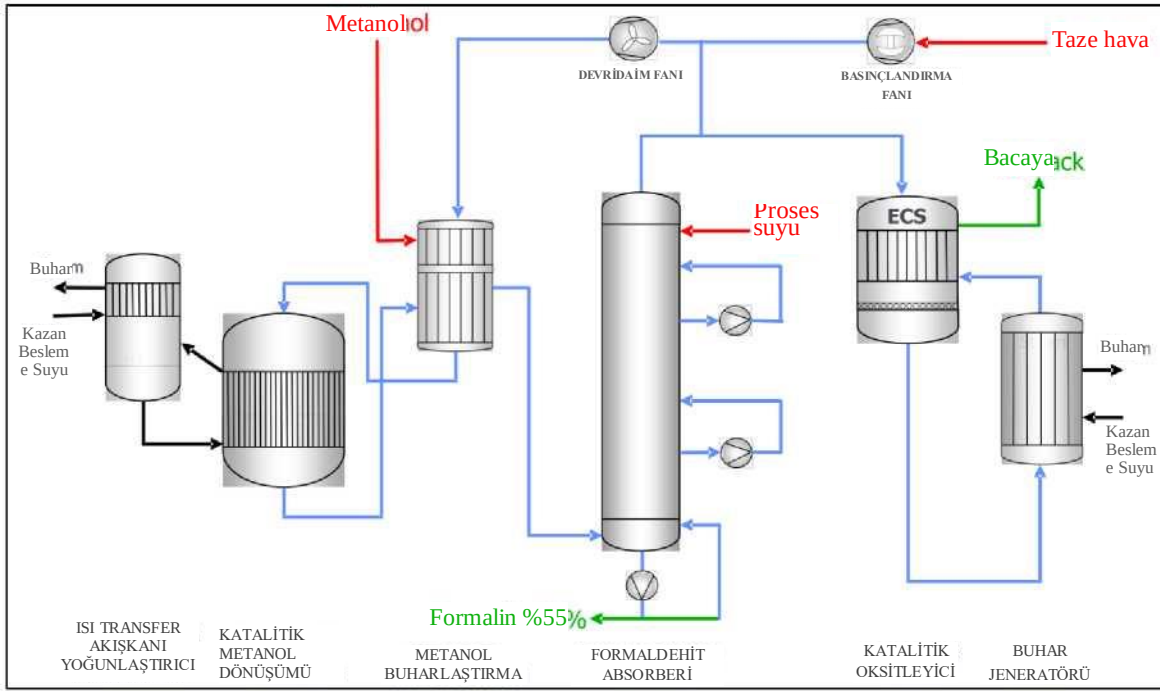
Metanolün formaldehite katalitik dönüşümü: Metanol oksidasyonu, atmosferik basınçta ve 270–430 ° C'de katı oksit katalizör üzerinde gerçekleşen ekzotermik bir reaksiyondur. Katalizör, ferrik molibdat ve molibden trioksitin bir karışımıdır, ancak performansı, küçük miktarlarda diğer metal oksitlerle artırılabilir. Krom oksit destekleyicileri kanserojen yapıları nedeniyle artık Avrupa'da katalizör güçlendirme için kullanılmamaktadır. Katalizör eş zamanlı olarak atmosferik oksijen ile rejenere edilir ve tipik ömrü 5 ila 30 aydır. Reaktör borularına giren gaz karışımı, bir ısı transfer akışkanı (sıcak yağ) ile önceden ısıtılır.

Gaz, katalizöre ulaştığında reaksiyon başlar ve ısı açığa çıkar. Reaksiyon yan ürünleri çok küçük miktarlarda dimetil eter, karbon monoksit ve formik asittir. İyi bir ısı transferini desteklemek için, boruların üst kısmına (ve bazen alt kısmı) inert halkalar yüklenir. Sıcak yağ, reaktör kabuğunu doldurur ve ısı transfer akışkan yoğunlaştırıcıda buhar üretmek için kullanılan reaksiyon ısını ortadan kaldırır. Reaksiyon gazı absorpsiyon kulesine girmeden önce, absorbere giriş gazı sıcaklığını düşürmek ve reaktör giriş sıcaklığını arttırmak için gaz ısı değişimini yapılır. Bu nedenle, yan ürün oluşumunu en aza indirmek için reaktörün akış aşağı tarafında iyi bir ısı transferi ve kalma süresinin en aza indirilmesi gerekir.

Formaldehit absorpsiyonu: Soğutulan reaksiyon gazı, maksimum absorpsiyon verimi elde etmek için birkaç farklı bölümden oluşan bir absorpsiyon kulesinin dibine girer. Proses suyu, absorberin tepesine beslenir ve nihai ürünün istenen formaldehit konsantrasyonuna bağlı bir hızda gaz akışına ters yönde akar. Absorpsiyon ısısı hem iç hem de dış soğutma ile giderilir. Tesisin enerji kullanımını optimize etmek için proseste bu ısının bir kısmı kullanılır. Uygulamaya bağlı olarak, ağırlıkça % 37-60'lık formaldehit çözeltileri üretilir. Metanolün dönüşümü oldukça verimli olduğundan, formaldehit ürünündeki metanol seviyeleri ağırlıkça % 0,2-0,3 kadar düşük olabilir.

Absorberden çıkan çıkış gazı eser miktarda reaksiyona girmemiş metanol, karbon monoksit, dimetil eter ve formaldehit içerir. Çıkış gazı akımının bir kısmı işleme geri dönüştürülür ve geri kalanı bir katalitik oksitleyiciye gönderilir.

Emisyonların katalitik oksitlenmesi: Oksit işlemi tam bir oksitleme reaksiyonu olduğundan ve atık gazlar düşük organik konsantrasyona sahip olduğundan absorber dışa atım gazı doğrudan yanmaz. Bu nedenle egzoz gazı, katalitik bir asal metal katalizör yatağı üzerinde oksitlenir. Ekzotermik reaksiyon, entegre bir buhar jeneratöründe buhar üretebilir ve ayrıca absorber çıkış gazını önceden ısıtabilir. Buhar üretmenin karlılığı, duruma göre kontrol edilir. Metal oksit katalizör işlemi aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



Şekil 6.2: Metal oksit işlemi kullanarak formaldehit üretimi için proses akış diyagramı

6.2.4 Normalden farklı çalışmaköşulları

6.2.4.1 Devreye alma ve devreden çıkarma

Aşağıdaki işlemler, kararlı ve normal çalışma prosedürlerinden farklıdır:

Devreye alma: Gümüş işlemi için, tesisin doldurulması, atık gazların atık gaz arıtma sisteminde yakılamaması durumunda yer değiştiren bazı gazların tahliye edilmesine neden olabilir ve çıkış gazının yakılmasının başlamasından önce devreye alma sırasında UOB emisyonları beklenebilir. Yanma, çalıştırmadan sonra çıkış gazındaki oksijen % 3'ün altına düştüğünde başlar. Formaldehit emisyonları ayrıca tesisin devreye alınması sırasında da meydana gelir. Devreye alma prosedürleri tesisten tesise değişecektir, ancak reaksiyon gazları absorpsiyon kolonuna yönlendirilir.

Oksit işlemi, aşırı hava ile metanolün patlayıcı sınırının altında çalıştırılır ve başlatma sırasında kararlı reaktör koşulları sağlar; bu nedenle havalandırma gerekli değildir ve aralıklı başlatma emisyonları olmaz. Başlatma ilerledikçe, reaktör besleme hızı değişir. Başlangıçta, reaktör esas olarak CO ve su buharı üretir, ancak sıcaklık yükseldikçe formaldehit verimi artarak çıkış gazı prosesindeki formaldehit miktarını artırır [85, Rentz ve ark. 1999].

Kapatma: Çıkış gazı arıtımının mümkün olmaması durumunda bir güvenlik gerekliliği olarak, her iki işlemin de kapanma sırasında çıkış gazını atmosfere kısa bir süre için havalandırmasına izin verilebilir. Tesis kapatıldığında, envanterinin kaldırılması gerekecektir ve tehlikeli maddeleri ortadan kaldırmak için bir tasfiye işlemi uygulanabilir.

6.2.4.2 Prosesle ilgili normalden farklı çalışma koşulları

Reaksiyon sırasında aşırı ısınma (metal oksit işlemi) : Reaksiyon ısısının giderilmesiyle ilgili sorunlar çok yüksek bir sıcaklık artışına neden olursa, CO'ya dönüştürülen metanol miktarı vb. artacaktır. Proses kontrol sistemi, sıcaklığı sürekli olarak izleyebilir ve bir sorun olması durumunda, muhtemelen prosesin kapatılması da dahil olmak üzere uygun müdahalede bulunabilir.

Absorpsiyon sırasında aşırı ısınma (her iki işlem): Absorpsiyon aşaması sırasında ısı üretilir. Dolayısıyla, bu ısının giderilmesiyle ilgili bir sorun varsa, sıcaklıktaki artış nedeniyle soğurma işleminin etkinliği düşebilir. Bu nedenle, tesisin kontrol sisteminin sıcaklığı sürekli olarak izlemesi ve bir sorun olması durumunda muhtemelen prosesin kapatılması dahil uygun bir müdahalede bulunması beklenmektedir.

Absorber arızası (her iki işlem): Absorber kolonlarına su beslemesiyle ilgili herhangi bir sorun, emme verimliliğinde bir azalmaya neden olabilir. Bu nedenle, tesisin kontrol sisteminin sürekli olarak su besleme oranını izlemesi ve bir sorun olması durumunda, boşaltma tankı gibi ayrı bir tedarikin kullanılması da dahil olmak üzere uygun müdahalede bulunması beklenmektedir.

Diğer: Yanmanın mümkün olmadığı durumlarda, prosesle ilgili, normal çalışma koşullarından farklı koşullar katalizör zehirlenmesi, atık gaz arıtma sisteminin arızalanması veya bakımı (örn. termal oksitleyici, katalitik oksitleyici, yanma tesisi, geleneksel kazan) ve test için çalıştırmalardır (örneğin ilk çalıştırma, yeni proses optimizasyonlarının veya katalizörlerin test edilmesi).

6.2.5 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Çevrenin korunması için önemli işlemleri gerçekleştiren sistemler, reaktör koşullarını, formaldehitin emilimini ve atık gaz akımının yakılmasını/oksitlenmesini kontrol eden sistemlerdir.

6.3 Mevcut emsiyon ve tüketim seviyeleri

Emisyonlar ve tüketim seviyeleri ile ilgili veriler ve performansla ilgili diğer bağlamsal bilgiler 2013 yılında anket yoluyla toplanmıştır. EKÖK'ün talebi üzerine 2014 yılında TÇG'deki sanayi ve Üye Devletlerin temsilcileri tarafından ek bilgiler sağlanmıştır. TÇG üyeleri tarafından D1 hakkındaki yorumlarında bazı ek bilgiler de verilmiştir. Metnin geri kalanında, bu bilgilerin tamamı 'veri toplama' olarak anılacaktır.

6.3.1 Hava emisyonları

6.3.1.1 Gümüş prosesinden kaynaklanan emisyonlar

Formaldehit proseslerinden havaya yayılan emisyonların temel kaynağı, absorberden çıkan proses gazıdır. Gümüş işlemi, azaltılmış hacim akışı ve azaltılmış emisyon hızı gerektiren ve işlemin absorberde oksijen olmadan çalıştığı üst patlama sınırının üzerinde çalıştırılır. Formaldehit proses emisyonlarının birincil kaynağı, reaksiyondan çıkan gazdır. Ürün ayırlama/damıtma kolonu (kullanılıyorsa) bir başka olası formaldehit emisyonu kaynağıdır; ancak çoğu üretici, havalandırmadan önce ayırılmalı gazlarını absorbere besler. Hem yüksek hem de kısmi metanol dönüştürme yollarında formaldehit absorpsiyon aşamasının son aşamasını terk eden proses gazlarının bir kısmı, başlangıçtaki besleme buharlaştırma aşamasına geri dönüştürülebilir.

Proses gazı bileşimi temelde havadan gelen azottan ve bazı reaksiyon yan ürünlerinden, hidrojen, karbon monoksit ve karbon dioksit ile eser miktarda metanol, metil format ve dimetoksimetandan oluşur.

Toplam UOB yükü düşüktür. 2003 LVOC MET-Ref'ten alınan bileşim verileri (TÇG yorumlarıyla değiştirilmiştir) aşağıda gösterilmektedir.

Tablo 6.3: Gümüş işleminden elde edilen proses gazının bileşimi

Gaz hacmi (Nm ³ /t ürün*)	1.500–1.700	
Azot ve argon (% h/h)	65–75	
Hidrojen (% h/h)	18–27	
Karbondioksit (% h/h)	4	
Formaldehit	0,04–1,6 kg/t ürün*	25–1.000 mg/Nm ³
Metanol	0,5–8 kg/t ürün*	300–5.000 mg/Nm ³
Karbonmonoksit	1–14 kg/t ürün*	600 - 9.000 mg/Nm ³
* Ürün % 100 formaldehittir. Kaynak : 2003 LVOC MET-Ref Tablo 10.4 [190, COM 2003], endüstri tarafından sağlanan yorumlar ışığında değiştirilmiştir.		

Formaldehit, metanol ve CO konsantrasyon aralıkları, 1.600 Nm³/t'lik bir nominal gaz akışına dayanmaktadır. Veriler hem tam hem de kısmi oksitleme işlemlerini kapsar.

Veri toplamaya göre, hidrojen içeriğinin hacmen % 18 ile % 27 arasında olduğu bildirilmektedir.

Proses gazı, yaklaşık 900 °C ile 950 °C arasında ilave yakıt olmadan yanar. Bu yanma aynı zamanda nihai UOB emisyonunu da azaltır. Artık gazın yakılması için aşağıdakiler de dahil olmak üzere bir dizi seçenek vardır:

- buharı geri kazanmak için özel bir atık ısı kazanı;
- geleneksel bir buhar kazanı;
- doğrudan elektrik enerjisi üretmek için gaz motorları.

Atık ısı kazananlı bir termal oksitleyici kullanan beş gümüş işlem tesisinin periyodik izlenmesi ile ilgili olarak, veri toplamadan elde edilen emisyon verileri aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 6.4: Gümüş işleminden kaynaklanan hava emisyonları (termal oksitleyici)

Tesis referansı	Konsantrasyon (mg/Nm ³)				
	Oksijen içeriği (% O ₂)	Formaldehit	CO	NO _x	TUOB
FA025	3	0,1	12	6	0,9
FA054	2,6	2,28–4	78,5	< 2	< 2
FA059	3	BV	3,9	65,7	BV
FA002	3,5	0,06	0,4–2,2	3,7–18	0,8–2,6
FA032, FA064, FA068	3	0,3–4	4–80	18–55	10–30
Not: BV - Bilgi verilmemiş.					

Gaz motorları ve geleneksel bir buhar kazanı (elektrik üretmek için) kullanan bir tesisten alınan veriler aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 6.5: Gümüş işleminden havaya emisyonlar (kazan ve gaz motorları)

Tesis referansı	Konsantrasyon (mg/Nm ³)			
	Formaldehit	CO	NO _x	TUOB
FA050 - Kazan ⁽¹⁾	BV	27–93	< 2–45	< 1 ⁽²⁾
FA050 - Gaz motorları ⁽³⁾	BV	13–16	5	20–23 ⁽¹⁾
(1) Referans koşulları %3 O ₂ 'dir. (2) Verilen rakam TOK cinsindendir. (3) Referans koşulları %5 O ₂ 'dir. Not: Yakma işleminden NO _x çıkar. Tamamlanmamış oksitlemeden ve yanmadan çıkan CO mevcuttur. BV - Bilgi verilmemiş.				

FA050 tesisinden gelen zayıf gaz (Tablo 6.5'te) yaklaşık 2000 kJ/m³'lük bir kalorifik değere sahiptir. Üretilen zayıf gazın yaklaşık üçte ikisi, gaz motorlarında elektrik üretimi için kullanılmaktadır. Geri kalanı ise dört buhar kazanında buhar üretimi için kullanılmaktadır.

Gaz motorları elektrik enerjisi üretir (% 34 elektrik verimi ile 2450 kW). Bu gaz motorlarının dışa atım gazı, bu dışa atım gazının CO'sunu oksitlemek için katalitik dönüştürgeçlere yönlendirilir. Buhar kazanları, 10 bar'da (855 kW) 1300 kg/saat buhar üretmek için gaz motorlarının dışa atım gazının atık ısısını kullanır. Kazan besleme suyunun gaz motorlarının soğutma suyu ile ön ısıtılmasıyla daha fazla enerji geri kazanılır (12.000 kg/s, Δ T = 60 °C, 835 kW). Kalan enerji ise karışım soğutucu, yağ ve su soğutucu ve motorların radyasyonu yoluyla kaybedilir. Genel enerji kullanımı % 52-57 ve ısı kullanımı % 22-28 oranındadır. Düşük yanma sıcaklıkları nedeniyle NO_x oluşumu düşüktür. Dışa atım gazlarındaki CO ve yanmamış H₂ miktarı, katalitik dönüştürgeçlerin kullanılması nedeniyle azaltılır. Zayıf gazın geri kalanı alev borulu kazanlarda buhar üretimi için kullanılır [86, UBA-Austria 1999].

6.3.1.2 Metal oksit işleminden kaynaklanan emisyonlar

Formaldehit proses emisyonlarının birincil kaynağı, absorberden çıkan proses gazıdır. Emisyon bileşimi ve akış hızları, geri dönüştürülen absorber proses gazının yüzdesinden etkilenir.

Gümüş işleminden farklı olarak, metal oksit katalizör işleminden çıkan işlem gazları çok az H₂ içerir veya hiç içermez ve CO, formaldehit, metanol ve dimetil eter gibi yanıcı maddelerin seviyeleri normal çalışma koşulları altında düşük olmalıdır. Proses çıkış gazının termal oksitlenmesi, destek yakıtlarının kullanılmasını gerektirecektir; bu nedenle bunun yerine alternatif stratejiler (katalitik oksidasyon gibi) kullanılabilir. Reaksiyon yan ürünü olarak bir miktar dimetil eter oluşturulabilir, ancak bunun normal çalışma koşulları altında sadece küçük miktarlarda mevcut olması beklenir.

Oksijence fakir havalandırma gazının bir kısmının geri dönüştürülmesiyle, reaktör besleme karışımındaki oksijen konsantrasyonu azaltılabilir, bu da metanol konsantrasyonunun yine patlama sınırının altında korunarak artırılmasına olanak sağlar. Bu, reaksiyon gazlarının hacmini azaltır ve böylece absorberden formaldehit emisyon oranını azaltır [85, Rentz ve ark. 1999].

MET-Ref belgesinin revizyonu sırasında proses gazının bileşimi hakkında herhangi bir veri sağlanmamıştır. 2003 LVOC MET-Ref'ten alınan bileşim verileri (TÇG yorumlarıyla değiştirilmiştir) aşağıda gösterilmektedir.

Tablo 6.6: Metal oksit işleminden çıkan proses gazının bileşimi

Gaz hacmi (Nm ³ /t ürün*)	2.300–2.400
Azot ve argon (% h/h)	91–93
Oksijen (%h/h)	5–7
Karbondioksit (% h/h)	4
Formaldehit (mg/Nm ³)	150–700 (TUOB'nin ~% 9'u)
Metanol (mg/Nm ³)	500–2.000 (TUOB'nin ~%18'i)
Dimetil eter (mg/Nm ³)	6-10.000 (TUOB'nin ~% 73'ü)
* Ürün % 100 formaldehittir. Kaynak : Tablo 10.4. 2003 LUOB BREF [190, COM 2003] 'den sektörden gelen yorumlara göre. değiştirildiği şekliyle	

Katalitik oksitleyici kullanan yedi metal oksit fabrikasının veri toplamasından elde edilen emisyon verileri aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 6.7: Metal oksit işleminden havaya emisyonlar (katalitik oksitleyici)

Tesis Ref.	Konsantrasyon (mg/Nm ³)				
	Oksijen içeriği (% O ₂)	Formaldehit	CO	NO _x	MOUOB
FA045	3	0,04	90	BV	BV
FA031	BV	0,61	40	BV	BV
FA041	4	5–20	100–250	1–25	80–200
FA010	5	1–5	15–50	BV	5–50
FA006	BV	2–27	BV	BV	BV
FA051	6	0,1–4,7	1–10	< 10	1–15
FA037	5,3	1–10,4	5,2–36,3	BV	5,4–43,5
Not: NO _x , azaltma tekniğinin ortamlar arası etkisi olarak meydana gelir. CO, hem prosesten bir kirlenici olarak hem de UOB azaltma tekniğinin bir ortamlar arası etkisi olarak, tamamlanmamış oksitleme sonucunda ortaya çıkar.					

6.3.1.3 Emisyonların izlenmesi

Veri toplamadan toplanan hava emisyonlarının izlenmesi ile ilgili elde edilen bilgiler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 6.8: Havaya emisyonlar - izleme yöntemleri ve sıklıkları

Parametre	İzleme yöntemi	Sıklık	Ortalama örnekleme süresi
CO	NS-EN 15058 ASTM-D-6522_00	Periyodik (yılda bir) ya da sürekli	3 x 30 dakika
TUOB	VDI 3481 B1.3 EN 12619	Periyodik veya sürekli	30/60 dakika
MOUOB	NIOSH 1610:2003	Periyodik	3 x 20 dakika
Metanol	UNI EN 13649:2002 NIOSH 2000:1998	Aylık veya iki ayda bir	3 x 20/30 dakika
Formaldehit	NIOSH 3500, USEPA Method 0011; VDI 3862-6; VDI 3862-2	Aylık veya iki ayda bir	3 x 20/30 dakika
NO _x	ASTM-D-6522_00	Yıllık	1 saat
SO ₂	ASTM-D-6522_00	Yıllık	3 x 30 dakika
Toz	UNE-EN13284	Yıllık	3 x 30 dakika
Kaynak: Veri toplama			

Tesislerin çoğunluğu TUOB'yi ve sadece bir kısmı MOUOB'yi izlemektedir. Atık gazda metan bulunmadığında, TUOB daha uygun parametredir. Yalnızca bir tesis sürekli olarak izleme yapmaktadır. Periyodik izleme sıklığı, aylıktan yıllığa kadar değişir.

Atık gazları yakıt olarak ortak yakma ünitelerinde (kazanlar) kullanan yalnızca birkaç tesis, yanma parametrelerini (NO_x, SO₂ ve toz) izlediğini rapor etmektedir. Formaldehit ve TUOB'yi izlemek için kullanılan yöntemler ve standartlar hakkında daha fazla bilgi için ROM'a bakınız. [89, COM 2017].

6.3.1.4 Kaçak emisyonlar ve depolamadan kaynaklanan emisyonlar

Kaçaklar: Gümüş ve oksit proseslerinin her ikisi de atmosfer basıncına yakın çalışır ve bu nedenle kaçak emisyonlara neden olacak basınç gradyanı azdır. Bakım faaliyetlerinden çıkan emisyonlar, proses ekipmanından gelen kalıntıların durulanması kolay olduğundan (hem formaldehit hem de metanol suda çözünür) ihmal edilebilir seviyededir, ancak nadir kısa süreler (ör. filtre temizliği sırasında) boyunca küçük emisyonlar meydana gelir. UOB salınımları ağırlıklı olarak metanol ve formaldehit içerir, ancak dimetil eter (metal oksit katalizör prosesi için) ve metil format da içerebilir.

Flanşlar, kaçak kayıpların önemli bir kaynağı olabilir; Avrupa'daki bir tesis kayıpları en aza indirmek için bakım ve kaçak kayıplarını azaltan 50 metrelik tek parçalı (flanşsız) bir absorpsiyon kolonunun kurulmasını gerçekleştirmiştir. Bir başka kaçak kayıp kaynağı, patlatma diskleri ve basınç tahliye valfleri gibi tahliye aygıtları olabilir. Bu aygıtların periyodik olarak incelenmesi ve değiştirilmesi gerekir.

Depolamadan kaynaklanan UOB emisyonları: UOB içeren havalandırmalar, yükleme ve boşaltma işlemlerinden veya bir bakım işlemi öncesinde ekipmanın boşaltılmasından kaynaklanabilir. Metanol ve formaldehit ambalaj ve sevkiyatı sırasında meydana gelen emisyonlar, bağlantıların ayrılmadan önce uygun şekilde boşaltılmaması durumunda boru bağlantılarının ayrılmasından kaynaklanabilir.

Depolama ve sevkten kaynaklanan tipik havalandırma ve kaçak emisyonları aşağıda, Tablo 6.9'da gösterilmiştir.

Tablo 6.9: Formaldehit depolama, ambalajlama ve sevkinden kaynaklanan UOB emisyonları

	Depolama havalandırmalarından emisyon faktörü (g/t ürün)	
	Aritmadan önce	Aritmadan sonra
Depolama - gümüş prosesi	30	3 (yıkayıcı ile) 0,6 (termal oksitleme ile)
Depolama - oksit işlemi	30	3 (yıkayıcı ile)
Ambalaj ve sevk - her iki proses	10	0,4 (buhar geri kazanımı ile)
Kaynak : [85, Rentz ve ark. 1999]		

6.3.2 Su emisyonları

Normal işletme şartlarında, gümüş ve metal oksit prosesleri önemli bir sürekli sulu atık akımı üretmez.

Durulama ve temizlikten kaynaklanan bazı kesintili atık su akımları vardır. Proses ekipmanının örneğin bakımdan önce durulanması, zayıf bir hidrokarbon akışı yaratır. Temizlik işlemlerinin sayısı büyük ölçüde bakım rejimine bağlıdır ve çıkış sıklığı yılda 10 defa ile beş yılda bir defa arasında değişebilir. Sıvılar ayrıca dökülmeler, tambur yıkama suyu ve kirlenmiş kondensat (ekipman arızası gibi aksaklık koşullarında kirlenen kazan tasfiyeleri ve soğutma suyu blöfü) nedeniyle de ortaya çıkabilir. Formaldehit ürününü seyreltmek için bu akışların çoğu proseste yeniden işlenebilir.

Geri kazanılan bu akımların bazıları, katalist aktivitesi üzerinde olumsuz etkileri olan maddeler içerebilir ve bu nedenle, bu maddeler yeniden çalışmadan önce akımlardan temizlenmedikten buharlaştırıcıya geri dönüştürülmeye uygun değildir. Toplanan verilere göre, proses sularından gelen bu tasfiyeler ortalama $0,4 \text{ m}^3/\text{s}$ ile $10 \text{ m}^3/\text{s}$ aralığında buharlaştırıcılara geri dönüştürülür; proses akımlarının akış özelliklerine bağlı olarak maksimum miktarlar $30 \text{ m}^3/\text{s}$ 'e kadar çıkabilir.

Diğer okazyonel atık su akımları ise, veri toplamaya göre ortalama $0,2 \text{ m}^3/\text{s}$ ile $1,2 \text{ m}^3/\text{s}$ aralığında olan ve maksimum miktarları $30 \text{ m}^3/\text{s}$ 'ye ulaşan iyon değişim reçinelerinin rejenerasyonundan gelen atık sularıdır. Bu sular, sodyum format ve hidroksit ile birlikte az miktarda formaldehit içerir.

Formaldehit içeriğinin yüksek olduğu bazı su akışlarında; formalinin biyobozunmayı engelleyici etkisi nedeniyle biyolojik arıtmaya yönlendirilmeden önce, bu bileşenler için kaynaklarında yani sahada ön arıtma uygulanması gerekebilir. Bununla birlikte, çoğu durumda, sulu atık akımları diğer akımlarla birlikte merkezi sistemlerde arıtılır.

Soğutma kulesinden gelen kirlenmemiş atık su, kazan dreyn sıvısı ve kirlenmemiş yağmur suyu için doğrudan yüzey sularına boşalım normaldir, zira bu şekilde AAT'deki hidrolik yük azaltılır. [93, InfoMil 2000].

6.3.3 Hammadde tüketimi

Gümüş katalizör prosesinin merkezindeki dehidrojenasyon reaksiyonu endotermik olsa da (bkz. 6.2.2 Denklem 1), dehidrojenasyon reaksiyonundan üretilen hidrojenin bir kısmının ekzotermik olarak oksitlenmesi nedeniyle devam edebilir (bkz. 6.2.2, Denklem 2). Bu, herhangi bir metanol hammaddesinin israf edilmesine neden olmaz. Bununla birlikte, metanol ve formaldehit başta olmak üzere diğer oksitleme reaksiyonları da ortaya çıkabilir ve bu da metanolün doğrudan veya dolaylı olarak ilave tüketimine yol açar.

Metal oksit prosesinde metanolün formaldehide dönüşümü genel olarak ekzotermiktir. Bununla birlikte, üretilen formaldehitin bir kısmı sonuç olarak daha fazla

oksitlenebilir. Bu ısı, spesifik metanol tüketimindeki dolaylı artış pahasına elde edilir (bkz. 6.3.4).

Bu nedenle, spesifik metanol tüketimi konusu, prosesin net enerji tüketimi/ihracatı ile yakından ilgilidir. Bunun nedeni, formaldehide dönüştürülen metanolün oranını etkileyen başlıca faktörün genellikle metanolün aşırı oksitlenme derecesidir.

Gümüş prosesi tipik olarak oksit prosesinden daha fazla metanol tüketir. Bu farkın ekonomik önemi metanol fiyatına bağlı olacaktır ve buhar üretiminin yüksek hızıyla kısmen dengelenir (bkz. Tablo 6.10).

Metanol beslemesi ile ilgili bir diğer önemli husus da metanolün saflığıdır. Toplanan verilere göre operatörler hacmen %97-%99,9 saflıkta metanol kullanabileceklerini bildirmektedir; ancak hacmen %99'dan yüksek saflıklar tercih edilir.

6.3.4 Enerji tüketimi ve üretimi

Tüm formaldehit proses yolları, ekzotermik reaksiyon veya kalorifik çıkış gazının yanması nedeniyle, net buhar üreticileridir. Metanol tüketimi ile buhar üretim hızı arasında güçlü bir bağlantı vardır. Metanolün (veya formaldehitin) aşırı oksitlenmesi, karbon monoksit ve karbondioksit üretir ve bu reaksiyonlar formaldehit üreten reaksiyondan çok daha ekzotermiktir. Bu nedenle, karbonmonoksit ve/veya karbondioksit oluşturacak şekilde daha fazla metanol yakıldığında daha fazla ısı ve daha fazla buhar üretilir, ancak metanol verimi daha düşük olur. Ayrıca, kısmi metanol dönüşümünde, daha fazla buhar ve soğutma suyu kullanılması anlamına gelen bir metanol damıtma kolonu kullanılmalıdır. Bu ilişki, farklı yollarla bir tonluk %100 formaldehit üretimi ile ilgili Tablo 6.10'da gösterilmektedir.

Tablo 6.10: Verim, buhar ihracatı ve elektrik tüketimi arasındaki ilişki

	Gümüş işlemi - Yüksek metanol dönüşümü	Gümüş işlemi - Kısmi metanol dönüşümü	Oksit prosesi
Metanolün formaldehite dönüşümü (%)	87–90	87–90	91–94
Metanol kullanımı (kg/t %100 formaldehit)	1 185–1 226	1.185–1.226	1 135–1 151
Net buhar ihracatı (t/t %100 formaldehit)	2,6 ⁽¹⁾ [0,4–1,2 t/t ⁽²⁾]	0,4–1,2	2,0
Elektrik tüketimi (çıkış gazı yanması dahil) (kWs/t % 100 formaldehit)	50–100	50–100	80–190
(1) Bu rakamın kabaca %45'i çıkış gazı yanmasından kaynaklanmaktadır. (2) Çıkış gazı yanması olmadan. Kaynak : 2003 LVOC MET-Ref Belgesi [190, COM 2003], Tablo 10.3. Sektör tarafından sağlanan yorumlar ışığında değiştirilmiştir.			

Gümüş prosesinde önemli bir enerji kaynağı, hidrojen bakımından zengin çıkış-gazının, elektrik enerjisi üreten gaz motorlarında (bkz. 6.3.1.1, örnek tesis FA050) veya buhar üreten konvansiyonel kazanlarda yakılmasıdır; bu, %52-57'lik genel enerji kullanımına ve %22-28'lik ısı kullanımına yol açar.

Metal oksit prosesinde önemli enerji verimliliği iyileştirmeleri, absorberden buharlaştırıcıya proses çıkış-gazlarının resirkülasyonu ve gelen havanın bir turbo kompresörle basınçlandırılmasıyla elde edilir.

Gümüş prosesi, enerji kullanımı açısından orta seviyede elektrik tüketimine sahiptir, çünkü proses atmosferik basınca yakın bir basınçta çalışır ve daha küçük gaz hacimleri daha küçük fanların kullanılmasına izin verir. Proses gazının metanol bakımından fakirliği ve sirküle edilen gazın hava içeriğinin, dolayısıyla gaz hacminin daha yüksek olması (fazla hava) nedeniyle oksit prosesindeki elektrik tüketimi daha yüksektir. Ayrıca, hava sıkıştırma ve turbo kompresör ek elektrik tüketimine neden olur.

6.3.5 Eş ürünler, yan ürünler ve atık üretimi

Reaktörlerden ve çıkış gazının oksitlenmesinden çıkan kullanılmış katalizörün neredeyse tamamı rejenere edilebilir ve ortaya çıkan bertaraf edilmesi gereken katalizör atıkları çok azdır. Deaktive olmuş formaldehit katalizörü genellikle, değerli metallerin metalürjik bir proseste geri dönüşüm yoluyla ya da yeni katalizör üretmek için elektrolitik rejenerasyon yoluyla geri kazanımı için bir geri kazanım ünitesine gönderilir. Gümüşün tipik olarak %99'undan fazlası kullanılmış gümüş katalizöründen geri kazanılır. Kullanılmış oksit katalizöründen de demir ve molibden geri kazanılabilir. Metal geri kazanımından sonra, inert katalizör taşıyıcının geri kazanım ünitesi tarafından bertaraf edilmesi gerekir.

Veri toplama kapsamında sağlanan bilgilere göre, metal oksit prosesinde harcanmış katalizörü değiştirme sıklığı altı ayda birden iki yılda bire değişirken, gümüş prosesinde ise bu sıklık dört ayda bir ile yılda birdir. Metal oksit prosesinden gelen ortalama kullanılmış katalizör miktarının, bir ton %100 formaldehit başına 0,02 kg ile 0,15 kg olduğu bildirilmiştir.

Katı paraformaldehit birikimi (temel olarak ekipman ve borulardaki soğuk noktalarda) meydana gelebilir ve bakım faaliyetleri sırasında giderilebilir. Paraformaldehit, tipik olarak 8-100 birimlik bir polimerleşme derecesine sahip bir formaldehit polimerizasyon ürünüdür. Paraformaldehit toplayan formaldehit ürününün saflaştırılmasında da filtreler kullanılabilir. Veri toplamaya göre, bir ton %100 formaldehit başına ortalama olarak 0,01 0,01 kg ile 0,13 kg aralığında paraformaldehit üretilir. Bazı sahalarda formaldehit tesisinin bir parçası olarak entegre bir paraformaldehit üretim prosesi de bulunmaktadır.

Oksit prosesinde ısı transfer sıvısı periyodik olarak kontrol edilir ve nadir durumlarda değiştirilir. Harcanan sıvı en sık olarak bir geri kazanıma (geri dönüşüm için) veya yakmaya gönderilir.

Hollanda ve Almanya'daki formaldehit fabrikalarında üretilen atıklar Tablo 6.11'de gösterilmiştir.

Tablo 6.11: Hollanda ve Almanya'daki formaldehit fabrikalarında üretilen atıklar

Kaynak	Hedef	Üretilen atık (kg/ton ürün*)	
		Hollanda	Almanya
Reaktör katalizörü (Gümüş)	Geri dönüşüm	0,04–0,1	
Reaktör katalizörü (Taşıyıcı üzerinde Fe/Mo oksit)	Geri dönüşüm	0,06	0,01
Çıkış gazından katalizör oksitleyici (taşıyıcı üzerinde Pt)	Geri dönüşüm	0,002–1	
Yağ/filtreler	Bertaraf	0,06	0,51
Evsel, arıtma çamuru	Bertaraf	BV	
(1) CEFIC, kullanılan platin katalizörün geri dönüştürülmesi dahil, 0,015 kg/ton ürün değerini sağlamaktadır. * Ürün % 100 formaldehittir. Not: BV - Bilgi verilmemiştir. Kaynak : 2003 LVOC MET-Ref Belgesi [190, COM 2003], Tablo 10.10. Sektör tarafından sağlanan yorumlar ışığında değiştirilmiştir.			

Veri toplama kapsamında bir tesis, harcanmış iyon değişim reçinelerinin 0,03–0,06 kg/t %100 formaldehit oranında oluşturulduğunu bildirilmiştir.

6.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Prosesle entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

6.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Atık gazın kompozisyonu ve kirleticisi yükü, reaksiyon şartlarına ve ürünü geri kazanmak için üretim prosesinde kullanılan absorberlerin tasarımına ve işletimine bağlı olacaktır. Absorberlerin uygun bir kombinasyonu, formaldehit ve muhtemelen metanol geri kazanımını en üst düzeye çıkarma ve nihai azaltmaya gönderilen kirleticisi yükünü azaltmadan oluşan, ikili bir avantaja sahip olacaktır; dolayısıyla absorberler boru sonu azaltma tekniğinden ziyade formaldehit üretim prosesinin bir parçasıdır.

Formaldehit reaksiyon gazından absorbe edildikten sonra, geriye yaş çıkış gazı kalır. Ortaya çıkan bu akış, küçük miktarlarda UOB (metanol, formaldehit) içerir. Diğer bileşenler tipik olarak karbon monoksit, karbon dioksit, azot ve:

- metal oksit prosesi durumunda oksijen ve dimetil eter; ve
- gümüş prosesi durumunda hidrojen.

Bu akım, havaya giden emisyonların en büyük birleşik olmayan kaynağıdır. Seçilen her tür azalma cihazı normalde prostesten gelen havalandırmalarla paylaşılır. Toplanan verilere göre tüm formaldehit üniteleri, absorpsiyon kolonundan gelen ana çıkış gazı akımının arıtılmasını kullanmaktadır. Bazı tesislerde bu arıtma, diğer üretim proseslerinden veya diğer kaynaklardan (örn. depolama) gelen daha küçük akımlarla sahadaki diğer atık akımlarıyla paylaşılır.

Çıkış gazı, havaya emisyonları azaltmak ve enerjiyi geri kazanmak için yakılır, ancak yanmanın türü ısıtma değerine bağlıdır.

6.4.1.1 UOB ve formaldehit emisyonlarının azaltılması

6.4.1.1.1 Enerji geri kazanımlı veya yakma üniteli termal oksitleyici

Açıklama

Yüksek kalorifik değerli UOB ve formaldehit içeren proses çıkış gazları, termal oksitleyicilerde veya yakma ünitelerinde (gaz motorları, kazanlar) yakılır. UOB'ler ve formaldehit oksitlenir/yakılır ve ısı, buhar olarak veya elektrik üretimi için geri kazanılır. Termal oksitleyicilerin daha ayrıntılı bir açıklaması için CWW MET-Ref belgesinin 3.5.1.2.5 kısmına ve yakma birimlerinin daha ayrıntılı bir açıklaması için LCP MET-Ref belgesinin 2.3.2 (yakma motorları) ve 2.4 (buhar prosesleri) kısımlarına bakınız.

Teknik açıklama

Gümüş prosesinde, çıkış gazı aşırı hidrojen içerdiği için yüksek bir ısıtma değerine sahiptir (tipik olarak 2.200 kJ/Nm³ veya 4.700 MJ/t %100 formaldehit) Bunun nedeni gümüş proseslerin hava açığında işletilmesi ve metanol dehidrojenasyon reaksiyonundan kaynaklanan serbest hidrojene yol açmasıdır. Çıkış gazı bu nedenle yakılmaya uygundur. Yanma, buhar üretimli özel bir termal oksitleyicide veya merkezi bir kazan ünitesinde gerçekleşebilir. Termal oksidasyonun tahmini verimi %99,8'dir [93, InfoMil 2000].

Proses gazı tasfiye akımının muhtemelen yüksek olan hidrojen içeriği (ve dolayısıyla muhtemelen yüksek kalorifik değeri) dolayısıyla, enerji geri kazanımı için alternatif olarak tek başına veya gaz motorlarında veya konvansiyonel kazanlarda bulunan ticari ve/veya diğer ticari olmayan yakıtlarla birlikte yakılabilir. Hidrojen içeriği sahada buhar üretmek için kullanışlı olsa da, ticari amaçlar için hidrojen gazı olarak geri kazanılamayacak kadar düşük olabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- UOB emisyonlarının azaltılması.
- Formaldehit üretiminde veya sahadaki diğer birimler/işlemlerde kullanılmak üzere buhar üretimi için daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Emisyon verileri Tablo 6.4 ve Tablo 6.5'te verilmiştir.

Ortamlar arası etkiler

NO_x emisyonları ve ek CO₂ emisyonları.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, gümüş prosesi kullanan tesislerde uygulanabilir. Mevcut tesislerde, proses değişiklikleri büyük ünite yükseltmeleriyle sınırlı olacak ve buhar talebine bağlı olacaktır.

Ekonomi

Buhar ve/veya olası elektrik üretiminden sağlanan önemli faydalar.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Sahanın enerji dengesi/verimliliği.

Örnek tesisler

- Enerji geri kazanımlı termal oksitleyici: Dynea, Lilleström (Norveç); Bordsochem, Kazincbarcika (Macaristan); Covestro (Bayer MaterialScience), Uerdingen-Krefeld (Almanya); Ercros, Almussafes (İspanya), Ercros, Tortosa, (İspanya)
- Yakma üniteleri: Metadynea, Krems (Avusturya).

Referans literatür

[93, InfoMil 2000].

6.4.1.1.2 Enerji geri kazanımlı katalitik oksitleyici**Açıklama**

UOB'ler ve formaldehit içeren proses çıkış gazları bir katalizör üzerinde oksitlenir ve ısı buhar olarak geri kazanılır. Katalitik oksitleyicilerin daha ayrıntılı bir açıklaması için CWW MET-Ref belgesinin 3.5.1.2.5 kısmına bakınız.

Teknik açıklama

Metal oksit prosesinde, çıkış gazı düşük bir kalorifik değere sahiptir (tipik olarak 500 kJ/Nm³ veya 1.100 MJ/t %100 formaldehit). Oksit prosesinden gelen çıkış gazı mevcut bir merkezi kazan tesisinde yakılabilir, ancak bu durum buhar üretim kapasitesini azaltma eğilimindedir. Katalitik oksidasyonla daha verimli yanma sağlanır. Katalitik oksitleyicilerin tipik işletim sıcaklıkları 450-500 °C'dir ve karbondioksit ve suya dönüşüm verimliliği %99,7-99,8'dir. Al₂O₃ destekli tipik Pd/Pt tel katalizörleri dört ila altı yıllık bir ömre sahiptir.

Oksit prosesinde kullanılan ısı transfer akışkanı belirli bir buhar basıncına sahiptir ve havalandırma kayıplarına neden olacaktır. Metal oksit prosesinde ısı transfer akışkanı devresinden çıkan atık gazlar, katalitik oksitleyicide oksitlenir.

Katalitik oksitleyicilerden buhar üretimi düşüktür ve bu yolla buhar oluşturma fizibilitesi yerel koşullara bağlıdır. Bununla birlikte, bir katalitik ünitenin yılda 5.000 ton buhar üretebileceği tahmin edilmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Havaya UOB emisyonlarının azaltılması.
- Formaldehit üretiminde veya sahadaki diğer birimler/işlemlerde kullanılmak üzere buhar üretimi için daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Emisyon verileri Tablo 6.7'de verilmiştir.

Ortamlar arası etkiler

Kullanılmış katalizörden çıkan atık.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, metal oksit prosesi uygulayan tesisler için geçerlidir. Küçük bağımsız tesislerde enerjinin geri kazanılabilirliği kısıtlı olabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

- Çevre mevzuatı.
- Sahanın enerji dengesi/verimliliği.

Örnek tesisler

DuPont, Dordrecht (Hollanda); Momenive, Rotterdam (Hollanda); Alder, Trieste (İtalya); Akzo Nobel, Kristinehamn (İsveç); Celanese/Hostaform, Frankfurt (Almanya); Fantoni, Osoppo (İtalya).

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

6.4.1.2 Kaçak emisyonların azaltılması

İş sağlığı nedenlerinden ötürü, formaldehit fabrikalarında uçucu organik bileşik salınımını önlemek için kapsamlı tedbirler alınmıştır (kaçaklar dahil). Formaldehit sızıntıları, güçlü kokuları nedeniyle (yaklaşık 0,8 ppm'de tespit edilebilir) karmaşık bir izleme sistemi olmadan tespit edilebilir. Kaçak emisyonlar, operatörlerin çalışma alanında maruz kalabileceği formaldehit konsantrasyonlarına ilişkin testlerle dolaylı olarak izlenir.

Mesleki maruziyet limitleri Üye Devletlerdeki ulusal mevzuata bağlıdır. Limitler normalde 8 saatlik ve/veya 15 dakikalık zaman ağırlıklı ortalama olarak ifade edilir. Bazen bir maksimum maruz kalma seviyesi (MEL) verilir. 2014 yılında Belçika'nın mesleki maruziyet limiti, 8 saatlik ortalama olarak 0,6 ppm'lik maksimum dört pik ile 0,3 ppm iken, 15 dakikalık ortalama olarak 1 ppm olmak üzere 0,6 ppm'dir. Diğer ülkelerdeki değerler değişiklik gösterse de, bu rakamlar olağandışı değildir.

Yüksek konsantrasyonlu formaldehit çözeltileri, döküldüğünde katılaşır. Bu nedenle, dökülmelerden kaynaklanan buhar emisyonları düşüktür ve ortaya çıkan katı malzeme kolayca temizlenebilir. Sıvı formaldehit dökülmelerinden kaçan buharlar olması halinde, kaybı azaltmak için köpükler kullanılabilir ve buhar bulutuna su püskürtülebilir.

Kaçak emisyonları en aza indirmede temel teknik bir sızıntı tespit ve onarım (STO) programıdır (bkz. CWW MET-Ref 3.5.4.4 kısmı). STO ile kaçak emisyonların ne kadar azaltılabileceğini kesin olarak tahmin etmek zor olsa da, pompalar ve vanalar için üç aylık bir kontrol ve bakım programının formaldehit emisyonları için yaklaşık %57'lik bir genel verimliliğe sahip olduğu bildirilmiştir (bkz. Tablo 6.6). Pompalar ve vanalar için aylık bakım ve kontrolün genel verimliliği yaklaşık %69'dur. Çift sızdırmaz pompaların kullanılması, basınç tahliye vanalarına patlatma diskini uygulanması ve diğer vanalar için aylık bakım ve kontrolün genel verimliliği ise yaklaşık %91'dir. Çift mekanik salmastralar ve patlama diskleri, pompalardan ve basınç tahliye vanalarından gelen emisyonları azaltmada neredeyse %100 verimlidir [85, Rentz ve ark. 1999].

6.4.1.3 Depolamadan kaynaklanan emisyonların azaltılması

Metanol hammadde depolama tankları ve çeşitli konsantrasyonlardaki sulu formaldehit ürünü, havalandırma ve yükleme/boşaltma faaliyetlerinden kaynaklanan emisyonlara sahiptir. Normal çalışma şartlarında depolama tankından UOB emisyonlarını azaltmak için kullanılan ve çoğu EFS MET-Ref belgesinde belirtilmiş olan teknikler aşağıdakileri içerir (diğer tekniklerle birlikte):

- formaldehit ve metanol, sulu yıkayıcı kullanılarak yer değiştirmiş gazlardan etkili bir şekilde çıkarılabilir;
- metanol depolama havalandırmaları, bir asal metal üzerinde termal veya katalitik oksitleme, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon, bir yoğunlaştırıcı veya proses havası fanının emişine bağlantı ile artırılır;
- formaldehit depolama havalandırmaları, termal veya katalitik oksitleme ile, suda absorpsiyonla (veya gerekli güvenlik önlemleri alındığı sürece, proses havası fanının emişine bağlanarak) artırılır;
- tank dolumu sırasında olduğu gibi, yer değiştirmiş gazların tersine havalandırılması emisyonların önlenmesine yardımcı olacaktır, ancak basınçlı azot transferlerinin uygulandığı yerlerde bu yaklaşım uygulanabilir olmayacaktır.

Düşük sıcaklıklar (ve/veya konsantrasyon artışı) paraformaldehitin çökmesine yol açarken, formik asit yüksek sıcaklıklarda oluşma eğilimi gösterdiğinden, uygun formaldehit depolama sıcaklığı korunur. Depolamayı geliştirmek için dengeleyiciler eklenebilir, ancak daha sonraki işlemlere müdahale etmemeleri gerekir. Stabilizatörler, son kullanıcı gereksinimleri ile uyumlu olacak şekilde seçilir ve bunlara örnek olarak düşük alkoller, üre ve melamin verilebilir [42, Reuss ve ark. 2012].

Genel olarak, depolama tanklarının boyutu en aza indirilmelidir, ancak daimi proses kesintilerinin azaltılması için metanol beslemesi ile formaldehit kullanımı arasındaki dinamikler iyice anlaşılmalıdır. Depolama kapasitesi belirlenirken, sonraki proseslerin kullanım hızını ve bakım için tanınan kesinti süresini dikkate alınmalıdır. Formaldehit ve metanolün depolanması ayrıca Seveso Direktifi hükümlerine tabi olabilir.

6.4.2 Su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Formaldehit prosesi normal işletme sırasında atık su üretmez ancak arıza veya bakım aktivitesinden önce ekipmanın durulanması nedeniyle atık su oluşabilir. Çevreyi korumaya ilişkin nedenlerden ötürü, kimyasal tesislerde, tanklardan, rezervuarlardan veya diğer depolama ve sevk ekipmanlarından ve yağmur suyundan (olası kirlenme ile) kaynaklanan döküntüleri toplamak için beton zeminler, setler, drenaj kanalları ve bekletme tankları veya çukurları bulunur.

6.4.2.1 Suyun yeniden kullanımı

Açıklama ve teknik açıklama

Atık suların (örn. ekipman temizliğinden, dökülmelerden veya diğer olaylardan kaynaklanan su, kontamine soğutma suyu, yağmur suyu veya kolonlardan gelen kondensatlar) formaldehit ürününü seyreltmek amacıyla absorpsiyon kolonunda proses suyu olarak yeniden kullanılması. CWW MET-Ref belgesinin 3.3.1.4 kısmındaki açıklama ve teknik açıklamada verilen çoklu kullanım ve resirkülasyon işlemlerine bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık su oluşumunun azaltılması.
- Organik kirleticilerin suya emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu atık suların miktarları ve içerikleri ile ilgili veriler 6.3.2.kısımında verilmiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Atık sulardaki safsızlıklar ve formaldehit içeriği, ürün kalite spesifikasyonları nedeniyle uygulanabilirliği etkileyebilir.

Ekonomi

Suyun yeniden kullanımından kaynaklanan faydalar, safsızlıkların giderilmesi ihtiyacının neden olduğu işletme ve ekipman giderleri dolayısıyla azalabilir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı ve ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

FA005, FA027, FA028, FA029, FA041, FA069.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

6.4.2.2 Kimyasal ön arıtma

Açıklama

Yüksek formaldehit içeriğine sahip sulu atıklar (temizleme, döküntü ve kondensatlardan gelen) toksik formaldehiti daha az zehirli maddelere dönüştürmek amacıyla kimyasal ön arıtmaya tabi tutulur.

Teknik açıklama

Formaldehit, daha az zararlı ve biyolojik olarak daha kolay bozunan bileşiklere dönüştürülmek için, opsiyonel olarak katalizörler veya UV radyasyonu ile desteklenerek, ozon veya hidrojen peroksit ile kolayca oksitlenir. Endüstriyel olarak kullanılan alternatifler şunlardır:

- metalik iyonlu asidik ortamda hidrojen peroksit ile oksitleme (Fenton reaktifindeki Fe^{2+} gibi) [166, Schulte ve ark. 1995]; ya da
- alkali ortamda (NaOH gibi) hidrojen peroksit ile oksitleme.

Alkali ortamda hidrojen peroksitle oksitlenme, ilave emniyet tedbirleri gerektiren hidrojen oluşumuna yol açar. Kimyasal oksitlemenin daha ayrıntılı bir açıklaması için, CWW MET-Ref belgesinin 3.3.2.3.3.3 kısmına bakınız.

Formaldehiti daha az zehirli maddelere dönüştürmenin bir diğer alternatifi de, doğada kolayca bozunabilen bir kompleksin (sodyum bisülfid formaldehit) olduğu sodyum sülfid ile reaksiyona sokmaktır [91, El Morsy 2003].

Elde edilen çevresel faydalar

- Organik kirleticilerin suya emisyonlarının azaltılması.
- Su emisyonlarının kazara artmasının önüne geçilmesi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Ön arıtma sürecine bağlı olarak, atık gaz ve/veya çamur üretilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik sadece, formaldehit içeriği nedeniyle akış aşağı yönündeki biyolojik atık su arıtımı üzerinde olumsuz etkiye sahip olabilecek atık sular için gereklidir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı (su deşarjına ilişkin yerel standartlar).

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[166, Schulte ve ark. 1995], [91, El Morsy 2003].

6.4.3 Proses performansını iyileştirme ve hammadde ve enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Metanol ve/veya formaldehit proses kayıpları, hava ve su ortamlarına ulaşan çeşitli akışlar/çıkışlar, proses ünitesinin yıkanması ve olası dökülmeler yoluyla meydana gelir, ancak ana kayıplar reaksiyon seçiciliğinden kaynaklanır.

Formaldehit üretim reaksiyonunun seçiciliği proses optimizasyonu yoluyla dengelenmesi gereken sıcaklık, gaz akım miktarı ve bileşimi, katalizör özellikleri ve reaktör tasarım özellikleri gibi, birbiriyle yakından ilişkili bazı faktörlere bağlıdır. Hammadde tüketiminin azaltılması ve enerji verimliliği hakkında daha fazla bilgi için 2.4.5 ve 2.4.6 kısımlarına bakınız.

6.4.3.1 Proses optimizasyonu

Formaldehit verimi, metanol tüketimi ve ısı/buhar üretiminin optimum dengesinde, entegre saha talepleri ve proses verim ve kayıpları dikkate alınır.

Metanol tüketim oranı, aşırı oksitlenen metanol oranını azaltarak düşürülebilir. Bununla birlikte, bu işlem proste üretilen buhar miktarını azaltacaktır ve bu durum özellikle formaldehit üretiminin net enerji talebine sahip diğer proseslerle birlikte uygulandığı durumlarda, ısı entegrasyon tedbirlerinde sorunlara yol açabilir.

6.4.3.2 Sahanın genel enerji verimliliği

Formaldehit üretiminde elektrik ve buhar iki temel araçtır. Tüm formaldehit üniteleri tükettiklerinden daha fazla buhar ürettiklerinden, saha geneli düzeyinde verimli enerji yönetimi önem arz etmektedir. Endüstriyel saha, formaldehit ünitesi tarafından verilen fazla buharı tüketebildiği sürece, sıcak proses akımlarından ısı geri kazanımı için teknikler kullanılarak buhar fazlalığı maksimize edilebilir.

Seçicilik ve enerji üretimi arasındaki dengeleşim

Buhar üretimi ve metanol tüketimi, proses seçiciliği ile doğrudan bağlantılıdır. Proses seçiciliği de, reaktörlerdeki karbon kaybının (karbon monoksit ve karbondioksit olarak) bir fonksiyonudur. Karbon kaybı ne kadar düşükse seçicilik de o kadar yüksektir (yani her bir ton formaldehiti üretmek için daha az metanol gerekir). Ancak, karbonun tam oksitlenmesi çok ekzotermik bir işlemdir (formaldehit üreten reaksiyonlara kıyasla), bu nedenle yüksek karbon kaybı daha fazla buhar üretir. Bu nedenle yüksek buhar üretimi, zayıf performans gösteren bir katalizörün ve olası katalizör rejenerasyonu ihtiyacının göstergesi olabilir.

En iyi uygulama niteliğindeki gaz kompresörleri

Bir formaldehit ünitesinin en büyük elektrik tüketicisi proses hava fanıdır. Bu, özellikle metal oksit işleminin karakteristik bir özelliğidir. Fanların enerji tüketimini azaltmanın olağan yolları, yani fan seçimi ve verimli tasarımı, basınç düşüşlerinin azaltılması (özellikle katalitik yatak üzerinde) ve proses gazının geri dönüşümü gibi yöntemler uygulanır.

Enerji geri kazanımı

Gaz motorlarında elektrik ve buhar kazanlarında buhar üretmek için zayıf gaz kullanılarak gümüş prosesiyle formaldehit üretiminin enerji verimliliği iyileştirilebilir (bkz. 10.3.1.1 ve 10.3.4 kısımları, örnek tesis FA050).

6.4.4 Kalıntıları ve atıkları azaltmaya yönelik teknikler

6.4.4.1 Kullanılmış katalizör miktarının en aza indirilmesi

Açıklama

Katalizörün performansını etkileyen reaksiyon koşullarının kontrolü ve optimizasyonu.

Teknik açıklama

Hem gümüş hem de oksit katalizörlerin kullanım ömrü, aşırı yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ve yüksek proses hacmine uzun süre maruz kalmaları nedeniyle olumsuz etkilenir. Bu, katalizörün sinterlenmesine ve katalizör yatağında geri dönüşü olmayan aşırı basınç kaybına neden olan karbon birikintileri ile matlaşmasına neden olur [42, Reuss ve ark. 2012].

Katalizörlerin seçiciliği, aktivitesi, kullanım ömrü ve yapısal kararlılığı konularında, araştırma ve geliştirme yoluyla önemli iyileştirmeler yapılmıştır. İyi katalizörler genel anlamda daha iyi verim, daha iyi üretim kapasitesi ve ürün kalitesi sağlar, makul bir kullanım ömrüne ve iyi bir fiyat-performans oranına sahiptir.

Katalizörün değiştirilmesi gümüş proses için 0,5 ila 2 gün (her 3 ila 9 ayda bir) ve oksit prosesi için 3 ila 4 gün (her 5 ila 30 ayda bir) süreyle reaktörün devre dışı bırakılmasını gerektirdiğinden, bu işlem planlı bir şekilde gerçekleştirilir. Büyük reaktörler genellikle daha uzun süreli kapatmalar gerektirir.

Bu nedenle, katalizör eskimesini önlemek için temel teknik, **reaksiyon şartlarını** ve dolayısıyla katalizör ömrünü **optimize etmektir**. Değiştirme sıklığını azaltmanın bir yolu, reaksiyon koşullarını ve öncelikle **sıcaklığı** dikkatli şekilde kontrol etmektir. Sıcaklık, ikisi de hem metanol-hava oranını hem de reaktördeki ısıyı etkileyen, su ve/veya gaz geri dönüşümü (metanol veya su balast prosesi olarak adlandırılır) ya da temiz buhar girişi ile düzenlenir. Su buharı, önemli miktardaki ısı kapasitesi nedeniyle reaksiyon ısısının önemli bir kısmını gidererek, katalizörün aşırı ısınmasını ve sinterlenmesini önleyebilir ve katalizör yüzeyindeki kok birikiminin yanmasına yardımcı olabilir.

Katalizör ömrü ve performansının bir diğer önemli yönü de, safsızlıkların miktarı katalizör yüzeyindeki kok birikimi (C₂ alkollerinden gelen yan ürünler) veya katalizör zehirlenmesi yoluyla katalizörü etkileyebileceğinden, proses **beslemesinin** (geri dönüştürülmüş akımlar veya taze metanol) **saflığıdır**. Formaldehit çözeltileri karbon çeliğini aşındırdığından, buna maruz kalan tüm ekipman korozyona dayanıklı alaşımlardan yapılır (örn. paslanmaz çelik). Su veya gazları ileten borular, gümüş katalizörün metal zehirlenmesine yol açmayan alaşımlardan yapılır [42, Reuss ve ark. 2012].

Kavramsal olarak, formaldehit katalizörünün tüketimi (ton/ton üretilen formaldehit cinsinden), katalizörün temiz bir parti ile değiştirilmeden önce daha uzun çalıştırılmasıyla en aza indirilebilir. Bununla birlikte, eskiyen katalizör aktivitesini ve seçiciliğini yavaş yavaş kaybeder ve en sonunda devam eden katalizör operasyonu yerine getirilemez.

Elde edilen çevresel faydalar

Atık miktarının azaltılması (kullanılmış katalizör).

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik genellikle hem gümüş hem de metal oksit prosesleri için geçerlidir, ancak gümüş katalizörün geri dönüşüm kabiliyetinin yüksek olması nedeniyle metal oksit katalizör için daha sorunludur. Mevcut tesisler için, büyük ölçekli yükseltmelerde değerlendirilebilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Gider ve verim bakımından ekonomik faydalar.

Örnek tesisler

Metal oksit prosesi kullanan örnek tesisler: FA008, FA022, FA028, FA029, FA041 ve FA047.

Referans literatür

[42, Reuss ve ark. 2012], [167, Qian ve ark. 2003], [163, Gerberich ve ark. 2013].

6.4.4.2 Bertaraf edilecek paraformaldehit içeren atığın azaltılması**Açıklama**

Katı paraformaldehit, boruların soğuk noktalarında, depolama tanklarında, filtrelerde ve ekipmandan sıvı formaldehit sızan noktalarda/yerlerde (pompalardan damlamalar gibi) oluşabilir. Bertaraf edilmesi gereken paraformaldehit içeren atıkların miktarlarını azaltmak için bir dizi tedbir alınabilir. Bakım faaliyetleri sırasında paraformaldehit içeren atıklar ortaya çıkabilir (örneğin pompaların akış yukarı yönüne monte edilmiş filtreler veya süpürülen harici katı birikintiler).

Bu miktarları en aza indirmek için birtakım yaklaşımlar kullanılır:

- paraformaldehit oluşumunun en aza indirilmesi;
- malzeme geri kazanımı;
- paraformaldehit kalıntılarının yakıt olarak kullanılması.

Teknik açıklama**Paraformaldehit oluşumunun en aza indirilmesi**

Dahili katı birikintileri, iyileştirilmiş ısıtma, yalıtım ve akış sirkülasyonu ile en aza indirilebilir. Ancak sistem dikkatlice ısıtılsa ve yalıtılsa bile bunların oluşumu tamamen engellenemez.

Depolama sistemlerinde oluşan paraformaldehit katıları minimum depolama sıcaklığının üzerinde depolanarak, belirli bir süre boyunca minimum seviyede tutulabilir. Örneğin %1'den az metanol içerikli %37'lik formaldehit çözeltisi 35°C'nin üzerinde ve üç aydan kısa bir süre boyunca depolanmalıdır. Daha düşük sıcaklıklar (ve/veya konsantrasyon artışı) ve daha uzun depolama süreleri, paraformaldehitin çökmesine neden olur. Depolamayı geliştirmek için dengeleyiciler eklenebilir, ancak daha sonraki işlemlere müdahale etmemeleri gerekir. Stabilizatörler, son kullanıcı gereksinimleri ile uyumlu olacak şekilde seçilir ve bunlara örnek olarak, düşük alkoller, en yaygın olarak metanol, üre veya melamin verilebilir [42, Reuss ve ark. 2012].

Malzeme geri kazanımı

Katı paraformaldehit, sıcak suda (proseste geri dönüşüm için) veya amonyakta (örneğin bir heksametilen tetramin biriminde yeniden kullanım için) çözülebilir.

Geri kazanılan paraformaldehit uygun saflıktaysa, reaksiyon miktarını kontrol etmek için düşük su içeriğinin daha elverişli olduğu polimer reçine üretiminde besleme olarak da kullanılabilir. Paraformaldehit; fenol, üre ve melamin-formaldehit reçinelerinde formalinin kısmi ikamesi olarak sıklıkla kullanılır [126, Reuss ve ark. 2012].

Paraformaldehit kalıntılarının yakıt olarak kullanılması

Paraformaldehit geri kazanılamıyorsa, uygun bir yakma ünitesinde yakıt olarak kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Bertaraf edilecek atıkların azaltılması.
- Yakıt olarak paraformaldehit kullanılması enerji verimliliğini artırır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Paraformaldehit oluşumunun en aza indirilmesi ve geri kazanılması, üretim verimliliğini artırır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Geri kazanılan paraformaldehitin safsızlıklar nedeniyle kullanılamadığı veya çözünmeyen durumlarda malzeme geri kazanımı uygulanamaz.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Malzeme geri kazanımının mümkün olmadığı durumlarda sahada yakma kullanan örnek tesisler: FA026, FA028, FA033, FA060.

Referans literatür

[42, Reuss ve ark. 2012], [163, Gerberich ve ark. 2013].

6.5 Yeni teknikler

Metanol kullanılarak katalizörler üzerinde formaldehit üretimi için mevcut yollar, verimi, enerji verimliliği ve prosesin genel ekonomisini geliştirmek için geliştirme ve inovasyon konusunda rekabet halindedir.

Katalizörlerde ve reaksiyon koşullarında sürekli bir iyileşme gözlemlenebilir. Katalizörlerin iyileştirilmesi metanol tüketiminin azalmasını sağlayabilir. Katalizörle ilgili katkı maddeleri veya taşıyıcı malzemeler kullanımı da dahil olmak üzere temel değişiklikler, katalizörün geri dönüşümü nedeniyle yan ürünlerde ve katı atıklarda değişikliğe yol açabilir.

Son yıllarda, CO₂ ve deniz suyu gibi farklı besleme stoklarından, CO₂ emisyonlarını azaltmak için bor katkılı elektrot kullanılarak elektrokimyasal bir işlemle formaldehit üretmeye dair araştırmalarda ilerlemeler ve gelişmeler kaydedilmiştir. [168, Nakata ve ark. 2014].

Bir diğer seçenek ise, suda %5'lik metanol çözeltisi içinde katalizör tozu bulunan bir bulamaç reaktöründe karbon monoksitin hidrojenlenmesi yoluyla sentez gazından formaldehit üretilmesidir [169, Bahmanpour ve ark. 2015].

Halihazırda kullanılan proses yollarına göre daha düşük verim ve seçiciliğe sahip olan bu yöntemler henüz ticarileştirilmemiş veya endüstriyel ölçekte kullanılmamaktadır.

7 ETİLEN OKSİT VE ETİLEN GLİKOLLER

7.1 Genel Bilgiler

Etilen oksit (EO) ve etilen glikollar (EG) ayrı ayrı üretilabiliyor olsalar da, neredeyse Avrupa'daki tüm işletmelerde entegre tesislerde bu ürünlerin karışımı üretilmektedir. Dolayısıyla bu üretim prosesleri bu bölümde birlikte ele alınmaktadır.

Etilen oksit, etilen glikollerin (burada açıklandığı gibi) üretiminde kullanılan önemli bir kimyasal araçtır; ayrıca deterjan etoksisatları, etanolaminler, glikol eterleri ve polyollerin üretiminde de kullanılır. Üretilen EO'nun çok küçük bir kısmı doğrudan sterilize edici madde ve fümigasyon kimyasalı olarak kullanılır. Etilenin oksitlenmesi ile üretilir. Etilen glikol, monoetilen glikol (MEG), dietilen glikol (DEG) ve trietilen glikol (TEG) için kullanılan ortak bir terimdir. Etilen oksidin su ile reaksiyona girmesiyle üretilir. MEG ağırlıklı olarak polyester elyaf ve polietilen tereftalat (PET) üretimi için kullanılır; diğer kullanımları arasında, soğutma sistemlerinde (örn. otomobil radyatörleri) antifriz olarak kullanımı yer alır. DEG, doymamış polyester reçinelerin üretimi ve poliüretan sistemleri gibi pek çok uygulamada kullanılır ve TEG ağırlıklı olarak polibütilen tereftalat folyo üretiminde ve gaz saflaştırma ve kurutma işlemlerinde kullanılır. [90, REBSDAT ve ark. 2012].

1937'de etilen ve havayı baz alan bir Union Carbide prosesi ile EO'nun endüstriyel üretimine başlanmıştır. 1958'de, Shell Development Company tarafından hava yerine oksijeni baz alan prosesler uygulamaya geçirilmiştir ve günümüzde Avrupa'daki EO tesislerinin çoğu saf oksijen besleme stokuna dayanmaktadır. Etilen glikoller, EO'nun su ile reaksiyona girmesiyle üretilir. Avrupa'da üretilen EO'nun yaklaşık %40'ı glikollere dönüştürülürken, dünya genelinde bu oran %70 civarındadır. [41, CEFIC 2010].

Üretim tesisleri sadece yüksek saflıkta etilen oksit veya sadece etilen glikoleri üretecek şekilde tasarlanabilir de, bir tesisin bu iki karışımı üretmesi daha normaldir. Bu durum, etilen glikol üretiminin etilen oksit için önemli bir son kullanım şekli olduğu ve etilen oksitin işlenmesi ve taşınmasının tehlikeli olduğu gerçeğini yansıtmaktadır. Bununla birlikte, aynı yerde ikisinin bir karışımını üretmeye yönelik proses entegrasyon faktörleri de vardır; etilen oksit üretimi kaçınılmaz olarak bazı etilen glikollerin oluşumuna neden olur ve etilen oksit üretimi sırasında üretilen fazla ısı, etilen glikoların susuzlaştırılması ve ayrıştırılmasıyla ilgili enerji talebini karşılamak için kullanılabilir.

EO'nun Avrupa'daki toplam üretim kapasitesi (reaktör çıkışı) yaklaşık 3000 kt/yıl'dır.

Tablo 7.1: Avrupa'daki etilen oksit ve etilen glikol üreticileri

Ülke	Şirket	Yer	EO kapasitesi * (kt/yıl)
Belçika	BASF	Antwerp	500
Belçika	Ineos Oxide	Antwerp	420
Fransa	Ineos Oxide	Lavera	220
Almanya	BASF	Ludwigshafen	345
Almanya	Ineos Oxide	Dormagen	290
Almanya	Clariant	Gendorf	240
Almanya	Sasol	Marn	216
Hollanda	Shell	Moerdijk	305
Hollanda	Dow	Terneuzen	170
Polonya	PKN Orlen	Plock	Yaklaşık 100**
İspanya	IQOXE	Tarragona	130
İsveç	Akzo Nobel (S)	Stenungsund	115
Toplam			3.050
* Nominal 2014 EO kapasiteleri.			
** 2012: EO 27 kt + glikoller 74 kt [115, Orlen 2012].			

EO ve EG, kimyasal spesifikasyonlara göre satılır ve üreticiler arasındaki rekabet büyük ölçüde fiyata yöneliktir ve marjlar düşüktür. EG pazarı küreseldir ve fiyatlar etilen fiyatından büyük ölçüde etkilenir. 2010 yılında, yılda ortalama % 3,7 artış gösteren küresel MEG pazarı 18.900 kt idi [103, Nexant Inc 2011].

Temel çevresel hususlar

Etilen oksit ve etilen glikollerin üretiminde çevre ile ilgili en önemli sorun, EO kısmından hava emisyonudur (UOB'ler ve etilen oksit).

7.2 Uygulanan proses ve teknikler

7.2.1 Proses seçenekleri

Etilen oksit üretiminde temel seçenek etilenin doğrudan oksitlenmesidir ve bu, bu bölümün ilerleyen kısımlarında ayrıntılı olarak açıklanan tek işlemdir. Aşağıda ayrıca kısaca gözden geçirilen korohidrin yolunun yerini almıştır.

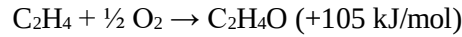
Etilen glikol üretiminde başlıca seçenek etilen oksidin termal hidrolizidir ve bu kısım sonraki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanan tek prostestir. Alternatifi, yine aşağıda kısaca incelenmiş olan monoetilen glikol (MEG) üretmek için etilen karbonatın hidrolizidir.

7.2.1.1 Etilen oksit üretimi

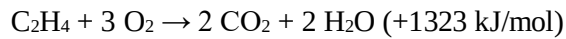
7.2.1.1.1 Etilenin doğrudan oksitlenmesi

Etilen oksit, hava veya oksijen kullanılarak etilenin doğrudan katalitik oksitlenmesiyle ticari olarak üretilir. Bununla birlikte, AB-28'de hava kullanımının yerini artık oksijen kullanımı almıştır.

Etilen oksit (EO), gaz halindeki etilen ve oksijenin katı, gümüş içeren bir katalizör üzerinde reaksiyona sokulmasıyla oluşturulur. Ekzotermik reaksiyon, birkaç saniyelik kalma süresi ile yüksek sıcaklıkta (200– 300 ° C) ve basınçta (15–25 bar) gerçekleştirilir. Çok az miktarda asetaldehit (EO izomerizasyonundan) ve formaldehit de üretilir.



Ana yan ürünler, son derece ekzotermik olan reaksiyondan kaynaklanan karbondioksit ve sudur:



Etilen oksit ayrıca karbon dioksit ve suya oksitlenebilir.

Yukarıdaki iki reaksiyon arasındaki oran, prosesin seçiciliğini belirler (örn. molar bazda EO'ya dönüştürülen etilen miktarı) ve esas olarak kullanılan katalizör türüne göre belirlenir. EO'ya seçicilik, % 8-10'luk bir etilen dönüşümü için % 75-90'dır (oksijen prosesi için).

Reaksiyon gazları, etilen oksit ürünü giderildikten sonra oksitleme reaktörüne geri döndürülür ve bu nedenle, etilenin bir kısmının tam oksitlenmesinin bir sonucu olarak üretilen karbon dioksit oluşumunun kontrol edilmesine ihtiyaç vardır. Çoğu zaman, faydalı kullanım için karbondioksit izole edilir.

2013 yılında, oksijen kullanan doğrudan oksitleme yolu AB'de kullanımda olan tek yoldu ve herhangi bir yeni tesisin hava yerine oksijen kullanımını da uygulamaya geçireceği beklenmekteydi. Bu nedenle, bu bölümün ilerleyen kısımlarında etilen oksit üretimi için ele alınan tek yol budur.

7.2.1.1.2 Klorohidrin yolu

Bu maliyetli, iki kademeli proses, etilen ile hipoklorlu asidin sıvı fazlı reaksiyonu ile etilen klorohidrin ara ürünü oluşturup ardından söndürülmüş kireç ile EO'ya dönüşümü içerir. EO seçiciliği yaklaşık %80'dir. Ancak bu yol istenmeyen etilen diklorür ve kalsiyum klorür oluşumuna yol açar. Yüksek maliyetli

kimyasal besleme stokları (özellikle klor) ve önemli miktarda sıvı atık yükü nedeniyle, bu yöntem doğrudan oksitlenme ile değiştirilmiştir ve bu bölümde daha fazla değerlendirilmemiştir.

7.2.1.2 Etilen glikol üretimi

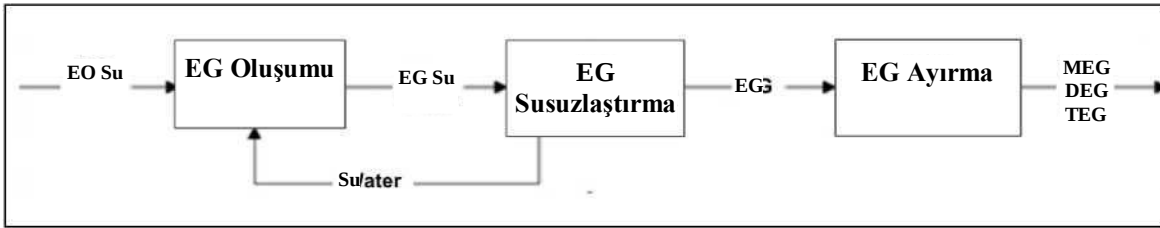
7.2.1.2.1 Etilen oksidin termal hidrolizi

Bu belgenin yazıldığı dönem için (2015), etilen oksidin termal hidrolizi yöntemi, AB'de üretilen tüm etilen glikoller için geçerlidir kapsamaktadır.

Bu yöntem kapsamında, aşağıdaki proses adımları yer alır:

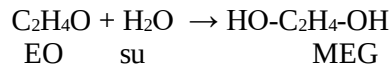
- 120-250°C sıcaklıkta ve 10-40 bar'ın üzerindeki bir basınçta önemli miktarda stokiyometrik su fazlalığı ile etilen oksit reaksiyonu;
- suyun etilen glikoller karışımından damıtma ile ayrılması (ve daha sonra geri dönüştürülmesi);
- mono, di, tri ve polietilen glikollerin, giderek yükselen seviyelerde vakum uygulanarak damıtma ile ayrılması.

Proses aşağıda gösterildiği gibi özetlenebilir.

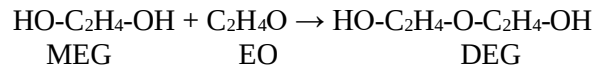


Şekil 7.1: Etilen glikol üretimi için proses akış diyagramı

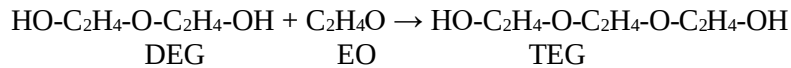
Ticari ünitelerde, ham glikol karışımı tipik olarak ağırlıkça % 75 ile % 92 arasında monoetilen glikol (MEG) içerir.



MEG üretim sürecindeki ana eş ürün, EO ile MEG reaksiyonuyla oluşan dietilen glikol (DEG)'dir.



DEG, trietilen glikol (TEG) ve daha ağır glikoller oluşturmak için EO (etoksilasyon) ile daha fazla reaksiyona girebilir.



7.2.1.2.2 Etilen karbonatın hidrolizi

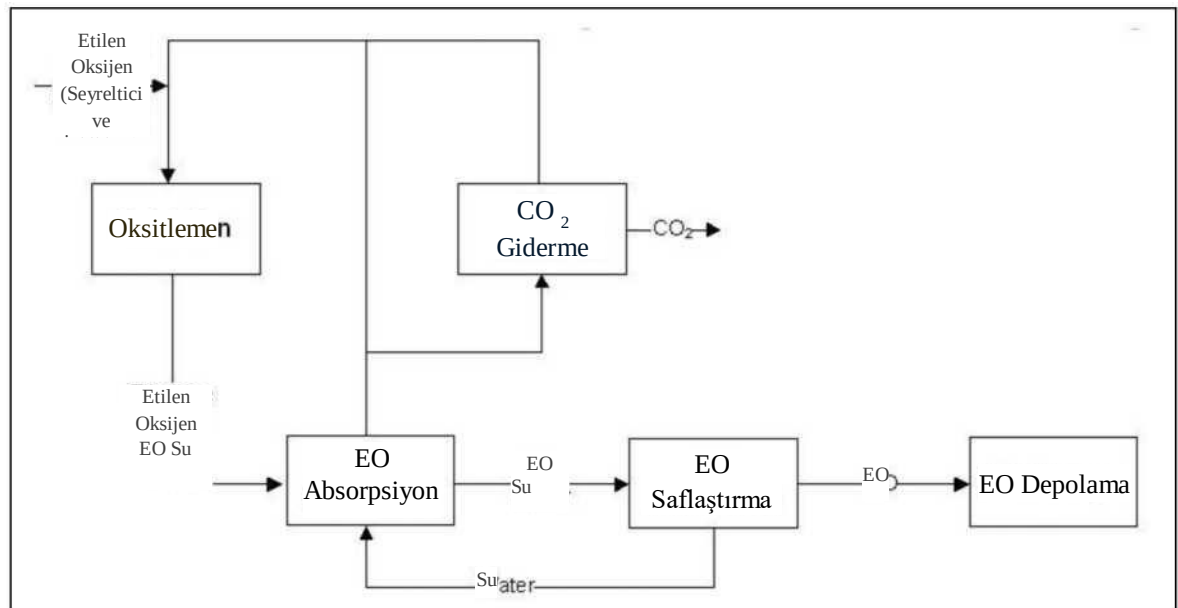
Etilen oksit, bir ara ürün olarak etilen karbonat üretmek için karbon dioksit ile (etilenin etilen okside oksitlenmesi sırasında ortaya çıkan CO_2 kullanılarak) reaksiyona sokulabilir. Ardından etilen karbonatın hidrolizi, monoetilen glikolün (çoğunlukla tercih edilen eş üründür) seçici üretimiyle sonuçlanır ve reaksiyon için daha az su gerekmesine rağmen termal hidroliz yönteminde etkili bir varyasyondur.

Bu proses, Avrupa dışındaki bazı yeni tesislerde, örneğin Güney Kore'nin Daesan şehrindeki Lotte Petrochemicals, Saudi Aramco/Sumitomo Chemical ortak girişimi olan ve Rabigh, Suudi Arabistan'da bulunan Petro Rabigh ve Singapur'daki Shell tarafından uygulanmaktadır [114, Shell 2009]. Ekonomik açıdan, (Avrupa'dakinin aksine) DEG ve TEG için pazar talebinin düşük olduğu yerlerde tercih edilen yöntem olabilir.

Bu belgenin yazıldığı dönemde (2015), bu yöntem AB'de kullanılmamaktadır ve bu nedenle bu bölümde daha fazla ele alınmayacaktır.

7.2.2 Doğrudan oksitleme yolu

Oksijen kullanılarak etilen oksit üretimi aşağıdaki Şekil 7.2'de gösterilmektedir.



Şekil 7.2: Etilen oksit üretimi için proses akış diyagramı

Aşağıdakilerin üretimine yönelik EO/EG prosesleri tasarlanabilir:

- yalnızca glikoller (yüksek saflıkta EO geri kazanımı olmadan);
- yalnızca minimum kaçınılmaz glikol üretimi ile yüksek saflıkta EO;
- entegre bir tesiste yüksek saflıkta EO ve glikollerden oluşan ürün karışımı.

Pratikte genellikle üçüncü konfigürasyon benimsenir, çünkü;

- MEG, EO için en önemli çıkış noktasıdır;
- EO prosesi, niteliği gereği, işlenmesi gereken glikoller oluşturur;

- ekzotermik EO ve enerji tüketen EG aşamalarının verimli ısı entegrasyonunu sağlar (EO ve suyun glikolları üretme reaksiyonu ekzotermiktir, ancak glikol tesisi buharlaştırma ve damıtma aşamalarının büyük ısı talebi nedeniyle net tüketicidir).

Çok sayıda farklı EO/EG üretim süreci lisansörleri olmasına rağmen, proses teknolojileri genel anlamda benzerdir ve birim işlemler dört aşamaya ayrılabilir:

- Aşama 1: EO reaksiyonu, EO geri kazanımı ve karbondioksit giderme;
- Aşama 2: Yoğunlaşmayan maddelerin çıkarılması ve EO saflaştırma;
- Aşama 3: Glikol reaksiyonu ve susuzlaştırma
- Aşama 4: Glikol saflaştırma.

Bu adımlar aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

7.2.2.1 Etilen oksit reaksiyonu (Aşama 1.1)

Besleme stoku etilen, tipik olarak bir buharlı parçalayıcıdan boru hattıyla alınır. Oksijen hava ile sağlanabilir (hava bazlı proseste), ancak modern prosesler, hava ayrışım ünitesinden boru hattıyla alınan saf oksijeni temel alır. Hem oksijen hem de etilen son derece saf olmalıdır.

Etilen ile oksijen arasındaki reaksiyon, çok borulu, sabit yataklı bir reaktörde, borularda gümüş katalizör ve kovan tarafında soğutucu ile gerçekleştirilir. Ekzotermik reaksiyonların ürettiği ısı, soğutucu tarafından giderilir ve buhar üretilerek geri kazanılır. Buhar, tesisin çeşitli bölümlerinde ısıtma aracı olarak kullanılmaktadır.

EO reaktörlerinde sürekli olarak büyük bir gaz akışı sirkülasyonu vardır. Reaksiyon ürünleri (EO, karbondioksit ve su) sirküle edilen gazdan giderilirken, dönüştürülmemiş oksijen ve etilen reaktöre geri dönüştürülür. Heterojen katalizli doğrudan oksitleme proseslerinde yangın ve patlama riski vardır ve bu nedenle geri dönüştürülen gaz, yanıcı bir karışım oluşturmeyen oksijen seviyelerinde çalışma sağlayan bir seyreltici içerir. Anketi yanıtlayan tüm sahalarda seyreltici olarak azotla karşılaştırıldığında daha yüksek oksijen seviyelerine izin veren, sıcaklık artışı sınırlamada daha etkili olan, proses gazlarının resirkülasyonu/basınçlandırılması için daha az enerji gerektiren ve temizleme gazlarının yakıt olarak kullanılmasına izin veren metan kullanılmaktadır. (Bununla birlikte, bazen metan bulunmayabilir; bu durumda, sınırlı bir süre için azot kullanılır.) Katalizör performans kontrolü için geri dönüşüm gazına az miktarda organik klorlu bileşik (tipik olarak etilklorür veya dikloroetan) ilave edilir ve çeşitli ürün ve çıktı akımlarında kısmen inorganik klorür (örn. NaCl) halinde klora rastlanır.

Etan, argon ve azot gibi inertlerin ve etilen ve oksijen beslemelerinde bulunan safsızlıkların birikimini azaltmak için geri dönüşüm gazından (hacmen yaklaşık % 0,1-0,2) bir havalandırma akımı, yani inert tasfiyesi alınır. İnert havalandırması tipik olarak yakıt gazı olarak kullanılır ve yakılır (örn. bir parçalayıcı fırınında veya buhar kazanında).

Geri dönüşüm gaz döngüsüne etilen takviyesi, oksijen ve seyreltici eklenir.

Geçmişte sadece oksijen yerine hava kullanan tesislerin biraz farklı bir konfigürasyonu vardı: Prosese hava beslemesi ile giren büyük hacimli inert azotu bertaraf etmek için, geri dönüşüm gazının bir kısmı, etilen'in büyük bir kısmını dönüştürmek üzere ikinci bir EO reaktörüne (tasfiye reaktörü) yönlendiriliyordu. EO, tasfiye reaktörü ürün gazından suda absorpsiyon yoluyla geri kazanılıyor ve kalan gazlar (dönüştürülmemiş etilen, azot ve karbondioksit) atmosfere veriliyordu. Bu doğrultuda, saf oksijen bazlı tesislerle karşılaştırıldığında, hava bazlı tesisler daha yüksek atmosferik emisyonlara ve daha düşük verime sahipti.

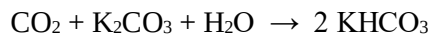
7.2.2.2 EO geri kazanımı (Aşama 1.2)

EO suyla tamamen karışabilir. Ortam sıcaklıklarında ve katalizörlerin yokluğunda, EO'nun H₂O ile reaktivitesi (glikollerin oluşturmak için), geniş bir pH aralığında çok düşüktür, bu da suyu EO giderme/geri kazanım için uygun bir yıkama aracı haline getirir. EO, gazlı reaktör çıkış akımından suda absorpsiyonla geri kazanılır. Absorberden gelen sulu EO çözeltisi bir sıyırıcıda (desorber) konsantre hale getirilir. Sıyırıcının tepe akımı, yoğunlaşmayan maddeleri gidermeye ve EO saflaştırmaya yönelik bir bölüme yönlendirilen konsantre bir EO-su karışımıdır (Aşama 2, aşağıya bakınız). Sıyırıcının dip akımı, soğutulan ve EO absorberine geri dönen, EO içermeyen bir su akımıdır.

EO ve/veya glikollerin geri kazanım için daha fazla işlenen glikollerin ve/veya tuzların birikmesini azaltmak için EO geri kazanım kısmından tipik olarak bir veya daha fazla tahliye akımı alınır.

7.2.2.3 Karbondioksit giderme (Aşama 1.3)

EO absorberini terk eden geri dönüşüm gazının bir kısmı, sıcak potasyum karbonat çözeltisinde, basınç altında hidrojen karbonat olarak absorbe edilerek karbondioksitin (oksitleme prosesinde üretilen) giderildiği kolona yönlendirilir:



Karbondioksit daha sonra atmosferik bir sıyırıcıda (geri reaksiyon) karbonat çözeltisinden çıkarılır. Sıyırıcının üst kısmından çıkan karbondioksit havalandırması, UOB'leri çıkarmak için işlemden sonra ya atmosfere yönlendirilir ya da daha fazla kullanılmak üzere (örn. gazlı içecekler) geri kazanılır. Sıyırıcının dibinden gelen rejenere edilmiş karbonat çözeltisi soğutulur ve karbondioksit absorberine geri dönüştürülür. Absorberden gelen karbondioksitten arındırılmış tepe akımı geri dönüşüm gazı akımıyla yeniden birleştirilir ve EO reaktörlerine yönlendirilir.

7.2.2.4 Yoğunlaşmayan maddelerin çıkarılması ve EO saflaştırma (Aşama 2)

EO-buhar karışımı halindeki EO sıyırıcı (desorber) tepe akımı, kısmen yoğunlaştırılır ve eser miktardaki karbondioksit, etilen ve diğer yoğunlaşmayan kalıntıların sıyırma gibi bir yöntemle giderildiği bir saflaştırma ünitesine yönlendirilir. Saflaştırılmış EO-su karışımı, yüksek saflıkta EO geri kazanımı için bir üniteye ve/veya glikol reaktörüne yönlendirilirken, yoğunlaşmayan maddeler geri dönüşüm gazı döngüsüne geri gönderilir.

Avrupa'daki çoğu tesis, yüksek saflıkta EO'nun saflaştırılmış EO-su karışımının arıtılması yoluyla geri kazanıldığı bir EO saflaştırma ünitesine sahiptir. Kalan proses suyu ya EO geri kazanım bölümüne geri dönüştürülür ya da glikol ünitesine yönlendirilir. EO ürünü tipik olarak soğutulur ve depoya yönlendirilir.

EO, ortam sıcaklıklarında gazdır. Ortam sıcaklıklarında ve yükseltilmiş basınçlarda depolanması mümkün olsa da, genellikle kaynama noktasının altında bir azot örtüsü altında (10,8°C) depolanır. EO depolamadan çıkan havalandırma gazları ve EO içeren diğer havalandırma gazları genellikle EO'yu geri kazanan ve prosese geri dönüştüren bir absorber aracılığıyla atmosfere verilir. Tesiste hemen kullanılmayacaksa, EO normalde doğrudan tesis depolama tanklarından yüklenen demiryolu tank arabaları ile sevk edilir. Transfer genellikle yaklaşık 350 kPa'lık azot basıncında gerçekleşir.

7.2.2.5 Glikol reaksiyonu ve susuzlaştırma (Aşama 3)

Glikoller, yükseltilmiş sıcaklıkta (tipik olarak 150-250°C) çalışan bir reaktöre EO ve su karışımının beslenmesiyle üretilir. Bu şartlar altında reaksiyon hızları hızlıdır ve katalist gerekmez. Tüm EO'nun tam olarak tepkimeye girerek dönüştürülebilmesi için yeterli kalma süresi sağlanmıştır.

EO'nun buharlaşmasını önlemek için tipik olarak 10–40 barg'lık bir reaktör basıncı uygulanır. Reaktör beslemesi, adyabatik sıcaklık artışını sınırlandırmak ve MEG'ye seçiciliği artırmak için fazla su içerir. Tipik olarak glikol ürünleri ağırlıkça %75-92 MEG'den, geri kalanı ise DEG ve bazı TEG'den oluşur. EO beslemesinin tamamı (%100) glikollere dönüştürülür (MEG, DEG, TEG veya ağır glikoller).

Glikol reaktöründen gelen ürün akımı çeşitli glikol ürünlerini ve fazla suyu içerir. Fazla su, daha sonra vakumlu damıtma ile çok etkili buharlaşmayla giderilir ve ısı alışverişinden sonra tekrar glikol reaktörüne geri döndürülür. Safsızlıkların birikimini azaltmak için geri dönüştürülmüş sudan bir sızıntı alınır. Bu kademede üretilen düşük basınçlı buhar, ünitenin çeşitli yerlerinde ısıtma aracı olarak kullanılır.

7.2.2.6 Glikol saflaştırma (Aşama 4)

Suyu tükenmiş ham glikol akımı, ayrı glikol ürünlerini yüksek bir saflıkta geri kazanmak için bir dizi vakumlu kolonda ayrımlanır. MEG üretim sürecindeki ortak ürünler, azalan miktarlarda olmak üzere dietilen glikol (DEG), trietilen glikol (TEG) ve daha ağır glikollerdir. Ayrı glikol ürünleri, sonraki ayırlama ile geri kazanılır. Glikol ürünleri soğutulur ve depoya yönlendirilir. Son vakum kolonundan gelen dip akımı daha ağır glikolleri içerir ve glikolün ileri geri kazanımı için satılabilir veya bertaraf için gönderilebilir (örn. yakma).

7.2.3 Normalden farklı çalışma koşulları

NFÇK işlemleri, planlanmış ve öngörülemeyen olayları kapsar. Daha yüksek veya daha düşük emisyonlara neden olabilirler ve bir veya daha fazla çevresel ortamı etkileyebilirler. Çevreye emisyonlar, emisyonlardaki artışı (örn. önemli azaltma cihazları için yedek veya destek sistemler) ve öngörülemeyen olayları önlemek için kullanılan sistemlere bağlıdır (bkz. 2.4.11).

Aşağıda, kararlı ve normal çalışma prosedürlerinden farklı olan işlemlerin örnekleri verilmiştir.

7.2.3.1 Spesifik normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki işlemler, kararlı ve normal çalışma prosedürlerinden farklıdır:

- Ürün izolasyonu: Etilen oksit yıkayıcının işletilmesiyle ilgili bir sorun, devridaim gazlarında ve dolayısıyla temizlenmiş gaz akımında daha yüksek miktarlarda etilen oksit oluşmasına yol açar. Etilen oksit yüksek buhar basıncına sahip olduğundan, etilen oksitin geri dönüştürülmüş yıkama suyundan eksik geri kazanılması sorunu, devridaim sonrası yıkama gazlarında yüksek etilen oksit seviyesine yol açabilir.
- Isı giderme: Oksitleme ekzotermiktir ve bu ısı normalde buhar üretmek için suyun buharlaştırılmasıyla (veya yağın ısıtılmasıyla) giderilir. Su (veya yağ) beslemesi kesintiye uğrayacak veya sorunlu bir seviyeye düşürülecek olursa veya aynı sonuca yol açan başka bir sorun meydana gelirse, bu durum reaktörün aşırı ısınmasına yol açabilir; bu da ani sıcaklık yükselmesine ve dolayısıyla basınç tahliye sisteminin çalıştırılmasına ihtiyaç duyulmasına neden olabilir.
- Aşırı dozlama: Organoklor inhibitörünün aşırı dozlanması, devridaim proses gazlarında bulunan bu miktarın düzeyini ve dolayısıyla tasfiye gazı akımında bulunan miktarı artıracaktır.
- Kontaminasyon: Etilen oksitin polimerleşmesini katalize edecek bir maddenin varlığı, muhtemelen acil durum tasfiye sistemlerinin operasyonunu gerektirecek bir ısıl sürüklenme reaksiyonuna yol açabilir ve bu da alıcı ortama salınımla sonuçlanır.

7.2.3.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki genel olaylar EO üretim tesislerindeki standart operasyon prosedürlerinden farklıdır:

- Rutin devreye alma: Tesisini doldurma işlemi, gazların yer değişimine sebep olabileceğinden bir noktada bu gazların havalandırılması gerekebilir.
- Bakım hazırlığı için kapatma: Ünite durdurulduğunda envanterinin çıkarılması gerekir ve özellikle bakım faaliyetlerinin beklendiği yerlerde tehlikeli maddeleri (ve özellikle etilen oksiti) ortadan kaldırmak için bir tasfiye prosesi kullanılabilir. Bu, ekipmanın yıkanmasını, AAT'ye daha yüksek bir yük gönderilmesini ve yüzey suyu (yağmur suyu) başlığına emisyon riskini içerir.
- Basınç kontrolünün arızası: Depolama tankının basınç kontrol sistemiyle (muhtemelen azot besleme vanası veya bir terminal PSV) ilgili bir sorun, sürekli emisyonlara yol açabilir. Bu, basınçlı azot doldurma işlemlerinin gerçekleştirildiği yerlerde özellikle sorun olabilir.
- Sıcaklık kontrolünün arızası: Soğutma hizmetinin (sıkışmış vana, pompa arızası, kontrol döngüsü sorunu vs. nedeniyle) tedarik edilmesiyle ilgili bir sorun “kaynamaya” ve dolayısıyla emisyonla yol açabilecek aşırı basınçlanmaya neden olabilir.
- Azaltma tesisinin arızası: Görevi depolama tankından gelen emisyonları azaltmak olan herhangi bir yıkayıcıda veya oksitleyicide sorun.
- Vakum altında çalışan sistemlere normalden daha fazla hava sızıntısı: Bu, püskürtücünün su/buhar kullanımını ve suya veya havaya net emisyonları artıracaktır.
- Patlatma diskinin korozyonu veya çalışmasından kaynaklanan muhafaza kaybı nedeniyle tesisin boşta olması.
- Servis veya kamu hizmeti arızası: Soğutma suyu ve/veya soğutulmuş su, güç, dağıtık kontrol sistemi (DCS), veya cihaz havasında arıza.

7.2.4 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

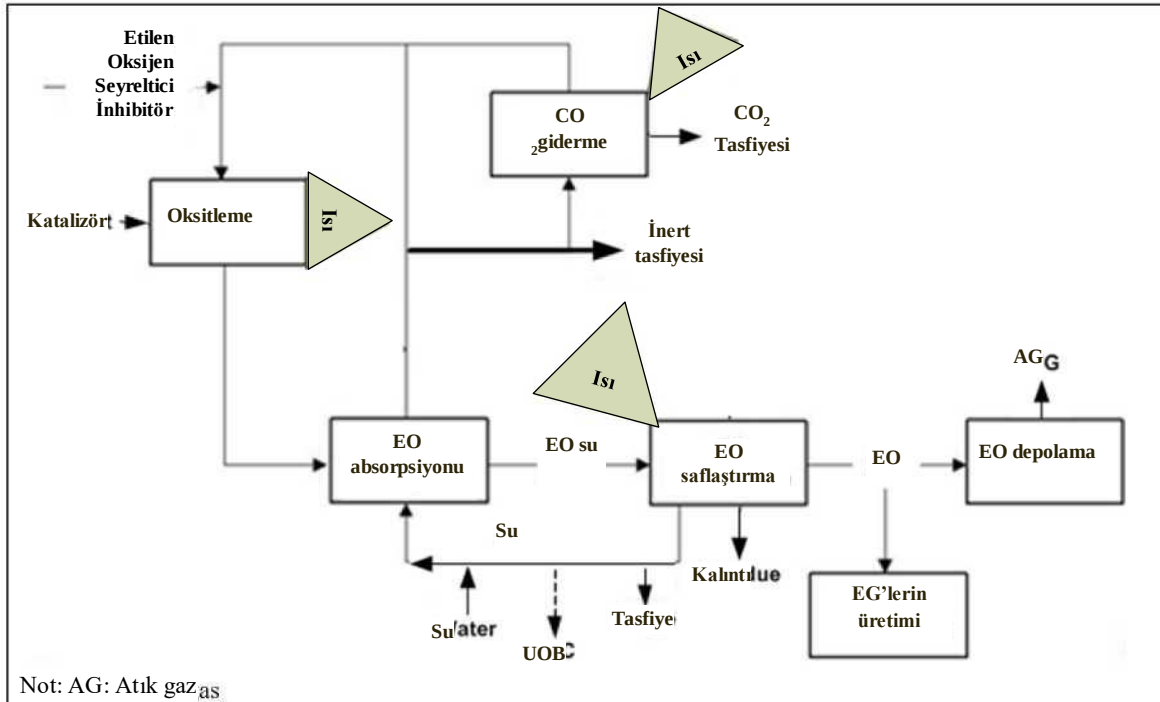
Aşağıdaki sistemler çevrenin korunması için önemli işlemler gerçekleştirirler ve mümkün olan en uzun süre boyunca çalışır durumda olmalıdırlar:

- hava:
 - havalandırma gazı arıtımı (yıkayıcılar, oksitleyiciler);
 - oksileme döngüsünde geri dönüştürülmüş gazın kontrolü;
 - CO₂ giderme/arıtma sistemi;
- su:
 - sıyırma;
- atık:
 - katalizör yönetim sistemi/prosedürleri.

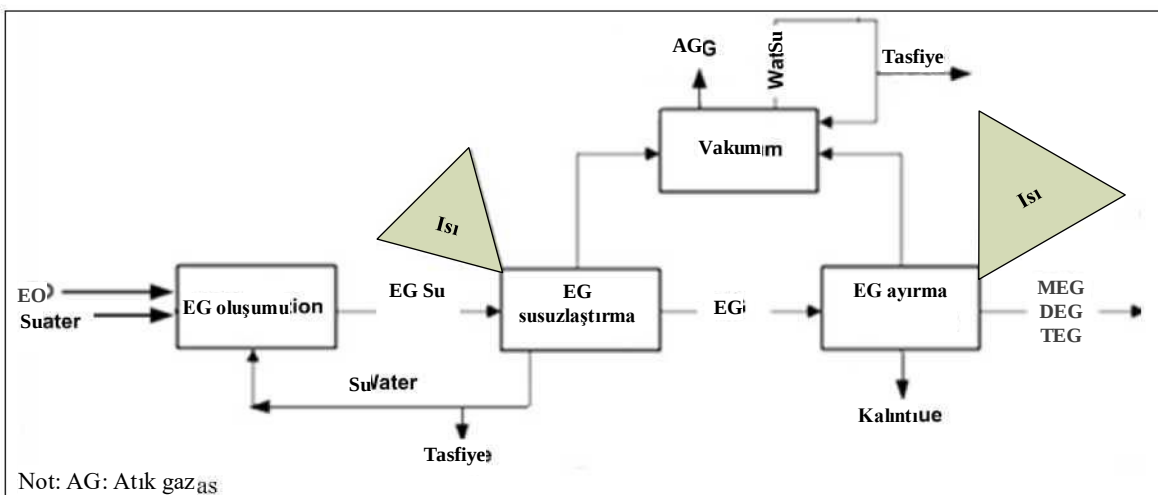
7.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

Farklı koşullar belirtilmediği takdirde, bu bölümdeki etilen oksit üretimi için emisyon ve tüketim verileri, seyreltici olarak metanın kullanıldığı oksijen bazlı prosese atıfta bulunur. Bazı yerlerde, oksijen bazlı yöntemin çevresel faydalarını göstermek amacıyla eski hava bazlı proses hakkında bilgi de verilmektedir.

Hava ve su emisyonlarının başlıca kaynakları EO ünitesi için Şekil 7.3'te ve EG ünitesi için Şekil 7.4'de gösterilmiştir.



Şekil 7.3: Bir EO tesisi ve emisyon kaynaklarının blok akış diyagramı



Şekil 7.4: Bir EG tesisi ve emisyon kaynaklarının blok akış diyagramı

7.3.1 Hava emisyonları

Oldukça eski bir raporda [130, AK UOB Görev Gücü 1990] etilen oksit tesislerinden çıkan ortalama UOB (arıtmadan önce) değerleri 20,5 kg/t etilen oksit ürünü olarak belirtilmektedir. Hava bazlı tesislerde UOB'ler ağırlıklı olarak ikincil absorber havalandırmasından ve ayırlama kulesi havalandırmasından kaynaklanırken, oksijen bazlı ünitelerde ana kaynaklar havalandırma gazı yıkayıcı ve karbondioksit absorpsiyon sistemidir. UOB oluşumlarının bir karşılaştırması aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7.2: EO üretiminden havaya spesifik emisyonlar

	Hava bazlı tesisler	Oksijen bazlı tesisler
Metan (kg/t EO ürünü)	6	3
Etilen (kg/t EO ürünü)	92	0,1–2,5
Etilen oksit (kg/t EO ürünü)	1	0,5

7.3.1.1 İnertler reaksiyon bölümünden tasfiyesi

Gaz döngüsünden tasfiye edilen inertlerin büyük bir akım oluşturduğu hava tabanlı prosesin aksine, oksijen bazlı proseslerden gelen inert tasfiye işlemi, geri dönüştürülmüş gazın sadece küçük bir kısmıdır (örn

. %0,1-0,2) ve ağırlıklı olarak hidrokarbonların (örn. metan, etan) yanı sıra az miktarda argon ve azottan oluşur. Oksitleme reaksiyonunu modifiye etmek için küçük miktarlarda kullanılan az miktarlarda etilen diklorür veya etil klorür de mevcuttur. Bu akım, yakılmak için yakıt gazı şebekesine aktarılır.

Tasfiye, CO₂ giderme adımının yukarı (Şekil 7.3'te gösterildiği gibi) veya akış aşağı yönünde bulunabilir. Toplanan verilere göre tasfiye uygulaması, tesislerin yaklaşık yarısında CO₂ gideriminin akış yukarısında, diğer yarısı da akış aşağısındadır.

İnert tasfiyesinin bileşimi aşağıdaki gibidir:

- Tasfiye işleminin CO₂ giderme adımından önce veya sonra gerçekleşip gerçekleşmediğine bakılmaksızın, etilenin bir kısmının tam oksitlenmesinden kaynaklanan karbondioksitin bir kısmı mevcut olacaktır. Geçiş başına dönüşüm verimliliğinden ziyade seçicilik hedeflendiğinden, devridaim gazı önemli miktarda reaksiyona girmemiş/oksitlenmemiş etilen içerecek ve bu gazda reaksiyona girmemiş oksijen de bulunacaktır. Etilen, oksijen ve karbondioksit oranları, reaktiflerin eklenme oranlarına, oksitlenme reaksiyonunun dönüşüm miktarına ve seçiciliğine ve tasfiye akımının giderildiği yere bağlıdır.
- Devridaim proses gazı ve dolayısıyla tasfiye edilen gaz, iz miktarda etilen oksit içerir.
- Tamamen karbondioksite oksitlenen etilen oranını en aza indirmeye yardımcı olmak için bir organoklorin inhibitörün (etilklorür veya dikloroetan gibi) eklenmesi, bunun da devridaim gazlarında mevcut olacağı anlamına gelecektir (iz miktardan fazla olmayacaktır).
- Prosesin daha yüksek bir oksijen konsantrasyonunda emniyetli bir şekilde çalışmasını sağlamak için normalde metan olan bir seyreltici eklenecektir. Toplanan verilere göre, normal çalışma koşulları altında tüm tesislerde seyreltici olarak metan kullanılmaktadır.
- Hammaddelerde mevcut olan kirleticiler (örn. etan ve argon) ve proseste oluşan yan ürünler (örn. asetaldehit, formaldehit, asetik asit ve formik asit) de genellikle çok düşük seviyelerde olmak üzere tasfiye gazı sisteminde mevcut olacaktır; ancak bunların bir kısmı

(ve bir miktar etilen), etilen oksit yıkama adımıyla belirli bir ölçüde emilecektir ve sonuç olarak hafif uçların bir kısmını oluşturabilir [40, US EPA 1986], [42, Reuss ve ark. 2012], [90, Rebsdatt ve ark. 2012].

7.3.1.2 CO₂ giderme bölümünden kaynaklanan hava emisyonları

Etilenin bir kısmı tamamen karbondioksit oksitlenir ve bu nedenle CO₂ konsantrasyonunu uygun bir seviyede tutmak için bunun bir kısmının devridaim proses gazı akımından giderilmesi gerekir. Karbon dioksit, etilen oksit izolasyonundan sonra geri dönüştürülen proses gazının yeterli bir kısmını, daha sonra karbondioksitin sıyrılarak desorbe edilebileceği uygun bir ortama (normalde potasyum karbonat) absorbe ederek devridaim proses gazlarından giderilir.

Oksijen bazlı proseste, karbondioksit sıyrıcısının tepe akımı (Şekil 7.3'de CO₂ tasfiyesi olarak gösterilmiştir) karbondioksit, su (buhar) ve az miktarda etilen, metan, EO ve aldehitler içerir. Termal veya katalitik oksitleme ile arıtılabilir. Ortaya çıkan akım esasen iz miktarda hidrokarbon (metan ve/veya etilen) içeren saf karbondioksittir (ve su). Mümkün olduğunda, bir müşteriye satılır. Daha sık olarak, arıtılan akım atmosfere verilir. Spesifik emisyon seviyeleri Tablo 7.3'de verilmiştir.

Tablo 7.3: EO proseslerinden havaya spesifik emisyonlar

	Arıtmadan önce		Arıtmadan sonra	
	Tüm birimler	En düşük % 50	Tüm birimler	En düşük % 50
Etilen (kg/t reaktör çıkışlı EO)	0,1–2	BV	BV	BV
Metan (kg/t reaktör çıkışlı EO)	0–1	BV	BV	BV
Etilen ve metan (kg/t reaktör çıkışlı EO)	0,4–3	0,4–1	0*–3,1	0*–0,2
* Katalitik/termal oksitleme ile arıtma durumunda emisyonlar sıfır kabul edilir. Not: BV : bilgi verilmemiştir. Kaynak: [41, CEFIC 2010]				

Aşağıdaki aralıklar anketlerden (oksijen bazlı proses için) elde edilenlere göre türetilmiştir.

Tablo 7.4: EO proseslerinin CO₂ tasfiyesinden havaya spesifik emisyonlar

	Son arıtma olmadan/son arıtmadan önce		Katalitik oksitlemeden sonra	
	Tesislerin sayısı	Emisyon (kg/t reaktör çıkışlı EO)	Tesislerin sayısı	Emisyon * (g/t reaktör çıkışlı EO)
Metan	3	0,03–1,45	3	0,2–8
MOUOB	3	0,07–1,35	3	0,8–9
* CO ₂ akışının pazarlandığı tesisler dahil.				

Bu akışları izlemede bildirilen ortak yöntemler aşağıdaki gibidir.

Tablo 7.5: Havaya salınan emisyonlar için izleme yöntemleri

Analitik metot	MOUOB	Metan	Aldehitler
	DIN EN 13649 GC, GC/MS, HPLC	ISO 14965 EN GC	DIN EN 13649 GC/MS, HPLC
Sıklık	Yılda bir kez	Yılda bir kez	Yılda bir kez
Numune boyutu	1.000 cm ³	1.000 cm ³	1.000 cm ³
Referans	Kurutulmuş CO ₂	Kurutulmuş CO ₂	Kurutulmuş CO ₂

7.3.1.3 EO izolasyonundan kaynaklanan UOB emisyonları

Etilen oksitin absorbe edildiği su, devridaim proses gazında (etilen, aldehit, organoklor inhibitörü gibi) bulunan çeşitli UOB'leri de içerecektir ve bunlar, saflaştırma işleminden önce desorbe edilen etilen oksitten sıyrılır. Kolonun tepe kısımları da muhtemelen bir miktar etilen oksit içerecektir. Prosese geri dönüştürülmedikleri takdirde, etilen oksit ve diğer UOB'ler içerebilecekleri, salınmadan önce uygun arıtmadan geçmeleri gerektiği anlamına gelir.

7.3.1.4 Yıkayıcılardan kaynaklanan EO emisyonları

EO içeren havalandırma akışları için ortak arıtma sistemi, örn. EO geri kazanımından/saflaştırmasından, EO yaşı yıkayıcıda geri kazanılır. Bir miktar EO içeren bir üst azot akışına sahiptir. Daha fazla UOB azaltımı gerekmiyorsa, bu yıkayıcı çıkış akımı atmosfere verilir. Tüm üniteler için EO konsantrasyonu aralığı ağırlıkça 0,1-40 ppm'dir (yaklaşık 0,13-54 mg/Nm³) ve ünitelerin en düşük %50'lik kısmı ağırlıkça 0,1-3 ppm (yaklaşık 0,13-4 mg/Nm³) içerir [116, CEFIC 2000], [90, Rebsdatt ve ark. 2012], [41, CEFIC 2010].

7.3.1.5 EG ayırlamadan kaynaklanan hava emisyonları

Yoğunlaşmayan gazlar, sırasıyla suyu gidermek ve ayrı etilen glikolları ayrıştırmak için kullanılan buharlaştırıcılara ve damıtma kolonlarına hizmet eden vakum sistemlerinden havaya verilir.

Tahliye edilen gazlarda bulunan maddeler arasında şunlar bulunabilir:

- etilen glikoller: bunlar çok düşük buhar basınçlarına sahiptir ve verimli yoğunlaşmanın kullanıldığı durumlarda önemli miktarlarda salınma olasılıkları düşüktür;
- UOB'ler: herhangi hafif uçlar (hidroliz adımı sırasında üretilen uçucu aldehit yan ürünleri ve reaksiyona girmemiş etilen oksit) suyla birlikte geri dönüştürülmelidir.

7.3.1.6 EO absorberin açık soğutmasından havaya salınan emisyonlar

EO sıyrıcısının (desorber) sulu dip akımının (bkz. 7.2.2.2), yıkama verimliliğini korumak için EO absorbere geri dönmeye önce soğutulması gerekir.

Tesislerin çoğu dolaylı soğutma kullanırken, bazı tesislerde EO'yu absorbe etmek için kullanılan su bir soğutma kulesinde soğutulur. Bu su iz miktarda organik madde içerdiğinden, soğutma kulesindeki hava UOB içerecektir. Soğutma kulesinden çıkan gaz akımının doğrudan arıtması gerçekleştirilmez ve soğutma kulesi buharları atmosfere verilir. UOB emisyonları, EO sıyrıcısındaki sıyırma işlemi iyileştirilerek azaltılır. Atmosfere giden son emisyon genellikle 0,03 kg EO eski reaktörün UOB/t'sinden azdır (sıyırma işlemi optimizasyonu olmadan EO eski reaktörün 0,6 kg VOC/t'sine karşılık [116, CEFIC 2000]). Bununla birlikte, hava akımındaki UOB içeriği algılama sınırına yakın ve hatta altında olduğundan ve absorbe etme suyundaki organik içerik, soğutma kulesinin girişinden çıkışına kadar sadece az bir farklılık gösterdiğinden, bu emisyon miktarının tayini oldukça zordur.

7.3.2 Su emisyonları

Sulu atık akımları genellikle merkezi sistemlerde diğer akımlarla birlikte biyolojik olarak arıtıldığı için (bkz. CWW MET-Ref belgesi), genel emisyonlara asıl katkısının belirlenmesi zorlaşır. Sürekli olmayan atık su akışları da mevcuttur. Proses ekipmanının örneğin bakımdan önce durulanması, zayıf bir hidrokarbon akışı yaratır. Temizlik operasyonlarının sayısı bakım rejimine oldukça bağlıdır ve deşarj sıklığı yılda 10 defa ile beş yılda bir defa arasında değişebilir.

7.3.2.1 EO üretiminden çıkan atık su

Etilen oksit ürününün suda absorbe edilmesi, bazı etilen glikollerin kaçınılmaz bir şekilde oluşmasına yol açar. Absorbsiyon suyu geri dönüştürüldüğünde, etilen glikollerin birikme olasılığı vardır ve bunun kapsamını sınırlandırmak için bir tasfiye akımı (Şekil 7.3'de gösterildiği gibi) gereklidir. Ayrıca, bu geri dönüşüm döngüsü içinde tuzların da birikme potansiyeli vardır.

Tasfiye akımı ihtiyacı, öncelikle etilen glikol seviyelerini yönetmek olduğundan, etilen glikoller mevcut olacaktır. Tasfiye akımı, organik asitler veya pH değeri ayarlanmışsa bunların tuzlarını da içerebilir.

Etilen oksitin saflaştırılmasından önce konsantre edilmesinden sonra tasfiye akışı çıkarılır. Bu nedenle, tasfiye akımı, normal işletme şartlarında yalnızca eser miktarda etilen oksit içermelidir.

Tasfiye akımı genellikle EO ünitesinde yoğunlaştırılır (pazarlanabilir yan ürünler elde etmek için) veya tekrar kullanılmak ve daha fazla işlenmek üzere EG ünitesine yönlendirilir. Organik madde konsantrasyonu geri kazanılamayacak kadar düşükse ve tasfiye akımı, ilgili bir EG ünitesinde yeniden kullanıma dair kalite taleplerini karşılamıyorsa, atık su olarak boşaltılır ve biyolojik arıtmaya yönlendirilir.

7.3.2.2 EG üretiminden çıkan atık su

Monoetilen glikol oluşumunu en üst düzeye çıkarmak için, genellikle etilen oksit hidroliz reaksiyonu sırasında stokiometrik olarak oldukça fazla su miktarda kullanılır. Hem üretilen sıvı atık miktarı hem de tüketilen su miktarı, suyun etilen glikollerden ayrıştırıldıktan sonra geri dönüştürülmesiyle en aza indirilir. Hidroliz reaksiyonu sırasında oluşan aldehitler suda kalır ve bu nedenle geri dönüştürülmüş suyun bir kısmının tasfiyesiyle bunların seviyelerinin kontrol edilmesi gerekir (bkz. Şekil 7.4). Bu tasfiyenin atık su olarak bertarafı mümkündür. İçerisinde aldehitler ve muhtemelen etilen glikoller bulunacaktır.

7.3.2.3 Vakum sistemlerinden kaynaklanan su emisyonları

Ayrı etilen glikollerin ayrıştırılması, vakum şartlarında gerçekleştirilen çoklu damıtma ile gerçekleştirilir. Vakum üretmek için kullanılan sistemler, sulu bir çıktı oluşması durumunda buhar püskürtücüler ve/veya sıvı halkalı pompalardan oluşabilir. Etilen glikoller kolayca yoğunlaştırılabilir (düşük buhar basınçları nedeniyle) ve suyla karıştırılabilir olduğundan, boşaltılan gazlarda bulunan miktarları (örn. yoğunlaştırılmamış veya sürüklenmiş), vakum sistemlerinden kaynaklanabilecek,

buhar ejektörlerinden gelen kondensat veya su kullanan (glikol yerine) halkalı sıvı pompalarından gelen su tasfiyesi gibi atık sulara aktarılacaktır.

7.3.3 Hammadde kullanımı

7.3.3.1 Etilen ve oksijen tüketimi

EO/EG üretiminde etilen ve oksijen (veya daha önce hava) olmak üzere iki ana hammadde vardır. Tipik aralıklar Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6: Etilen oksit proseslerinin hammadde tüketimi

		Oksijen bazlı proses	Hava bazlı proses
	Seçicilik (%)	75–90	65–75
Etilen	Tüketim (kg/t reaktör çıkışlı EO)	700–850	800–900
Oksijen	Tüketim (kg/t reaktör çıkışlı EO)	600–1.100	
<i>Kaynak : [116, CEFIC 2000] 2014'te CEFIC tarafından revize edilmiştir</i>			

Hammadde ve enerji tüketimi, EO katalizörünün seçiciliğine bağlıdır (bkz. 7.4.3.1.1).

7.3.3.2 EG tesislerinde EO tüketimi

Çeşitli ortak ürünlerin (mono, di ve trietilen glikollerin) hepsi potansiyel kullanım ve değerlere sahiptir ve bu nedenle etilen oksit tüketimi istenen (veya en azından kabul edilen) ortak ürün profili bağlamında değerlendirilmelidir.

Hedef ürünün bir tonu başına etilen oksit tüketim miktarının artmasının başlıca nedeni, son ayırma kolonunun dip tortusunda malzeme kaybı olabilir.

Glikol reaktörüne geri dönüştürülen su akımından tasfiye ile glikollerin kaybedilmesi de etilen oksit tüketim miktarının artmasına yol açar.

7.3.3.3 EO tesislerinde diğer tüketim

EO tesislerindeki diğer tüketimler arasında, metanın seyreltici olarak kullanımı, organoklor inhibitör (etilklorür veya dikloroetan gibi) kullanımı ve CO₂ emilimi için potasyum karbonat kullanımı yer alır.

7.3.4 Enerji tüketimi

EO/EG prosesi hem enerji tüketicisi hem de enerji üreticisidir:

- EO reaksiyon bölümü tipik olarak net bir enerji üreticisidir ve bu, buhar üretmek için kullanılır. Buhar üretimi EO katalizör seçiciliğine, seçicilik ise katalizörün tipine ve yaşına bağlıdır.
- EG bölümü ise net bir enerji tüketicisidir. Enerji tüketimini azaltmak için glikol susuzlaştırma bölümünde çok etkili bir evaporatör sistemi kullanılması mümkündür. Ayrıca,

glikol reaktöründe salınan ısı, glikollerin susuzlaştırıldığı bölümün enerji tüketimini azaltmak için kullanılır.

Katalizör seçiciliği ve EO ve EG bölümlerinin boyutları, ünitenin genel enerji dengesini etkiler ve ünitenin net buhar ithalatçısı mı yoksa ihracatçısı mı olduğunu belirler. Düşük katalizör seçiciliği (ve dolayısıyla etilenin karbon dioksit oksitlenme oranının artması), EO reaksiyon kısmında daha yüksek bir reaksiyon ısı salınımı ve buhar üretimine neden olur.

Proses, buhar üretmenin yanı sıra, fırınlar, enerji santralleri veya buhar kazanları için yakıt olarak geri kazanılabilecek bir dizi gaz ve sıvı çıktı akımı da üretir. Bu nedenle, enerji dengesinin optimizasyonu tipik olarak sahayla entegre bir şekilde gerçekleştirilir. Avrupa'daki her tesisin farklı özellikleri olduğundan, anlamlı bir enerji tüketim değeri vermek zordur. Bu rakamların verildiği durumlarda dahi, enerji tüketiminin düşük olması, tesisin daha fazla etileni karbondioksit döndürdüğü anlamına gelebileceğinden, değerleri yorumlamada dikkatli olunmalıdır.

Ayrımlama işlemleri

Etilen glikolleri içeren reaksiyon karışımından su giderilmesi ve ardından hem buharlaşma adımı ve bir dizi damıtma gerektiren, etilen glikolların birbirinden ayrılmasında enerji gereklidir.

Vakum üretimi

Etilen glikollerin birbirinden ayrıştırılması, vakum altında çalışan seri halindeki damıtma kolonları ile gerçekleştirilir. Vakum üretme seçenekleri, sıvı halkalı pompaları ve/veya buhar püskürteçlerini içerir. Etilen glikollerin kademeli olarak artan kaynama noktaları göz önüne alındığında, vakum seviyesinin yüksek olması muhtemeldir ve bu durum muhtemelen nispeten yüksek bir enerji talebini anlamına gelecektir.

Gaz geri dönüşümü

Dönüşüm oranı yerine seçicilik arayışı, proses gazlarının önemli bir kısmının reaktöre geri gönderilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu, kompresörlerin çalıştırılmasını gerektirecek ve bunun için de kayda değer bir enerji talebi söz konusu olacaktır.

7.3.5 Su kullanımı

EO üretimi

Etilen oksidi emmek için proses içinde su kullanılır. Etilen oksit, prosesin ilerleyen kısımlarında sudan ayrıştırılır ve bu da suyun geri dönüştürülmesine imkan sağlar (uygun soğutmadan sonra). Absorbsiyon sırasında oluşan glikollerin birikmesini sınırlandırmak için gerekli olan geri dönüştürülmüş sudan alınan tasfiye akımını telafi etmek için su ilavesi gereklidir.

Net su kullanımı, etilenin tamamen oksitlenmesinin sonucu olarak ortaya çıkacak sudan az miktarda etkilenebilir.

EG üretimi

Etilen glikoller bir hidroliz reaksiyonuyla üretildiğinden, kimyasal reaksiyon nedeniyle proses tarafından net su tüketimi vardır. Ancak, ağır glikollerin oluşumunu sınırlandırmak için, genellikle etilen glikol karışımından buharlaştıktan sonra geri dönüştürülen, stokiyometrik olarak önemli miktarda su fazlalığı söz konusudur.

Dolayısıyla reaksiyona giren suya ilave olarak su eklenmesinin temel sebebi, reaksiyon sırasında oluşan aldehitlerin birikimini sınırlandırmak için gerekli olduğu için geri dönüştürülmüş sudan alınan tasfiye akımını telafi etmek olacaktır.

7.3.6 Eş ürünler, yan ürünler ve atık üretimi

7.3.6.1 Karbondioksit

Proses açıklamasında (Bölüm 7.2.2) belirtildiği gibi, karbondioksit, doğrudan oksidasyonun ana yan ürünüdür. Yüzde 70-90'lık bir seçicilik, reaksiyonda üretilen her ton EO için maksimum 0,86-0,22 ton CO₂ oranına karşılık gelir.

Akış pazarlanmak üzere saflaştırılır veya akış aşağısındaki bir üniteye sıvılaştırılır, veya atmosfere salınır.

7.3.6.2 EO geri kazanımı ve saflaştırmadan çıkan glikol kalıntısı

Etilen oksidin saflaştırılması sırasında bir tortu ortaya çıkar. Yüksek hidrokarbon konsantrasyonlu tüm akımlar genellikle bir yan ürün olarak (opsiyonel olarak EG ünitesinde daha fazla işlendikten sonra) satılır veya atık olarak yakılır. 2003 tarihli LVOC MET-Ref belgesinde, oluşumların 0,5-10 kg/t reaktör çıkışlı EO aralığında ve tipik hidrokarbon içeriğinin ağırlıkça %40'ının TOK olduğu bildirilmiştir [116, CEFIC 2000]. Toplanan veriler, EO saflaştırmasından elde edilen glikol kalıntısı için 3 kg/t ile 45 kg/t EO arasında yüksek değerler olduğunu göstermiştir.

7.3.6.3 Harcanmış EO katalizörü

Katalizörün seçiciliği, zamanla bozulur ve katalizörün nihayetinde yeni bir katalizör ile değiştirilmesi gerekir. EO katalizörü zaman içinde verimliliğini kaybeder ve periyodik olarak değiştirilir (tipik olarak bir ila dört yılda bir). Ortaya çıkma miktarı 0,12-0,8 kg/t EO'dur (birimlerin düşük %50'lik kısmı için 0,12-0,3 kg/t EO) [116, CEFIC 2000]. Katalizör, gümüş içeriğinin geri kazanılması için geri kazanım birimlerine gönderilir. Katalizörün inert, inorganik desteği, gümüş geri kazanıldıktan sonra düzenli depolama sahasına boşaltılmalıdır.

7.3.6.4 EG ayırlama ve saflaştırmadan çıkan tasfiye akımları ve ağır uçlar

EG ayırlama ve saflaştırma, glikol ayırıştırma ünitesinin son kolonundan gelen ağır glikollerden (oligomerler) oluşan dip akımıyla birlikte, bazı tasfiye akımlarının üretilmesine yol açar. Müşteri bulunabilirse bu akış genellikle satılır. Alternatif olarak yakılabilir. Toplanan veriler, EO ünitesinden alınan tasfiye akımının EG ünitesine yönlendirildiği durumlar da dahil olmak üzere, EG ayırmadan çıkan kalıntıların 1,4 kg/t ile 21 kg/t EO arasında değiştiğini göstermektedir.

7.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Proses entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra, kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

7.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

7.4.1.1 Proses yolu seçimi: Hava yerine oksijen kullanımı

Açıklama

Hava yerine oksijen beslemesine dayalı etilen oksit üretim prosesi.

Teknik açıklama

Etilen oksit üretmek için oksitleme reaksiyonu, proses verimliliğini artırmak (artan seçicilik yoluyla) için hava yerine oksijenle gerçekleştirilir. Metan, inert tasfiyesinin yakıt gazı olarak kullanılmasını sağlayan bir seyreltici (azot yerine) olarak kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha düşük etilen kullanımı, daha düşük karbondioksit oluşumu ve daha az çıkış gazı anlamına gelir.
- Yeniden kullanılabilen saf karbondioksitin geri kazanılması mümkündür (ör. örtme veya satış için).
- Havaya emisyonların azaltılması.
- Daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Oksijen bazlı prosesin seçicilik ve tüketim aralıkları

7.3.3.1 kısmında verilen Tablo 7.6'da hava tabanlı prosesle karşılaştırıldığında avantajlarıyla birlikte sunulmuştur.

Ortamlar arası etkiler

Oksijen bazlı proses, besleme olarak saf oksijene ihtiyaç duyar ve oksijen üretiminde enerji kullanılır. İyileştirilmiş seçicilik, daha az ısı oluşumu/geri kazanımı anlamına gelir (bkz. 7.3.4).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, yeni tesisler veya geniş çaplı iyileştirmeler için geçerlidir.

Ekonomi

Saf oksijen tüketiminin ek maliyetleri, azalan etilen kullanımı ve ton başına düşen sermaye gereksinimiyle fazla fazla telafi edilir. Ayrıca, UOB azaltma maliyetleri de azaltılmış olur.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

AB'deki birinci nesil tesisler hava kullanmış, ancak bunlar saf oksijen kullanan tesislerle değiştirilmiş veya bu tür tesislere dönüştürülmüştür. Artık AB'deki EO tesislerinin tümünde saf oksijen beslemesi kullanılmaktadır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

7.4.1.2 Reaksiyon bölümünden kaynaklanan UOB emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Toplanan verilere göre, tüm tesislerde inert tasfiyesi yakıt gazı olarak kullanılmaktadır. AB'deki çoğu tesis, etileni önceden PSA (adsorpsiyon) veya membranla ayırma yoluyla inert tasfiyesinden arındırmaktadır.

7.4.1.2.1 Etilenin geri kazanımı

Basınç salımlı adsorpsiyon (PSA), gaz moleküllerinin, spesifik belirli bileşikler diğerlerine tercih eden ve bu nedenle bunları çıktı akımlarından gideren katı veya sıvı bir yüzeyde (moleküler elek olarak da adlandırılan adsorban) tutulduğu bir ayırma yöntemidir. Daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

Membranla ayırma, organik içeriği geri kazanılmak üzere yoğunlaştırmak için kullanılır. Daha fazla bilgi için CWW MET-Ref'e bakınız.

7.4.1.2.2 İnert tasfiyesinin bir yakma ünitesine yönlendirilmesi

Bu teknik, akımın yakıt olarak yeniden kullanılmasıyla (örneğin sahadaki kazanlarda) enerjinin geri kazanılmasını içerir. Teknik açıklama için LCP MET-Ref belgesine bakınız.

7.4.1.3 CO₂ giderme sisteminden kaynaklanan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

Karbondioksit, sıcak bir karbonat çözeltisinde absorbe edilerek uzaklaştırılır. Karbondioksit daha sonra daha düşük basınç ve ısı ile karbonat çözeltisinden sıyrılır. Havalandırma akımı esasen karbondioksit ve sudan oluşmakla birlikte UOB'leri de (ağırlıklı olarak etilen ve metan) içerir.

Karbondioksit akımı, oksitleme reaksiyonunun seçiciliğini artıran herhangi bir teknik ile azaltılır (bkz. 7.4.3.1).

7.4.1.3.1 Karbondioksitin ürün olarak satılmak üzere geri kazanımı

Karbondioksit normalde nispeten saf bir formda izole edildiği için, UOB'leri gidermek için katalitik oksidasyon (bkz. 7.4.1.3.3) gibi ileri bir arıtmadan sonra, genellikle faydalı bir şekilde kullanılabilir.

CO₂'nin faydalı kullanımı, sistemden kaynaklanan CO₂ emisyonlarını azaltacaktır. Uygulanabilirlik, piyasanın durumuna ve bir CO₂ geri kazanım tesisi inşası için üçüncü şahıs yatırımcıların olup olmasına bağlı olacaktır.

Yaşam döngüsü temelinde, CO₂ emisyonlarında elde edilen azaltma CO₂'nin kullanım şekline (örn. alkolsüz içecekler için) ve bu kullanım için alternatif CO₂ kaynaklarına bağlı olacaktır.

Anketlere verilen yanıtlarda, sahaların yaklaşık %40'ı CO₂ akımının pazarlandığını bildirmiştir.

7.4.1.3.2 Aşamalı karbondioksit desorpsiyonu

Açıklama

Karbondioksitin sıyırılmasından önce karbonat çözeltisinden etilen ve metanın geri kazanılması.

Teknik açıklama

Karbon dioksitin absorpsiyon ortamından çıkarılması için gerekli basınçsızlaştırmanın bir yerine iki adımda gerçekleştirilmesi, iki akışın ayrıştırılmasına neden olur: ana CO₂ akışından ana UOB akışı.

"Flaşörler", karbondioksit sıyırıcıdaki karbondioksit giderilmeden önce, karbonat çözeltisinden absorbe edilen önemli miktarda etilen ve metanı geri kazanabilir. Flaşörün tepe akımları prosese geri dönüştürülebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Hava emisyonlarının azaltılması.
- Malzemenin geri kazanımı.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Oksijen bazlı oksitleme proseslerine uygulanabilir.

7.4.1.3.3 Boru sonu arıtma için oksitleyici kullanımı

CO₂ sıyırıcıdan çıkan gazda büyük oranda CO₂ ve kirletici olarak UOB'ler (örn. etilen ve metan) bulunur. Düşük UOB seviyeleri elde etmek için bu gaz, katalitik veya termal oksitleyiciler kullanılarak havaya emisyonları azaltmak veya saflaştırılmış karbondioksitin yeniden kullanımını sağlamak üzere arıtılabilir.

Katalitik oksitleyici

CWW MET-Ref'te verilen açıklamaya bakınız.

- Toplanan verilere göre bu en az dört sahada kullanılmaktadır; bu sahalardan üçü şunlardır: Sasol, Marl (Almanta), IQA, Tarragona (İspanya) ve Clariant, Gendorf (Almanta). Yeniden kullanım/pazarlama için veya atmosfere salınmadan önce son azaltma amacıyla karbondioksiti saflaştırmak için kullanılır.
- Katalitik oksidasyondan sonra, bir saha bir ton EO için 0,8 g MOUOB ve 0,2 g metan yükü bildirirken (bir periyodik ölçümden); diğerleri sırasıyla yıllık ve aylık ölçümlerden 4-9 g/t

ve 8-9 g/t EO'luk MOUOB yükleri ve 6-8 g/t ve 1,3-1,9 g/t EO'luk metan yükleri bildirmiştir.

Termal oksitleyici

CWW MET-Ref'te verilen açıklamaya bakınız.

Bu, veri toplamaya katılan kuruluşlardan sadece birinde, Ineos Oxide, Antwerp'te (Belçika) kullanılmaktadır.

7.4.1.4 EO izolasyonundan kaynaklanan hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Normal operasyon şartlarında hafif uç fraksiyonuyla ilişkili UOB emisyonlarını azaltmak için kullanılabilecek teknikler şunlardır:

Enerjiyi veya besleme stokunu geri kazanmak için gazın yeniden sıkıştırılması

- Hafif uçların geri dönüşümü: 7.3.1.3 kısmında belirtilen hafif tepe akımları toplanabilir ve yeniden sıkıştırmanın ardından oksitleme reaktör döngüsüne geri döndürülebilir. Bu, yoğunlaşmayan maddelerin geri dönüşümünü içerecektir, ancak devridaim döngüsünün yönetimine entegre edilen özellikler bununla başa çıkabilmelidir. Yeniden basınçlandırmada kullanılan enerjinin yüksek olması beklenmemektedir.

Termal oksitleme

- CWW MET-Ref belgesine bakınız.
- Güvenlik nedenleriyle, ham gaz, önceden yaş yıkama ile çıkarılabilen yüksek EO konsantrasyonlarını içermemelidir.

Katalitik oksitleme

- CWW MET-Ref belgesine bakınız.

7.4.1.5 UOB'lerin geri kazanımını sağlamak ve EO emisyonlarını azaltmak için EO giderme

EO'yu proses akımlarından (UOB geri kazanımı/yeniden kullanımını sağlamak için) ve atık gaz akımlarından (EO emisyonlarını azaltmak ve emniyet nedenleriyle oksitleyicilerde son arıtmadan önce) gidermek için yaş yıkama kullanılır.

Proses gaz akımlarının yıkanması

Ayrı proses havalandırma akımlarının çoğu, EO'nun yanı sıra değerli bileşenler (etilen, metan) içerir. Akımlar genellikle, tüm proses havalandırmalarının yönlendirilebilmesi için mümkün olan en düşük basınçta çalıştırılan bir yıkayıcıya yönlendirilir. EO, suda emilerek geri kazanılır ve prosese geri dönüştürülür. Yıkayıcı tepe akışı sıkıştırılır ve bu da prosese geri döndürülür ve artık atık akışı veya atmosfere emisyon bırakmaz.

Atık gaz akışlarının yıkanması

Proses geri döndürme için cazip nitelikte olmayan EO içeren havalandırma akımları (örn. proses veya depolama tankından) genellikle yaş yıkama ile arıtılır. Ünite konfigürasyonunun izin verdiği durumlarda, geri kazanılan EO çözeltisi prosese geri dönüştürülebilir. Herhangi bir EO geri kazanımı öngörülüyorsa, EO'nun glikole reaksiyonunu artırmak için kostik veya asit ilave edilerek yıkama yapılabilir. Kullanılan yıkama sıvısı daha sonra biyolojik arıtmaya gönderilir.

UOB içeriğine bağlı olarak, arıtılmış atık gaz daha ileri işleme (termal veya katalitik oksitleyici) yönlendirilecektir.

7.4.1.6 Kaçak emisyonların önlenmesi

Zehirli ve kanserojen yapısı nedeniyle, ortam havasında EO için eşik sınır değerleri çok düşüktür (1 ppm civarı). İş sağlığına ilişkin nedenlerden ötürü, sanayide kaçak emisyonlar da dahil olmak üzere EO salınımlarını önlemek veya erken aşamada tespit edilerek düzeltici önlemlerin zamanında alınması için kapsamlı tedbirler alınmıştır.

İkinci Bölümde açıklanan genel tekniklere ek olarak, kaçak emisyonları en aza indirmeye yönelik spesifik teknikler aşağıdakileri içerebilir:

UOB'lerin difüz emisyonlarına yönelik önleme teknikleri

- EO işlemlerinde kullanılan contalar, O-halkaları, salmastralar vb. için dikkatli malzeme seçimi.
- EO işlemlerinde kullanılan pompalarda çift salmastra veya tandem salmastra kullanımı veya kapalı veya manyetik tahrikli pompaların kullanımı.

Yüksek bütünlüklü ekipman

- Yüksek bütünlüklü ekipmanlar şunları içerir: çift salmastra contalı vanalar; manyetik tahrikli pompalar/kompresörler/karıştırıcılar; dolgulama yerine mekanik contalarla donatılmış pompalar/kompresörler/karıştırıcılar; kritik uygulamalar için yüksek bütünlüklü contalar (spiral sarımlı veya halka bağlantılı gibi).
- Etilen glikollerin ayrıştırılması vakum altında gerçekleştirildiğinden, sızıntıları azaltmak (bu bağlamda normal işletme şartlarından farklı bir durum olarak değerlendirilmez), damıtma ünitesine giren yoğunlaşmayan gazların miktarını azaltacak, böylece ilgili vakum sistemlerinde işlenen gaz hacimlerini ve dolayısıyla bunların olası emisyonlarını azaltacaktır. Bununla birlikte, önemli miktarda hava girişi, elde edilen vakum seviyesini etkileyebilir ve bu da proses buharlarının doğasını etkileyebilir ve tesisin kapatılmasına neden olabilir.

Ortam havasındaki kirleticilerin hedefler doğrultusunda izlenmesi (sağlık ve güvenlik için)

- Düzenli olarak EO salınımı için izlenen yalıtımdan dışarı doğru bir havalandırma borusu ile flanşların etrafına metal şeritlerin uygulanması.
- Ortam havası kalitesinin sürekli izlenmesi için hassas EO algılama sistemlerinin kurulması (bu sistemler aynı zamanda etileni de tespit eder).
- EO ünitesi personelinin EO maruziyetinin izlenmesi (maruziyet emisyon

olduğunu gösterdiği için). [94, CEFIC 2000], [95, İsveç EPA 2000].

7.4.1.7 EO absorbanının soğutulmasından kaynaklanan UOB emisyonlarını önleme veya azaltmaya yönelik teknikler

EO absorpsiyon-desorpsiyon döngüsünün bir parçası olarak EO absorbanının açık soğutulmasından kaynaklanan emisyonlar, UOB içeriği kontrol edilerek azaltılabilir veya tercihen absorbanın eşanjörlerle dolaylı soğutulması ile önlenabilir.

7.4.1.7.1 EO'nun sıyrma yoluyla tamamen giderilmesi

Açıklama

Emisyonlar, hiç EO kalmadığından emin olmak ve diğer UOB'leri azaltmak için açık soğutma sisteminin akış yukarı yönündeki sıyrma işlemi ile kontrol altına alınır.

Teknik açıklama

Bu teknik, EO'nun tamamının sıyrıldığından emin olunması için uygun işletim şartlarının korunmasını ve EO sıyrıcı işletiminin izlenmesini ve normalden farklı çalışma koşulları sırasında EO emisyonlarından kaçınmak için yeterli koruma sistemleri sağlanmasını içerir.

Elde edilen çevresel faydalar

EO ve diğer UOB'lerin emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

UOB emisyonlarının 0,03 kg/t reaktör çıkışlı EO değerinin altına düşürülmesi (bkz. 7.3.1.6)

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Soğutmanın açık soğutma kulelerinde gerçekleştirildiği yerlerde uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

CEFIC'e göre 11 tesisten 2'si EO absorbanı için açık soğutma sistemleri kullanmaktadır. Her iki tesis de EO/UOB'leri azaltmak için kapsamlı sıyırma kullanmaktadır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

7.4.1.7.2 Dolaylı soğutma**Açıklama**

Açık soğutma sistemleri yerine EO absorbanının dolaylı soğutmasının uygulanması.

Teknik açıklama

Dolaylı soğutma, ısı eşanjörleri ve ayrı bir soğutma ortamı (bu durumda soğutma suyu) bulunan kapalı bir sistemde gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Soğutma sisteminden UOB emisyonu gerçekleşmez.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Sıvıların sıcaklığını düşürmek için dolaylı soğutma sistemlerinin kullanılması, kimya sektöründe standart bir operasyondur (ancak proses sıvıları için açık soğutma sistemleri istisna olma eğilimindedir). Kapalı soğutma devreleri için, yani soğutma suyu geri dönüştürülüyorsa, soğutma kuleleri gibi soğutucuların entegre edilmesi veya sahadaki mevcut sistemlerin ek yüke uygun hale getirilmesi gerekir.

Ekonomi

Açık EO soğutma sistemlerini dolaylı soğutma ile değiştirmenin majör bir yatırım olduğu varsayılmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

CEFIC'e göre 11 tesisten 9'u EO absorbanı için dolaylı soğutma kullanmaktadır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

7.4.1.8 Depolama

Güvenlik önlemi olarak, etilen ve oksijen genellikle EO/EG ünitelerinin dışında depolanır ve proses ünitesine boru ile beslenir. EFS MET-Ref belgesine bakınız.

Basınçlı kaplar bir azot örtüsü altındadır ve soğutulabilir.

- EO tipik olarak basınçlı kaplarda depolanır. Azot, buhar fazını patlayıcı alanın dışında tutmada bir seyreltici işlevi görür. Önemli hususlardan biri, EO ile patlayıcı buhar karışımı oluşturabilecek veya EO ile reaksiyona giren veya EO ısı sürüklenme reaksiyonlarını katalize edebilecek diğer safsızlıkların önlenmesidir.
- Glikollerin daha düşük buhar basıncına ve havaya ihmal edilebilir seviyede emisyonlara sahip olması nedeniyle EG ve daha ağır glikoller atmosferik kaplarda depolanır.

EO tankı havalandırmaları ve yükleme işlemlerinden tasfiyeler tipik olarak yaklaşık %100 EO geri kazanımı sağlayan bir sulu yıkayıcıya yönlendirilir (bkz. 7.4.1.5).

7.4.2 Su emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Bu belgede, yalnızca kaynakta atık su arıtma ve belirli ön arıtmalar ele alınmaktadır. Çoğu EO tesisi, atık su arıtma ünitesine gönderilen toplu bir atık su sistemine sahiptir.

7.4.2.1 EO üretiminden kaynaklanan atık suyu azaltmaya yönelik teknikler

7.4.2.1.1 EO ünitesinden çıkan tasfiyenin EO ünitesinde kullanımı

Açıklama

EG ünitesinde EO ünitesinden gelen sulu tasfiye akışlarının kullanımı.

Teknik açıklama

EO ünitesinden gelen tasfiye akımları, daimi bir net su talebi olan etilen glikoller prosesine gönderilir ve atık su olarak deşarj edilmez. Tasfiyenin EG prosesinde yeniden kullanılma derecesi EG ürün kalitesine dair hususlara bağlıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya emisyonların azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Su dengesine bağlı olarak, geri kazanılmış su/glikol akımından ilave suyun giderilmesi için enerji gerekebilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu opsiyon, doğal olarak etilen oksit üretimiyle bir arada kurulu haldeki etilen glikol üretimine bağlıdır.

Tasfiye akımı, nihai ürünlerin kalitesini etkileyebilecek safsızlıklar içeriyorsa, kalite hususları, tekniğin uygulanmasına kısıtlamalar getirebilir. Tesise (ve orijinal tasarımına) bağlı olarak, nihai ürünler (yüksek saflıkta MEG gibi) spesifikasyon dışı veya kalitesiz olabileceğinden ve satışları mümkün olmayacağından, bu akımın geri dönüştürülmesi mümkün olmayabilir.

Ekonomi

Su dengesine bağlı olarak, glikollerin geri kazanımı ve suyun yeniden kullanımından elde edilen faydalar, geri kazanılan su/glikol akımından ilave suyun giderilmesi için gereken işletme maliyetleri ile azalabilir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

AB'deki bazı operatörler veri toplama sırasında bu tekniği kullandıklarını belirtmişlerdir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

7.4.2.1.2 Sulu akışların damıtılması

Teknik açıklama

EO ünitesinden ve yüksek glikol içerikli EG ayırlamadan gelen tasfiyeler, glikollerin (büyük bölümünün) geri kazanımını ve suyun geri dönüşümünü (kısmen) sağlayan, glikol ünitesinin içinde veya ayrı bir ünite olabilecek bir damıtma veya buharlaştırma ünitesine yönlendirilebilir.

Bu teknik, EO ve EG ünitelerinde glikolleri geri kazanmak için veya bertarafalarını mümkün kılmak (örn. yakma ile) ve suyun geri dönüşümünü/geri kullanımını (kısmi) sağlamak için, sulu akımların konsantre edilmesinde kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Su emisyonlarının azaltılması.
- İyileştirilmiş kaynak verimliliği (ürünün geri kazanımı, suyun yeniden kullanımı).

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Damıtmanın enerji tüketimi (ancak atık su arıtma tesisinde ve atık yakmada azalan enerji tüketimi).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Atık su yönetimiyle ilgili olarak, biyolojik arıtma ünitesine yüksek miktarda TOK/KOI boşaltılmasını önlemek için bu teknik kullanılır. Düşük konsantrasyonlarda, glikoller kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabilir.

EO tesisinin tasarımına bağlı olarak, tekniğin mevcut bir EO tesisinde uygulanması, büyük bir yenileme ve yatırım gerekliliği ve enerji verimliliği ve ürün kalitesi açısından potansiyel olarak daha düşük bir performans anlamına gelebilir.

Ekonomi

Azaltılmış bertaraf maliyetlerinden (atık su, atık) ve geri kazanılan glikoller ile (ancak nispeten düşük bir kalite/değere sahip olabilir) sağlanan faydalar.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

AB'deki bazı operatörler veri toplama sırasında bu tekniği kullandıklarını belirtmişlerdir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

7.4.3 Hammadde kullanımını azaltmaya yönelik teknikler

EO/EG proseslerinde kullanılan temel hammaddeler etilen ve oksijendir.

7.4.3.1 Etilen tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Normal çalışma koşulları altında karbon dioksit oluşumuna bağlı spesifik etilen tüketimini azaltmak için kullanılabilen teknikler aşağıdakileri içerir.

7.4.3.1.1 Katalizör seçimi

Hammadde tüketiminin stokiyometrik tüketimden daha yüksek olmasına neden olan en önemli faktör, EO katalizörünün sınırlı seçiciliğidir. Katalizör performansını iyileştirme konusunda önemli ilerlemeler kaydedilmiş, hammadde kayıpları % 50'den fazla oranda azaltılmıştır. Esas olarak ekonomik faktörler doğrultusunda, ilave çalışmalar yapılmaya devam etmektedir.

Katalizör seçiciliğinin eksikliği, etilenin daha büyük bir kısmının karbon dioksite oksitlenmesine, dolayısıyla etilen okside dönüştürülen etilen oranının azalmasına neden olacaktır.

Tüketilen etilenin molü başına üretilen EO'nun mol sayısı olarak ifade edilen katalizör seçiciliği, reaktör performansının bir ölçüsüdür ve etilenin katalizör tarafından ne kadar verimli kullanıldığını gösterir.

Katalizör seçicilikleri % 50'den yaklaşık % 90'a yükselmiştir. Bu, destek malzemelerinin (örneğin alüminyum oksit) ve gümüş dağılımının optimize edilmesiyle ve destekleyiciler ve moderatörlerin kullanılmasıyla başarılmıştır. Katalizör seçiciliği, hammadde tüketimi ve karbondioksit yan ürün oluşumu üzerinde büyük bir etkiye sahiptir.

Katalizörlerin eskimesi, aktivite ve seçicilikte bir azalmaya neden olur. Eskime, katalizör zehirlerinin birikmesinden (örn. etilen veya metandan gelen kükürt), mekanik etkilerden (örn. aşınma, gözeneklerin tıkanması) ve gümüş partiküllerinin toplanmasından kaynaklanabilir; sonuncusu, gümüş yüzeyini (ve ilgili katalizör aktivitesini) % 50 oranında azaltabilir ve bu, reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesiyle (örn. maksimum 300 °C'ye) belirli bir dereceye kadar telafi edilir.

Yeni katalizör için, geliştirilmiş seçicilik sadece daha yüksek EO verimi sağlamakla kalmaz, aynı zamanda daha az ısı üretimi sağlar ve bu da katalizör ömrünü uzatır. Bununla birlikte, en yüksek seçiciliğe sahip katalizörler daha hızlı eskime eğilimindedir ve daha sık değiştirilmeleri gerekir. [90, Rebsdats ve ark. 2012], [41, CEFIC 2010].

7.4.3.1.2 Katalizör performansının kontrolü

Açıklama

Değiştirme sıklığını azaltmak için katalizör performansının kontrolü.

Teknik açıklama

Katalizör seçiciliği zamanla kademeli olarak azalır ve üretilen her ton EO için hammadde tüketiminde artışa neden olur. Kavramsal olarak, katalizörün ömrü boyunca daha düşük hammadde tüketimi, daha sık katalizör değişimi ile elde edilebilir. Katalizör aktivitesindeki azalmanın farkına varmak için, reaksiyon bölümünün, reaksiyon ısısı veya CO₂ oluşumu gibi uygun parametrelere dayalı, güncel dengeleri tutulur.

Elde edilen çevresel faydalar

- Daha düşük etilen ve oksijen tüketimi.
- Daha düşük CO₂ emisyonu.

Ortamlar arası etkiler

Katalizör değişim sıklığındaki bir artış, geri kazanılacak kullanılmış katalizör miktarında artışa neden olur.

Ekonomi

Yüksek bir katalizör performansını korumanın faydaları arasında azalan etilen tüketimi nedeniyle giderlerin azalması bulunur.

Maliyetler açısından, katalizör değişim frekansının artırılması, katalizör değiştirme maliyetlerinin artması ve katalizörün değişimi için gereken işlemin durdurulma süresine bağlı olarak azalan üretim dolayısıyla ekonomik performansın da azalması anlamına gelir.

Hangi performans seviyesinin katalizör değişimini tetikleyeceğine ilişkin karar, ekonomik faktörleri de hesaba katan bir değerlendirmeye bağlı olacaktır.

7.4.3.1.3 İnhibitörlerin kullanımı

Seçiciliği artırmak ve karbondioksitle tamamen oksitlenmiş etilen oranını azaltmak amacıyla reaktör şarjına organoklor inhibitörü (etilklorür veya dikloroetan gibi) eklenmesi yaygın bir uygulamadır. Veri toplamaya göre, çoğu tesis etilklorür (0,5-2,5 kg/saat) kullanmaktadır.

İnhibitör, sirküle edilen proses gazında da mevcut olacaktır ve reaksiyon döngüsünden inertlerin tasfiyesi yoluyla havaya emisyonlara katkıda bulunabilir.

7.4.3.1.4 Proses optimizasyonu

Karbondioksit oluşumunu, işlemde etilen kayıplarını veya etilen oksit ürünü kayıplarını sınırlayarak spesifik etilen tüketimini azaltmak için kullanılabilecek teknikler aşağıdaki gibidir:

Metan kalitesi

Ağır bileşenlerin varlığı, katalizör inhibitörünün performansını olumsuz etkileyebilir ve bu nedenle karbon dioksit oluşumunu artırabilir.

Yapı malzemeleri

Etilen oksitten aldehit oluşumu bir dizi malzeme ile katalize edilebilir. Dolayısıyla yapı malzemelerinin dikkatli seçimi (ve muhtemelen uygun bir bakım rejimi) bu tür safsızlıkların oluşumunu sınırlayabilir. Bununla birlikte, etilen tüketiminin aldehit oluşumuna bağlı olarak artmasının önem derecesi az olarak değerlendirilmektedir.

Reaksiyon koşulları

Etilen oksit için işlemin seçiciliği, basınç, sıcaklık vb. tarafından etkilenecektir. Reaksiyon koşulları, karbondioksit oluşumunu en aza indirecek şekilde optimize edilir.

Hammadde kalitesi

Etilen ve oksijen hammaddesindeki inert bileşenlerin azaltılması, bu tür inertlerin birikimini kontrol etmek için gerekli proses gazı tasfiyelerini gerektirdiğini ve dolayısıyla proseste harcanması gereken etilen miktarını sınırlayacaktır. Ayrıca, tasfiye akışının yararlı bir şekilde kullanılmadığı durumlarda işlemde havaya UOB emisyonlarını da sınırlayabilir. Bununla birlikte, hammaddelerin genel şartnamelere göre satın alınması gerekecek ve bu nedenle bu bağlamda nelerin başarılabileceğine dair bir sınırlama olacaktır.

Tasfiye oranının dinamik kontrolü

Gerekli tasfiye oranını belirlemek için sağlam bir temel oluşturmak ve bunun aşılmasını sağlamak, tasfiye oranını sınırlamanın önemli bir yoludur. Sabit bir tasfiye oranına sahip olmak, gerçekte gerekenden daha yüksek tasfiye oranlarına neden olabilir.

Spesifik etilen tüketim oranını düşürmek için kullanılabilecek teknikler aşağıdaki teknikleri içerir:

Glikol oluşumu

Etilen oksit izolasyonu sırasında oluşan etilen glikollerin ve ağır organiklerin miktarının azaltılması, etilen oksit üretimi açısından değerlendirildiğinde etilen tüketimini azaltacaktır. Bununla birlikte, oluşan etilen glikollerin bir kısmının, aynı sahada etilen oksit ve/veya etilen glikollerin üretildiği durumlarda etilen glikol üretimini desteklemek için kullanılması mümkündür.

Depolama kayıpları

Depolamadan kaynaklanan etilen oksit emisyonlarını düşürmek, sadece iyi havalandırma tasarımıyla değil, iyi havalandırma yıkama düzenlemeleriyle de mümkün olabilir. Etilen glikollerin geri kazanılması için kullanılmış yıkama sıvısının işleme geri dönüştürülmesi, ürün kayıplarını azaltır ve etkisi düşük olsa da, atık su arıtmasına boşaltılan yükü azaltır.

7.4.3.2 EG üretiminde EO tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Etilen oksit tüketim oranı, ağır organiklere dönüştürülen, nihai ayırma kolonundan alt ürün olarak ayrılan ve normalde (her zaman olmamakla birlikte) kalıntı olarak kabul edilen etilen oksit oranının azaltılmasıyla azaltılabilir. Normal çalışma koşulları altında ağır / daha ağır glikol oluşumunu azaltmaya bağlı olarak spesifik etilen oksit tüketimini azaltmak için kullanılabilecek teknikler şunları içerir:

a) Hidroliz reaksiyonunun optimizasyonu

Önemli miktarda su fazlalığı kullanmak, daha ağır glikollerden ziyade monoetilen glikol oluşumunu kolaylaştırır (bkz. 7.4.5.2.1).

b) Etkili ayırlama

Nihai ayırma kolonları ne kadar verimli olursa, dip tortularda glikol kayıpları o kadar düşük olur. Ayırma potansiyelini maksimize etmeye çalışırken, artan bir geri akış oranı ve/veya daha yüksek vakum kullanımı nedeniyle daha yüksek bir enerji talebinin ortaya çıkması mümkündür.

7.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Elektrik ve buhar, EO/EG tesislerinde kullanılan temel hizmetlerdir ve genellikle üretim maliyetlerinin önemli bir bölümünü temsil ederler.

Bir kriter veya hedef belirleme

Reaksiyon yan ürünleri enerji üretir. Bu, EO katalizör seçiciliği ve ısı dengesi arasında bir karşılıklı ilişki veya dengeleşime yol açar: katalizör ne kadar verimli olursa, EO reaktörlerinde üretilen buhar o kadar az olur. Her bir tesis (durum bazında) enerji mi yoksa hammadde veriminin mi daha önemli olduğuna karar verecektir.

Tesis enerji dengesi aynı zamanda EO ve EG bölümlerinin göreceli boyutlarına da bağlıdır. EO/EG prosesi net buhar ihracatçısı ise, bu enerjiyi komplekste yeniden kullanma yolu birincil önem kazanır. Belirli bir dereceye kadar, EO/EG kompleksi site için bir kazan tesisi rolü oynayabilir ve bu, daha az buharın ihraç edilmesini sağlayacak daha seçici katalizörlerin kullanımını engelleyebilir.

EO/EG işleminin buhar tüketimi esas olarak damıtmadan ve bazen de gaz kompresörlerini çalıştıran türbinlerden kaynaklanmaktadır.

Yeni bir ünite tasarlanırken damıtmanın buhar tüketimini en aza indirmeye yönelik yöntemler iyi bilinmektedir. Mevcut damıtma kolonları için, yeniden tepsileme ve yeniden dolgulama teknikleri kullanılabilir ve buhar tüketimi üzerinde genellikle küçük bir etkiye sahip olan teknolojiler, esas olarak kapasiteyi verimli kılmak için kullanılır.

Buhar türbinleri kullanılmadıkça, EO/EG işleminin ana elektrik tüketicisi EO ünitesindeki geri dönüşümlü gaz kompresörüdür. Kompresörlerin enerji tüketimini azaltmak için genel yöntemler uygulanabilir (verimli tasarım, basınç düşüşlerinin azaltılması, vb.).

7.4.4.1 Ayırlama

Etilen glikollerin susuzlaştırılması ve ayrıştırılmasıyla ilişkili genel enerji tüketimini azaltmak için mevcut teknikler şunları içerir:

Azaltılmış su seviyeleri

Glikol reaksiyonundaki fazla su miktarını sınırlamak, buharlaştırılması gereken miktarı azaltacaktır. Bununla birlikte, bu, muhtemelen oluşan ağır glikollerin miktarını artıracak ve ayrıca ayırlama kolonları zinciri boyunca daha fazla malzeme ilerletme ihtiyacına bağlı olarak sonraki ayırlama adımının gerektirdiği enerjiyi artırma etkisine sahip olacaktır.

Etilen karbonatın hidrolizi

Etilen oksit yerine, etilen karbonatın hidrolize edilmesi daha düşük bir su fazlalığı gerektirir ve bu nedenle daha düşük bir genel enerji tüketimi sağlanır. Etilen karbonat, oksijen işleminden izole edilen CO₂ kullanılarak üretilebilir (CO₂, hidroliz sırasında açığa çıkar, böylece geri dönüştürülebilir), ancak bu, bazı özel proses koşulları gerektirecektir.

Buharlaştırma konfigürasyonu

Çoklu etkili bir buharlaştırıcının kullanılması, buhar kullanımının azaltılmasına izin vererek enerji verimini artıracaktır. Bu, vakum pompalarına ve/veya buharın yeniden sıkıştırılmasına ihtiyaç duyulması anlamına gelebilir.

Damıtma kolonu tasarımı

Kendiliğinden iyi bir ayırma kabiliyetine sahip bir kolon (verimli dolgulama, yükseklik vb. sayesinde) gerekli geri akış oranını, dolayısıyla ayırlama sırasında buharlaşma enerjisi gereksinimini azaltabilir.

Damıtma sistemleri arasında ısı entegrasyonu

Bu teknik, bir kolondan gelen ısının başka bir kolona (kısmi) bir ısı girdisi olarak kullanılmasını içerir; vakum seviyelerindeki potansiyel farklılıklar sıcaklık farklılıklarını etkileyebilir. Bu, pinch analizi gibi metodolojilerin desteğiyle yapılabilir (EO ve EG üretim birimleri arasında ve harici olarak EO/EG kompleksi ile içinde bulunduğu tesis arasında).

Daha önceki tasarımlarda bu uygulamada tepsiler kullanılmıştır. Mevcut tasarımlarda, kapasiteyi artırmak için yapılandırılmış dolgular ve tepsiler kullanılır (yalnızca yenilenen üniteler durumunda).

7.4.4.2 Vakum üretiminde enerji

Buhar ejektörleri ve sıvı halkalı pompaların kombinasyonu

Buhar püskürteçlerinin ve sıvı halkalı pompaların birlikte kullanılması enerji açısından daha verimli olabilir.

Tesis bütünlüğü

Sızıntıların sayısının azaltılması (bu bağlamda normal çalışma koşullarından farklı bir duruma katkıda bulunmadığı düşünülmektedir), kullanılması gereken yoğunlaşmayan madde miktarını azaltacak ve bu nedenle vakum sistemlerinin yükünü azaltacaktır.

7.4.5 Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

7.4.5.1 Kullanılmış katalizör konusunda dikkate alınacak teknikler

Kavramsal olarak, EO katalizörünün tüketimi (üretilen t/t EO üretimi bakımından), katalizörün yeni bir parti ile değiştirilmeden önce daha uzun süre çalıştırılmasıyla en aza indirilebilir. Bununla birlikte, eskiyen bir katalizör seçiciliğini kademeli olarak kaybeder ve bu nedenle değiştirilmesi gerekir. Değiştirme sıklığı, katalizör seçimine (bkz. 7.4.3.1.1) ve performansının kontrolüne (bkz. 7.4.3.1.2) bağlıdır.

Tipik olarak, harcanan EO katalizörü, değerli gümüşün geri kazanılması için harici bir geri kazanıcıya gönderilir. Gümüş geri kazanımından sonra, inert taşıyıcının atılması gerekir.

7.4.5.2 EO ve EG ünitelerinden çıkan organik atıkları azaltmaya yönelik teknikler

7.4.5.2.1 Hidroliz reaksiyonunun optimizasyonu

Açıklama

Glikol biriminde oluşan ilgili ağır glikol miktarı, glikol reaktörü beslemesindeki su - EO oranının değiştirilmesi yoluyla bir dereceye kadar etkilenebilir.

Teknik açıklama

Daha yüksek su-EO oranları, ağır glikollerin ortak üretiminin azalmasıyla sonuçlanır, ancak diğer yandan glikol susuzlaştırma için daha fazla enerji gerektirir. Hidroliz reaksiyonunun uygulanması, genellikle satılan DEG ve TEG ortak ürünlerinin oluşumunu da azaltacağından dolayı her zaman arzu edilmeyebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Muhtemelen bertarafı gerekecek ağır glikol miktarının azalması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bir ton etilen oksit başına üretilen kalıntı miktarı ile ilgili veriler için 7.3.6.2 ve 7.3.6.4 kısımlarına bakınız.

Ortamlar arası etkiler

Glikol susuzlaştırma için enerji tüketiminin artması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Daha yüksek su-EO oranları, ağır glikollerin ortak üretiminin azalmasıyla sonuçlanır, ancak diğer yandan glikol susuzlaştırma için daha fazla enerji gerektirir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik faydalar.

Örnek tesisler

Anketlerde, hemen hemen tüm operatörler hidroliz oranının kontrolü/optimizasyonunun atık oluşumunu önlemek için bir teknik olarak kullanıldığını doğrulamıştır.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

7.4.5.2.2 EO ünitelerinden çıkan yan ürünlerin izolasyonu ve satışı**Açıklama**

EO geri kazanımından gelen sıvı atık suyunun susuzlaştırılmasından sonra elde edilen konsantre organik fraksiyonu, değerli kısa zincirli glikoller ve daha ağır bir kalıntı (ağır glikoller ve organik tuzlardan oluşur) vermek üzere damıtılır, bu da satılır veya bertaraf edilir (yakma).

Çevresel performans ve işletme verileri

Bir ton etilen oksit başına üretilen kalıntı miktarı ile ilgili veriler için 7.3.6.2 kısmına bakınız.

Yalnızca bir operatör, yalnızca birkaç g/t EO aralığında olan bertaraf (yakma) edilecek atık miktarı bildirmiştir; bu durum, bu saha için de kalıntının çoğunun pazarlandığına işaret etmektedir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Tasarıma bağlı olarak, tekniğin mevcut bir EO tesisinde uygulanması, büyük bir yenileme ve yatırım gerekliliği ve enerji verimliliği ile, ürün kalitesi açısından potansiyel olarak daha düşük bir performans anlamına gelebilir.

Atık azaltma açısından, organik fraksiyon bir bütün olarak pazarlanabiliyorsa, yan ürünlerin izolasyonuna gerek yoktur.

Örnek tesisler

Anketlere göre, sahaların çoğunda EO saflaştırmasından elde edilen kalıntılar satılmaktadır. Bazı operatörler, satılamadıkları takdirde EO ve/veya EG ünitesindeki kalıntıları yaktıklarını belirtmiştir.

7.4.5.2.3 EG ünitelerinden çıkan yan ürünlerin satılmak üzere izole edilmesi

Açıklama

EG birimleri için, ağır glikol fraksiyonu ya olduğu gibi satılabilir ya da saf ve değerli glikoller elde etmek için ayrıca ayrılabilir.

Teknik açıklama

Glikol ayırlama ünitesinin son damıtma kolonunun alt akışı, daha yüksek kaynama noktalı etilen glikoller (ağır glikoller) içerir. Bu akımın bileşimi, düşük kaynama noktalı glikol ürünlerinin ayrılma derecesine bağlıdır. Tipik bileşikler, trietilen glikol, tetraetilen glikol ve daha yüksek etilen glikollerdir.

Akış, olduğu gibi satılabilir veya saf, pazarlanabilir glikoller verecek şekilde fraksiyonlara ayrılabilir. Akım olduğu haliyle pazarlanmıyorsa, atılacak atığı en aza indirmek için glikollerin geri kazanımı maksimuma çıkarılır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Bir ton etilen oksit başına üretilen kalıntı miktarı ile ilgili veriler için 7.3.6.4 kısmına bakınız.

Yalnızca bir operatör, yalnızca birkaç g/t EO aralığında olan bertaraf (yakma) edilecek atık miktarı bildirmiştir; bu durum, bu saha için de kalıntının çoğunun pazarlandığına işaret etmektedir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Atık azaltma açısından, organik fraksiyon bir bütün olarak pazarlanabiliyorsa, yan ürünlerin izolasyonuna gerek yoktur.

Örnek tesisler

Anketlere göre, çoğu durumda (bilgi sağlayan tüm sahalarda), EG ünitesinden çıkan ağır glikol kalıntıları pazarlanmaktadır. Bazı operatörler, satılamadıkları takdirde EO ve/veya EG ünitesindeki kalıntıları yaktıklarını belirtmiştir.

7.5 Yeni teknikler

7.5.1 Difenil karbonat (DPC) ve etilen glikolün ortak üretimi

Açıklama

Karbondiyoksit, fenol ve etilen oksit reaksiyona girerek DPC ve etilen glikol oluşturur.

Ana ürün DPC'dir (esas olarak polikarbonat üretimi için) ve çevresel faydaları, DPC'nin fosgensiz bir yolla üretilmesiyle ilişkilidir. EO/EG prosesi bağlamında, EG ortak üretimi, doğrudan EO'dan üretilen EG'nin bir kısmını ikame edebilir.

Alternatif olarak, proses, etilen oksit yerine propilen oksit ile gerçekleştirilebilir, ama ilişkili EG üretimi olmayacaktır.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Shell tarafından.

Çevre koruma düzeyi

Çevresel faydalar şunlardır:

- fosgen ikamesi (fosgen üretimi ve kullanımıyla ilgili emisyonlardan ve güvenlik sorunlarından kaçınmak);
- karbondiyoksit tüketimi/dönüşümü.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Birkaç yıl içinde; pilot tesis faaliyettedir.

Referanslar

[105, Shell 2011].

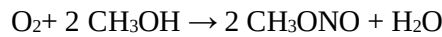
7.5.2 Dimetil oksalat ile MEG üretimi

Açıklama

Monoetilen glikol (MEG), dimetil oksalatın (DMO) hidrojen ile indirgenmesi ile üretilir. DMO, üretimin etilen yerine karbon kaynağı olarak kömüre (alternatif olarak doğal gaz veya muhtemelen biyokütle) dayalı olmasına izin veren karbon monoksitten (sentez gazı), daha karmaşık bir işlemle elde edilir.

Proses aşağıdaki adımları şöyledir:

- 1) Metanol ve azot oksitten metil nitrit sentezi/rejenerasyonu: $2 \text{ NO} + 0,5$



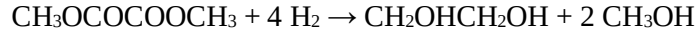
Gaz-sıvı reaksiyonu. Oksitlenmede küçük NO kayıpları meydana gelebilir.

- 2) Metil nitritin karbonillenmesi ile DMO sentezi:



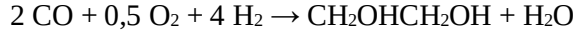
Katalize edilmiş gaz fazı reaksiyonu (örn. Pd kullanılarak), DMO'nun yoğunlaştırılması (örn. metanol ile yıkayarak).

- 3) MEG üretimi:



Katalize edilmiş buhar fazı işlemi, örn. Cu-Cr-BA- veya Cu-Cr-Zn bazlı katalizör kullanılarak; ardından organik safsızlıkları (örn. metil glikolat, dimetil karbonat, metil format, 1,2-bütandiol) gidermek için çok aşamalı damıtma.

Metanol ve NO proses içinde geri dönüştürülür. Ortaya çıkan toplam denge:



Çevre koruma düzeyi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir. Kapsamlı bir çevresel süreç değerlendirmesinde, akış yukarıdaki LVOC harici proseslerden başlayarak tüm proses adımları dikkate alınmalıdır.

LVOC süreci daha karmaşıktır ve diğer potansiyel kirleticileri içerir. Bu nedenle, emisyonların etilen oksitten glikol üretimine kıyasla daha düşük olacağına dair açık bir gösterge yoktur.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Yakında; Çin'de kömüre dayalı proseslere duyulan ilgi dolayısıyla. Bir pilot tesis faaliyettedir. 2011 yılında Henan Coal Chemical grubu ve Tomgliao Jinmei Chemical Industry, her biri 200 kt/yıl kapasiteli dört tesisle başlayarak Çin'de 1,8 milyon ton üretim gerçekleştirme planları olduğunu açıklamıştır.

Referanslar

[104, Naqvi 2013], [104, Naqvi 2013], [103, Nexant Inc 2011].

6 FENOL

6.1 Genel Bilgiler

Fenol (C_6H_5-OH), epoksi reçineler ve polikarbonatları üretmek için kullanılan fenollü reçineler, anilin, kaprolaktam ve bisfenol A dahil olmak üzere farmasötik ve birçok endüstriyel ürün için önemli bir kimyasal ara maddedir. Tüm bu ürünler; yapıştırıcılar, laminatlar, emprenye reçineleri, vernikler, emülgatörler ve deterjanlar için hammaddeler, plastikleştiriciler, ot ve böcek öldürücüler ve kauçuk kimyasalları gibi çok çeşitli tüketim malları ve proses materyallerinin üretiminde kullanıldıklarından, kayda değer ekonomik öneme sahiptir.

Kümeden (izopropilbenzen, 1-metiletilbenzen) başlayarak, fenol esas olarak iki aşamalı bir prosesle üretilir. Bu, kümenin daha sonra fenol üretmek için ayrılan kümen hidroperoksite oksitlenmesini içerir. Bu işlemin ekonomik getirisi, yan ürün asetonun oldukça değişken olan fiyatından büyük ölçüde etkilenir.

2014 yılında, Avrupa'daki fenol üretim kapasitesi yaklaşık olarak 2,6 milyon ton, bu miktar küresel kapasitenin% 21'idir. 2011 yılında Avrupa fenol üretimi aşağıdaki Tablo 8.1'de özetlenmiştir.

Tablo 8.1: Avrupa'daki fenol üreticileri

Ülke	Şehir	Operatör	Proses	Kapasite (kt/yıl)
Finlandiya	Porvoo	Borealis (SF)	Kümen oks.	185
İspanya	Huelva	CEPSA Química	Kümen oks.	600
Almanya	Leuna	DOMO Caproleuna	Kümen oks.	195
Belçika	Antwerp	INEOS Fenol	Kümen oks.	680
Almanya	Gladbeck	INEOS Fenol	Kümen oks.	650
Fransa	Roussillon	NOVAPEX S.A.S.	Kümen oks.	186
İtalya	Mantova	Versalis	Kümen oks.	310
Almanya	Castrop-Rauxel	Rütgerswerke	Kömür katranı	10

Küresel fenol üretiminin 2012'de özellikle Asya'da olmak üzere yıllık olarak yaklaşık % 10 arttığı tahmin edilmektedir [120, Meehan ve ark. 2012].

Temel çevresel hususlar

Fenol üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

Havaya temel emisyon, kümen oksitleyicilerin akış aşağısındaki kullanılmış havadan kaynaklanır. Bu akışta kümen ve diğer UOB'ler mevcuttur. Suya deşarjların çok sayıda kaynağı vardır. Sulu akımlar normal olarak peroksitleri ayrıştırmak, fenol, kümen ve asetonu geri kazanmak ve nihai atık su arıtmasına gönderilen organik yükü (TOB) azaltmak için arıtılır.

Reaksiyon bölümlerinden gelen en büyük kalıntı, ayırlama bölümünde ayrılan katran akışıdır (kalıntı veya asetofenon fraksiyonu). Reaksiyon seçiciliği, katranı kaynakta en aza indirmek için kilit bir parametredir. Nötralizasyonda ve diğer bölümlerde üretilen tuzlarla (örneğin sodyum sülfat) ilgili de işlem yapılması gerekir. Ayrıca, depolamadan kaynaklanan emisyonlar ve kaçak emisyonlar da önemli olabilir.

6.2 Uygulanan proses ve teknikler

6.2.1 Proses seçenekleri

Fenol üretimi için temel seçenekler şunlardır:

- kümenin oksitlenmesi;
- benzenin O₂ veya H₂O₂ ile doğrudan oksitlenmesi;
- benzenin N₂O ile doğrudan oksitlenmesi;
- kömür katranından fenol üretimi;
- toluenin benzoik asit yoluyla oksitlenmesi;
- benzen sülfonasyonu;
- klorobenzenin hidrolizi.

[5, Weber ve ark. 2010], [6, Liptáková ve ark. 2003], [7, Lemke ve ark. 2002].

Bunlardan dünya çapında en yaygın olarak uygulanan ve Avrupa'da hakim olan süreç, kümenin oksitlenmesidir ve bu bölümün ileriki kısımlarında ayrıntılı olarak açıklanan tek prosestir. Kümenin, daha sonra fenol üretmek için parçalanmış kümen hidroperoksit (CHP) oksitlenmesini içerir. Aseton, bölünme reaksiyonunun bir ortak ürünüdür ve α -metilstiren (AMS) ve/veya asetofenon da bu işlemde istenen bir yan ürün olarak izole edilebilir [5, Weber ve ark. 2010], [8, Weber ve ark. 2005], [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

İşletme perspektifinden bakıldığında, döngüsel aseton fiyat hassasiyetlerinden kaçınmak için, aseton yan ürününün oluşumunu önleyen proses yolları tercih edilir. Bu tür proseslerden bazıları şunlardır:

- toluenin iki aşamada benzoik asit yoluyla fenil benzoata oksitlenmesi ve ardından hidrolizi; Avrupa'da üretimin % 5'inden azını oluşturur ve artık ticari bir yol değildir;
- benzenin fenole doğrudan oksitlenmesi, henüz ticari olarak kullanılmamaktadır;
- sodyum benzen sülfonat veya klorobenzenin hidrolizi yoluyla fenol üretimi için, önceden kullanılan ve artık Avrupa'da uygulanmayan işlemler;
- kömür katranından fenolün geri kazanımı.

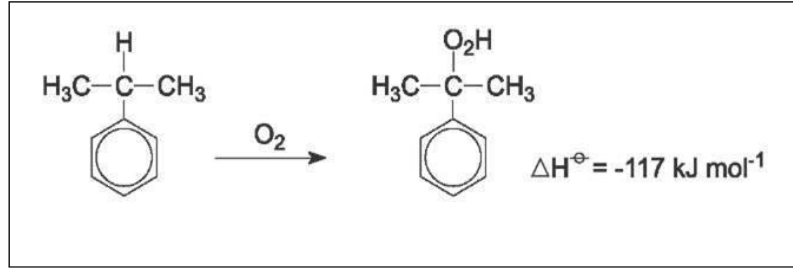
Shell, hem aseton hem de metil etil ketonu birlikte üreten bir süreç geliştirmiştir [298, Liu 2013].

6.2.2 Kümen oksitleme prosesi

[5, Weber ve ark. 2010], [123, Weber ve ark. 2014].

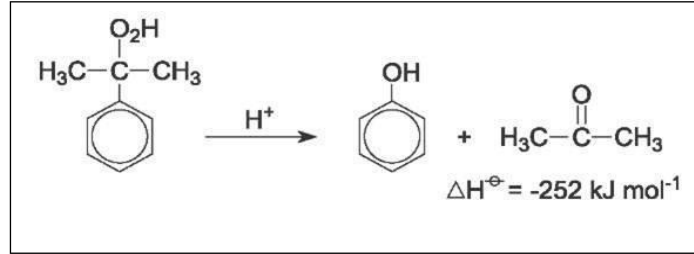
Kümen, asit bazlı veya zeolit bazlı bir katalizör kullanılarak benzenin propilen ile alkilasyonu ile üretilir (bkz. kümenin küçük resim açıklaması).

Kümen, birkaç saat süren bir ekzotermik reaksiyonda kümen hidroperoksit (CHP) oksitlenir:



Şekil 8.1: Kümenin kümen hidroperoksite oksitlenmesi

CHP daha sonra yine ekzotermik ancak çok hızlı bir reaksiyonla fenol ve asetona katalize edilmiş bölünmeye maruz kalır:



Şekil 8.2: Kümen hidroperoksitin fenol ve asetona bölünmesi

Kümen oksitleme yolunu kullanan fenol üretim tesisleri genellikle aşağıda verilen temel proses unsurlarını sürece dahil eder.

6.2.2.1 Oksitleme bölümü

Kümenin hava ile kümen hidroperoksite (CHP) sıvı faz oksitleme işlemi için, ünitenin kapasitesine, konumuna, işleme hedeflerine ve zamanla kapasite arttıkça zaman içinde yatırımı sürdürebilme kabiliyetine bağlı olarak birden fazla reaksiyon dizisinde iki ila altı reaktör (genellikle kabarcık kolonlu reaktörler) kullanılabilir. Tesisin diğer bölümlerinden elde edilen geri dönüştürülmüş kümen akımları, taze kümen beslemesiyle birleştirilir. Kümen oksitleyiciler, sıvı akışına göre seri halde, ancak hava akışına paralel olarak çalışır. Oksitleyiciler için oksijen ihtiyacı atmosferik havadan sağlanır. Hava önce filtrelendir ve ardından bir püskürtücü aracılığıyla oksitleyicilere girmeden önce sıkıştırılır.

Otokatalize kompleks reaksiyon, 80–120 °C sıcaklıklarda ve atmosferik basınçtan yaklaşık 700 kPa'ya kadar değişen basınçlarda 4 ile 20 saat arasında kalma süreleri ile gerçekleştirilir. Sıcaklık, dahili veya harici ısı eşanjörleri ile kontrol edilir.

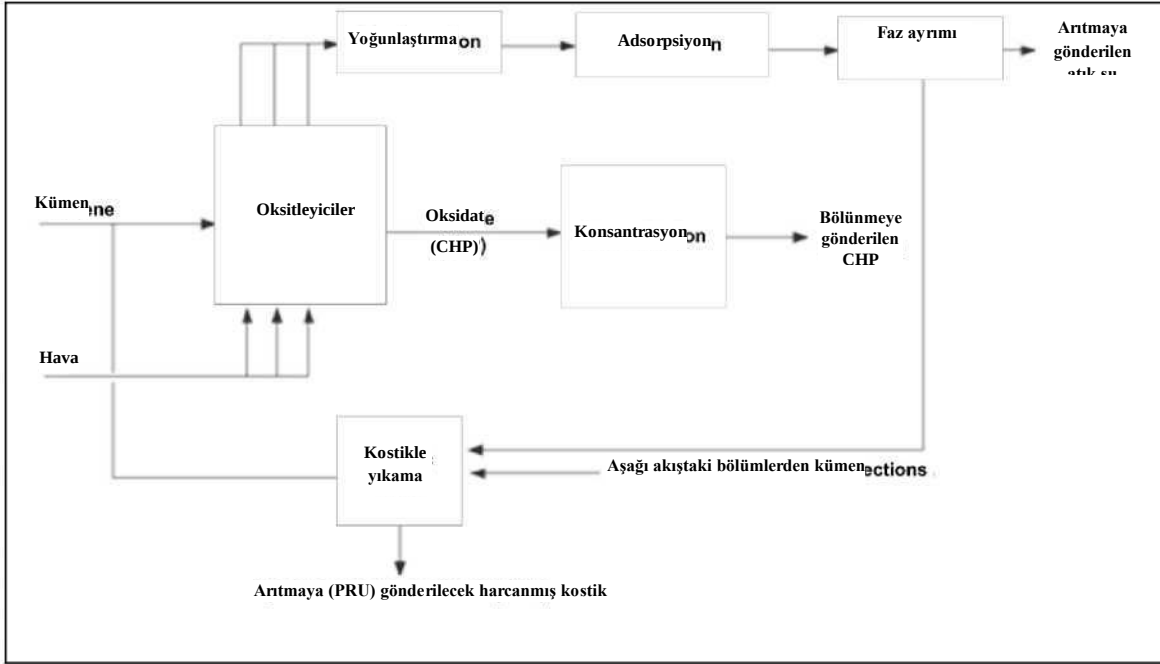
Metanol ve organik asitlerin oluşumunun yanı sıra başlıca yan ürünler dimetilbenzil alkol (DMBA) ve asetofenondur (ACP).

Oksitleme aşaması, ekstraksiyon ve nötrleştirme yoluyla organik asitlerin içeriğini kontrol etmek için sulu sodyum karbonat ekleyerek, üç fazlı bir reaksiyon ("yaş oksidasyon") olarak gerçekleştirilmekteydi. Günümüzde ise oksitleme, herhangi bir kostik eklenmeden "kuru oksitleme" olarak daha verimli bir şekilde yapılmaktadır.

Kümen sadece besleme olarak değil, aynı zamanda tesis genelinde çeşitli hizmet amaçları için de kullanılmaktadır. Örneğin kümen, günlük tanktan fenol geri kazanım bölümüne parti bazında çözücü takviyesi olarak gönderilir. Tesisin çeşitli bölümlerindeki pompa contalarını yıkmak için de kullanılabilir.

Oksitleyiciden çıkan çıkış gazı, güvenlik nedenleriyle, oksijen seviyesinin düşük olduğundan emin olmak için izlenir. Aşağıdaki unsurların bir kombinasyonundan oluşan bir geri kazanım ve azaltma sistemine yönlendirilir:

- iki aşamalı yoğunlaştırma (soğutma suyu, soğutulmuş su veya soğutucu akışkan);
- aktif karbon üzerine adsorpsiyon;
- son arıtma, ör. termal oksitleyiciler ile.



Şekil 8.3: Kümen oksitleme prosesi

6.2.2.2 Konsantrasyon bölümü

Bu bölüm, oksitleme çıkışında % 17–30 olan CHP konsantrasyonunu bölünme girişinde % 65–85'e yükseltir. Kavramsal tasarımlarda düşük tutma süresi aranır. Bu, ince film buharlaştırıcılar veya flaş kolonlarla sağlanabilir. Son oksitleyiciden gelen oksidat, reaksiyona girmemiş kümeni geri kazanmak için konsantrasyon bölümüne akar. Büyük fenol üniteleri için, son oksitleyiciden gelen reaksiyon ısısının ve çok düşük basınçlı buharın ana flaş kolonunun [YC1]boyutunun azaltılması için ilk (ön flaş) kolonda kümeni buharlaştırmak için kullanıldığı, iki kolonlu bir konsantrasyon sistemi kullanılması ekonomik olacaktır. Ön flaş tamburu ve flaş kolonu, CHP'yi konsantre etmek için gereken sıcaklığı en aza indirmek için vakum altında çalışır. Vakum tipik olarak bir ejektör sistemi tarafından üretilir. Ön flaş tamburunda vakum altında, üst buharlaştırıcıda kümen buharlaşır. Çok düşük basınçlı buharla sağlanan ısı ile alt buharlaştırıcıda da biraz daha kümen buharlaşır. Nihai CHP konsantrasyonu, her ikisi de ön flaş tamburundan daha derin vakum altında çalışan flaş kolon buharlaştırıcı ve flaş kolonunda elde edilir. Ön flaş tamburu alt akışı, düşük basınçlı buhardan gelen ısı kullanılarak ilave kümenin buharlaştırıldığı flaş kolon buharlaştırıcı boyunca akar [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

6.2.2.3 Ayrılma bölümü ve nötrleştirme

Fenol ve aseton üretmek için konsantre kümen hidroperoksidin (CHP) ayrışması bir asit (genellikle sülfürik asit) ile katalize edilir ve tipik olarak iki aşamalı bir reaksiyon olarak gerçekleştirilir. İki fazlı heterojen sistemler (seyreltilmiş CHP'ye yaklaşık 1: 4 oranında

sülfürik asit (ağırlıkça yaklaşık% 40 konsantrasyon) ve sulu fazın geri dönüşümü) ve sadece az miktarda asit eklenmiş homojen sistemler kullanılır.
Ana reaksiyonun yanı sıra DMBA, α -metilstirene (AMS) dehidre olur.

Yan reaksiyonlar nedeniyle verim kaybını önlemek ve ayrılma bölümünde korozyona karşı korumak için bölünme bölümüne eklenen asidin nötralle edilmesi gerekir. Kullanılan en yaygın nötrleştirme teknikleri, sodyum fenat (fenol ve sodyum sülfata) veya iyon değişim reçineleridir (örneğin, kostik değişimli sülfonik reçineler) (rejenerasyon döngüsü gerektirir).

6.2.2.4 Ayrılama/saflaştırma bölümü; AMS'nin hidrojenlenmesi

Fenol, aseton, reaksiyona girmemiş kümen ve diğer yan ürünler gibi farklı reaksiyon ürünlerini izole etmek için damıtma işlemleri gerçekleştirilir. Bazı tasarımlarda yüksek saflıkta ürünler sunmak için filtrasyon ve iyon değiştirme reçineleri gibi teknikler veya daha ileri reaksiyonlar gereklidir. Üretilen AMS, kümenin geri kazanılması için saflaştırma (damıtma) veya hidrojenleme gerektirecektir.

Hidrojenleme, sabit yataklı reaktörlerde, fazla hidrojen ile basınç altında ve fazla hidrojenin geri dönüşümü ile gerçekleştirilir.

6.2.3 Normalden farklı çalışma koşulları

6.2.3.1 Özel normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıda verilen işlemler, kararlı ve normal çalışma prosedürlerinden farklıdır.

MET-Ref'in incelenmesi sırasındaki veri toplama çalışmasında anketler yoluyla bildirilen bazı sıklıklar dahil edilmiştir (yılda gün olarak).

UOB'lerin Hava emisyonlarının potansiyel olarak daha yüksek olabileceği operasyonlar:

- kullanılmış hava oksitleyici kondansatörlerin arızası veya bozulması (0 ila 15 gün/yıl);
- odun kömürü absorberlerin kullanım ömrünün sona ermesi ve arızası (0 ila 40 gün/yıl); Suya

deşajların potansiyel olarak daha yüksek olduğu işlemler:

- kömür dekanteri arızası;
- nötralizasyon dekanteri arızası;
- fenol geri kazanım işleminin arızası;
- azeotrop denge değişiklikleri üzerine, ayırlamadan suya daha yüksek emisyonlar (su, fenol, 2MBF vb. ile kompleks azeotrop)

6.2.3.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

Fenol üretim tesislerinde aşağıdaki işlemlerin yapılması gerekebilir ve bu durumlarda standart işletim prosedürlerinden sapma meydana gelir:

- Rutin devreye alma.
- Bakım hazırlığı için kapatma: ekipman yıkama, AAT'ye daha yüksek yükler, yüzey suyu (yağmur suyu) başlığına [YC2](#) potansiyel emisyon.
- Nihai ürün tüketiminde veya hammadde tedarikinde mücbir sebepler nedeniyle düşük tesis üretim oranı.

- Vakum altında çalışan sistemlerde normalden daha fazla muhafaza kayıpları (CHP konsantrasyonu, ayırlama veya AMS damıtma). Bu, püskürtücünün su/buhar kullanımını ve suya veya havaya net emisyonları artıracaktır.
- Muhafaza kaybı nedeniyle tesisin boşta olması.
- Servis veya kamu hizmeti arızası: soğutma suyu ve/veya soğutulmuş su, güç, DCS, cihaz havasında arıza.

Tüm bu olayların bildirilen sıklığı: Yılda 15 ila 35 gün (daha düşük tesis oranı olayları hesaba katılmadan). Kapatmalar için yılda 57 ve 167 günlük aykırı / istisnai değerler vardır.

6.2.4 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

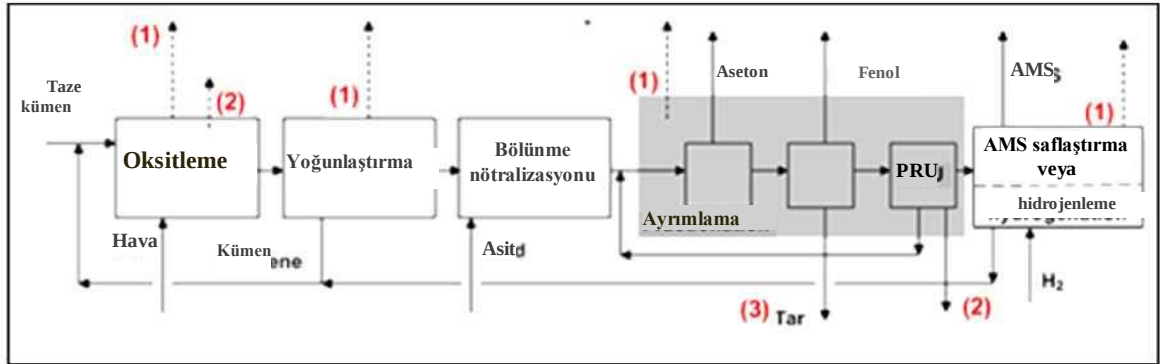
Aşağıdaki varlıklar çevrenin korunması için önemli işlemler gerçekleştirir ve mümkün olduğunca yüksek düzeyde güvenilirlik ve kullanılabilirliğe sahip olmalıdır:

- hava: odun kömürü absorber çıkışı periyodik örnekleme; soğutulmuş su TIC (türbin içi soğutma) (oksitleyici kondansatörleri); odun kömürü absorber rejenerasyon programı;
- su: fenol geri kazanım ünitesi (PRU) fazlar arası seviye aletleri; PRU sulu akım periyodik örnekleme;
- yan ürünler: Oksitleyici çıkışında O₂ konsantrasyonu izleme; bölünme TIC (türbin içi soğutma) kontrol döngüsü.

8.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

Prosesten havaya temel emisyon, kümen oksitleyicilerin akış aşağısındaki kullanılmış havadan kaynaklanır. Bu akışta kümen ve diğer UOB'ler mevcuttur. Suya deşarjların çok sayıda kaynağı vardır. Sulu emisyonlar normalde fenol, kümen ve asetonu geri kazanmak için toplu olarak arıtılır. En büyük yan ürün, bir ayırlama bölümünde ayrılan, ancak akış yukarı reaksiyon bölümlerinde üretilen bir katran akışıdır. Reaksiyon seçiciliği, kaynaktan katran üretimini en aza indirmek için kilit bir parametredir. Nötralizasyon bölümünde ve diğer bölümlerde oluşan tuzlar (örneğin sodyum sülfat) da ele alınmalıdır. Kaçak emisyonlar ve depolamadan kaynaklanan emisyonlar da önemlidir.

Şekil 8.4, fenol üretim sürecinden kaynaklanan başlıca emisyon akışlarını göstermektedir. Diyagram, kümen oksitleme işlemi için tasarım seçeneklerinden birine karşılık gelir.



Şekil 8.4: Fenol üretim prosesi: (1) arıtılacak atık gaz (2) arıtılacak atık su, (3) kalıntılar

8.3.1 Hava emisyonları

8.3.1.1 Oksitleyicide harcanan havadan kaynaklanan UOB ve benzen emisyonları

Oksitleme reaktörlerinden gelen harcanmış hava akımı, tükenmiş oksijen seviyesine sahip ılık, yaş havayı ve bir dizi UOB'yi içerir. Yükü azaltmak ve malzemeyi geri kazanmak için sürüklenme ayırıcılar veya knock-out tamburları, yoğunlaştırıcılar ve yoğunlaştırıcı sonrası soğutulmuş su üniteleri kullanılır. Harcanmış havada daha düşük O₂ seviyelerinde çalışmak, hacimsel hava akışını ve dolayısıyla sürüklenme seviyesini azaltacaktır.

Organik yük esas olarak kümeden oluşur; ancak mevcut diğer kirleticiler kümen hidroperoksit, benzen, metil hidroperoksit, metanol ve asetonudur.

Benzen: tahmin olarak, kümen beslemesinde ağırlıkça % 0,001 benzen içeriği (standart spesifikasyonlara göre maksimum içerik), yaklaşık 14 g benzen/t fenol üretimi veya arıtma öncesi oksitleyici havalandırmasında 13 mg/Nm³ mevcut olabilir. tedavi. Benzenin adsorpsiyonla (burada damıtma bölümünün düşük kaynama noktalı fraksiyonları yoluyla prosesi terk eder) ve/veya termal oksitleyicilerle çok verimli bir şekilde uzaklaştırılması beklenir. Her iki teknik için de elde edilen benzen konsantrasyonunun sürekli olarak <1 mg/Nm³ olması beklenebilir.

Metan: metan da oksitlemeden sonra ve arıtmadan önce 100 mg/Nm³ ile 400 mg/Nm³ aralığında mevcuttur (beş tesisten elde edilen veriler).

Oksitleme sonrası UOB seviyeleri, düşük basınçlı reaksiyonlar için daha yüksek konsantrasyonlar olmak üzere, reaksiyon sırasında uygulanan basınca bağlı olacaktır.

İzleme formatı: Bir adsorbe edicinin çıkışındaki emisyon modeli normalde "testere dişli" dir. Birkaç absorberden gelen kombine havalandırma, daha küçük bir yayılma gösterecektir. Bazı tesislerde TUOB veya NMUOB sürekli izlenir.

Aşağı yönde daha fazla UOB azaltımı olmaksızın boru sonu arıtma olarak kullanılan adsorberlerin aşağı akışı yönündeki veriler:

- akış hızı: $\sim 1.000-1.500 \text{ Nm}^3/\text{t}$ fenol (harcanan hava için stokiyometrik akış hızı, oksijenin tam reaksiyonu ve oksijen ilavesiz hava kullanılması durumunda yaklaşık $1.100 \text{ Nm}^3/\text{t}$ fenol olacaktır);
- toplam organik bileşikler: 35 mg C/Nm^3 (MOUOB) maksimum aylık ortalama;
- metanol: $<100 \text{ mg/Nm}^3$ maksimum;
- benzen: 3 mg/Nm^3 maksimum.

Daha fazla azalma, genellikle bir boru sonu arıtma işlemi olarak termal veya katalitik oksitleyiciler kullanılarak elde edilir (bkz. 8.3.1.5). Bu durumda, azaltma sisteminin performansının optimizasyonu, adsorberlerin çıkışında daha yüksek konsantrasyonlara yol açabilir.

8.3.1.2 CHP konsantrasyonundan kaynaklanan UOB emisyonları

CHP konsantrasyon adımı vakum sisteminden gelen gaz akış hızları, oksitleyicilerden gelen gaz akış hızlarına kıyasla küçüktür. Akışlar, adsorberin yukarı akışındaki oksitleyici havalandırması veya termal oksitleyicinin havalandırması ile birleştirilebilir veya UOB'lerin yakılması için diğer ortak cihazlara yönlendirilebilir.

Organik yükü azaltmak için, proses damıtma ve konsantrasyon ekipmanının üst akışlarında yoğunlaştırıcılar kullanılır. Kirleticiler esas olarak kümen olmak üzere, aseton gibi diğer kirleticiler de mevcuttur.

8.3.1.3 Ayırmamadan kaynaklanan UOB emisyonları

Ayırlama prosesleri, ürün bozulmasını ve renklenmesini azaltmak için bazıları vakum altında gerçekleştirilen, çok sayıda damıtmayı içerir.

Organik yükü azaltmak için, damıtma kolonlarında ve vakum sistemlerinde yoğunlaştırıcılar

kullanılır. Akış hızı $10-15 \text{ Nm}^3/\text{t}$ fenol aralığındadır (depodaki havalandırma dahil, bir tesis

için). Kirleticiler metanol, aseton, kümen ve fenoldür.

UOB azaltımı için, atık gaz bir termal oksitleyiciye veya bir yanma ünitesine yönlendirilir.

Normalden farklı çalışma koşulları: vakum sızıntıları yoğunlaştırıcının daha büyük iş yüküne (yoğunlaşmayan madde akışı artı hava girişi) yol açabilir ve dolayısıyla yoğunlaşma verimini düşürerek nihai azaltma cihazına daha büyük bir yük gönderilmesine neden olabilir.

8.3.1.4 AMS'nin hidrojenlenmesinden kaynaklanan UOB emisyonları

Çoğu tesiste, α -metilstiren (AMS) yan ürününün yeniden kümene dönüştürülmesini sağlamak için bir hidrojenleme ünitesi bulunur. Hidrojenleme reaktörünün akış aşağısında, ürünü (kümen, AMS, vb.) gaz akışından ayırmak için bir flaş ayırıcı veya flaş tambur olacaktır. Fazla hidrojen geri dönüştürülür, ancak ürünün basınçsız hale getirilmesiyle küçük bir havalandırma akışı oluşur

(iki tesisten alınan rakamlar: 0,8 Nm³/t, 1,2 Nm³/t ve < 10 Nm³/t fenol).

Kirleticiler kümen ve AMS'dir.

Azaltmadan önceki TUOB konsantrasyonunun yaklaşık 2.000 mg/Nm³ olduğu bildirilmiştir (2,4 g/t fenol değerinde bir spesifik TUOB yüküne karşılık gelir) (bir tesis).

UOB azaltımı için tercih edilen seçenek, < 50 mg C/Nm³'lük TUOB konsantrasyonlarına ulaşmak için atık gazı özel bir aktif karbon adsorbere yönlendirmektir.

Normalden farklı çalışma koşulları: CEFIC tarafından sağlanan bilgilere göre, AB'deki tesislerde bulunan azaltma sistemleri, normal çalışma sırasındakinden daha yüksek emisyon değerleri olmaksızın, başlatma sırasında hidrojenlemeden kaynaklanan hidrojen akışını da kapsamaktadır.

8.3.1.5 Boru sonu azaltımından sonraki emisyonlar

Tipik olarak, rejeneratif termal oksitleyiciler (RTO'lar), oksitleyicilerden çıkan atık gaz için son azaltma olarak kullanılır. Çeşitli atık gaz akımlarının ortak arıtımı için kullanılabilirler. Bununla birlikte, çoğu durumda RTO, çoğunlukla veya yalnızca fenol tesisinden, örn. oksitleyici ve konsantrasyon ünitesinden gelen atık gazı arıtır. Organik kirletici emisyonları için bkz.Bölüm 8.3.1.1. Akış hızları tipik olarak yaklaşık 1 200 Nm³ / t fenoldür. RTO için hava ilavesi olan iki tesisten alınan veriler: 1.320 Nm³/t ve 1 180 Nm³/t fenol, termal oksitlemeyi gerçekleştirmek için 260 Nm³/t ve 275 Nm³ hava/t fenol dahil.

- UOB'ler: Termal oksitleyiciler için ortalama 3– ~ 35 mg C/Nm³ , bir katalitik oksitleyici için ~ 110 mg/Nm³
- benzen: <0,007 (üç tesis) - 0,4 mg/Nm³ (bir tesis) ortalama (veya tipik konsantrasyon);
- metan: termal oksitleyiciler için < 1-5 mg/Nm³ , bir katalitik oksitleyici için 50-60 mg/Nm³.

Daha fazla ayrıntı için, 8.4.1 kısmındaki Tablo 8.6'ya bakınız.

US EPA, kondansatörlerin aşağı akışında bir ton fenol başına 2 g benzen yayıldığını bildirdi ve Termal oksitleyicinin aşağı akışındaki ton başına 0,058 g. [12, US EPA 1998].

Yaklaşık 1200 Nm³ / t'lik spesifik bir ürün akışına atıfta bulunulursa, bu, 1.7 mg / Nm³ ve 0.05 mg / Nm³'lük tahmini ortalama benzen konsantrasyonlarına karşılık gelir.

Oksitleyici ünitesinden çıkan çıkış gazı ile birlikte kombine arıtmaya alternatif olarak, vakum sistemlerinden gelen havalandırmalar (konsantrasyon, ayırlama) ayrı ayrı yakılır ve benzer UOB konsantrasyonlarının (TUOB <50 mg/Nm³) elde edildiği bildirilmektedir. Akış hızının, çoğu atık gazın oksitlenmesi için gerekli olan ilave havadan (75 Nm³/t fenol) olmak üzere, 100 Nm³/t fenol civarında olduğu bildirilmektedir.

Fenol tesislerindeki termal oksitleyicilerden kaynaklanan CO ve NO_x emisyonları için veri toplanmamıştır. NO_x konsantrasyonlarının düşük olması beklenmektedir; çünkü RTO'lar düşük NO_x emisyonları ile çalıştırılabilir ve 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıkların gerekli olması beklenmez.

8.3.1.6 Kaçak emisyonlardan kaynaklanan UOB emisyonları

Birçok varlık, basınç altında çalışmaktadır ve bu durum kaçak emisyon potansiyelini artırmaktadır. Kirleticiler kümen, aseton, fenol ve benzeridir.

Normalden farklı çalışma koşulları: bakım devirleri, ekipmanın açılmasına ve daha yüksek emisyon değerlerine neden olur.

Veri toplamadan elde edilen bilgiler:

- İzleme yöntemleri: STO, koklama; SF6 veya UNE EN 15446.
- Sıklık: sahaya ve/veya izin gereksinimlerine bağlıdır, ör. yılda bir kez, beş yılda bir tesisin tamamının etüdü, 3600 numune/yıl. Diğer birimler en yüksek riske sahip belirli yerlerde gaz dedektörleri (örneğin aseton için) ile çevrede periyodik emisyon ölçümleri yaparlar.
- Kaçak UOB emisyonları: 0,02–0,06 kg/t fenol üretimi, 0,5–200 t/yıl.

8.3.1.7 Depolamadan kaynaklanan UOB emisyonları

Hammaddeler, sarf malzemeleri, son ürünler ve ara ürünler için tanklar, küreler ve diğer depolama eşyaları kullanılır. Bunlar, tesis yerleşim planına göre, azaltma tekniklerini ana proses akışlarıyla paylaşmak için birbirinden coğrafi olarak çok uzak olabilir. EFS MET-Ref belgesine bakınız.

Kirleticiler kümen (potansiyel olarak bir miktar benzen ile), aseton ve fenoldür.

8.3.1.8 Yakma işlemlerinden hava emisyonları

Isıtma sıvısı hizmetlerini besleyen buhar kazanları veya kızgın yağ fırınları bir fenol tesisine tahsis edilmiş veya yakındaki tesislerle paylaşılıyor olabilir. Bu emisyonlar ayrıca ayrılama bölümlerinde üretilen katran akışları gibi geleneksel olmayan (ticari olmayan) yakıtın yakılmasını da içerecektir.

Kirleticiler UOB'ler, NO_x, CO ve tozdur.

8.3.2 Suyu deşarjlar

Fenol üretiminden kaynaklanan ana organik yük şu şekilde kategorize edilebilir:

- oksitleme bölümünden (reaksiyon ve konsantrasyon) çıkan ve organik hidroperoksitler içeren proses atık suyu (organik hidroperoksitleri azaltmak için ön arıtma yapılır) ve
- fenol ve aseton gibi diğer organik bileşikler içeren, ayrılama bölümünden çıkan proses suyu (fenol ve diğer organik bileşikler çıkarmak/geri kazanmak için ön arıtma yapılır).

8.3.2.1 Oksitleme bölümünden çıkan atık su

Atık su aşağıdaki kaynaklardan gelebilir.

Kaynak	Açıklama
Oksitleme bölümünde kullanılan sulu kostik	"Yaş" oksidasyon yolu kullanılırsa, işlemin başında kostik çözelti şeklinde su verilecek ve daha sonra çıkarılması gerekecektir. aşama.
Oksidasyon beslemesinin yaş ovulması	Düşük basınçlı oksitleme yolu, oksitleme beslemesinin (hava ve kümen) yıkanmasından sulu bir akım oluşturur. Bu akım kümen, organik tuzlar ve organik asitleri içerir. Analitik kontrol (yıkama performans) bu akışı azaltmalıdır.
Kondansatörler	Oksidasyondan çıkan çıkış gazının yoğunlaşması, faz ayrılmasından sonra sulu bir faz.
Adsorberlerin rejenerasyonu	UOB'lerin aktif karbon adsorberlerden buharla desorpsiyonu, dekantörden çıkan sulu bir akımla sonuçlanacaktır.

Tipik kirleticiler organik hidroperoksitler (CHP, MHP), metanol ve organik asitlerdir.

Çoğu sahada, oksitleme bölümünden gelen atık su, organik peroksitleri ayrıştırmak için ön arıtmaya tabi tutulur. Endüstride, ön arıtmalı (beş tesis) ve ön arıtmasız (iki tesis) peroksit konsantrasyonu hakkında bir veri toplama çalışması gerçekleştirilmiştir. Bulgular aşağıdaki Tablo 8.2'de özetlenmiştir.

Toplam peroksit konsantrasyonları (CHP ve MHP toplamı) mg CHP/l olarak ifade edilir.

Tablo 8.2: Kümenin oksitlenmesinden kaynaklanan atık sudaki organik peroksit konsantrasyonu

Tesis	Atık suyun çıktığı yer ⁽¹⁾	Ön arıtma ⁽²⁾	CHP olarak organik peroksitler (mg/l)	Yöntem	Tespit sınırı (mg/l)	Sıklık
1	A	TA	< 100	İyodometrik titrasyon	50	Günde bir kez
2	A, B	TA	< 50	Spektro-fotometrik	50	Düzenli değil
3	A, B	Yok	8.370	İyodometrik titrasyon	50	Günde bir kez
4	A, B	TA	< 100	CHP: ekstraksiyon (kloroform) ve gaz kromatografisi MHP: titrasyon	50	BV
5	A, B	Yok	3.500–8.200	İyodometrik titrasyon	100	Düzenli
6	A	TA	< 100	İyodometrik titrasyon	50	Günde bir kez
7	A	KA	< 100	HPLC	50	Günde iki kere
(1) A: Yalnızca oksitleme ve konsantrasyon bölümü (organik peroksitler için emisyon kaynakları). B: Fenol prosesinin diğer birimleri (atık su akışlarının organik peroksitler içermediği yerler). (2) Hidroliz: TA: Termal arıtma; KA: Katalitik arıtma. Not: BV: Bilgi verilmemiş.						

Tüm operatörler analiz için, standart yöntemlere başvurmadan, kurum içi yöntemler kullanmıştır. Çoğu operatör, toplam peroksit içeriğini belirlemek için iyodometrik titrasyonu kullanmıştır, ancak farklı peroksit türlerinin içeriğini daha düşük tespit sınırlarında belirlemek için yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi başka yöntemler de kullanılabilir.

8.3.2.2 Ayrımlama bölümünden çıkan atık su

Atık su, aşağıdaki kaynaklara/akıntılara sahip olabilir.

Kaynak	Açıklama
Bölünme bölümü	Fenol, aseton ve AMS'ye yönelik seçiciliği geliştirmek için ikinci bölünme adımı su veya buhar eklenebilir. DMBA'nın dehidrasyonu ile bir miktar su oluşur. Bu akış, fraksiyonlar halinde geri çekilecektir.
Nötralizasyon	Sodyum fenat seçeneği: Prosese, asit katalizörü nötralize etmek ve/veya geri dönüştürülmüş kümeden fenolü çıkarmak için kullanılan kostik çözelti biçiminde su verilir. Nötralizasyon dekanterinden gelen sulu faz, tuzlar (sülfürik asidin nötrleştirilmesinden elde edilen sodyum sülfat) ve sodyum fenatın nötrleştirilmesinden elde edilen fenolü içerecektir. İyon değiştirme seçeneği: Nötrleştirme için kullanılan iyon değişim reçinesinin rejenerasyonu, kesintili bir çıkışa neden olacaktır.
Ham aseton kolonu	Asetonun uçuculuğunu artırmak ve alt sıcaklığı korumak için ham aseton kolonuna su enjekte edilir. Kolonun üst kısmı (aseton, su ve kümen) bitmiş aseton sütunu.
Aseton bitirme sütunu	Nihai saf aseton damıtmasından sulu bir akış oluşur aldehitleri gidermek için kostik yıkama sonucunda kolon.
Fenol saflaştırma	Aqueous akış(lar) 15 Mayıs 2013 içerir safsızlıklar böyle olarak 2- metilbenzofuran.
Vakum sistemleri	Buhar ejektörlerinin kullanılması daha fazla atık su ve Sıvı halkalı veya kuru çalışan pompaların kullanımından daha fazla su emisyonu.
Fenol geri kazanım ünitesi (PRU) (bkz.Bölüm 8.4.2.3)	PRU'nun ekstraksiyon kolonu alt akışı solvent içerecektir (kümen), fenol, asetofenon, aseton ve tuzlar (sodyum sülfat).

Bu atık su akımlarının çoğu, ilgili fenol konsantrasyonlarını (örneğin, nötralizasyon çıkış suyunda% 1–2 [8, Weber ve ark. 2005]) ve diğer organik bileşikler içerir. Fenol tipik olarak, asidik koşullar altında (pH <7) kümen veya diğer uygun çözücülerle ekstraksiyon yoluyla çıkarılır, ardından çözücü ve diğer düşük kaynama noktalı maddeler, örn. sıyırma yoluyla (alternatif adsorpsiyon) çıkarılır.

Nihai atık su arıtmasına gönderilen toplam proses atık suyu, AAT ünitesi girişinde aşağıdaki kirleticileri ve miktarları içerebilir.

Tablo 8.3: Nihai atık su arıtımının akış yukarısındaki toplu atık suyun bileşimi

Parametre	Birim	Ortalama (¹)	Min.–maks.	Yöntem
Fenol	(mg/l)	135	18–425	ASTM-D1783; DIN38409-16
Aseton	(mg/l)	314	15–1.000	BV
Kümen	(mg/l)	20	0,6–50	BV
SO ₄ ²⁻	(mg/l)	14.676	34–29.319	BV
KOI	(mg/l)	5.550	2.000–15.000	DIN 38409-41
(¹) EKÖK tarafından alınan tüm ham veri setlerinden elde edilen ortalama değer. Not: BV: Bilgi verilmemiş. Kaynak : Veri toplama				

- Fenol: Fenol, suda kısmen çözünür ve ayrı bir organik faz olarak mevcut olabilir. Atık sudaki yüksek konsantrasyonlardaki fenol, herhangi bir aşağı akış biyolojik atık arıtma tesisi için zararlı etkilere neden olabilir, hatta atık su arıtma tesisini günlerce etkisiz hale getirmek için yeterli bir toksik şok meydana getirebilir. Düşük konsantrasyonlardaki fenol, bakteriler için besleme stoku haline gelebilir.
- Fenolatlar: Fenolatlar suda oldukça çözünür niteliktedir ve atık suyun pH'ı düşürülürken serbest fenol oluşturur (pKs ~ 10).
- Kümen: Kümen suda neredeyse hiç çözünmez. Sudaki organizmalar için toksiktir ve su ortamında uzun süreli olumsuz etkilere neden olabilir. Kümen biyolojik olarak kolayca parçalanabilir [5, Weber ve ark. 2010].
- Aseton: Aseton su ile karışabilir.
- Sodyum sülfat: Sülfürik asidin sodyum hidroksit/fenolat ile nötralizasyonu, sodyum sülfat oluşumuna neden olacaktır.
- Ön arıtmaya bağlı olarak, KOİ seviyeleri fenol tesisi çıkışında yüksek olabilir.

8.3.3 Hammadde tüketimi

a) Kümen tüketimi

Kümen tüketimi, üretilen atık ve/veya yan ürün miktarına bağlıdır ve karlılığı etkileyen önemli bir parametredir. Bazı üreticiler kümen hammaddesini geri kazanmak için AMS'yi hidrojenlerken, diğerleri AMS'yi geri kazanır ve saflaştırır. Kümen tüketimi, toplam asetona, fenol ve AMS üretimi başına ifade edilir. Kümen tüketimi tipik olarak bir ton fenol başına 1,31-1,38 ton aralığındadır [10, Zakoshansky 2009], [9, Schmidt 2005], [11, Zakoshansky 2007], [13, Eni-polimeri 2009], [14, IPP 2009].

Tablo 8.4'te, bazı parametrelerin besleme stoku kullanımını nasıl etkilediğini gösterilmektedir.

Tablo 8.4: Besleme stoku kullanımını etkileyen parametreler

Yönler	Besleme stoku kullanımına etkisi	Uygulanabilirlik	Ortamlar arası etkiler
Hammadde kalitesi	Düşük azalma	Tamamen uygulanabilir	Yok
Yüksek reaksiyon hacmi oksitlenmesi	Orta azalma	Yeni tesisler	Yok
Düşük reaksiyon hacmi oksitlenmesi	Orta artış	Yeni tesisler	Yok
Düşük sıcaklıkta ve düşük CHP yüzdesinde oksitleme kontrolü	Orta azalma	Tamamen uygulanabilir	Daha düşük dönüşüm. Daha yüksek enerji kullanımı
Bölünmenin iki-aşamalı tasarımı	Büyük azalma	Yeni tesisler	Yok
Kalorimetreler bölünme kontrolü	Orta azalma	Tamamen uygulanabilir	Yok
PRU kurtarma verimlilik	Küçük azalma	Yeni tesisler	Yok
Fraksiyonasyon kurtarma verimlilik	Küçük azalma	Yeni tesisler	Yok

b) Sülfürik asit tüketimi

Bölünme reaksiyonu için, normalde sülfürik asit olmak üzere bir asit katalizör kullanılır. Yeni tekniklerde artık ikinci bir değiştirici de kullanılmaktadır. Proses karışımında gerekli asit konsantrasyonu çok düşüktür. Asit ayrıca ana sulu emisyon akımına taşınan herhangi bir fenolü kaynaktan ayırmak için de kullanılır.

c) Kostik tüketimi

Kostik, aşağıdakiler dahil prosesin çeşitli noktalarında kullanılabilir:

- Oksitleme: Kostik, geri dönüştürülmüş kümen akışından fenolü çıkarmak ve muhtemelen bu akıştaki asitleri nötrleştirmek için proses tasarım alternatiflerinin hepsinde kullanılır.
- Kostik ayrıca değişim reçineleri kullanılmadığında bölünme ürününün nötrleştirilmesinde de kullanılır.
- Ayrılma: Bazı tasarımlarda, eser miktardaki aldehitlerin yoğunlaşmasını katalize etmek için aseton saflaştırma kolonuna (FAC) kostik enjekte edilir. Daha ağır yoğunlaşma ürünleri daha az uçucudur ve kolon dip tortularında kalır. Yüksek saflıkta aseton, aseton saflaştırma kolonunun tepesinden yerçekimiyle aseton ürünü günlük tankına akar.
- AMS akışı, bir miktar kümen içeriği ile birlikte ayrılma bölümünden geri kazanılır. Fenol içeriğini önlemek için kostik yıkama uygulanır.
- Kaynakta atık su arıtma: Fenol geri kazanım ünitesinde (PRU) kullanım.

d) Hidrojen tüketimi

AMS kümene hidrojenleniyorsa, işlem hidrojen tüketecektir. Tüketilebilecek herhangi bir hidrojen, azaltılmış kümen tüketimiyle dengelenebilir, çünkü AMS'nin hidrojenlenmemesi, diğer her şey eşit olduğunda üzere daha yüksek bir kümen takviyesi gerektirecektir. Ancak AMS değerli bir ürün olabilir.

Hidrojenleme, basınç altında gerçekleştirilir ve fazla hidrojen, hidrojenleme reaktörüne geri döndürülür. Kümen fazının aşağı akış yönünde basıncının giderilmesinden sadece küçük miktarda hidrojen kayıpları meydana gelir.

e) Hidrojenleme katalizörü tüketimi

Bir prosesin AMS'nin hidrojenlenmesini içerdiği durumlarda, katalizörü (normalde paladyum bazlı) periyodik olarak yenilemek gerekecektir. Ancak bunun seyrek bir operasyon olacağı düşünülmektedir.

f) Amonyak tüketimi

Amonyak, yalnızca yan ürün oluşumunu azaltmak amacıyla oksitleme reaktörlerine beslendiği durumlarda tüketilecektir.

g) Harcanan iyon değişim reçineleri

Reçine koruma yataklarının kullanımı, hem nötrleştirme adımı hem de fenol saflaştırma adımı için bir tasarım seçeneğidir. Harcanan reçine tipik olarak ~ 80 kg/t fenol değerindedir. (Kaynak: Veri toplama).

8.3.4 Enerji tüketimi

Veri mevcudiyeti ve gizlilik, enerji tüketiminin tekniklerle karşılaştırmalı analizini sınırlar. Literatürden elde edilen veriler aşağıdaki gibidir.

Tablo 8.5: Fenol tesislerinde enerji kullanımı

Buhar (t/t)	Elektrik (kW/t)
1,9 (18 bar) 0,4–0,9 (5 bar)	190
6,32	326
<i>Kaynak: [13, Eni-polimeri 2009] [14, IPP 2009]</i>	

a) Konsantrasyon ve ayırma

CHP konsantrasyonu ve çeşitli ortak ürünlerin (ve olası yan ürünlerin) ayrılması ve saflaştırılması, damıtma yoluyla elde edilir. İlgili kolon sayısı ve gerekli ayırmaların niteliği, ayırlama işlemleri için tüketilen enerjinin, büyük olasılıkla enerji kullanımı üzerinde büyük bir etkisi olacağı anlamına gelmektedir. Ayırlama enerjisi, yan ürünlerin oluşumunu azaltan teknikler uygulanarak azaltılır.

b) Oksitleme reaktörü hava kompresörleri

Oksitleme reaktörleri, sıkıştırılmış ortam havası ile beslenir. Kompresörler tarafından tüketilen enerji bu nedenle önemli olacaktır.

c) Vakum sistemleri

CHP'nin ayrışmasını (ki bu bir güvenlik sorunu olarak ana faktördür) önlemek ve yan ürün oluşumunu azaltmak (ve dolayısıyla muhtemelen kümen tüketimini, ayırlamanın enerji tüketimini vb. azaltmak) için, CHP konsantrasyon adımının sıcaklığı vakum altında çalıştırılarak azaltılır. Enerji tüketimi, istenen vakum derecesine bağlı olacaktır.

8.3.5 Su kullanımı

Toplam su kullanımı, soğutma suyu takviyesi dahil olmak üzere, bir ton fenol başına tipik olarak 1-4 ton sudur. Su, bazı hammaddelerin (örneğin sodyum hidroksit çözeltisi, sülfürik asit) bir parçası olarak sürece dahil edilir. 8.3.2.kısımına bakınız.

Bir kolonun bileşimini ve sıcaklık profilini değiştirmek için ayırlama ve saflaştırma ünitelerine de proses suyu eklenebilir. İşlem akışlarının yıkanması (örneğin tuzların çıkarılması için) ve iyon değişim kolonlarının (bölünme reaksiyonundan sonra nötrleştirme için kullanılır) rejenerasyonu için de suya ihtiyaç duyulabilir. Vakum pompalarının çalıştırılması için kullanılan su, proses suyu olarak yeniden kullanılabilir.

8.3.6 Yan ürünler ve atık üretimi

a) Katran

Ham fenol izolasyon aşaması, bozunma ürünleri (katran olarak da adlandırılır) dahil olmak üzere yüksek derecede kaynayan bir damıtma kalıntısı ile sonuçlanır. Katran, ısıyı geri kazanmak için fırında kullanılabilir. Kullanılan katran besleme stokunu geri kazanmak için de parçalanabilir. Oluşturulan katran: bir ton fenol başına 20–200 kg.[10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

Anketlerden elde edilen veriler yukarıda belirtilen aralığın içindedir.

b) Metanol ve MHP

Oksitleme reaksiyonunda metanol ve metilhidroperoksit (MHP) üretilir.

c) Asetofenon

Asetofenon (ACP) ya ticari bir ürün olarak geri kazanılır ya da fırınlarda veya buhar kazanlarında yakıt olarak kullanılır.

d) Hidrojenleme reaktöründen çıkan harcanmış katalizör

AMS, yeniden kümene hidrojenleniyorsa, zaman zaman değiştirilmesi gereken bir katalizör kullanımı söz konusu olacaktır.

f) Harcanan aktif karbon

UOB'leri oksitleme çıkış gazlarından geri kazanmak için kullanılan adsorbanın, verimlilik kaybından dolayı periyodik olarak değiştirilmesi gerekecektir. Kullanılan mangal kömürünün ömrü, büyük ölçüde adsorberlerde kullanılan odun kömürü miktarına ve bunun tarafından temizlenen çıkış gazı miktarına ve prosesin kurulumuna bağlıdır (yani adsorpsiyonun boru sonu tekniği olup olmadığına bağlıdır. veya ardından bir termal oksitleyicinin gelip gelmediği). Üretilen rapor edilen odun kömürü miktarı
Bir ton fenol için 0.1 kg.

g) İyon değişim reçineleri

İyon değişim reçinesi yatakları hem nötrleştirme ünitesinde hem de fenol saflaştırma aşamalarında kullanılır. Üretilen miktar yaklaşık 0,5 kg t'dir.

8.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve kapatılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Açıklanan teknikler entegre-process teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

8.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

8.4.1.1 Oksitleme bölümünden son arıtmaya gönderilen UOB yükünü azaltmaya yönelik teknikler

Aşağıdaki tablo, arıtma stratejileri ve nihai emisyonlarla ilgili olarak MET-Ref inceleme veri toplama çalışmalarında anketler yoluyla toplanan bilgilerin bir özetidir.

Tablo 8.6: Arıtmadan sonra fenol tesisinin oksitleme bölümünden çıkan emisyonlar

Tesis	Emisyon değerleri				İzleme		Uygulanan teknikler		
	TUOB (mg C/Nm ³)		Benzen (mg C/Nm ³)		Sıklık	Ortalama alma süresi	Yoğunlaştırıcılar	Adsorber	Termal oksitleyici
	Ortalama	Maks.	Ortalama	Maks.					
1	34,6 (¹)(²)	112 (¹)(²)	VY	VY	Sürekli	1 ay (maks.)	VY	Evet	Hayır (³)
2	6	VY	VY	VY	Ayrı örnekler	3 yıl	VY	Hayır	Evet
3	VY	57 (⁴) (⁵)	VY	3	Sürekli (⁶)	VY	Evet	Evet	Hayır
4 (⁷)	24,2. (¹)	33,6 (¹)	1,7	3,8	4 numune/yıl	8 saat	VY	Evet	Evet
5	VY	VY	VY	VY	VY	VY	Evet (⁸)	Evet	Hayır
6	15,8 (¹)	VY	VY	VY	Sürekli	1 yıl	VY	Evet	Evet
7	~ 110 (⁹)	< 120	< TS	< TS	Sürekli	1 yıl	Evet (⁸)	Hayır	Kat. ok.

(1) MOUOB.

(2) 1 yılın üzerindeki ölçümlere ait ortalama ve maksimum; maksimum yarım saatlik ortalamalar.

(3) Veri toplamadan sonra RTO kurulmuştur.

(4) Esas olarak metanol (maksimum konsantrasyon 100 mg/Nm³).

(5) Ankette bildirilen tek tek organik bileşiklerin toplamından C olarak hesaplanan MOUOB; ölçüm sayısı mevcut değil.

(6) Benzen için.

(7) Anketten (2010–2012 verileri); daha sonra, 2010–2015 için üç aylık periyodik ölçümlerin (ortalama 8 saatin üzerinde) verileri, 18–72 mg / Nm³ aralığında NMUOB konsantrasyonları ile bir grafik olarak sunuldu; göre Operatör, konsantrasyon esas olarak RTO ünitesindeki seramiğin yaşına, adsorpsiyon ünitesindeki aktif karbonun yaşına ve tesis faaliyetine bağlıdır.

(8) Kondansatörlerin soğutma suyu ve soğutulmuş su ile kombinasyonu.

(9) Metan konsantrasyonu 50–60 mg/Nm³, 38–45 mg C'ye karşılık gelmektedir. Not: VY = Veri yok. TS = Tespit sınırı.

Kaynak : Veri toplama ve sanayi tarafından sağlanan tamamlayıcı bilgiler.

8.4.1.1.1 Sıvı sürüklenmesinin azaltılması**Açıklama**

Sıvı sürüklenmesinin azaltılması

Teknik açıklama

Bu, çökeltme odaları, sis filtreleri, siklonlar ve knock-out tamburları gibi mekanik cihazlarla gaz akışlarındaki damlacıkların (örn. kimyasal işlemlerden, yoğunlaştırıcılardan, damıtma kolonlarından) taşınmasını azaltan tekniklerin kullanılmasını içerir.

Örneğin, yoğunlaştırma ünitesinden çıkan çıkış gazı için oksitleme bölümünde kullanılır (aşağıdaki 8.4.1.1.2 kısmına bakın).

8.4.1.1.2 Yoğunlaştırma**Açıklama**

Yoğunlaştırma, oksidasyon reaktörünün çıkış gazından organik malzemeyi geri kazanmak ve aşağı akış yönündeki işlemin iş yükünü azaltmak için kullanılır.

Teknik açıklama

İki aşamalı yoğunlaştırıcıda, ön yoğunlaşma için soğutma suyu ve yoğunlaşma sonrası için soğutulmuş su veya diğer soğutucular kullanılır. Ana bileşenler bir miktar suyun yanı sıra kümen ve metanoldür. Kümen işleme geri döndürülür ve sulu faz atık su olarak boşaltılır.

Yoğunlaşma verimliliğini artırmak için, donma sıcaklığını düşüren maddeler mevcut olduğunda veya reaktör çıkış gazına eklendiğinde $<0^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklara ulaşılabilir [121, Weber 2003].

Normalden farklı çalışma koşullarından kaynaklanan emisyon artışını önlemek için aşağıdaki teknikler kullanılabilir:

- yedekli soğutma suyu pompaları;
- yoğunlaştırıcı yüklerinin ek bir güvenlik faktörü dahil edilerek tasarlanması;
- soğutma hizmeti sistemlerinde (soğutma suyu ve soğutulmuş su) yüksek seviyede proses kontrolü ve alarmlar, örneğin düşük yoğunlaştırma kapasitesi durumunda oksitleme işlemini önlemek için proses kilidi.

Elde edilen çevresel faydalar

- Organik besleme stokunun geri kazanımı (kümen).
- Havaya UOB emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Yoğunlaştırıcıdaki sıcaklık $<0^{\circ}\text{C}$ 'ye, normalde -2°C 'ye düşürülebilir.

En düşük sıcaklığın -2°C 'den $+2^{\circ}\text{C}$ 'ye yükseltilmesi, kümen yükünü yaklaşık %40 artıracaktır.

Ortamlar arası etkiler

Soğutma için enerji gereklidir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Yoğunlaştırmanın, geri kazanım için sadece adsorpsiyon kullanmaktan ekonomik olarak daha verimli olması beklenmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi: Besleme stoku geri kazanımı sayesinde daha iyi verim.

Örnek tesisler

Sadece iki operatör yoğunlaştırma kullandığını bildirmiş olsa da (hem soğutma suyu hem de soğutulmuş su ile), iki aşamalı yoğunlaştırma daha sık kullanılmaktadır ve üretim sürecinin standart bir özelliğidir [8, Weber ve ark. 2005].

Referans literatür

[10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

8.4.1.1.3 Rejeneratif adsorpsiyon

Açıklama

Organikleri geri kazanmak ve nihai azaltmaya gönderilen UOB yükünü azaltmak için adsorpsiyon kullanımı.

Teknik açıklama

Fenol üretiminde, gaz halindeki akışın organik içeriğini azaltmak ve kümeni yeniden kullanım için geri kazanmak amacıyla, tipik olarak yoğunlaşma yoluyla iş yükünü azalttıktan sonra, kümen oksitleme ünitesinde kullanılmış olan hava akımına adsorpsiyon (CWW MET-Ref'te açıklanmaktadır) uygulanabilir.

Kullanılmış hava akışından UOB giderme verimliliği ve kümen geri kazanım verimliliği şunlara bağlı olacaktır:

- hacimsel akış ve UOB yükü başına bölmelerin boyutu;
- seçilen malzeme türü;
- rejenerasyon dizisi;
- rejenere haznenin yeniden hizalanmasından önce soğutmanın yapıp yapılmadığı.

Avrupa'daki tesislerde adsorpsiyon için aktif karbon kullanılır. Adsorpsiyon kapasitesi ve giderme verimliliği, hem kümeni hem de metanolü uzaklaştırmak için optimize edilmiş farklı aktif karbon türlerinin bir kombinasyonu ile, önemli ölçüde iyileştirilebilir [121, Weber 2003].

Kümen oksitleme basınç altında gerçekleştirilirse, adsorpsiyon da bu şekilde yapılacaktır.

Adsorpsiyon verimliliği, yüksek sıcaklıklarda azalır ve bu genellikle yüksek rejenerasyon sıklığı ile telafi edilebilir. Rejenerasyon normalde buharla yapılır. Bu yatak sıcaklığını yükseltir. Bu nedenle, ilk adsorpsiyon aşamasında kötü performans/pik emisyonlardan kaçınmak için yatağın rejenerasyondan sonra ve hizalamadan önce soğuması gerekir.

Sürekli UOB izleme, adsorpsiyon ünitesinin performansını, yani rejenerasyonun zamanlamasını ve sıklığını optimize etmek için kullanılabilir.

Adsorpsiyon ünitesinin çalışması, son azaltma adımı olarak kullanılıp kullanılmadığına veya aşağı akış yönünde ek bir azaltma adımı (genellikle bir oksitleyici) olup olmadığına bağlı olarak bir dereceye kadar farklılık gösterebilir, ancak (rejeneratif) termal oksitleyicilerden kaynaklanan emisyonlar da aşağıdakilere bağlıdır. TUOB girişinin seviyesi ve dalgalanması.

Adsorpsiyon birimi ayrıca fenol işleminin diğer bölümlerinden kaynaklanan emisyonları azaltmak için de kullanılabilir.

Örneğin. konsantrasyondan.

Adsorpsiyon basınç altında gerçekleştirilirse, saflaştırılmış çıkış gazı teknik kalitede nitrojen olarak kullanılabilir, örn. proses ekipmanının örtülmesi veya havalandırılması için [123, Weber et al. 2014].

Elde edilen çevresel faydalar

- Bazı organik hammaddelerin (kümen) geri kazanımı.
- Azaltılmış UOB emisyonları (benzen gibi kirleticiler dahil).

Çevresel performans ve işletme verileri

Giderme verimliliği için, Tablo 8.6'ya ve son azaltmayı gerçekleştiren absorberler için özellikle Tesis 1 ve 3'e bakınız; atık gaz, nihai azaltma için bir termal oksitleyiciye yönlendiriliyorsa konsantrasyon seviyeleri daha yüksek olabilir.

Optimum akış hızı 0,1-0,2 m/s'dir [121, Weber 2003].

Ortamlar arası etkiler

- Rejenerasyon için enerji (buhar) tüketimi (yaklaşık 5 kg buhar /kg adsorbe edilen UOB).
- Rejenerasyondan kaynaklanan atık su.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genellikle fenol tesisinin ayrı atık gaz akımları için veya ortak arıtma olarak uygulanabilir (ikincisinde, güvenlik nedenleriyle hidrojenlemeden kaynaklanan atık gaz olmadan).

Bu teknik genel olarak uygulanabilir kabul edilir ve güçlendirme mümkündür. Bu, hammaddelerin daha verimli kullanılmasını ve daha düşük UOB emisyonları sağlayacaktır.

Ekonomi

Çıkarılanların geri kazanılmasından elde edilen faydalar, çalışma ve buhar maliyetleri ile azalır.

Uygulamanın itici gücü

- Optimize edilmiş geri kazanım ile ilgili ekonomik hususlar.
- Havaya salınan emisyonların en aza indirilmesine ilişkin çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Avrupa'daki çoğu fenol fabrikası, oksitleme reaktöründen çıkan gaz için adsorpsiyon kullanmaktadır (bkz. Tablo 8.6).

Referans literatür

[121, Weber 2003], [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

8.4.1.2 Nihai UOB azaltma teknikleri

Toplanan veriye göre, her fenol tesisi, ana atık gaz akışı, oksitleme reaktöründen çıkan ve diğer ünitelerden gelen atık gaz için de kullanılabilen ancak tipik olarak diğer üretim süreçleriyle paylaşılmayan çıkış gazı için özel bir arıtma işlemine sahiptir. Diğer birimlerden (konsantrasyon, ayırlama, hidrojenleme) çıkan daha küçük akışlar tesiste arıtılır veya ortak sistemlere yönlendirilir.

Veri toplama, bir fabrikanın son azaltma adımı olarak katalitik oksitleyici kullandığını göstermektedir. UOB'ler için bildirilen yüksek emisyon seviyeleri nedeniyle, bu teknik bir MET adayı olarak kabul edilmemiştir.

Rejeneratif termal oksitleyici (RTO)

CWW MET-Ref'teki açıklamaya ve teknik açıklamaya bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- Havaya UOB emisyonlarının azaltılması.
- Diğer termal oksitleyicilerle karşılaştırıldığında, yanma ile ilgili tüketimin (destek yakıtı) ve Hava emisyonlarının (NO_x) azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Tablo 8.6'da verilen UOB ve benzen emisyonlarına ilişkin verilere bakınız.

Elde edilen konsantrasyon, girdi konsantrasyonuna bağlıdır (bu da ön arıtmanın performansına bağlıdır) ve seramik yatağın yaşına bağlı olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Örnek tesisler

RTO'lar, AB'deki fenol fabrikalarının çoğunda kullanılmaktadır; örn. Ineos Phenol, Gladbeck (DE); Ineos Phenol, Anvers (BE); Novapex S.A.S., Roussillon (FR); Borealis (SF), Porvoo (FI) (bkz. Tablo 8.6).

Ortak termal oksitleyici

Termal oksitleyiciler için CWW MET-Ref'te verilen açıklamaya ve teknik açıklamaya bakınız.

Ortak termal oksitleyiciler, oksitleme reaktöründen çıkan atık gaz dışındaki akımlardaki UOB'lerin azaltılması için kullanılır.

Hidrojenlemeden kaynaklanan atık gaz için, uygulanabilirlik güvenlik hususlarına bağlı olabilir.

Yakma

Bu teknik, atık gaz akımının bir yakma ünitesine (kazan veya fırın) gönderilmesini içerir. Yakma süreçlerinin açıklaması için, LCP MET-Ref'e bakınız.

Yakma, oksitleme reaktöründen çıkan atık gaz dışında kalorifik değere sahip akışlardan UOB'lerin azaltılması için, UOB azaltma ve enerji geri kazanımını birleştirmek amacıyla kullanılır.

Hidrojenlemeden kaynaklanan atık gaz için, uygulanabilirlik, güvenlik hususlarına ve yeniden sıkıştırma ihtiyacı ile muhtemel faydaların karşılaştırılmasına bağlı olabilir.

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon için 8.4.1.1.1 kısmında ve CWW MET-Ref'te verilen açıklamaya ve teknik açıklamaya bakınız. Adsorpsiyon, reaksiyondan sonra basınçsızlaştırmadan ve hidrojenlemeden kaynaklanan atık gaz için özel arıtma olarak üç tesiste kullanılmaktadır. Oksitleme bölümünden gelen atık gaza kıyasla çok daha küçük yük nedeniyle, adsorber ünitesi çok daha küçük bir kapasiteye veya desorpsiyon frekansına sahip olabilir. Aynı nedenden ve organik materyalin geri kazanım potansiyelinin azalmasından dolayı, rejeneratif olmayan adsorpsiyon uygulanabilir.

8.4.2 Suya deşarjları azaltmaya yönelik teknikler

8.4.2.1 Kaynaktaki teknikler: Optimize edilmiş faz ayrımı

Fenol üretiminde, sulu ve organik akımların faz ayrımından birkaç atık su akışı ortaya çıkar. Çözünmemiş organik materyalin herhangi bir şekilde sürüklenmesini önlemek için uygun tasarım ve işletim gereklidir. Fenol işleminden çıkan birçok atık su için, organik materyalin (örn. fenol, organik asitler) çözünürlüğünü azaltmak için faz ayırma optimum bir pH'ta gerçekleştirilmelidir. Fenolatı fenole dönüştürmek için asidik koşullar (pH <7) gereklidir. Geri kazanım verimliliği, çıkış suyunun soğutulmasıyla artırılabilir; zira bu sulu fazda örneğin fenolün çözünürlüğünü azaltacaktır.

8.4.2.2 Oksitleme bölümünden çıkan atık suyun ön arıtımı

8.4.2.2.1 Organik peroksitleri ayrıştırmak için hidroliz

Açıklama

Oksitleme ünitesinden suya organik peroksitlerin emisyonlarını azaltmak ve gerekirse aşağı akış biyolojik atık su arıtma tesisini korumak için, atık su (esas olarak yoğunlaştırıcılardan ve faz ayırma sonrası adsorber rejenerasyonundan) termal olarak (100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar ve yüksek pH) veya katı bir katalizör kullanılarak, organik peroksitleri ekotoksik olmayan ve biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen bileşiklere (metanol ve formik asit gibi) ayrıştırmak üzere işlenir.

Ayrışma reaksiyonu, gaz (hidrojen) oluşumuna neden olabilir.

Teknik açıklama

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Yüksek seviyelerde organik peroksitlerin neden olabileceği biyolojik arıtmadaki arızalardan dolayı suya artan emisyonların önlenmesi.
- Suyu azaltılmış peroksit emisyonları (biyolojik arıtmadaki giderme verimliliğine bağlı olarak etkisi düşük olsa da).

Çevresel performans ve işletme verileri

Çevresel performans hakkında bilgi için, 8.3.2.1 kısmındaki Tablo 8.2'ye bakınız.

Son arıtma çıkışındaki peroksit konsantrasyonu için veri sağlanmamıştır, ancak Tablo 8.2'de bildirilen tespit sınırlarının (50-100 mg CHP/l) çok ötesinde olması beklenmektedir.

Ortamlar arası etkiler

- Enerji tüketimi (ısı).
- Potansiyel olarak küçük bir atık gaz akışı (esas olarak hidrojen).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

İşletme maliyetlerinin düşük olacağı tahmin edilmektedir (esas olarak ısı temini ve gerekli olması durumunda kostik).

Uygulamanın itici gücü

Çevre koruma.

Örnek tesisler

AB'deki yedi tesisten dördü termal işlem (Borealis (SF), Porvoo (FI); Ineos Phenol, Gladbeck (DE); Ineos Phenol, Antwerp (BE); Novapex SAS, Roussillon (FR)) ve biri ise katalitik işlemi kullanmaktadır (DOMO Caproleuna, Leuna (DE)) (bkz Tablo 8.2 , 8.3.2.1kısım).

Referans literatür

[5, Weber ve ark. 2010]. MHP'nin ayrışması için reaksiyon mekanizması[122, Rieche 1930]kaynağında tartışılmıştır.

8.4.2.2.2 Metanol giderme

Çıkış gazı yoğunlaştırma ve adsorber rejenerasyonundan gelen atık suda bulunan ve ek olarak MHP'nin ayrışmasıyla (yukarıya bakın) oluşan metanol, sıyırma veya damıtma yoluyla uzaklaştırılabilir. Metanol biyolojik olarak kolayca bozunabildiğinden, bunun yapılması ihtiyacı, sahanın atık su yönetiminin bir parçası olarak değerlendirilmesine bağlı olacaktır.

Damıtma uygulamadan önce MHP kontrollü koşullar altında tamamen ayrıştırılmalıdır. Aksi takdirde, MHP'nin lokal olarak birikimine bağlı olarak, damıtma kolonunda MHP'nin kendiliğinden ayrışmasından kaynaklanan patlamalar meydana gelebilir.

8.4.2.3 Fenol ve diğer organik maddeleri geri kazanma/uzaklaştırma teknikleri

İleri atık su arıtımına gönderilen bölme ünitesinden ve damıtma ünitesinden boşaltılan organik yükü azaltmak için, fenol ve diğer organik bileşikler (örn. aseton), ekstraksiyon ve ardından sıyırma kullanılarak geri kazanılır.

8.4.2.3.1 Ekstraksiyon

Sulu atıklardan fenolü ekstrakte etmek için çözücüler (kümen veya MIBK gibi) kullanılabilir. Çözücü ve fenol daha sonra, örneğin damıtma yoluyla, ayrılır ve çözücü geri dönüştürülür. Kalan çözücüyü çıkarmak için atık su sıyrılır.

Bu, fenolün geri kazanılmasına imkan sağlar, ancak hem fenolü hem de çözücüyü ayırmak ve boşaltma öncesinde artık çözücüyü atık sudan ayırmak için enerji gerektirir. CWW MET-Ref belgesine bakınız.

8.4.2.3.2 Sıyırma

Sıyırma, arındırılabilir organik bileşikler (örneğin aseton ve kümen) PRU'dan çıkan atık su gibi sulu akışlardan (proses akışları veya atık su) gidermek için kullanılır CWW MET-Ref belgesine bakınız.

8.4.2.3.3 Fenol geri kazanım ünitesi (PRU)

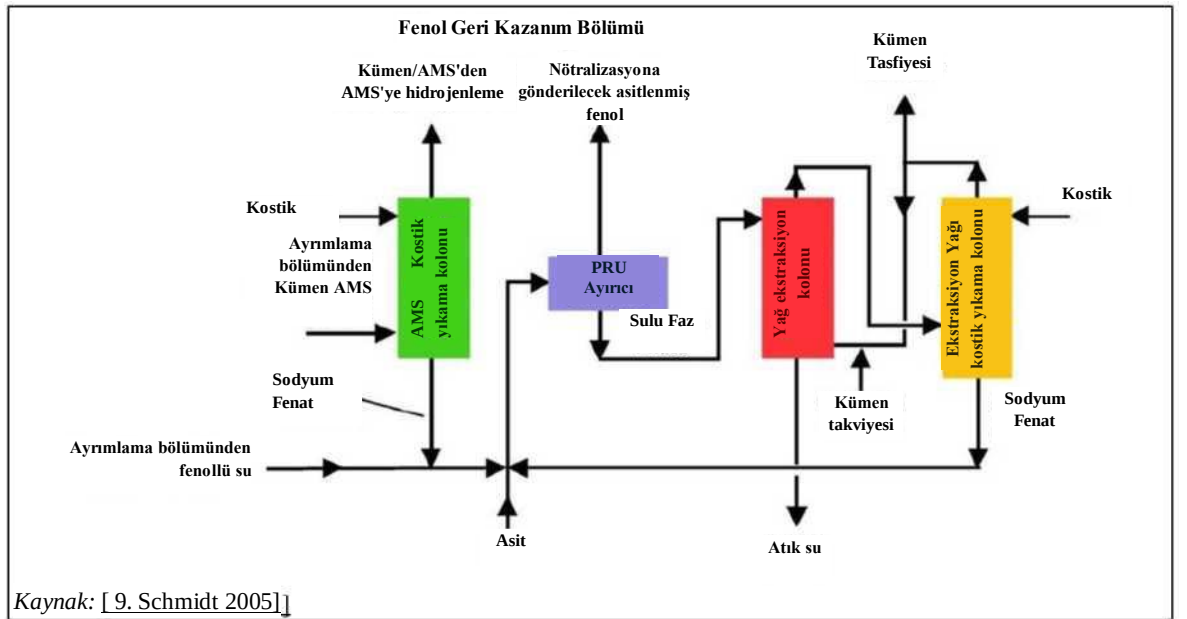
Açıklama

Sulu akımlardan fenolü geri kazanmak için genel tekniklerin bir kombinasyonu (faz ayırma, farklı ekstraksiyon aşamaları) kullanılır.

Teknik açıklama

Fenol işleminin farklı aşamalarında fenol, organik fazlardan (örneğin AMS hidrojenleme veya AMS saflaştırmadan önce kümen-AMS karışımı) kostik yıkama ile sodyum fenat olarak ayrılır. Bölünme reaksiyonundan elde edilen çıktıyı nötralize etmek için kullanılmıyorsa, bu kostik akımlar, fenol içeren diğer sulu akımlarla birleştirilir ve çözünmüş fenatı organik bir faz oluşturan fenole dönüştürmek için sülfürik asit ile asitleştirilir ve faz ayırma (dekantasyon) ile geri kazanılır.

Sulu faz daha sonra bir çözücü (tipik olarak kümen) ile özütlenerek arıtılır ve geri kalan fenol ileri atık su arıtımına boşaltılmadan önce çıkarılır ve geri kazanılır. Çözücü, fenolü daha sonra PRU beslemesine veya bölünme/nötrleştirme bölümüne geri döndürülen kostikle fenat olarak çıkarmak gibi bir yöntemle rejenere edilir.



Şekil 8.5: Fenol geri kazanım düzeneği örneği

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık sudaki fenol yükünün azaltılması.
- Nihai ürünlerin geri kazanımı.
- Nötrleştirme bölümünde oluşturulan sulu akımdaki tuzların azaltılması ve geri kazanılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Yedi tesisten beşi, ön arıtmadan sonra toplam proses atığı için ortalama fenol konsantrasyonlarının <100 mg/l (18–85 mg/l) olduğunu bildirmiştir.

Ortamlar arası etkiler

- Çözücü olarak kümenin kullanılmasını ve ayrıca kostik ve asit tüketimini gerektirir.
- Sodyum sülfatın suya emisyonu.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Her tür fenol tesisine tam olarak

uygulanabilir. Teknik küçük bir yatırım

gerektirir.

Ekonomi

Bu arıtma (kaynakta) biriminin, hammadde ve nihai malların geri kazanılması nedeniyle birkaç yıl içinde kar getirmeye başlaması beklenmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Temelde ekonomik nedenler; hammaddelerin (kümen ve fenol) geri kazanılmasından sağlanan faydalar.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[8, Weber ve ark. 2005] , [9, Schmidt 2005] .

8.4.3 Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Besleme stoku ve ürün geri kazanım teknikleriyle ilgili olarak 8.4.1, 8.4.2 ve 8.4.5 kısımlarına bakınız.

8.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Isı olarak ana enerji tüketimi, damıtma sistemlerine bağlıdır (konsantrasyon ve ayırlama). Bu nedenle, enerji tüketimi büyük ölçüde damıtma sistemlerinin enerji tüketimi ve ısı geri kazanımı açısından optimizasyonuna bağlıdır. Dikkate alınması gereken faktörlerden biri, vakumlu damıtma kullanılmasıyla ısı tüketiminin azaltılmasıdır (ancak elektrik enerjisi tüketimini artıracaktır).

Hem kümenin oksidasyonu hem de kümen hidroperoksitin bölünmesi oldukça ekzotermiktir. Bu nedenle, bu reaksiyonlardan ısı geri kazanımı, enerji dengesini optimize etmek için çok önemlidir.

Kompresörlerin ve pompaların performansının iyileştirilmesi, elektrik enerjisi tüketimini azaltacak ana faktör olacaktır.

Tablo 8.7, fenol tesislerinde enerji tüketimini azaltma tekniklerinin bir değerlendirmesini özetlemektedir.

Tablo 8.7: Fenol tesislerinde enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Teknik	Etki	Uygulanabilirlik	Ortamlar arası etkiler
Son oksitleyiciden gelen reaksiyon ısı, konsantrasyondaki kümeni ayırmak için kullanılabilir	Orta oranda azalma	Güçlendirme	Yok
Ayrımlama ısı değiştirgeçleri için ayrımlama yoğunlaştırıcılarının ısının kullanılması	Yüksek oranda azalma	Güçlendirme	Yok
Klasik tasarım yerine yüksek verimli dolgulama tepsilerinin kullanılması	Düşük oranda azalma	Yeni ayrımlama birimi	Yok
Orta veya düşük yerine yüksek vakum kullanın vakum	Düşük oranda azalma	Yeni vakum sistemi	Vakum için daha yüksek enerji
Ham azeotropik fenol kolonunun iyon değişim teknolojisi ile değiştirilmesi	Orta oranda azalma	Yeni ayrımlama birimi	Atık olarak harcanmış reçine
Fazla havanın (veya harcanan oksitleme havasındaki O ₂ içeriğinin) azaltılması	Düşük oranda azalma	Tamamen uygulanabilir	Seçicilik sorunları

Referans literatür

[9, Schmidt 2005] .

8.4.5 Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

8.4.5.1 Katran oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

İki aşamalı bölünme süreci

Tesislerin reaksiyon sistemlerine hangi iyileştirmeleri dahil ettiğine ve fenol, aseton ve AMS'de daha yüksek verim elde ettiğine dair çok sayıda makale mevcuttur.

Referans literatür

[8, Weber ve ark. 2005], [9, Schmidt 2005], [10, Zakoshansky 2009], [11, Zakoshansky 2007].

8.4.5.2 Katranın yeniden kullanımına ilişkin teknikler

8.4.5.2.1 Katran parçalama ve damıtma

Açıklama

Değerli ürünlerin (kümen, AMS ve fenol) buharla parçalanarak ve damıtılarak katrandan geri kazanılması.

Teknik açıklama

Katran, sürekli çalışan bir sütun tipi reaktörün (yani termo parçalayıcı) orta kısmına beslenir, ısıtılır ve buharla arıtılır. Isıtmanın ardından, fenol katranı geri akıtılır ve reaktörde yoğunlaşmayan buhar, organik bileşikler yoğunlaştırmak ve geri kazanmak veya yeniden kullanmak için bir faz ayırma aşamasına yönlendirilir. Atık katran kalıntısı reaktörün altından çıkarılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Yönetilmesi gereken katran atığı miktarı azaltılır ve hammadde kullanımı iyileştirilir.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Enerji kullanımı (buhar).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

Kümen besleme stoku veriminin iyileştirilmesi.

Uygulamanın itici gücü

Kümen besleme stoku veriminin iyileştirilmesi.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

8.4.5.2.2 Katranın yakıt olarak kullanımı**Açıklama**

Katran akışının ısıyı geri kazanmak için bir fırına yönlendirilmesi (tipik olarak buhar üretimi için).

Teknik açıklama

Fenol saflaştırma kolonundan çıkan alt akım, uygun bir yakma ünitesine gönderilir. Fenol katranı fenol, asetofenon, dimetilbenzil alkol, a-metilstiren dimerleri, p-kümilfenol ve az miktarda tuz (esas olarak Na_2SO_4) içeren karmaşık bir karışımdır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atıkların azaltılması.
- Enerjinin geri kazanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

- Yakma işlemlerinden hava emisyonları.
- Tuz içeriğinden dolayı toz emisyonu potansiyeli.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ekonomi

Yakıt tasarrufundan elde edilen faydalar.

Uygulamanın itici gücü

Yakıt tasarrufu sayesinde daha düşük işletme giderleri.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[8, Weber ve ark. 2005] , [9, Schmidt 2005] .

8.5 Geliştirilmekte olan teknikler

8.5.1 Benzenin doğrudan katalize oksitlenmesi

Açıklama

Benzenin fenole doğrudan katalize oksitlenmesi, oksidan olarak nitroz oksit, oksijen veya hava kullanılarak gerçekleştirilir.

Solutia ve Moskova'daki Boreskov Kataliz Enstitüsü tarafından geliştirilen AlphOx prosesinde, diğer işlemlerden (örn. adipik asit üretimi) elde edilen nitroz oksit (N_2O), buhar fazında benzen ile reaksiyona giren oksitleyici ajan olarak kullanılır ve reaksiyon, fenol ve benzen verir. İşlem, atomik oksijeni, yüzeylerindeki N_2O 'nun ayrışmasından benzene aktaran, V_2O_5 / MoO_5 / ZSM-5 ve Fe_2O_3 / MoO_3 / ZSM-5, gibi metalle modifiye edilmiş zeolit katalizörler kullanır. Aktif katalizör, zeolit yapısındaki gözenekleri işgal eden metal türleri gibi görünmektedir.

Diğer bir alternatif, mikoreaktör teknolojisinin kullanılması olabilir. Fenol üretmek için potansiyel bir mikoreaktör, küçük çaplı (2 mm), bir paladyum metal tabakası ile kaplanmış gözenekli alümina borunun kullanılmasını içerir. Borudan bir benzen ve oksijen karışımı beslenir. Boru, 150–250 °C'ye ısıtılır. Hidrojen gazı alüminyum boru üzerinden geçirilir, içine nüfuz eder ve paladyum katalizörü tarafından atomik hidrojene dönüştürülür. Hidrojen atomları oksijen gazı ile reaksiyona girerek oksijen atomlarını serbest bırakır ve bu da benzen ile reaksiyona girerek benzen epoksit oluşturur. Bu izomerleşerek fenole dönüşür. Fenolün (182 °C) ve benzenin (80 °C) kaynama noktaları, fenolün reaksiyona girmemiş benzenden kolayca ayrılması ve son sıvı fenolün çok saf bir formda olması anlamına gelir. Reaktör, modüler bir yaklaşım kullanılarak daha fazla borunun eklenmesiyle kolayca büyütülebilir. Tek bir mikoreaktör, yılda 100.000 tona kadar üretim yapabilir. Söz konusu teknoloji, diğer malzemelerin imalatına da uygulanabilir.

Ticari gelişim

Tekniklerin ekonomik olarak uygulanabilir olmaktan hâlâ uzak olduğu düşünülmektedir. AlphOx prosesi, 1996'dan beri bir pilot tesiste yürütülmektedir.

Çevre koruma düzeyi

Kümen oksitleme yoluna kıyasla çevresel etkinin değerlendirilmesine imkan sağlayacak herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Benzenin doğrudan oksitlenmesi, birkaç farklı oksitleyici kullanılarak gerçekleştirilebilir, ancak bu oksitleyicilerin hiçbiri henüz büyük ölçekte ekonomik olarak kullanılabilir nitelikte değildir. Doğrudan oksitleme, yan ürün üretmez; bu da aseton pazarına bağlı kümen işlemine kıyasla en önemli ekonomik avantaj olabilir.

Gelecekte MET olma olasılığı

Benzenin fenole doğrudan oksitlenmesine izin verebilecek katalizörler bulma konusunda önemli araştırmalar devam etmektedir.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Bu teknik, 20 yıl veya daha uzun bir süre içinde ticari olarak kullanılabilir hale gelebilir.

Referanslar

AlphOx prosesi ve mikoreaktörlerin kullanımıyla ilgili bilgiler [125, Greener Industry 2015]'den alınmıştır.

7 ETANOLAMİNLER

7.1 Genel Bilgiler

Etanolaminler (EAs), monoetanolamin (MEA; 2-aminoetanol), dietanolamin (DEA; 2,2'-iminodietanol) ve trietanolamin (TEA; 2,2', 2''- nitrilotrietanol) için kullanılan ortak bir terimdir. Bazı durumlarda, polietanolaminler (PEA'lar) da yan ürün olarak üretilebilir; bu, yüksek kaynama noktalı alkanolaminler ve diğer bileşikler içeren kahverengimsi siyah viskoz bir sıvıdır.

Etanolaminlerin geniş bir potansiyel kullanım alanı vardır:

- MEA esas olarak etilen aminlerin üretiminde kullanılır, ancak aynı zamanda ahşap koruyucuları, deterjanları ve metal işleme akışkanları üretiminde de kullanılabilir. Aynı zamanda bir gaz saflaştırma ortamı olarak kullanılır.
- DEA, esas olarak yüzey aktif madde uygulamalarında, optik parlaticıların ve agrokimyasalların üretiminde ve gazla tatlandırma kullanılır.
- TEA ise, kozmetik uygulamalarda, yağlayıcılarda ve çimento katkı maddesi olarak da kullanılsa da, en önemli kullanımı kumaş yumuşatıcıların üretimidir.
- PEA'lar küçük hacimlerde üretilir ve örneğin çimento endüstrisinde çimento öğütme yardımcısı olarak veya asfalt kimyasalı olarak kullanılabilir [20, Frauenkron et al. 2012], [21, CEFIC 2011], [24, Fässler ve ark. 2008].

MEA, DEA ve TEA, etilen oksidin amonyak ile sürekli reaksiyonuyla üretilir. Sulu ve susuz yol olmak üzere iki proses yolu vardır.

2011 yılında, Avrupa'da etanolamin üretim kapasitesi 415.000 ton idi. Avrupa'daki etanolamin üretimi aşağıdaki Tablo 9.1'de özetlenmiştir.

Tablo 9.1: Avrupa'daki etanolamin üreticileri

Ülke	Şehir	Operatör	Proses	Kapasite (kt/yıl)
Belçika	Antwerp	BASF	Sulu	230
Almanya	Ludwigshafen	BASF	Sulu	
Fransa	Lavera	INEOS	Sulu	53
Almanya	Marn	Sasol	Sulu	27
İsveç	Stenungsund	AkzoNobel	Susuz	105
Kaynak: [21, CEFIC 2011]				

Yukarıdaki tablodan da görülebileceği gibi, 2011'de sulu prosesi kullanarak etanolamin üreten dört ve susuz yol kullanan yalnızca bir fabrika vardı.

Avrupa Birliği'ndeki (AB) etanolamin üreticileri Tablo 9.1'de listelenmiştir. Bu şirketlerin yanı sıra, üretim tesisleri ABD'de bulunan DOW (320 kt/yıl), Huntsman (198 kt/yıl) ve INEOS (164 kt/yıl), etanolaminlerin diğer büyük üreticileridir. Orta Doğu ve Asya'da da bazı etanolamin üreticileri mevcuttur (daha çok bölgesel öneme sahip): örneğin Arak Petrochemicals (İran), Optimal (Malezya), Nippon Shokubai (Japonya), OUCC (Tayvan), Jiangsu Yinyan Chemical (Çin) ve Fushun Beifang Chemical (Çin). Tüm bu şirketler, DOW ve BASF gibi pazar liderlerinden daha küçük tasarım kapasitelerine sahiptir; ancak, etanolamin pazarı esas olarak Asya'da büyümektedir [21, CEFIC 2011].

Küresel üretim değerleri elde edilememiştir. Sektöre göre, AB dışındaki yeni tesisler (AB şirketlerine ait olanlar dahil) AB'deki üretim karlılığının azalmasına neden olmaktadır.

Temel çevresel hususlar

Etanolamin üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- havaya amonyak emisyonları;
- etilen oksitler, etanolaminler ve etilen glikol gibi organik maddelerin hava ve suya deşarjları;
- uçucu organik bileşiklerin difüz ve kaçak emisyonları.

Yüksek derecede geri kazanım ve minimum havalandırma nedeniyle emisyonlar düşük olma eğilimindedir (diğer örnekleyici işlemlerin çoğuna kıyasla).

Şekil 9.1: Sulu yolla etanolamin üretiminde proses adımlarını gösteren akış şeması



etilen oksidin tam reaksiyonunu sağlamak için tasarlanmıştır ve reaksiyon sırasında amonyağı sıvı halde tutmak için yüksek basınç gereklidir.

- Reaksiyona girmemiş amonyağın reaksiyon karışımından ayrılması, başlangıçta geri kazanılan amonyağın doğrudan geri dönüşümü ile basınç altında ve daha sonra geri kazanılan amonyağın yeniden sıkıştırılması ve geri dönüşümü ile vakum altında.
- Ayrı kolonlar dizisi halinde veya birden fazla ürün akışı içeren tek bir kolonda, vakum altında damıtma yoluyla etanolaminlerin ayrışması. MEA ve DEA normalde esasen saf ürünler olarak elde edilirken, TEA ise normalde izolasyonu için ayırma yapılırken söz konusu olan zorluktan dolayı DEA/TEA karışımı olarak elde edilir.
- Opsiyonel olarak, MEA ve/veya DEA'nın önceki reaksiyon aşamasına geri dönüştürülmesi veya MEA ve/veya TEA'nın etilen oksit ilavesinden sonra ayrı bir reaktöre yönlendirilmesi. [20, Frauenkron ve ark. 2012], [23, Tsuneki 2010].

7.2.4 Normalden farklı çalışma koşulları

7.2.4.1 Özel normalden farklı çalışma koşulları

Hem sulu hem de susuz prosesler için, devreye alma ve devreden çıkarma, koşullar uygun hale gelene kadar hammaddelerin devridaim ile kademeli olarak eklenmesi gerekir. İşlem sırasında hammadde ve reaksiyon ürünleri salınmaz.

Aşağıdaki işlemler, kararlı ve normal çalışma prosedürlerinden farklıdır:

Reaktörler

- Reaksiyon: Reaksiyonla ilgili bir problem (örneğin, düşük sıcaklık veya su seviyesi) etilen oksitin bir kısmının reaksiyona girmemesi ile sonuçlanabilir ve bu da reaktörü proses gazlarıyla terk eder. Etilen oksidin yeniden dolaşımından ortaya çıkabilecek potansiyel güvenlik sorunları bakımından, özellikle Seveso Direktifi uyarınca uygulanması muhtemel olan tüzükler göz önüne alındığında, tesisin tasarımına ve kontrol stratejisine yüksek düzeyde izleme ve müdahale tedbirlerin dahil edileceği tahmin edilmektedir. Etilen oksidin amonyak akışına geri dönmesini önlemek için bir kontrol sistemine de ihtiyaç vardır.
- Isı giderme: Reaksiyon ekzotermiktir ve bu ısı normalde buhar üretmek için suyun buharlaştırılmasıyla (veya yağın ısıtılmasıyla) giderilir. Su (veya yağ) beslemesi kesintiye uğrayacak veya sorunlu bir seviyeye kadar azaltılacaksa, bu durum reaktörün aşırı ısınmasına yol açabilir, bu da etilen oksitin ani ayrışmasıyla ve dolayısıyla basınç tahliye sisteminin işletilmesi gerekliliğiyle sonuçlanabilir. Fabrikaların, özellikle Seveso Direktifi kapsamında ihtiyaç duyulabilecek gereksinimler dolayısıyla, bu tür bir sıcaklık artışı algılayacak ve tesisi güvenli bir duruma getirmek için uygun önlemleri alacak bir kontrol sistemi kullandığı bildirilmektedir.
- Amonyak yıkamada arıza: Amonyak yıkama sistemlerinin kısmen veya tamamen arızalanması, havaya amonyak emisyonlarının önemli ölçüde artmasına neden olabilir. Bu bağlamda muhtemel bir sorunu önlemek/en aza indirmek için kullanılabilecek teknikler, temel parametreleri izleyen ve prosesi kapatmak için uygun müdahaleleri içeren bir kontrol sistemini içerecektir. Son beş yılda bu türden üç olay rapor edilmiştir.
- Çalışma oranı: Absorber performansı, büyük ölçüde akış hızına bağlıdır, bu nedenle tesis verimindeki önemli bir değişiklik, yıkayıcının performansını zararlı bir şekilde etkileyebilir. Böyle bir olayı önlemenin birincil yolu, tesis operatörünün sağlam bir değişim yönetimi prosedürü uygulaması olacaktır.
- Isıl sürüklenme reaksiyonu: Reaksiyon sırasında etilen oksidi içeren bir polimerizasyon olayı, tamamlanmamış reaksiyondan kaynaklanan birikmesi nedeniyle, tesiste

aşırı basınç oluşmasına ve bunun sonucunda acil durum basınç tahliye sistemleri yoluyla amonyak (normalde aşırı miktarda bulunur) emisyonuna neden olabilir. Tesisin Seveso Direktifi kapsamında bu konuyu ele almak için uygun tespit ve müdahale tedbirlerini dahil etmiş olması beklenmektedir.

- Susuz proste katalizör performans arızası: Katalizörle ilgili bir sorun, reaksiyona girmemiş etilen oksidin amonyak geri kazanım bölümüne geçmesine neden olabilir, bu da etilen oksidin geri dönüştürülmüş amonyakta ve dolayısıyla tasfiye akışında mevcut olacağı anlamına gelir - daha fazla ayrıntı için aşağıya bakınız.

Ayrımlama

- Amonyakın uygun şekilde geri kazanılamaması: Özellikle susuz proses olmak üzere her iki işlemde de, amonyak geri kazanımının düzgün bir şekilde gerçekleştirilmemesi halinde, bir miktar amonyak ayrımlama kolonuna/kolonlarına geçebilir ve bu, vakum sisteminin havalandırması yoluyla havaya tahliye edilir. Ancak bu durum muhtemelen ayrımlama kolonlarında istenen vakumu elde etmede zorluklar yaşanmasına sebep olacaktır; bu nedenle tesisin kontrol sisteminin bunu tespit etmesi ve prosesi kapatmak için müdahale etmesi beklenir.

Suya potansiyel olarak yüksek emisyonlara neden olan koşullar

- Reaksiyon koşulları: Reaksiyonla ilgili bir sorun varsa (sıcaklık, su seviyesi), proses gazlarında bir miktar (daha fazla) etilen oksit bulunabilir ve bu durum, su tasfiyesini arttırmak yerine seyreltilmek üzere geri dönüştürülecek olan etilen glikollerin (daha fazla) oluşumuna neden olabilir.

Malzeme tüketimi üzerinde potansiyel olarak daha büyük etkiye sahip koşullar

- Aşırı basınçlandırma: Böyle bir olay, etilen oksit kaybına neden olacaktır.
- Reaksiyon koşulları: Su eksikliği veya inaktif katalizör reaksiyona müdahale edebilir ve bu nedenle etilen okside özgü tüketim oranını olumsuz yönde etkileyebilir. Bununla birlikte, güvenlik hususları nedeniyle, bu gibi durumlarda tesisin otomatik olarak kapatılması beklenmektedir.
- Reaksiyon sıcaklığı: Çok yüksek bir sıcaklık, etilen glikollerin oluşumuna neden olabilir, bu da spesifik etilen oksit tüketimini artırabilir ve ek ayırma çalışmalarına ihtiyaç duyulmasına neden olabilir. Tüm tesislerde bulunan gelişmiş kontrol sistemleri bunun olmasını engeller.
- Sızıntı: Reaksiyonlar basınç altında gerçekleştirilir. Bir sızıntı durumunda, reaksiyon aşamasından etilen oksit kayıpları olabilir, bu nedenle kaçak emisyonları en aza indirmek için alınan önlemler, etilen oksit tüketiminin azaltılmasına da yardımcı olacaktır.
- Amonyak geri kazanım sürecindeki bir arıza veya başarısızlık, geri dönüştürülen amonyakta bir azalmaya neden olacaktır (ve havaya amonyak ve/veya NO_x emisyonlarında artışa neden olabilir). Tüm tesislerde bulunan gelişmiş kontrol sistemleri, bunun ve buna bağlı malzeme kayıplarının oluşmasını engeller.

7.2.4.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

- Devreye alma: Devreye alma, istenen reaksiyon koşulları elde edilene kadar geri dönüştürülen reaktiflerin kademeli olarak eklenmesiyle gerçekleştirilir. Bu nedenle normalde devreye alma sırasında havaya emisyon meydana gelmemelidir.
- Kapatma: Ünite durdurulduğunda envanterinin çıkarılması gerekir ve özellikle bakım faaliyetlerinin beklendiği yerlerde tehlikeli maddeleri ortadan kaldırmak için bir tasfiye prosesi kullanılabilir. Normal kapatma senaryolarında, başlıca potansiyel sorun amonyak emisyonları olacaktır.
- Sistemdeki muhafaza kaybı ve aşırı sızıntılar.

7.2.5 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Aşağıdaki varlıklar çevrenin korunması için önemli işlemler gerçekleştirir ve mümkün olduğunca yüksek düzeyde güvenilirlik ve kullanılabilirliğe sahip olmalıdır:

- reaktörler;
- soğutma sistemi bileşenleri;
- ısıl sürüklenme reaksiyonları vb. ile ilgili güvenlik sistemi;
- amonyak yıkayıcılar;
- hidrokarbon detektörleri;
- tasfiyeler, havalandırmalar;
- hat üzerinde proses kontrolü.

Tehlikeli özelliklerinden dolayı (yanıcılık, patlama limitleri, toksisite), etilen oksidin güvenli taşınması, depolanması ve işlenmesi özel öneme sahiptir.

7.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

7.3.1 Hava emisyonları

Bu bölümde, normal çalışma koşulları altında proseslerden havaya salınan çeşitli potansiyel emisyonlar, bunların olası önemlerinin bir değerlendirmesini sağlamak için ve bunları önlemek veya mümkün olmadığı durumlarda azaltmak için kullanılabilecek teknikler değerlendirilmektedir.

7.3.1.1 Sulu proses inertleri havalandırması

Amonyak ve etilen oksit hammaddelerinin yanı sıra prosese dahil edilen inert maddeler (örneğin azot), reaksiyon karışımından buharlaşan fazla amonyakla ilişkili hale gelecektir. Bu inert maddeler, sonraki amonyak absorpsiyon aşamalarında kullanılan suda önemli bir ölçüde tutulmadıklarından, havaya verilirler. Bu havalandırma akışının sürecindeki başlangıç, Şekil 9.1'de havalandırma 2.2 olarak gösterilmektedir.

Toplanan verilerle göre, bildirilen spesifik amonyak emisyonları 0,01-0,03 kg/t EA aralığındadır. Sanayi, üst değerin 0,13 kg/t olarak düzeltilmesi gerektiğinin belirtmiştir (bu BREF'in Taslak 1'ine ilişkin CEFIC yorumu 1317'ye bakınız) [182, TWG 2014]

Emisyon havalandırma ya atmosfere bırakılır ya da paylaşılan bir VOC azaltma sistemine (termal oksitleyici) yönlendirilir.

7.3.1.2 Etanolaminlerin ayrırılması

Hem susuz hem de sulu işlemlerde, ayrı etanolamin yan ürünlerinin ayrılması, vakum altında seri olarak veya muhtemelen birden çok yan akıntıya sahip tek bir vakumlu damıtma kolonunda gerçekleştirilen, çok sayıda damıtma ile elde edilir. Bu nedenle, vakum sisteminden/sistemlerinden boşaltılan gazlar, havaya kanalize emisyonların kaynağıdır ve bu, hem sulu hem de susuz işlem yolları için Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'de havalandırma 2.3 olarak gösterilmiştir.

Etanolaminlerin ayrılması sırasında boşaltılan gazlarda bulunan maddeler arasında, damıtma sırasında buharlaştıkları için MEA, DEA ve TEA bulunabilir. Bununla birlikte, düşük (ve giderek düşen) buhar basınçlarına sahiptirler. Dolayısıyla vakumun kullanılması, vakum sistemine önemli miktarlarında çekilebilecekleri anlamına gelse de, normal çalışma koşulları altında hızla yoğunlaştırılmalı ve bu nedenle bir önemli bir emisyon sorunu teşkil etmemelidirler.

Sulu işlemde, amonyağın büyük bölümü geri kazanıldıktan sonra suyun çıkarılması, ayırılma kolonuna (veya kolonlarına) iletilen amonyak miktarının düşük olması gerektiğine ve bu nedenle sulu işlemle ilişkili kolon(lar)dan tahliye edilen gazlarda mevcut olan amonyak miktarının normal çalışma koşulları altında ihmal edilebilir seviyede olması gerektiğine işaret eder. Susuz işlemde amonyağın ayırılma kolonuna/kolonlarına geçme şansı tartışmasız daha yüksektir, ancak bu prosese dahil edilen geri kazanım adımının, son bir vakum damıtma dahil olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmesi muhtemeldir. Bu nedenle, susuz işlemde amonyağın ileri beslemesinin normal çalışma koşulları altında da muhtemelen düşük olacağını varsaymak gerçekçi olacaktır. Her durumda, geri kazanım aşamasını geçen herhangi bir aşırı amonyak kayması, ayırılma kolonu/kolonlarında istenen vakum seviyelerinin oluşturulmasında zorluklarla sonuçlanabilir.

Normal çalışma koşulları altında bu aşamada etilen oksit bulunmaması gerektiği varsayıldığından, tahliye edilen gazlarda çok az etilen oksit olmalı veya hiç olmamalıdır.

9.3.1.2.1 Etanolaminlerin ayırılmasından kaynaklanan doğrudan UOB emisyonları

Normal çalışma koşulları altında etanolaminlerin ayırılmasından havaya doğrudan emisyonlar, vakum sisteminden/sistemlerinden çıkan yoğunlaşmayan gazlarla sınırlı olacaktır.

Üretilen EA'ların UOB emisyonlarının yaklaşık 0,003-0,005 kg/t olduğu bildirilmektedir (hesaplanarak TOK olarak ifade edilmiştir). Bu akışlar diğerleriyle birleştirildiği ve paylaşılan azaltma birimlerine (çoğu durumda, termal oksitleyiciler) gönderildiği için çok az veri vardır.

9.3.1.2.2 Etanolaminlerin ayırılmasından kaynaklanan dolaylı (difüz) UOB emisyonları

Normal çalışma koşulları altında emisyonların kaynağı ve niteliği: Vakum sistemlerinde kullanılan herhangi bir miktardaki su, tahliye edilen gazlarda bulunabilecek UOB'leri emecektir. Bu suyun kullanılması, suyun açık, doğrudan temaslı bir sistemde soğutulması durumunda, havaya difüz emisyonlara neden olabilir. Sulu ve susuz işlemlerden kaynaklanan emisyonlar, hem sulu hem de susuz işlem yolları için Şekil 9.1 ve Şekil 9.2'de havalandırma 2.4 olarak gösterilmektedir.

Toplanan veriye göre, rapor edilen UOB emisyon seviyeleri, 0,003 kg/t ile 0,005 kg/t EA üretimi arasında hesaplanan değerlerdir (endüstrinin verilerinden UOB aralığının 0,0017-0,05 kg/t EA üretimi olacağı yönünde bir yorumla birlikte) (bkz. bu MET-Ref'in 1. Taslağına ilişkin 1320 sayılı CEFIC yorumu[182, TÇG 2014]).

7.3.1.3 Susuz prosesten çıkan inertler havalandırması

Geri dönüştürülmüş amonyaktaki etilen oksit ve amonyak hammaddeleri (örneğin nitrojen) ile birlikte eklenen inert bileşiklerin birikmesini sınırlamak için, genellikle Şekil 9.2'de tasfiye 2.5 ile gösterildiği gibi, devridaim yapan amonyak gazının bir kısmının tasfiyesi gerekir.

Havalandırma oranı normal olarak prosese katılan inert maddelerin miktarına göre belirleneceğinden, normalde nispeten düşük ve sınırlı bir yüke sahip olması beklenir. Bununla birlikte, sulu işlemde farklı olarak, susuz işlemde çıkan tasfiyede amonyak konsantrasyonu çok yüksektir.

Havalandırma gazı akımı, ortak bir termal oksitleyiciye yönlendirilir.

9.3.2 Suyu deşarjlar

9.3.2.1 Sulu prosesin su geri dönüşüm döngüsünden suya deşarjlar

Reaksiyonda kullanılan su damıtma ile geri kazanılır ve proses beslemesine geri döndürülür. Bununla birlikte, safsızlıkların ve yan ürünlerin birikmesini kontrol etmek için prosesten suyun bir kısmı tasfiye edilir. Bu tasfiye, Şekil 9.1'de havalandırma 3.1 olarak gösterilmiştir.

Bu tasfiye akışı, bir miktar artık amonyak ve düşük seviyelerde etanolaminler ve hatta muhtemelen daha küçük miktarlarda etilen glikol de içerir. Akış bir tasfiye olduğundan, ilgili hacim nispeten düşük olmalıdır.

Toplanan veriler, aşağı akış yönündeki ortak atık su arıtma tesisine gönderilen diğer akışlarla birleştirilmeden önce ölçülen 0,3 kg/t ile 0,7 kg/t EA (bir tesis, haftalık elle alınan numunelerin yıllık ortalamaları) aralığında bir spesifik TOB emisyonu olduğunu göstermektedir. Veriler ayrıca 0,1–0,41 kg / t EA'lık (yıllık ortalamalar günlük ortalamalar) toplam nitrojen (TNb) (standart yöntem EN 12260'a göre)

kompozit numuneler), sonraki arıtma işleminden önce, başka bir üretim sürecinin atık suyu ile kombinasyondan sonra ölçülür.

Bu BREF'in 1. Taslağına ilişkin yorumlarda endüstri, yalnızca sınırlı verilerin mevcut olduğu ve hiçbir tesisin sürekli örnekleme yapmadığı yorumunu yapmıştır. Spot veya kompozit numuneler ve hesaplamalar temelinde toplanan bilgiler şunları gösterir:

- Tipik olarak yıllık ortalama 76 kg/t EA'ya kadar NH₃;
- 0,3–3,8 kg/ton EA'lık TOB;
- 5,80 kg/t EA'ya kadar KOİ.

Ayrıca bazı tesisler toplam azotu (TN) da ölçmektedir. NH₃ için 8,6 mg/l ve TNb için 430 mg/l seviyeleri gerçekçi olacaktır.

9.3.2.2 Vakum sistemlerinden suya deşarjlar

Etanolaminlerin ayrılması, vakum altında gerçekleştirilen çok sayıda damıtma ile elde edilir ve susuz işlemde amonyağın geri kazanımında, vakum koşulları altında bir işleme unsuru söz konusu olabilir. Vakum oluşturmak için kullanılan sistemler, pozitif yer değiştirmeli pompaların yanı sıra buhar püskürteçleri ve/veya sıvı halkalı pompaları içerir, bu durumda buhar yoğunlaşmasından veya sızdırmaz su devresi tasfiyesinden organik yüke sahip sulu bir atık çıkabilir.

9.3.3 Hammadde tüketimi

Amonyak, etilen okside göre önemli ölçüde fazlalıkta kullanılır (güvenlik ve ortak ürün profili yönetimine ilişkin nedenlerle). Bu nedenle, tüketim esas olarak geri kazanım oranına göre belirlenecektir. Bununla birlikte, hem sulu hem de susuz prosesler, normal çalışma koşulları altında amonyağın esasen tamamen amonyak geri dönüşümüne sahip olmalıdır.

9.3.4 Enerji tüketimi

Etanolamin üretimi için gereken net enerji tüketimi, proses konfigürasyonundan, ısı değişiminin kapsamından ve proses artıklarının yakılmasıyla geri kazanılabilecek herhangi bir enerjiden etkilenecektir.

Karşılaştırıldığında, süreçlerin toplam enerji tüketimi büyük ölçüde bir dizi kilit enerji yoğun işlem için gereken enerjiye ve bu işlemlerle ilişkili toplam enerji tüketimini azaltmaya yardımcı olmak için kullanılabilecek tekniklere bağlı olacaktır.

Genel enerji tüketimi de ortak ürün profili gibi faktörlere bağlı olarak değişken olacaktır.

Etanolamin üretimi için enerji esas olarak şu şekilde tüketilir:

- ısı/buhar, ör. damıtma (ayrılama üniteleri) ve sulu işlem için buharlaştırma ve sıyırma işlemleri için; ve
- pompalar ve kompresörler için elektrik gücü.

Net ısı talebi, ekzotermik reaksiyondan sağlanan ısı ile azaltılır. Aşağıdaki gibi tekniklerin uygulanmasına bağlı olacaktır:

- amonyak ve su seviyelerinin kontrolü;

- damıtma kolonu tasarımı;
- düşük basınçlı buhar üretimi yoluyla ekzotermik ısıнын geri kazanılması;
- ısı entegrasyonu;
- pinch teknolojisinin uygulanması.

Susuz işlem için, elektrik gücü tüketimi, diğer faktörlerin yanı sıra sıkıştırılması ve geri dönüştürülmesi gereken uygulanan amonyak fazlalığına bağlı olacaktır.

9.3.5 Su kullanımı

Su esas olarak şunlar için kullanılır:

- etilen oksit ve amonyak arasındaki reaksiyonu teşvik etmek için sulu proseste bir hızlandırıcı olarak;
- vakum sistemleri için, sıvı pompaları için sızdırmazlık sıvısı veya püskürteçler için buhar olarak; ve
- buhar üretmek için.

Her durumda, su, tipik olarak küçük bir tasfiye ile geri dönüştürülür veya yeniden kullanılır ve net su kullanımı, tasfiyenin boyutuna bağlı olacaktır.

9.3.6 Atık oluşumu

9.3.6.1 Polietanolamin yan ürünü (sulu proses)

Önemli yan ürünler yalnızca, sulu işlemde oluşan polietanolaminlerdir (PEA'lar).

PEA'lar TEA'dan daha yüksek bir kaynama noktasına sahiptir ve TEA'nın izolasyonu için kullanılan son kolondan bir alt ürün olarak çıkarlar. Bu nedenle TEA ile karışım halinde elde edilirler.

PEA'lar veya PEA/TEA karışımları ürün olarak pazarlanabilir.

PEA'ların ürün olarak istenmediği durumlarda, proses, aksi takdirde atık olarak bertaraf edilmesi gereken PEA oluşumunu en aza indirecek şekilde gerçekleştirilir.

9.3.6.2 Katalizör (susuz proses)

Susuz prosesteki katalizörün periyodik olarak değiştirilmesi gerekecektir. Kullanılmış katalizör, bertaraf edilecek veya geri kazanılacak için bir atık oluşturacaktır.

9.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Prosesle entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

9.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

9.4.1.1 Etilen oksit depolamadan kaynaklanan emisyonların azaltılması

Etilen oksit son derece yanıcıdır ve hava ile karışımları patlayıcı niteliktedir. Isıtıldığında hızla genişleyerek yangına ve patlamaya neden olabilir. Seveso Direktifinde (2012/18/AB), 5 tonluk alt kademe eşiği ve 50 tonluk üst kademe eşiği ile, tehlikeli bir madde olarak tanımlanmıştır. Etilen oksit, mevcut bağlı oksijen nedeniyle inert atmosferlerde ve su çözeltilerinde yanabilir.

Çoğu durumda etilen oksit, etanolamin tesisine boru hattıyla beslenir ve ortak bir tank sahasında depolanır. Yaygın bir uygulama, etanolamin tesisini bir etilen oksit üretim tesisinin yakınına konumlandırmak ve etilen oksidi doğrudan boru tesisatı ile reaktörlere beslemektir [25, Ruehl ve ark. 2010]. Sıvılaştırılmış gazların, sıvıların ve katıların depolanması, aktarılması, ambalaj ve sevki ve taşınması ile ilgili olarak yüksek düzeyde bir çevresel koruma potansiyeline sahip olduğu değerlendirilen teknikler, EFS MET-Ref belgesinde açıklananlardır.

9.4.1.2 Sulu prosesten havaya amonyak emisyonlarının azaltılması

Sulu işlem, ürün karışımından geri kazanılan ve reaksiyon aşamasına geri dönüştürülen fazla amonyak ile çalışır. Amonyak geri kazanım süreci Şekil 9.1'de gösterilmektedir. İşlem, iki aşamalı ters akımlı ıslak gaz temizlemenin kullanımını içerir. Islak gaz yıkayıcıların kullanımı Bölüm 2.4.3'te ve CWW BREF'de açıklanmıştır.

Yıkayıcı sıvısı geri dönüştürülür. UOB içeriğine bağlı olarak, yıkamayı, çoğunlukla sahalarda bulunan diğer atık gaz akımlarıyla paylaşılan termal veya katalitik oksitleyiciler gibi UOB giderimine yönelik boru sonu azaltma cihazları izler (Bkz. 9.4.1.4.2).

9.4.1.2.1 Amonyagi geri kazanmak için yaş yıkama

Etanolamin üretim prosesi, oldukça yüksek amonyak fazlalığı seviyeleri kullanılarak gerçekleştirilir; bu nedenle reaksiyona girmemiş amonyak (esas olarak amonyak sıyrıcıdan, ama aynı zamanda su buharlaştırma ünitesinden) yıkayıcı sistemi ile geri kazanılır ve işleme geri beslenir. Bu, prosenin daha yüksek verimliliğini sağlarken, arıtmaya gönderilen miktarı da azaltır. Amonyagin sulu çözelti içindeki yüksek reaktivitesi nedeniyle, yaş yıkayıcılar kullanılır. Yaş gaz yıkama kimya sektöründe kullanılan genel bir tekniktir ve belgenin 2.4.3 kısmında ve CWW MET-Ref belgesinin ilgili bölümünde daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Geri kazanımı en üst düzeye çıkarmak ve çıkıştaki amonyak konsantrasyonunu azaltmak amacıyla, amonyagi toplu olarak geri kazanmak için kullanılan ana absorpsiyon kolonu (Şekil 9.1'de 'NH₃ absorpsiyonu'), ayrı ters akımlı su yıkayıcı aşamaları ile desteklenerek (Şekil 9.1'de 'NH₃ yıkama') amonyagin diğer gaz akışlarından, esas olarak buharlaştırma ünitesinden geri kazanılması sağlanır. Elde edilen yıkama sıvısı, ana absorpsiyon aşamasına beslenir.

9.4.1.2.2 Amonyak emisyonlarını azaltmada boru sonu azaltma teknikleri

Genel bir teknik olarak (CEFIC'den gelen bilgilere göre Avrupa'daki etanolamin fabrikalarında uygulanmamaktadır), amonyak emisyonlarının daha da azaltılmasına ihtiyaç duyulduğunda seyreltilmiş asitlerle (örneğin sülfürik asit) yıkama uygulanabilir.

Uçucu organik bileşikleri azaltmak için yaygın bir teknik olarak, atık gazlar ortak bir termal oksitleyiciye yönlendirilebilir. Bu aynı zamanda amonyak konsantrasyonunu da azaltacaktır, ancak NO_x emisyonları üzerindeki etkisi nedeniyle bu teknik, amonyak azaltımı için uygun bir özel arıtma işlemi olarak görülmemektedir.

9.4.1.3 Susuz prosesten havaya amonyak emisyonlarının azaltılması

Aşağıdaki teknikler, UOB azaltımına gönderilen susuz işlemde küçük tahliye akışından amonyak emisyonlarını daha da azaltmak için seçenekler olarak tanımlanmıştır. Bununla birlikte, küçük olabilen çevresel faydaları ölçmek için hiçbir veri yoktur ve normal çalışma koşullarında yaş yıkama kullanılmaz.

9.4.1.3.1 Besleme stokunda düşük miktarda inert içeriğinin korunması

Açıklama

Besleme stokundaki inert içeriğinin düşük miktarda korunması.

Teknik açıklama

Bu teknik, yoğunlaştırılamayan bileşenlerin içeriğini mümkün olduğunca düşük tutmak amacıyla hammadde kalitesinin kontrol edilmesini ve sınırlı inert içeriğe sahip hammadde spesifikasyonlarının uygulanmasını içerir.

Bununla birlikte, gerçekçi olarak yalnızca sınırlı hammadde seçiminin söz konusu olduğu durumlarda bu, teknikten ziyade bağlamsal bir faktör olabilir, zira değişim fırsatları sınırlı olabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Amonyak emisyonlarının azaltılması.
- Amonyak tüketiminin küçük bir ölçüde azaltılması.

Örnek tesisler

Bir tesis bu tekniğin uygulanmakta olduğunu bildirmiştir.

9.4.1.3.2 İnertlerin tasfiye hızının en aza indirilmesi

Açıklama

Basıncın kontrolü ile inertlerin tasfiyesinin en aza indirilmesi.

Teknik açıklama

Tasfiye hızı, amonyak geri kazanım sistemindeki basıncı önceden tanımlanmış bir seviyede tutan bir basınç kontrol düzeneği kullanılarak optimize edilir. Sistemdeki basınca bağlı olarak azot eklemek veya tahliye etmek ve normal çalışma koşullarında tasfiyenin çok küçük düzeyde olmasını sağlamak için iki kontrol vanası vardır.

Elde edilen çevresel faydalar

Amonyak emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

Bir tesis bu tekniğin uygulanmakta olduğunu bildirmiştir.

9.4.1.3.3 Amonyak emisyonlarını azaltmak için nihai azaltma olarak yaş yıkama

- Yıkama çözeltisi olarak seyreltilmiş sülfürik asit içeren ve elde edilen giderme verimliliği % 98'den fazla olan bir yıkama kolonu kullanılabilir. CWW MET-Ref belgesine bakınız.
- Yaş yıkayıcıların bakım işlemleri sırasında mobil yedekleme sistemleri olarak kullanıldığı bildirilmektedir.

9.4.1.4 UOB emisyonlarının azaltılması

9.4.1.4.1 Damıtma sistemleri için entegre teknikler

Vakum sistemlerinin bütünlüğü

Anolamin ayrıştırması vakum altında gerçekleştirildiğinden, sızıntıları azaltmak (bu bağlamda normal çalışma koşullarından farklı bir durum olarak değerlendirilmez), damıtma ünitesine giren yoğunlaşmayan gazların miktarını azaltacak, böylece ilgili vakum sistemlerinin işlediği gaz hacimlerini ve dolayısıyla bunların olası emisyonlarını azaltacaktır. Bununla birlikte, önemli miktarda hava girişi, elde edilen vakum seviyesini etkileyebilir ve bu da proses buharlarının doğasını etkileyebilir ve tesisin kapatılmasına neden olabilir.

Vakum sistemlerinin akış yukarısında organik bileşiklerin (aminler) yoğunlaştırılması

Vakum sistemine etanolamin girişini azaltmak için, yoğunlaştırıcılar vakum hatlarına yerleştirilir.

Vakum sistemlerinden önce ve bunların içinde uygun noktalarda uygun soğutma ortamına sahip, uygun şekilde tasarlanmış yoğunlaştırıcıların bulundurulması, atık gazdaki ve vakum sisteminden çıkan sıvı atıklardaki UOB'leri azaltır ve prosese geri dönüşüm için malzemenin geri kazanılmasına imkan sağlar. Veri toplama, su soğutmalı yoğunlaştırıcıların kullanıldığını doğrulamıştır.

Ayrıca 2.4.3.5.2 kısmına ve CWW MET-Ref belgesine de bakınız.

9.4.1.4.2 Termal oksitleyiciler

UOB içeren atık gaz akışları, nihai azaltma için ortak bir termal oksitleyiciye yönlendirilir. Termal oksitleyicilerle UOB azaltımı için 2.4.3.5.6 kısmına ve CWW MET-Ref belgesine bakınız. Bazı etanolamin tesisleri tekniği kullandıklarını bildirmiştir.

9.4.2 Suya deşarjları azaltmaya yönelik teknikler

9.4.2.1 Vakum sistemlerinden kaynaklanan emisyonların azaltılması

Vakum sistemlerinden suya deşarjları azaltmak için susuz vakum sistemleri öncelendirilmekte; bunun ardından ise sadece küçük atık su çıkan vakum sistemleri, daha sonra ise atık suyun proseste tekrar kullanıldığı vakum sistemleri gelmektedir. Aşağıdaki üç teknik, azalan öncelik sırasına göre listelenmiştir.

9.4.2.1.1 Susuz vakum oluşturma

Bu teknik, kuru çalışan pompaların, örn. pozitif deplasmanlı pompaların kullanımını içerir. Mevcut tesislerde uygulanabilirlik, tasarım ve/veya işletim kısıtlamaları nedeniyle sınırlı olabilir. CWW MET-Ref belgesine bakınız.

Bu MET-Ref belgesinin 1. Taslağı hakkındaki yorumlara göre, su halkalı pompalar ve ejektörlerin yanı sıra, kuru pozitif deplasmanlı pompalar da vakum üretimi için kullanılmaktadır (bkz. [182, TÇG 2014]’te verilen 1325 sayılı CEFIC yorumu).

9.4.2.1.2 Halka suyunun resirkülasyonu olan su halkalı pompaların kullanılması

Pompanın sızdırmazlık sıvısı olarak kullanılan su, yalnızca küçük tasfiyelerle kapalı bir döngü aracılığıyla pompa gövdesine yeniden sirküle edilir, böylece atık su oluşumu en aza indirilir.

Veri toplama çalışmasına ve bu MET-Ref belgesinin 1. Taslağı hakkındaki yorumlara göre, sızdırmazlık suyunun resirkülasyonu olan su halkalı pompalar yaygın olarak kullanılmaktadır.

9.4.2.1.3 Vakum sistemlerinin sulu akışlarının proseste yeniden kullanılması

Su halkalı pompalardan veya buhar püskürteçlerinden gelen sulu akışlar, organik materyalin geri kazanılması ve suyun yeniden kullanılması için prosese geri döndürülür.

Teknik ve ekonomik nedenlerden ötürü, daha yüksek vakum seviyelerine ulaşılması gerektiğinde, genellikle buhar püskürteçleri kullanılır. Kullanılmış buharın yoğunlaşmasından, buhar püskürteçleri genellikle yukarıda bahsedilen vakum pompası sistemlerinden çok daha yüksek bir atık su üretir (bu, dolaylı soğutma yerine, buharı yoğunlaştırmak için doğrudan soğutma halen kullanılıyor olsaydı daha da yüksek olurdu). Bununla birlikte, atık su oluşumu, ilk olarak vakum sistemine girmeden önce UOB'lerin yoğunlaştırılması yoluyla organik içeriği azaltarak (bkz. 9.4.1.4.1) ve su akışını prosesin diğer bölümlerinde yeniden kullanarak azaltılabilir. Suyun proseste yeniden kullanılabilirlik derecesi, prosesin su talebi ile sınırlı olabilir.

Su halkalı pompalar için, sızdırmazlık suyu proseslerin diğer kısımlarında tekrar kullanılabiliriyorsa, bu aynı zamanda su tüketimini azaltmak için de bir seçenek olabilir.

Toplanan veriye göre, buhar püskürteçleri TEA'nın damıtılması için yaygın olarak kullanılmaktadır (ve başka bir yöntemle değiştirilmesi zor olabilir).

9.4.3 Hammadde tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Başta etilen oksit olmak üzere hammadde tüketimini azaltmak için aşağıdaki teknikler kullanılır.

9.4.3.1 Fazlalık amonyağın kullanımı

Açıklama

Tüm etilen oksidin ürüne dönüştürüldüğünden emin olmak için reaksiyon karışımında yüksek seviyede amonyak muhafaza edilir.

Teknik açıklama

Amonyak, reaksiyona büyük bir fazlalıkla (stoikiometrik oranın birkaç katı) beslenir. Amonyak/etilen oksit oranı, istenen etanolamin ürün yelpazesine bağlıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atıkların azaltılması.
- Etilen oksit tüketiminin en aza indirilmesi.

Çevresel performans ve işletme verileri

İstenen ürün spektrumuna bağlı olarak, 2: 1 ila 16:1'lik amonyak-etilen oksit molar oranları kullanılır.

Ortamlar arası etkiler

Fazla amonyağın geri dönüşümü için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel verimlilik.

Örnek tesisler

Tüm etanolamin üretim tesisleri.

Referans literatür

[22, Zahedi ve ark. 2009], [21, CEFIC 2011].

9.4.3.2 Reaksiyondaki su içeriğinin optimizasyonu

Açıklama

Su, temel reaksiyonları ürün dağılımını değiştirmeksizin ve etilen oksit ile glikollerle önemli yan reaksiyonlara neden olmaksızın hızlandırmak için kullanılır.

Teknik açıklama

Sulu işlemden su, amonyak ve etilen oksidin reaksiyonu için homojen bir katalizör olarak kullanılır. Eklenen suyun etilen oksitle amonyak ve bunun sonucunda ortaya çıkan etanolaminlerin reaktivitesine kıyasla son derece düşük olan reaktivitesi, yan ürünleri çıkarmaya gerek kalmadan çok yüksek saflıkta etanolamin üretimine izin verir. Su, reaksiyondan ve ardından amonyak giderilmesinden kaynaklanan etanolamin karışımında kalacaktır. Damıtma yoluyla bu su kolayca çıkarılabilir, amonyak için absorban olarak yeniden kullanılabilir ve reaksiyona yeniden sirküle edilebilir.

Optimizasyon, yüksek su içeriğinin avantajlarının, üründen ayırma ve devridaim bakımından ortamlar arası etkileriyle (örneğin enerji tüketimi açısından) dengelenmesinden oluşur.

Elde edilen çevresel faydalar

Proses verimliliğinin artırılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Su geri kazanımı ve devridaimi için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Arttırılmış reaktör veriminden elde edilen ekonomik faydalar.

Örnek tesisler

Tüm etanolamin üretim tesisleri.

Referans literatür

[22, Zahedi ve ark. 2009], [21, CEFIC 2011].

9.4.3.3 Proses çalışma koşullarının optimizasyonu**Açıklama**

Optimum çalışma koşulları (örneğin sıcaklık, basınç, kalma süresi) belirlenir ve istenen mono-, di- ve trietanolamin karışımını üretmek için muhafaza edilir.

Teknik açıklama

Reaksiyonlar, amonyağın sıvılaşmış halde kalmasını sağlamak için basınç altında gerçekleştirilir. Bir basınç kontrol sistemi kullanılmaktadır. Reaktör basıncı, karışımın buhar basıncının üzerinde tutulur. Düşük basınç koruması dahil edilmiştir ve dağıtık kontrol sistemleri tarafından sürekli olarak basınç kontrolü ve izleme gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha yüksek reaksiyon verimi sağlanır ve daha az atık veya yan ürün üretilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

8 TOLUEN DİİZOSİYANAT VE METİLEN DİFENİL DİİZOSİYANAT

8.1 Genel Bilgiler

Toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen difenil diizosiyanat (MDI), toplam diizosiyanat pazarının yaklaşık % 90'ını oluşturan yüksek tonajlı ürünlerdir. TDI ve MDI'nin baskın kullanımı poliüretanların imalatındadır. Poliüretanlar, diizosiyanatların polioller ve diğer kimyasallarla reaksiyona sokulmasıyla üretilir.

TDI bazlı poliüretanlar şilteler, mobilya ve otomotiv koltukları, kaplamalar, dolgular ve yapıştırıcılar için temel malzemeyi oluştururken, MDI bazlı poliüretanlar inşaat, yalıtım, aletler vb. için kullanılır.

Poliüretanlardaki trendlerden biri, birçok uygulamada TDI'nin daha az uçucu MDI veya polimerik MDI (PMDI) ile kademeli olarak değiştirilmesidir.

Polimer olmadığı için, polimerik MDI terimi yanlış bir isimlendirmedir. Monomerik MDI izomerleri ve oligoizosiyanatların bir karışımını içeren bir sıvıdır. Oligoizosiyanatlar de bazen yanlış bir şekilde oligomerler olarak adlandırılır. Bazı ürün uygulamalarında, ortam sıcaklığında katı olan saf MDI oluşturmak için karışımı damıtma ve/veya kristalleştirme yoluyla rafine etmek gerekir. 2013 yılında, polimerik MDI üretim seviyelerinin üretilen saf MDI'ye oranı yaklaşık 4:1 idi. Bu oran ve özellikle üretilen modifiye MDI tonajları, satıldıkları başlıca uygulamalara bağlı olacaktır. MDI, reaksiyon enjeksiyonlu kalıplama sistemlerinde, kaplamalarda, yapıştırıcılarda ve dolgu macunlarında, termoplastik reçinelerde, elastomerlerde ve spandeks liflerinde kullanılır. PMDI, esas olarak sert poliüretan köpükler için poliüretan reçinelerin üretiminde kullanılır. 2011 yılında, MDI ve PMDI'nin toplam küresel üretimi 5 milyon tonun üzerindeydi [109, Wikipedia 2016].

TDI veya MDI tesisleri genellikle yukarı akış yönlü bir fosgen tesisi ile yakından bağlantılıdır. Büyük hacimli inorganiklere ilişkin bir süreç olan fosgen üretimi prosesi, klor ile yüksek saflıkta karbon monoksit arasındaki ekzotermik, gaz fazında ve katalitik bir reaksiyondur. 2013 yılında, küresel olarak fosgenin yaklaşık % 75-80'i izosiyanatlar için, % 18'i polikarbonatlar için ve yaklaşık % 5'i diğer ince kimyasallar için tüketilmiştir.

Avrupa'daki TDI ve MDI üretimi aşağıdaki Tablo 10.1'de özetlenmiştir.

Tablo 10.1: Avrupa'daki TDI ve MDI üreticileri (Mart 2014)

Ülke	Şehir	Operatör	Kapasite (kt/yıl)	
			TDI	MDI
Belçika	Antwerp	BASF	0	560
Fransa	Pont de Claix	Vencorex	120	0
Almanya	Brunsbüttel	Bayer	135 ⁽¹⁾	200
	Dormagen	Bayer	90 ⁽²⁾	0
	Krefeld	Bayer	0	200
	Ludwigshafen	BASF	0 ⁽²⁾	0
	Schwarzeide	BASF	80 ⁽³⁾	0
	Stade	Dow	0	230
Macaristan	Kazincbarcika	Wanhua	250	240
Hollanda	Rotterdam	Huntsman	0	400
Portekiz	Estarreja	Dow	0	160
İspanya	Tarragona	Bayer	0	160

(1) 150 kt'ye artırım planlanmaktadır.
(2) 300 kt'a kadar yeni/arttırılan kapasite yapım aşamasındadır.
(3) Kapatılması planlanmaktadır.

2013 yılında, 40'tan fazla TDI üretim hattı bulunan küresel TDI işletmelerinin sayısı 30'un üzerindeydi. Yıllık toplam üretim kapasitesi 2,1 milyon ton olup, ağırlıklı olarak Asya, Avrupa ve ABD'de bulunmaktaydı. TDI üretiminin büyük bir kısmı mobilya ve otomotiv sektörlerine girerken, talep, ekonomik aktiviteye duyarlıdır. Ekonomik gerileme nedeniyle, esnek poliüretan köpüklere olan talep 2009 yılında ABD ve Batı Avrupa'da %5 ila %20 oranında azalmıştır. Güçlü ekonomilerde düşüş daha sınırlı, yani %5'ten az olmuştur. 2014 yılında Avrupa'daki poliüretan (PU) sektörünün toplam ekonomik değeri 207,3 milyar Euro olmuş ve hem üretiminde doğrudan, hem de PU ürünlerini kullanan sektörlerde dolaylı olarak yaklaşık 1 milyon iş imkanı sağlamıştır.

Avrupa'daki en rekabetçi operatörler, daha verimli ve daha büyük TDI tesisleri (yılda 300 kt'ye kadar) inşa etmektedir ve bu da daha az karlı olan küçük işletmelerin kapanmasına yol açmaktadır.

Temel çevresel hususlar

TDI ve MDI üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

- MDI ve TDI tesislerinden gelebilecek potansiyel emisyonlar, yani fosgen, Cl₂, HCl ve diğer halojenli bileşikler ile atık gaz yakma tesislerinden gelen PCDD/F, insan sağlığı ve çevre için en zararlı emisyonlar arasındadır. Bu maddeler ağırlıklı olarak fosgen üretimi ve fosgenleme reaksiyonlarıyla ilgilidir. Normalde bu emisyonları azaltmak için paylaşılan bir havalandırma sistemi ve boru sonu arıtma ünitesi vardır. Depolamadan havaya ve aynı nitelikteki kaçak emisyonlardan kaynaklanan potansiyel emisyonlar da vardır: UOB'ler ve halojenli bileşikler.
- Fosgenleme tesislerindeki temel sağlık ve güvenlik sorunlarından biri, normal işletme koşulları dışında oluşan fosgen emisyonlarının önlenmesidir.
- Hem MDI hem de TDI üretim süreçleri için, nihai fosgenlemeden önce, spesifik atıklar üreten ara ürünlerin üretimi gelir. Bu proses ünitelerinin ürettiği sulu sıvı atıklar normalde kaynakta ön arıtmaya tabi tutulur ve daha sonra topluca yönetilir ve ortak bir atık su arıtma ünitesine gönderilir. Atık su halojenli bileşikler (örn. fosgenlemeden gelen çözücü), nitrolamadan gelen aromatik azot bileşikleri (sadece TDI), hidrojenlemeden (sadece TDI) veya sonrasındaki proseslerden gelen aminleri, nitrolamadan (TDI) gelen nitrati ve fosgenleme (TDI, MDI) ve yoğunlaştırmadan (MDI) gelen büyük miktarda klorürü içerebilir.
- Prosesler, normalde yakılan organik sıvı kalıntı akımları üretir.

8.2 Uygulanan proses ve teknikler

8.2.1 Proses seçenekleri

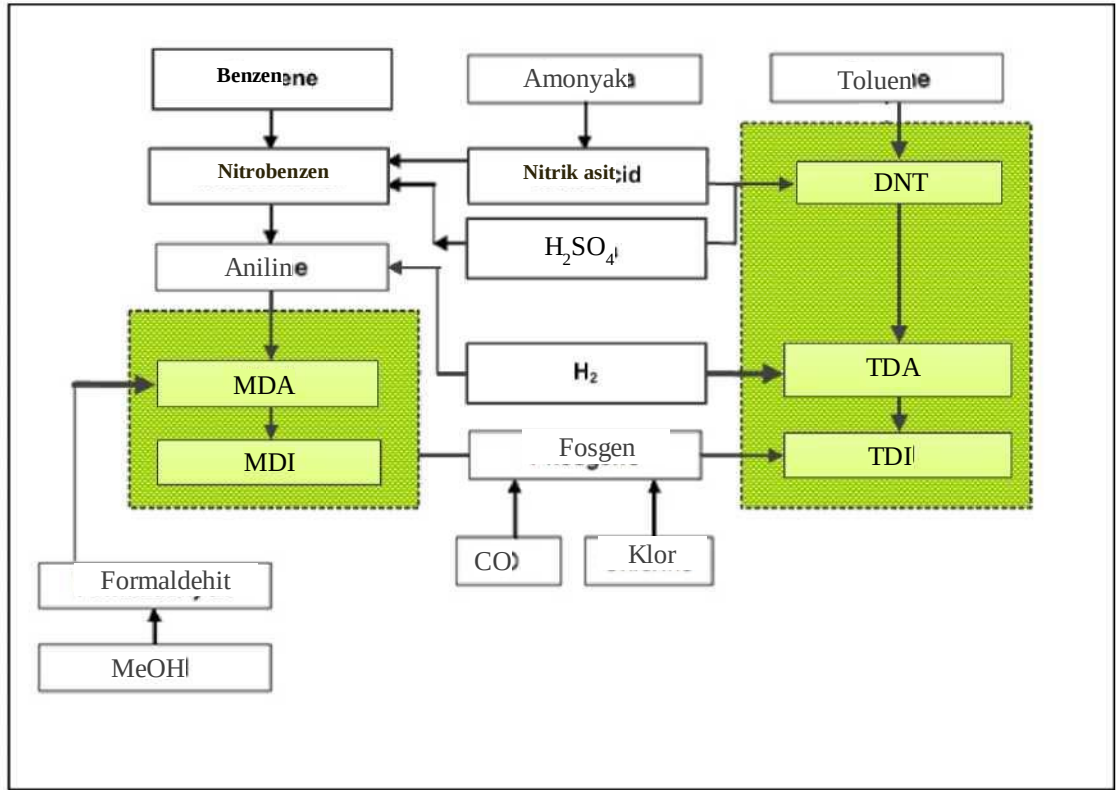
TDI ve MDI/PMDI, birincil bir amin izomer karışımının, TDA'nın veya MDA'nın fosgenlenmesinin ortak olduğu farklı prosesler tarafından üretilir.

TDI üretim tesisindeki temel adımlar, toluenin nitrolanmasının ardından toluediamin (TDA) üretmek için hidrojenlemedir. TDA, daha sonra fosgen ile reaksiyona girerek TDI ve yan ürün olarak HCl üretir.

Bir MDI üretim tesisinde temel adımlar, anilin ve formaldehit arasında MDA ve oligomerler (PMDA) üretmek için yoğunlaştırma reaksiyonudur. Bunu nötralizasyon, yıkama, MDA saflaştırma ve fosgenleme aşamaları izler. Elde edilen MDI / PMDI karışımı daha sonra ayrılır.

TDI ve MDI'nin üretimine yönelik proses adımları, birbirinden ayrı proses adımları (örn. TDI üretmek için alternatif fosgenleme yolları) için alternatif seçenekler de dahil olmak üzere, 10.2.2'de daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Her iki proses de diğer LVOC'leri besleme olarak kullanır. Şekil 10.1'de, yeşil ile vurgulanan alanlar bu bölümün kapsamını göstermektedir.



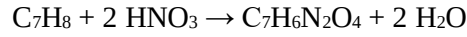
Şekil 10.1: Diğ er büyük hacimli kimyasal proseslerine istinaden MDI ve TDI yolları

8.2.2 Temel proses adımları

8.2.2.1 TDI prosesi

10.2.2.1.1 Toluenin DNT'ye nitrolanması

Toluenin nitrolanması, kuvvetli karıştırma altında gerçekleştirilen sıvı organik/sulu faz reaksiyonudur. Büyük ölçekte, sürekli olarak yürütülen iki aşamalı bir prosestir. İlk olarak, mononitrotoluen (MNT) üretmek için 45-70°C'de toluen nitratlanır ve daha sonra bu dinitrotoluen (DNT) üretmek için nitratlanır:

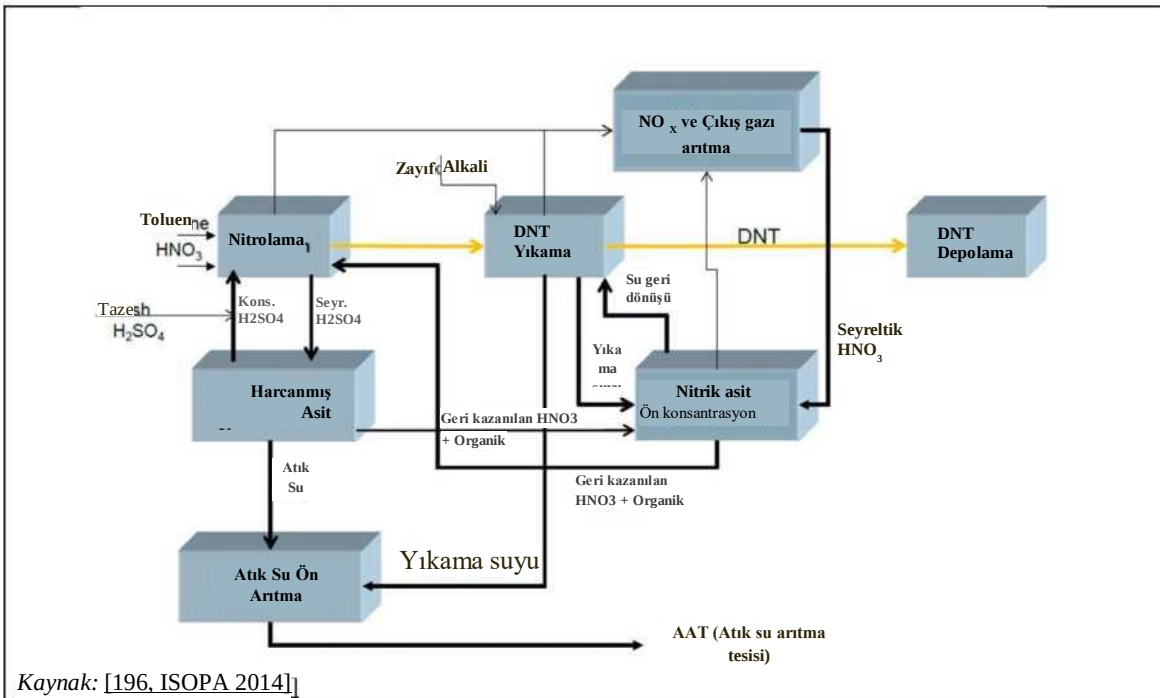


Nitrolama, nitratlama asidi (bir sülfürik asit (genellikle ağırlıkça % 85-98) ve nitrik asit (ağırlıkça yaklaşık % 65 veya ağırlıkça % 98) karışımı) kullanılarak gerçekleştirilir; bu, ikinci reaksiyon için MNT ile karıştırılır, daha sonra ayrılır ve MNT'yi üretmek için hafifçe seyreltilmiş bir şekilde ilk reaksiyon adımı kullanılır.

Reaksiyon, 2,4 dinitrotoluen ve 2,6 dinitrotoluen karışımının yanı sıra 2,3 ve 3,4 izomerler gibi diğer yan ürünlerle birlikte üretilir. Her nitrolama adımından sonra ürün, faz separatörlerinde kullanılan asitten ayrıştırılır ve ardından daha fazla arıtılır. Kullanılan asit, bir geri kazanım ünitesine yönlendirilir (aşağıya bakınız).

HNO₃, bir nitrolama ajanı olmasının yanı sıra, temel olarak ilk reaksiyon adımı oksidan görevi de görür ve fenoller ve kresoller oluşturmak için reaksiyona girer; bunlar daha sonra, örneğin, ikinci reaksiyon adımı sırasında azot içeren diğer aromatik bileşiklere (örn. nitrofenoller ve nitrokresoller) nitrolanır.

Bu nedenle ham ürünün, yan ürünleri ve kalan asidi uzaklaştırmak için örneğin su, alkali çözelti (örneğin karbonat ile) ve tekrar su kullanılarak bir dizi yıkama aşamasıyla saflaştırılması gerekir.



Şekil 10.2: DNT prosesi akış şeması

DNT prosesinin tipik düzenlerinden biri, kullanılan asidin ve ana emisyon kaynaklarının geri kazanımıyla DNT prosesinin güçlü ara bağlantısını gösteren Şekil 10.2 de gösterilmiştir.

Harcanan asidin geri kazanımı

Kullanılan sülfürik asit, reaksiyonlarda üretilen suyla (yaklaşık 0,2 t H₂O/t DNT, yan reaksiyonlardan bağımsız olarak) ağırlıkça % 72 gibi konsantrasyonlara seyreltilir.

Bu, prosesten gelen organikler, bir miktar HNO₂ ve reaksiyona girmemiş HNO₃ içerir. Bu maddeler, toluen beslemesiyle reaksiyon/ekstraksiyon yoluyla ilk adım olarak giderilebilir.

Kullanılmış asit hala %0,4-1,5 HNO₂, %0,1-0,5 reaksiyona girmemiş HNO₃ ve %0,2-0,45 MNT içerebilir ve daha sonra, örneğin entegre çok adımlı bir asit geri kazanım/konsantrasyon ünitesine yönlendirilir.

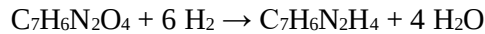
Burada asit, nitrik asit veya HNO₃ ve MNT/DNT'nin geri kazanılması için tepe akımına ilerleme ile, ilk olarak damıtma veya sıyırma yoluyla saflaştırılır.

Daha sonra, saflaştırılmış asit, ağırlıkça %96'lık maksimum H₂SO₄ konsantrasyonu elde etmek için vakum altında çok kademeli bir buharlaşma adımıyla konsantre edilir ve reaksiyon beslemesine geri döndürülür.

[110, Dugal 2005], [112, Booth 2012], [50, Meissner 2014], [133, patent US 7988942 B2 2011], [134, patent DE 102004005913 A1 2004].

10.2.2.1.2 DNT'nin TDA'ya hidrojenlenmesi

Hidrojenleme, katalitik bir ekzotermik (1100 kJ/mol) gaz/sıvı/katı faz reaksiyonudur. Dinitrotoluen, metal bir katalizör kullanılarak sürekli bir hidrojenleme prosesi ile toluenediamin (TDA) seviyesine düşürülür. Hidrojenleme, organik çözücüler (örn. alt alkoller, eterler, esterler veya toluen) ile veya bunlar olmaksızın, tek veya çok kademeli olabilir ve 200°C'ye kadar reaksiyon sıcaklıklarında ve 8.000 kPa'ya kadar basınçlarda gerçekleşir:



İki kademeli bir hidrojenleme prosesi uygulanırsa, ikinci hidrojenleme kademesi daha düşük bir basınçta, çözücü bulunmadan ve metal katalizörler (örn. nikel veya paladyum) kullanılarak gerçekleştirilebilir. Seçicilik yüksektir (%98-99'a kadar). Bir yan reaksiyon eser miktarda amonyak ve toluidin oluşumuna neden olabilir. İzopropanol, reaksiyon karışımında kullanıldığında, izopropilamin oluşturmak üzere amonyakla reaksiyona girer.

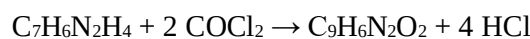
Reaksiyon ürünü, TDA bakımından zengin bir ürün akımına ayrılır. Kalan katalizör, filtreleme ile çıkarılır. (Bir çözücü kullanılıyorsa, damıtma yoluyla geri kazanılır.) Sonraki damıtma ünitelerinde TDA susuzlaştırılır ve 2,4-TDA ve 2,6-TDA karışımına dönüştürülür. Yan reaksiyonlarda üretilen düşük kaynama noktalı bileşikler (izopropilamin gibi) ve daha yüksek kaynama noktalı kalıntı ayrılır ve atılmak üzere gönderilir.

[113, Cartolano 2005].

10.2.2.1.3 TDA'nın TDI'ya fosgenlenmesi

[31, SIX ve ark. 2012].

Tüm fosgenleme prosesleri, ortho-diklorobenzen (ODB) gibi bir inert çözelti kullanarak fazlalık fosgen ile aynı ana TDA reaksiyonunu içerir:



HCl stokiyometrik miktarlarda yan ürün olarak üretilir (örneğin 70 kt/yıl TDI tesislerinde, yılda 57 kt/yıl HCl üretilir). Hidrojen klorür ve fosgen geri kazanılır. Saflaştırılmış hidrojen klorür satılabilir veya fosgen üretim adımında yeniden kullanılmak üzere, elektroliz gibi bir yolla klora oksitlenebilir.

TDI, ayrımsal damıtma ile saflaştırılır. Geri kazanılan çözücü geri dönüştürülür. Damıtmadan çıkan sıcak sıvı kalıntıları, TDI geri kazanımı için işlenebilir ve daha sonra yakılabilir.

Fosgenleme reaksiyonu normal şartlarda normal veya yüksek basınçta çalıştırılabilen sıvı fazda gerçekleştirilir. TDI üretimi için, yeni bir proses olarak bir operatör tarafından Çin'deki bir üretim tesisi ve Avrupa'daki bir başka üretim merkezinde, gaz fazında fosgenleme geliştirilmiştir. Farklı prosesler aşağıda açıklanmıştır:

- **Tipik sıvı fazlı fosgenleme** prosesi, normal veya hafifçe yükseltilmiş basınçlarda ve 20°C ile 180°C arasındaki sıcaklıklarda sürekli olarak çalıştırılan reaksiyon kuleleri dizisini veya yarı sürekli olarak çalıştırılan ardışık karıştırılabilir kapları içerir. Genellikle %25-50'lik bir fosgen veya saf fosgen çözeltisi, TDA'nın inert bir organik çözücündeki (o-diklorobenzen (DCB) gibi) %10-20'lik çözeltisine eklenir. İlk reaksiyon ('soğuk' fosgenleme) aşamasında, TDA düşük sıcaklıklarda fosgen ile reaksiyona girer. Etkili karıştırma, yüksek türbülans ve muhtemelen devridaim ile elde edilir. Ortaya çıkan karbamoil klorür ve amin hidroklorür çamuru, net bir TDI çözeltisi elde edilene kadar fazlalık fosgen ile "sıcak" reaksiyon aşamasına ısıtılır. Proseste yüksek miktarda fosgen fazlalığı (%50-300), yüksek seyreltme ve reaktanların yoğun ve hızlı bir şekilde karışması korunduğu takdirde, genel reaksiyon katalizöre gerek kalmadan verimli bir şekilde devam eder.
- Yan ürün hidrojen klorür ve fazlalık fosgen, hidrojen klorürün TDI ile yeniden birleşmesini önlemek için yüksek sıcaklıklarda azotla sıyrılır. Hidrojen klorür, fosgen ve çözücü geri kazanılır. Saflaştırılmış hidrojen klorür pazarlanabilir veya fosgen üretim adımında yeniden kullanılmak üzere klora oksitlenebilir.
- Sıvı faz fosgenlemenin bir varyasyonu, **yüksek sıcaklık/yüksek basınçlı fosgenleme** prosesidir. Bu sürekli proseste, yüksek sıcaklık (100°C'den 300°C'ye kadar) ve yüksek basınç (5 bar'dan 100 bar'a kadar), düşük sıcaklık prosesine kıyasla, fosgenleme kinetiklerini çok büyük ölçüde artırır. Amin hidroklorür türleri üretilmez, toluen dikarbamoil klorür izomerleri (di ve mono), tercihen 15 milisaniyeden daha kısa bir sürede olmak üzere, 200 milisaniyeden kısa bir sürede üretilir. Bu da yüksek reaksiyon verimine, daha küçük ekipmana izin verir ve soğuk proseste olduğu gibi reaksiyon kolonlarına ihtiyaç duyulmaz.
- Sıvı hammaddeler, herhangi bir dönen cihaz kullanılmadan, reaktanların iyi bir şekilde karışmasını sağlamak için bunların hızını artıran özel tasarımı bir nozul aracılığıyla yüksek basınçla bir piston akışlı reaktöre pompalanır. Reaktanların hızı, nozulun dizaynı ve reaktörün şekli nedeniyle reaksiyon çok hızlı ve verimlidir. Düşük basınçlı prosese kıyasla, kaçak fosgen emisyonlarını önlemek için daha fazla çaba gösterilmelidir.
- Bu proses ile, reaksiyonun yüksek sıvı basıncı koşulları, klorlanmış çözelti/TDI ve gaz halindeki HCl karışımının basınç altında geri kazanılmasını tetikler. HCl basınç altında olduğundan, HCl saflaştırma, bir damıtma kolonu vasıtasıyla kolayca gerçekleştirilir. Bu, 1 ppmv'den az organik çözücü ve 5 ppmv'den az fosgen içeren ve birçok uygulama için kullanılabilen yüksek saflıkta gaz HCl üretir. Klorlu çözücü TDI'dan ayrılır ve reaksiyon bölümünde geri dönüştürülür. Reaksiyon çok verimli olduğundan, çözücünün yeniden kullanım için saflaştırılmasına gerek yoktur.

- **Gaz fazı fosgenleme** prosesinde, TDA, fosgen ve az miktarda çözücü, > 300°C sıcaklıklara kadar ısıtılır. Amin ve fosgen beslemeleri, yüksek reaksiyon miktarını korumak için molar olarak oldukça fazla fosgen bulunan bir reaktör tüpünde karıştırılır. Çözücü, fazla fosgen ve HCl, buhar fazı olarak ayrılır. Yoğunlaştırmadan sonra, TDI çamuru kalan fosgen ve çözücüyü [106, Sonnenschein 2014] gidermek için arıtılır.

□

Sıvı faz süreçlerine kıyasla, çok daha kısa olan TDA ve fosgenin reaktörde kalma süresi, gerekli fosgen proses envanterini önemli ölçüde azaltır. Bunun diğer avantajları ise, birim zaman başına verimin (yer-zaman verimi) çok daha fazla olması ve temel ünite bileşenlerinin küçültülebilmeleridir. Proses içindeki hem fosgen hem de solvent envanterlerinin azaltılmasıyla, proses güvenliği artırılır. Güvenliğe dair diğer bir iyileştirme, gaz fazı sürecini hızlı bir şekilde başlatma ve kapatma kabiliyetidir. Ayrıca bkz. 10.4.3.2.

Son yıllarda, bazı araştırmalar, 10.5'te açıklanan **fosgen harici prosesler** ile önemli aromatik diizosiyanatlar olan TDI ve MDI/PMDI üretimini incelemiştir.

8.2.2.2 MDI prosesi

Bir MDI tesisindeki ilk temel adımı, anilin ve formaldehit arasında MDA ve oligomerler (PMDA) üretmek için gerçekleşen yoğunlaşma reaksiyonudur. Bunu nötralizasyon ve fosgenleme aşamaları takip eder. Ürün daha sonra fraksiyonlara ayrılır.

10.2.2.2.1 Anilinin MDA'ya yoğunlaştırılması

MDA ve oligomerler (PMDA), anilinin (C₆H₇N) formaldehit (CH₂O) ile asitle (tipik olarak HCl) katalize şekilde yoğunlaştırılması ile üretilir:



Formaldehit normalde bir miktar metanol içerikli sulu çözelti olarak beslenir.

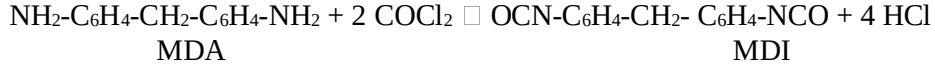
Anilin formaldehit ile reaksiyonu tek bir reaktörde kesikli işlem olarak gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, ticari proseslerde, nihai ürünün MDA izomer dağılımının ve oligomerik içeriğinin daha fazla kontrol edilmesini sağlayan reaktör dizileri kullanılır.

Anilinin formaldehit ile reaksiyonu tek bir ürüne değil, 4,4'-2,4'-ve 2,2'-izomerlerinin ve oligomerik MDA'nın bir karışımına yol açar. Oluşan MDA izomerleri ve oligomerlerin miktarları kullanılan anilin, formaldehit ve asit oranlarının yanı sıra reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır.

Nötralizasyon ve ürün saflaştırma: İki fazın oluşmasına yol açan asit katalizörü nötralize etmek için kostik soda eklenir. PMDA (polimerik MDA) içeren organik faz, reaksiyona girmemiş anilin ve diğer düşük kaynama noktalı bileşiklerin çıkarılması ve geri kazanılması için saflaştırma aşamalarına (yıkama, damıtma/sıyırma ve isteğe bağlı olarak azot enjeksiyonu) tabi tutulur. Esasen sodyum klorür çözeltisi (tuzlu su) olan sulu faz, atık su arıtmasına boşaltılmadan önce anilin, MDA ve metanolün giderilmesi/geri kazanılması için birkaç adımı izleyecektir.

10.2.2.2.2 MDA'nın MDI'ya fosgenlenmesi

MDA/PMDA karışımları, ilgili izosiyanatları ve HCl yan ürünü üretmek için fosgen ile reaksiyona sokulur:



Proses, TDA'nın sıvı faz fosgenlenmesi ile benzerdir (10.2.2.1.3 kısmı).

Reaksiyon, bir çözücü, örneğin monoklorobenzen (MCB) içerisinde gerçekleştirilir. Reaksiyon karışımı, ürünün termal bozunmasını önlemek için fosgen ve çözücünün daha yüksek sıcaklıkta ve daha düşük basınçta giderildiği proses kısmına gider.

Fosgen, çözücü ve HCl, çeşitli proses akışlarından ayrılır. Fosgen ve çözücü prosese geri döndürülür. HCl stokiyometrik miktarlarda bir yan ürün olarak üretilir (250 kg MDI başına 146 kg HCl). Bu HCl, EDC ünitesinde olduğu gibi diğer proseslerde de kullanılabilir veya hidroklorik asit üretmek veya kloru elektroliz veya Deacon prosesi ile ham madde olarak geri kazanmak için kullanılabilir.

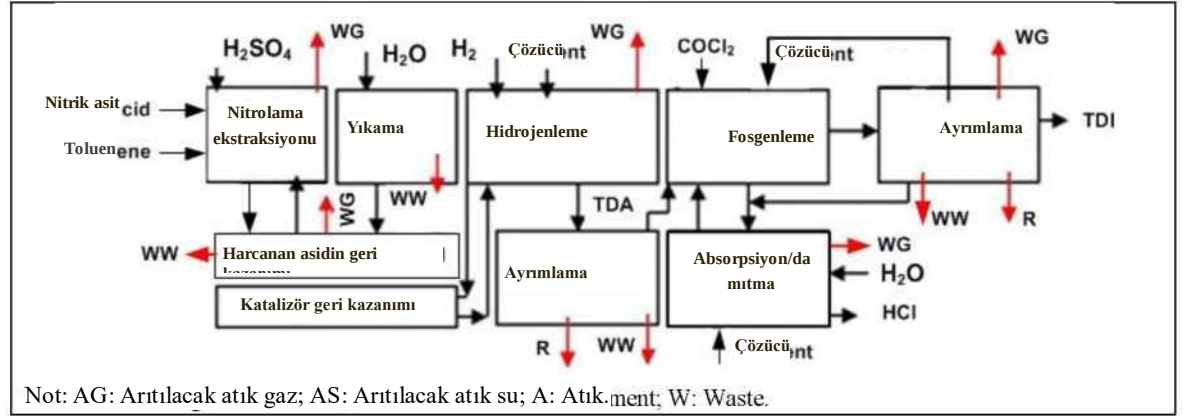
Ayrımlama: Fosgenleme reaksiyonundan gelen ve genellikle ham polimerik MDI (PMDI) olarak adlandırılan izosiyanat karışımları doğrudan satılabilir ve çeşitli kimyasal bileşimleri olabilir.

Alternatif olarak, 4,4'-MDI, PMDI ürünlerinden damıtma veya kristalleştirme yoluyla ayrıştırılabilir. Çıkarılan 4,4'-MDI miktarı piyasa koşullarına bağlıdır. Ayrımlama, düşük basınçta gerçekleşir. Dip tortusu, nispeten yüksek miktarda çok işlevli izosiyanat gruplarına sahiptir. PMDI olarak toplu halde depolanır. Üst üründen 4,4'-MDI ('saf' MDI) ve ana sıvı, 4,4'-MDI ve 2,4'-MDI'nin bir karışımı üretilir. Saf MDI, ana sıvı ve polimerik MDI, dahili olarak işlenmek veya müşterilere nakledilmek için toplu olarak depolanır. MDI üretiminde, oligomerik fraksiyon geçerli bir ticari üründür. [31, SIX ve ark. 2012].

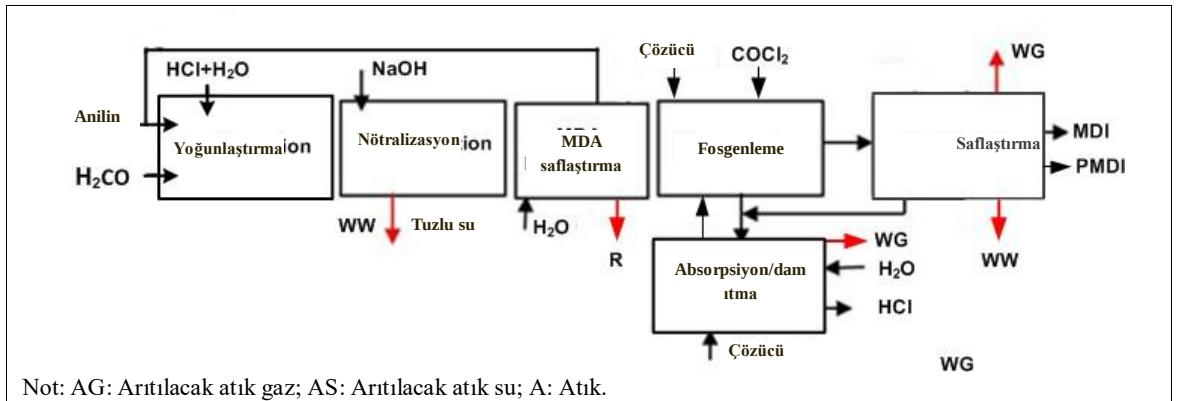
10.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

TDI ve MDI üretimi, önceki bölümlerde açıklandığı gibi birkaç proses adımı içerir.

Şekil 10.3 ve Şekil 10.4, bu endüstriyel kimyasal proseslerin başlıca emisyon akışlarını gösteren blok akış diyagramlarıdır.



Şekil 10.3: Bir TDI üretim prosesinin blok akış diyagramı



Şekil 10.4: Bir MDI üretim prosesinin blok akış diyagramı

Hem TDI hem de MDI tesislerinde ortak olan birkaç temel birim işlem vardır:

- Her iki fosgenleme ünitesi de, geri kazanılabilen bir yan ürün olarak HCl gazı akışı üretir. Bununla birlikte, ilk önce reaksiyona girmemiş fosgen ve çözücü gibi, atık gazın diğer bileşenlerinden ayrılması gerekir.
- Her iki fosgenleme ünitesi de normalde monoklorobenzen (MCB) bir çözeltiyle çalıştırılır ve bu nedenle çözeltiyi geri dönüştürmek için bir çözelti geri kazanım ünitesi içerir.
- Her iki ünite de, ara veya bitirilmiş ürünler saflaştırılırken zamk veya oligomer üretebilir.

10.3.1 Hava emisyonları

10.3.1.1 DNT tesisleri

Nitrolama ünitesinden kaynaklanan atık gaz akımlarının kaynakları şunlardır:

- nitrolama reaktörü;
- yıkama tankı;
- alkali yıkayıcı; ve
- asit saflaştırma ve konsantrasyon ünitesi

İzleme normalde her bir ayrı emisyon için değil, ortak havalandırma başlığına uygulanır. Bu havalandırma akımlarının bileşiminde UOB'ler (toluen gibi ve muhtemelen MNT ve DNT gibi nitroaromatikler (potansiyel NO_x öncülleri), SO₂ ve NO_x bulunur.

10.3.1.2 TDA tesisleri

Hidrojenleme ünitesinden kaynaklanan atık gaz akımlarının kaynakları şunlardır:

- hidrojen reaktörü;
- hidrojen devri daim kompresör tasfiyesi;
- katalizör ayırıcı/geri kazanım; ve
- TDA damıtma/vakum sistemi.

İzleme normalde her bir ayrı emisyon için değil, ortak havalandırma başlığına uygulanır. Yıkamadan sonra bu havalandırma akımlarının bileşiminin bir örneği Tablo 10.2'de gösterilmektedir.

Tablo 10.2: Yıkamadan sonra hidrojenlemeden havaya salınan emisyonlar

Bileşik	Çözücü	TDA	NH ₃	İzopropanol	H ₂	Amonyak	Toluidinle r
Emisyon (mg/m ³)	12	4	7	VY	VY	VY	VY
Not: VY: Kullanılabilir veri yok Kaynak : 2003 LVOC MET-Ref [190, COM 2003]							

Bir yan reaksiyon, eser miktarda amonyak oluşumuna neden olabilir. İzopropanol, reaksiyon karışımında kullanıldığında, izopropilamin oluşturmak üzere amonyakla reaksiyona girer.

10.3.1.3 TDI/MDI tesisleri: fosgenleme bölümünden emisyonlar

TDI prosesi: Fosgenlemeden çıkan gazlar fosgen, hidrojen klorür, çözücü buharları (örn. diklorobenzen) ve eser miktarda TDI ürünü içerir. Fosgenleme bölümünden hava emisyonları şunlardan kaynaklanmaktadır:

- reaktörün havalandırmaları;
- fosgen giderme/geri dönüşüm sistemi havalandırması;
- HCl akışı;
- TDI fosgen geri kazanım kolonu üst akımı;
- TDI saflaştırma alt akımı;

- oligomer akışı; ve
- TDI vakum sistemi havalandırması.

İlk reaksiyon aşamasından çıkan gaz emisyonları arıtmaya yönlendirilir.

Fosgen içeren atık gazlar, fosgeni yok etmek için yıkayıcılara veya ıslak aktif karbon kolonlarına yönlendirilebilir (örneğin, % 99,9'luk bir uzaklaştırma verimliliği sağlayan, sulu veya NaOH'li yıkayıcıda hidroliz). Yıkayıcı havalandırmaları, herhangi iz miktardaki organik çözücülerin yok edilmesi için yakma/termal oksitlemeye ya da UOB (esasen çözücüler) kalıntılarını gidermek için aktif karbon adsorberlerine gönderilebilir.

Çözücülerin emisyonları, çözücülerin geri kazanımından gelen vakum jet havalandırmalarından, TDI saflaştırma ve kalıntı ayırmadan kaynaklanabilir.

Çözelti sıyrılıp geri dönüştürüldükten sonra, çıkış gazlar hidrojen klorür (geri kazanılabilir), tetraklorometan, karbon monoksit ve ön arıtmaya bağlı olarak eser miktarda fosgen içerebilir.

MDI prosesi: Hem reaksiyon hem de HCl, fosgen ve çözücü geri kazanımı TDI fosgenleme prosesine benzerdir ve arıtmaya gönderilen atık gaz akımlarında benzer kirleticiler üretir; bunlar çözücüler (burada tipik olarak o-DCB yerine MCB), CO, HCl, klor, CCl₄, vs.'dir.

TDI tesislerinde ise temel son azaltma organik kirleticilerin yakıldığı kombine bir arıtmadan oluşur.

10.3.1.4 MDA tesisleri

Yukarıda tartışılan proses aşamalarının aksine, MDA üretmek için sıvı faz yoğunlaştırma reaksiyonu, gaz halindeki birikintileri veya ürünleri içermez. Bu nedenle, MDA üretim adımlarından (yoğuşma, nötralizasyon, ürün saflaştırma) gelen atık gaz akışları nispeten küçük olacak ve esas olarak damıtma ve sıyırma ünitelerinden kaynaklanacaktır. Atık gaz azot, formaldehit, anilin, metanol ve amonyak içerebilir.

10.3.1.5 MDI/TDI prosesi: Ortak boru sonu azaltma sistemlerinden kaynaklanan emisyonlar

MDI ve TDI tesislerinin boru sonu arıtma için ortak havalandırma arıtma sistemlerine sahip olması yaygın bir durumdur. Genel olarak, tüm proseslerden çıkan atık gaz akışları (ara ürünlerin ve nihai ürünlerin üretimi), organik ve asidik bileşikleri uzaklaştırmak için arıtılır. Arıtma genellikle diğer proseslerle paylaşılıyor olabilecek bir termal arıtma (yakma fırını veya oksitleyici) içerir ve bu nedenle son emisyonlar diğer proseslere ait girdilere bağlı olabilir.

Proses tankları, yükleme tesisleri, proses analizörleri, örnekleme bağlantıları, emniyet valfleri ve bakım havalandırmalar dahil olmak üzere çeşitli kaynaklardan çıkan çok sayıda başka havalandırma mevcuttur. Bu havalandırmalar genellikle yoğunlaşmayan gazlarla (karbondioksit, azot, hava) seyreltilmiş değerli ürünleri (örneğin TDI, hidrojen klorür) içerir.

Yukarıdaki bölümlerde açıklandığı gibi, atık gaz çok çeşitli kirleticiler içerecektir. Bunlar bir dizi zehirli ve aşındırıcı kimyasal içerir ve yeterli kontrollerin sağlanması esastır.

Paylaşılan havalandırma arıtması ayrıca fosgen tesisinden fosgen, CO ve tetraklorometan (TCM) gibi diğer organik kirleticiler içeren havalandırma akımlarını da alabilir; TCM, fosgen üretiminde metanın bir yan reaksiyonundan, ancak muhtemel olarak fosgenleme sırasında fosgenin kendisinden de kaynaklanır.

10.3.1.5.1 Üye Devletlerden Sağlanan Veriler

Üye Devletlerden biri, 10.4.1.5 kısmında özetlenen iki MDI ünitesinden emisyon verileri sağlamıştır.

Diğer Üye Devletler için, izinlerde belirtilen emisyon sınır değerleri, gerçek emisyonlar çok daha düşük olabilse de, başlıca kirleticiler ve ulaşılabilir emisyonlar hakkında bir fikir vermektedir.

Tablo 10.3: Paylaşılan atık gaz arıtımı için ESD'ler (mg/Nm³)

Kirletici	Üye Devlet			
	DE1	DE2	PT	
TUOB	50	VY	10	20
NO _x	VY	100*/300**	180	350
HCl	VY	10	8	50
DCB	20	VY	ESD yok	ESD yok
CO	VY	VY	30	100
TDI	20	VY	ESD yok	ESD yok
Fosgen	VY	1	ESD yok	ESD yok
İzosiyanatlar NCO olarak ifade edilir	0,1	VY	ESD yok	ESD yok
SO _x	VY	20	40	150
Referans koşullar	VY	Ulaşılabilir seviyeler için referans koşullar 273 K, 101.3 kPa	Günlük ortalama	Ortalama 30 dk
			Değerler %11 O ₂ , 273 K ve 101,3 kPa için ifade edilmiştir	
Yorumlar	TDI prosesi	TDI prosesi * nitrolamadan ** yakmadan	MDI prosesi MDI prosesi ve diğer LUOB kaynaklı organoklor kalıntılarının yakılması prosesler	
Not: VY: Kullanılabilir veri yok Kaynak : 2003 LVOC MET-Ref [190, COM 2003]; [38, PT 2012]				

10.3.1.5.2 TDI ve MDI tesisleri için endüstriden alınan veriler

Sanayide (ISOPA), 2015 yılında TDI ve MDI tesislerinden hava emisyonları konulu bir veri toplama çalışması düzenlenmiştir. Veri toplamada TDI ve MDI tesisleri arasında ayırım yapılmamıştır. Çalışma, termal arıtma ve yaş yıkayıcılardan kaynaklanan emisyonları kapsamıştır.

Çalışma için kullanılan tanımlar aşağıdaki gibidir:

- TDI/MDI işlemi kapsamındaki tesisler Şekil 10.1'e göre tanımlanmıştır.
- Normal çalışma koşulları (NÇK): Bildirilen 18 akımın kompozisyonu normal çalışma koşulları için tipiktir ve TDI/MDI ünitelerinin havaya en büyük emisyon kaynaklarını temsil eder. NFÇK (normalden farklı çalışma koşulları) için, bu araştırmaya dahil edilmeyen, normalde ayrı atık gaz akımlarına sahip ilave azaltma üniteleri vardır. Yalnızca NÇK verileri toplanmıştır.
- Başlıca azaltma teknikleri: Bahsi geçen teknik, ağırlıklı olarak bu bileşimdeki atık gaz akımları için kullanılan tekniktir (ve diğer tekniklerle birlikte kullanılabilir).

- Kombine atık gaz akışları: Raporlanan akımların çoğu, TDI/MDI ünitelerinin farklı bölümlerinden ve azaltma ünitesinin yakınındaki üretim ünitelerinin farklı kısımlarından gelen atık gazların kombinasyonlarıdır.
- Hava emisyonları için MET-İES'lerle ilgili ortalama alma süreleri şu şekilde tanımlanır: Periyodik ölçümler için: her biri en az 30 dakikalık olmak üzere üç spot numunenin ortalaması. Sürekli ölçümlerin aylık ortalaması için: geçerli saatlik ortalamalar baz alınarak, bir aylık bir sürenin ortalaması. Sürekli ölçümlerin günlük ortalaması için: geçerli saatlik ortalamalar baz alınarak, bir günlük bir sürenin ortalaması.
- Havaya emisyonun konsantrasyonu (mg/Nm^3) (boru sonu) Emisyon değerleri, termal oksitleyiciler için atık gazda %11 oksijen için standardize edilmiştir.

Gerçekleştirildiği durumda, izin uyarınca gerekli kılınan izleme çalışması, yani kamuya açık olan veriler (bazı parametreler için daha sık yapılabilecek olan kendi kendini izleme verilerinin aksine) raporlanmıştır.

18 kombine atık gaz akışına sahip beş şirketten veri toplanmıştır.

Termal azaltmaya giren akışlara ilişkin veriler (veya termal arıtma; genellikle, başlangıç aşamasında HCl'nin suda absorbe edildiği ve kalan HCl'nin kostik yıkama ile giderildiği bir yıkama sonrası sistem veya ıslak bir yıkayıcı içeren kombine bir arıtmanın temel adımı olduğu durumlarda) aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 10.4: MDI/TDI atık gaz araştırması: Teknik Bilgiler

Akış No.	Oks. 1	Oks. 2	Oks. 3	Oks. 5	Oks. 6	Oks. 8	Oks. 11	Oks. 12	Oks. 13	Oks. 16
Teknik										
Termal oksitleyici	X	X	X	X	X	X	X	X	-	-
Rejeneratif oksitleyici	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X
SCR ile	-	-	-	-	-	-	X	-	-	-
SNCR ile	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-
Islak gaz yıkayıcı	X	-	X	X	VY	X	X	X	VY	VY
Çoklu yıkayıcı sistemi	VY	VY	VY	VY	VY	VY	X	X	VY	VY
Akış hızı (Nm³/s)										
1.000–10.000	X	X	X	X	-	X	-	X	X	X
> 10.000	-	-	-	-	X	-	X	-	-	-
Not: Atık gazın kaynağı/özellikleri hakkında diğer bilgiler: Oks. 3: Sıvı yakıt ikamesi olarak kullanılan azot içeren bileşikler (NO _x öncülleri). Oks. 6: İki üretim biriminin kombine akışı (konsantrasyon/DNTden sülfürik asit geri kazanımı dahil). Oks. 8: Ham gazda azot içeren bileşikler yok. VY: Kullanılabilir veri yok.										

Tablo 10.5: MDI/TDI atık gaz araştırması: Oksitleyicilerden ortalama emisyonlar (mg/Nm³, hacmen %11 O₂)

Parametre	Oks. 1	Oks. 2	Oks. 3	Oks. 5	Oks. 6	Oks. 8	Oks. 11	Oks. 12	Oks. 13	Oks. 16
NH ₃ ^c	4,7	BY	BY	ÖY	50	BY	ÖY	ÖY	BY	BY
NO _x	218	202	464	203	70	23	92	120	4	< 2
CO	1,4	7,0	BY	< 6,6	3	2,8	10	0,2	ÖY	ÖY
SO ₂	ÖY	1,5	BY	BY	20	BY	0	0	BY	BY
TOB	< 1,4	3,4	2,4	<2,6	35	1	2,1	0,1	ÖY	ÖY
HCl ⁽¹⁾	ÖY	ÖY	ÖY	< 1,45	ÖY	0	ÖY	ÖY	< 2	2,6
Cl ₂	ÖY	BY	ÖY	< 0,03	ÖY	0,03	BY	BY	0,5	0,5
Fosgen	< TS	BY	ÖY	0,05	ÖY	BY	BY	BY	BY	BY
HCl	33	BY	6	0,11	10	1,2	0,12	0,3	3	1,5
PCDD/F ⁽²⁾	0,03	BY	BY	ÖY	ÖY	0	0,03	ÖY	0,06	0,01
(1) Klorlu hidrokarbonlar. (2) ng iTEQ/Nm ³ . Not: ÖY: Ölçülmemiş; BY: Beklenen emisyon yok, bu nedenle ölçülmemiş; TS: Tespit sınırı.										

Araştırma, şunları göstermektedir:

- pek çok parametrenin, eğer varsa, ortalama emisyonu düşük konsantrasyon seviyelerine (CO, SO₂, TUOB, hidrokarbonlar, klor, fösken ve PCDD/F) düşürülebilir; ve
- bazı parametreler, bir veya birkaç atık gaz akımı (NH₃, NO_x, HCl) için daha yüksek emisyonlar göstermektedir.

Tablo 10.6: MDI/TDI atık gaz araştırması: Yıkayıcılardan ortalama emisyonlar (mg/Nm³)

Şirketler çoğunlukla, mevcut standart yöntemlerden biraz farklı olabilecek dahili analitik yöntemlerini kullanarak raporlama yapmıştır.

Tablo 10.7: MDI/TDI atık gaz araştırması: Oksitleyiciler için izleme sıklıkları

Tablo 10.8: MDI/TDI atık gaz araştırması: Yıkayıcılar için izleme sıklıkları

Parametre	AGA 4	AGA 7	AGA 9	AGA 10	AGA 14	AGA 15	AGA 17	AGA 18
TOB	1/3	12	4	4	-	-	-	-
HClX ⁽¹⁾	-	-	4	4	-	-	-	-
Cl ₂	-	1	-	-	1/3	Sür.	1/3	Sür.
Fosgen	-	1	BV	BV	1/3	BV	1/3	BV
HCl	1/3	1	-	-	1/3	Sür.	1/3	Sür.

(¹) Klorlu hidrokarbonlar.
Not: Sür.: sürekli; sayı: yıllık sıklığı (örn. 4 = yılda 4 ölçüm, 1/3 = 3 yılda 1 ölçüm). -: Uygulanamaz (izlenmez).

Çoğu tesiste, ölçümler birkaç yılı (üç ila beş) kapsar. Rapor edilen ölçüm sıklıkları büyük farklılıklar göstermiştir. CO, TOK, NO_x, amonyak, SO₂, HCl ve klor için frekans, üç yılda bir ile sürekli ölçüm arasında değişir. Klorlu hidrokarbonlar için maksimum sıklık yılda dört, PCDD/F için ise yılda iki kezdir.

10.3.1.5.3 Avrupa-KSTK'den gelen veriler

Avrupa Kirletici Salınım ve Taşınım Kaydı (Avrupa KSTK), kimyasal sahalarına dair, operatörlerin bildirdiği şekilde, tesislerden havaya ve suya salınan emisyonlara ilişkin verileri içerir. KSTK için tanımlandığı şekliyle bir tesis birkaç farklı kurulumu içerebileceğinden, veriler spesifik üretim proseslerinden gelen emisyonların hesaplanmasında sınırlı olarak kullanılabilir, ancak bazı durumlarda bir gösterge sağlayabilirler. Avrupa-KSTK verileri, NFÇK'de gerçekleşen olaylarının emisyonlarını ve difüz emisyon tahminlerini içerebilir.

Fosgenleme prosesinden kaynaklanan bir kirletici olarak önemli olabilecek tetraklorometan (TCM) için, aşağıdaki Avrupa-KSTK verileri, TDI/MDI kurulumları olan sahalarda 2013 yılı için rapor edilmiştir.

Tablo 10.9: TDI/MDI üretimine sahip Avrupa-KSTK tesislerinden 2013 yılında TCM emisyonları

Ülke	Operatör	Kapasite (kt/yıl)		TCM	TCM
		TDI	MDI	kg/yıl ⁽¹⁾	g/t ⁽³⁾
Fransa	Vencorex	120	-	206 ⁽²⁾ ⁽³⁾	⁽³⁾
Almanya	Dow	-	230	1005 ⁽³⁾	⁽³⁾
Hollanda	Huntsman	-	400	1270	3.2

(1) Yük ve kapasitelerden elde edilen belirsiz tahmin; sadece MDI/TDI prosesi tek kaynak ise geçerlidir; klor üretiminden veya alifatik klorlama proseslerinden vb. de emisyonlar olabilir.
(2) Suya TCM emisyonları (15 kg) da rapor edilmiştir.
(3) TCM emisyonları çoğunlukla veya yalnızca diğer proseslerden kaynaklanır. Not: -: Uygulanamaz.

TCM emisyonlarını raporlamak için kullanılan Avrupa-KSTK eşik değeri yılda 100 kg'dır. Bu değer, 100 kt üretim için 1 g/t'nin altında maksimum spesifik emisyonu veya TCM emisyonlarını bildirmeyen tesisler için 400 kt üretim için 0,25 g/t'ye karşılık gelir.

10.3.1.6 Kalıntıların yakılması

TDI ve MDI tesisleri, proses kalıntılarını yakmak için belirli sistemlere sahip olabilir. Yakma tesisleri atık gazlar üretecektir. Klorlu bileşikler olacağından, *en baştan* PCDD/F oluşumu mümkündür ve izlenmelidir.

10.3.1.7 Havaya düşük UOB içerikli emisyonlar

TDI ve MDI tesislerinde tesis tasarım detayları birçok faktöre göre değişecektir. Bazı durumlarda ünite, asit gaz içeren ancak çok düşük veya ihmal edilebilir UOB içerikli havalandırma akımları üretir. Bu akışların örnekleri şunlardır:

- HCl absorpsiyon kolonundan gelen havalandırma, HCl içerecektir, ancak sadece iz miktarda UOB içerecek veya hiç içermeyecektir;
- damıtma işleminden çıkan net havalandırma.

Bu havalandırmalar için normal azaltma yöntemi, numunelerin UOB konsantrasyonunun/yükünün kabul edilebilir derecede düşük olduğunun kanıtlanması durumunda, termal arıtma olmadan çalışabilen bir yıkama sistemi olacaktır.

10.3.1.8 Kaçak emisyonlardan kaynaklanan UOB emisyonları

Prosesin basınç altında çalışan pek çok kısmı bulunduğundan, havaya kaçak emisyonlar önemlidir.

Kaçak emisyonlar esas olarak TDI, hidrojen klorür ve uçucu organik bileşiklerden, örneğin çözücülerden meydana gelecektir.

Fosgen, hidrojen klorür ve diğer kaçak kimyasalların toksik özellikleri nedeniyle, tesisin içinde sürekli izleme ve ortam havası kalitesi için hassas algılama sistemleri kurulmuştur. Kaza sonucu salınım durumunda kaçak emisyonların toplanması ve işlenmesi için kontrol sistemleri veya diğer ikincil azaltma tedbirleri kullanılır. Bu, iş sağlığı sebepleri için olmakla beraber önemli çevresel faydalara sahiptir; salınımları önlemek için kapsamlı tedbirler alınmıştır.

Kaçak salımlar hakkında daha ayrıntılı bilgi için CWW MET-Ref belgesine bakınız. Fosgen emniyeti hakkında daha fazla bilgi, OFC MET-Ref belgesi [205, COM 2006] ve International Isocyanate Institute Inc. (www.phosgenesafety.info) yayınlarında bulunabilir.

10.3.1.9 Depolamadan kaynaklanan UOB emisyonları

Ham madde, sarf malzemeleri, son ürünler ve ara ürünler için kullanılan depolama tankları tipik olarak atmosferik basınçta çalıştırılır. Fabrika planında coğrafi olarak çok uzakta değilse, emisyonları azaltma ekipmanı ana proses akımlarıyla paylaşılabilir. Tank havalandırma gazları, bazı durumlarda, yoğunlaşma (soğutulmuş su) ile kısmen geri kazanılır ve yoğunlaşmayan gazlar yakma işlemine yönlendirilir. Bazı proseslerde azotla örtülmüş depolama tankları kullanılır. Bu tankların havalandırma gazları atmosfere veya adsorpsiyon kolonuna gönderilerek hidrokarbonlar giderilir. Atmosfere giden emisyonları azaltmak için gaz denge hatları boşaltma/yüklemede kullanılabilir.

Depolamadan kaynaklanan UOB emisyonları hakkında daha fazla bilgi için EFS MET-Ref belgesine bakınız.

10.3.2 Suyu deşarjlar

Tüm TDI prosesi için (DNT ve TDA üretimi dahil) biyolojik arıtmadan (nitrifikasyon/denitrifikasyon dahil) sonra emisyonlar TOK <0,4 kg/t TDI ve TNb (toplam azot) için <0,2 kg/t TDI'dır.

10.3.2.1 Atık gaz arıtımından suya deşarjlar

Tesis genelinde, uygun bir yıkayıcı (örn. seyreltik kostik, seyreltik HCl veya su) kullanılarak yıkanarak arıtılması gereken çok sayıda atık gaz akışı vardır. Bu nedenle atık su miktarına en büyük katkılardan biri, atık gaz arıtmasından kaynaklanabilir.

Bir MDI tesisi tarafından sağlanan bilgilere göre, fosgen ve MDI'nin hazırlanmasından kaynaklanan atık gazlar kostik soda yıkayıcıda nötralize edilir veya sodyum klorür, karbonat ve bazen hipoklorit ortaya çıkacak şekilde hidrolize edilir. Bu, çözücü MCB buhar sıyrıcısında giderildikten sonra diğer atık suyla birlikte su arıtma tesisine (AAT) götürülür.

10.3.2.2 DNT tesisleri

Nitrolama ünitesi atık suyu, ürünü yıkamadan ve nitrik asidi veya nitroaromatikleri gidermek için buharla sıyırmadan çıkan kondensatlardan, nitrolama ünitesindeki sulu akımların buharla sıyrılmasından, reaksiyondan ($0.2 \text{ m}^3/\text{t}$ of DNT) ve kullanılan nitrik asitten ($0.37 \text{ m}^3/\text{t}$ DNT; %65 HNO_3 kullanılarak, $< 0.01 \text{ m}^3/\text{t}$ DNT; %99 HNO_3 kullanılarak) kaynaklanır. Atık su, konsantrasyon/yıkayıcılarda sülfürik asit geri kazanımı sırasında salınır. Toplam atık su miktarı, geri kullanım/geri dönüşüme ve sıyrıcıların ve yıkayıcıların çalıştırılmasına bağlıdır. Ana bileşenler organik ürünler ve trinitrokresoller, nitrat/nitrit ve sülfatlar gibi yan ürünlerdir. Organik yük toksiktir ve biyolojik bozunurluğu zayıftır.

Nitrolama reaksiyonundan kaynaklanan atık su, bir dizi organik ve inorganik bileşen içerecektir.

İnorganik bileşenler, sülfatları ve nitritleri/nitratları içerecektir. Prosesin optimizasyonu, bir ton DNT için $<10 \text{ kg}$ nitrat emisyonları ve daha düşük nitrit emisyonları (biyolojik arıtma ile daha fazla giderilmeden önce) sağlayabilir. Prosesin yeniden tasarlanması proses verimliliğini artırabilir ve nitritte neredeyse tamamen azalmayı ve sülfat ve nitratta ise belirli bir ölçüde azalmayı sağlayabilir. Yüksek konsantrasyonlu nitrik asit kullanılırsa ve sahada nitrik asit konsantrasyonu gerçekleşmezse, ürün başına atık su miktarı azaltılabilir.

Organik bileşenler, ürünleri ve yan ürünleri, yani di- ve trinitrokresolleri içerecektir. Organik yük toksiktir ve biyolojik bozunurluğu zayıftır. Almanya'daki bir tesiste bu, $1.3 \text{ m}^3/\text{t}$ 'lik bir atık su akışı ve $4 \text{ kg KOI}/\text{t}$ DNT üretimi ile sonuçlanır. Ölçülen toksisite (ısıldayan bakteri) LID = 600–800 aralığındaydı. Almanya'daki diğer bir daha eski tesiste, ön arıtmadan (ekstraksiyon) sonra atık su $1 \text{ m}^3/\text{t}$ olup, her ton DNT için 4 kg KOI , 1 kg TOB , 14 kg nitrat, 10 kg nitrit ve 23 kg sülfat mevcuttur.

Diğer veriler aşağıda, Tablo 10.10'da verilmektedir.

Başka bir örnek tesisin bileşimine ilişkin veriler Tablo 10.14'te verilmiştir; burada ise 2,4-dinitro-6- amino-kresol, 2,4,6-trinitrohidroksimetil-benzen, 2,6-dinitro-o-kresol ve 4-nitrobenzoik asit ana kirleticiler olarak tanımlanmıştır. Zayıf biyolojik bozunabilirlik 0.04 'lük BOİ/KOI oranı ile görülebilir.

10.3.2.3 TDA tesisleri

Hidrojenleme ünitesinde, atık su, hidrojenleme ünitesi içindeki atık suyun buharla sıyrılmasından, reaksiyondan ($0.6 \text{ m}^3/\text{t}$ TDA) ve ayrıca ürün saflaştırmasından kaynaklanır. Yaygın tesis konfigürasyonlarından biri, hidrojenasyon sonrası ve katalist geri kazanımından sonra bir distilasyon zinciri içerir. Bu damıtma kolonları, reaktöre giden geri dönüştürülmüş gaz, fosgenleme için saflaştırılmış TDA ve paylaşılan AAT kurulumuna gönderilmeden önce arıtılacak

sulu akım gibi çeşitli akımlar üretir. Bu akışlar şunları içerebilir:

- amonyak;
- düşük kaynama noktalı hidrokarbonlar;
- TDA;
- KOİ;
- izopropanol gibi çözücüler.

Emisyon verileri için aşağıdaki Tablo 10.10'a bakınız.

10.3.2.4 TDI ve MDI tesisleri (fosgenleme)

Fosgenleme reaksiyonu su olmadan gerçekleştirilir ancak su aşağı akış yönde, örneğin HCl absorbe etmek ve atık gazın yağ yıkaması için (bkz. 10.3.2.1), örn. fosgeni gidermek için ayrıştırma kulelerinde kullanılır. Yeniden kullanım seçeneklerine bağlı olarak, suyun bir kısmı atık su olabilir.

Atık su, hidroklorik asit veya klorür ve organik bir kirletici olarak bir miktar çözücü içerebilir. DNT ve TDA'nın aksine, atık su hidrolize olur ve TDI ve çözünmeyen ürelere ve karbondioksit ayırır.

Almanya'daki bir TDI tesisinde, fosgenleme ünitesinden gelen atık su, TDI tonu başına 0,4 kg'dan az TOB içermektedir (biyolojik arıtmadan önce) (2003 LVOC MET-Ref).

Yine Almanya'daki bir sahadan alınan atık su için spesifik emisyon değerleri Tablo 10.10'da verilmiştir.

Tablo 10.10: Bir TDI üretim sahasından suya deşarjlar

		Proses toplamı ⁽¹⁾	Üretim:		
			Yalnızca TDI ⁽²⁾⁽³⁾	TDA	DNT
			Ton başına TDI	Ton başına TDA	Ton DNT başına
Miktarı atık su	m ³ /t	BV	BV	0,7	0,9
KOİ	kg/t	6	1,3	1,0	4,6
TOB	kg/t	2	0,4	0,3	1,2
Nitrat	kg/t	15	BV	BV	20
Nitrit ⁽⁴⁾	kg/t	10	BV	BV	14
Sülfat	kg/t	24	BV	BV	33
(1) Diğer sahalarda, yağ atık gaz arıtımı yakma ile değiştirilerek atık su emisyonları azaltılır. (2) Diğer sahalarda, yağ atık gaz arıtımı yakma ile değiştirilerek atık su emisyonları sıfıra yaklaştırılır. (3) Depolama tanklarından çıkan atık su dahildir. (4) Diğer sahalarda proses içi tedbirlerle nitrit emisyonları önlenir. Not: BV: Herhangi bir bilgi verilmemiştir.					

Almanya'daki bir sahada yapılan ölçümler için; biyolojik arıtmadan sonra o-diklorobenzen emisyonu TDI tonu başına 1 gramdan azdır (2003 LVOC MET-Ref [190, COM 2003]).

10.3.2.5 MDA tesisleri

Yoğuşma reaksiyonu tamamlandıktan sonra, asitli MDA, fazla asidi nötrleştirmek için sulu sodyum hidroksitle işlenir. Bu adım sırasında büyük miktarda sodyum klorür oluşur, bu nedenle tesisler üretilen tuzlu suyu işleyebilecek bir çıkışın yakınına yerleştirilmelidir (normalde kıyı tarafına). Asidi geri dönüştüren ve tuz bertaraf etme problemini ortadan kaldıran işlemler patentlidir, ancak endüstriyel ölçekte bilinen kullanımları yoktur.

Faz ayrıştırmasından sonra, sulu akım (tuzlu su ile birlikte), nihai atık su arıtma ünitesine gönderilmeden önce MDA, anilin ve metanolü gidermek/geri kazanmak için normalde birkaç aşamadan geçer.

10.3.3 Hammadde tüketimi

Bir MDI ünitesinde kullanılan hammaddelere bir örnek, Tablo 10.11'de verilmiştir.

Tablo 10.11: Bir MDI tesisinin kullanımları

Hammadde	(kg/kg MDI)
Klor	0,56
Fosgen	0,78

Bu tür tesislerde kullanılan diğer malzemeler çözücüler, proses suyu, sodyum hidroksit vb.'dir.

10.3.4 Enerji tüketimi

Buhar, enerji için, esas olarak proseslerin her birinde (DNT, TDA, TDI, MDA ve MDI üretimi) damıtma için kullanılır. Bu, özellikle ekzotermik reaksiyonlardan (örneğin DNT'nin hidrojenlenmesi) ısının geri kazanımıyla kısmen telafi edilebilir.

Elektrik gücü temel olarak pompalar (örneğin damıtma sistemleri için), kompresörler (örn. hidrojenleme için) ve reaktörler (örn. DNT üretimi) için gereklidir.

10.3.5 Su kullanımı

TDI/MDI üretim prosesi, suyu temel bir hammadde olarak değil, esasen ham ürünü (DNT, MDA) yıkamak ve atık gazların yağ yıkaması ve HCl absorberler için, hizmet olarak kullanır. Su ayrıca prosese asitler (örn. DNT için sülfürik ve nitrik asit) ve nötrleştirme için eklenen kostik çözeltiler yoluyla da girer. Su tüketimi, sulu akımların dahili olarak yeniden kullanılmasıyla büyük ölçüde azaltılmaktadır.

10.3.6 Yan ürünler ve atık üretimi

TDI ve MDI tesisleri, bir dizi yan ürün ve atık akışı üretir. HCl bir yan ürün

olarak üretilir ve normalde fosgenlemeden sonra izole edilir.

Harcanan katalizör: Nitrolama, hidrojenleme ve fosgenlemede katalizörler kullanılır. Katalizörler faydalı ömürlerinin sonuna ulaştıklarında, bu malzemelerin bertaraf yolu belirlenmeden önce incelenmeleri gerekir.

Kullanılmış adsorban: Adsorpsiyon ünitelerinde kullanılan aktif karbon veya benzer malzemeler, fosgenleme çıkış gazlarının arıtımına özeldir. Alman'yadaki bir TDI tesisinin (2014) iznine göre, kullanılmış adsorban malzemesi (yakılacak atık) üretilen TDI tonu başına 0,17 kg'a ulaşabilir.

TDA saflaştırmadan çıkan sıvı akışlar: TDA saflaştırması normal olarak, düşük kaynama noktalı bileşiklerin bir kalıntı olarak uzaklaştırıldığı bir damıtma dizisi ile gerçekleştirilir. Hidrojenleme ünitesi, bir ton TDA başına 0,03 ton sıvı kalıntı üretir. Ayrıca damıtma, bir ton TDA başına, TDI üretimi için kullanılamayan ve bertaraf edilmesi gereken yaklaşık 0,03-0,06 ton TDA izomerini ayırıştırır. Bu kalıntılar yakılır veya mümkünse kullanılır.

Fosgenlemeden çıkan dimerler ve oligomer kalıntıları: Bunlar TDI ve MDI'nın saflaştırmasında üretilir.

Ham TDI reaksiyona girdiği klorobenzen çözücüsünün bir kısmını içerir. TDI saflaştırma ve çözücü geri kazanımı için örnek bir distilasyon işleminde bu karışım (TDI ve çözücü), çözücünün geri kazanılıp geri dönüştürüldüğü vakum distilasyon sütununa transfer edilir; kalan ham petrol TDI, vakum flaş distilasyonu ile buharlaştırılarak TDI oluşmuş olabilecek polimerik izosiyanatlardan ayrılır. Fosgenasyon ünitesi üretir

Ton TDI başına 0.05 ton damıtma kalıntısı. Distilasyon kalıntısı, ağırlıkça %0-80 TDI, üre bileşikleri, TDI oligomerleri, üreanlar ve izosiyanatların yanı sıra içerebilir.

Damıtma kalıntısı, polimerizasyonla veya suyla reaksiyonla katılaştırıldıktan sonra yakılır ve TDI veya TDA'yı geri kazanmak için önceden işlenebilir (bkz. 10.4.5).

Almanya'daki bir TDI tesisinin (2014) iznine göre, TDI kalıntısı/katranı (yakma atığı) 36 kg/t TDI üretimi değerine ve orta kaynama noktalı kalıntılarının küçük bir kısmı (yakma atığı) 0,33 kg/t TDI üretimi değerine ulaşabilir.

MDI üretiminde, bu oligomerler değerli bir ürün sunmakla birlikte, oligomerler ve çözücü içeren ürün saflaştırmasından bazı kalıntılar hala mevcut olabilir (bkz. Tablo 10.12).

Kontamine çözücüler: Bunlar, o-DCB ve MCB'yi içerir.

Diğer: Konsantre sülfürik asit kullanımı demir sülfat bazlı korozyon ürünleri oluşturabilir. Aromatik aminler için üre yan ürünleri, karbondiitler oluşturmak üzere fosgen ile dehidre edilebilir; bunlar daha sonra N-kloroformil kloroformamidinler oluşturmak üzere fosgen fazlalığıyla reaksiyona girer; izosiyanat ile karbondiitlerin sikloaddükleri de oluşur.

MDI tesisinden çıkan yakılacak atık: Bir MDI tesisinde, aşağıdaki atık akışlarının hem sıvı atıkların hem de gazlı organik emisyonların arıtılması için bir EDC/VCM tesis ile paylaşılan bir yakma tesisine yönlendirildiği bildirilmiştir (Tablo 10.12).

Tablo 10.12: Paylaşılan bir yakma fırınında arıtılan MDI akışları

Akış	Açıklama/bileşim	Miktar (t/yıl)
Çözücüler ve halojenli organiklerin yıkanmasından çıkan akışlar	MCB'li sıvı akışı	35
Çözücüler ve organik akış yıkama	Organik çözücüler	0.65
Reaksiyon ve saflaştırma yan ürünleri/kalıntıları	MCB'li izosiyanat oligomerleri	85,7
(1) Gazlı havalandırmalar da buraya gönderilir; bunlar UOB'ler, CO ve HCl içerir. (2) Bileşim: monoklorobenzen, diklorobenzen, diklorometan, MDI, TDI, fosgen, triklorometan, çözücüler.		

10.3.7 Normalden farklı çalışma koşullarında emisyonlar

Normalden farklı çalışma koşullarındaki (NFÇK) emisyonlar, mevcut arıtma seçeneklerine bağlıdır. Genellikle, uygulanan arıtma rutin NFÇK üretim olaylarıyla, örneğin devreye alma ve devreden çıkarma emisyonlarıyla da başa çıkabilir. Bazen, her zaman verimli olmayan yedekleme sistemleri de kullanılır.

MDI izninden bir örnek:

Devreye alma ve devreden çıkarma sırasında, atık gaz, yüksek CO içeriği nedeniyle rejeneratif termal oksitleyici ile arıtilamaz ve yalnızca kostikle yıkama ile arıtılır, bu da daha yüksek UOB ve klorlu hidrokarbon emisyonlarına yol açar. Normal emisyonlarla kıyaslandığında, normalden farklı çalışma koşullarındaki bu emisyonlar toplam emisyonların büyük bir kısmını, örn. tetraklorometan emisyonlarının %80'inden fazlasını teşkil eder.

10.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Prosesle entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir. Bu bölümde spesifik tekniklerin bir tanımı olacaktır ve genel teknikler bu MET-Ref'in genel bölümünde (2.4 kısmında) veya CWW, REF veya LCP MET-Ref belgeleri gibi diğer ilgili MET-Ref belgelerinde tanımlanmış olacaktır.

10.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

10.4.1.1 DNT tesisleri

Azot ve asit geri kazanım ünitesinden gelen emisyonlar, reaksiyonun ve mevcut genel alıkoyma tekniklerinin kontrolüne bağlıdır ve reaksiyon ünitesinden ve asit geri kazanım ünitesinden gelen çıkış gazlarının arıtılması ile kontrol edilir. Atık gazları son azaltma için birleşik bir arıtmaya yönlendirmeden önce aşağıdaki teknikler kullanılır (bkz. 10.4.1.5).

10.4.1.1.1 Kostik yıkama

Yaş yıkama için 2.4 kısmına bakınız.

Açıklama

İnorganik asit bileşiklerini uzaklaştırmak için kostik yıkama kullanılır. Geri kazanım sistemleri (oksitleme ile yıkama) kullanılmadığı durumlarda düşük atık gaz akışlarında NO₂ gidermek için kullanılabilir. SO_x'in giderilmesi için de kullanılabilir.

Referans literatür

2003 LVOC MET-Ref [190, COM 2003]

10.4.1.1.2 Yaş gaz yıkama ve kısmi oksitleme

Açıklama

Kısmi oksitleme ile absorpsiyon, reaksiyondan ve asit geri kazanım ünitesinden çıkan azot oksitleri ve VOC'leri oksitlemek ve nitrik asidi geri kazanmak için kullanılır.

Teknik açıklama

Su ile yaş yıkama, kimyasal veya kimyasal hava kombinasyonu (düşük basınçlı sistemler) veya hava (orta veya yüksek basınçlı sistemler) olabilen bir oksidan ilavesi ile birlikte kullanılır. Düşük basınçlı sistemler düşük NO_x girdisi konsantrasyonlarında, yüksek basınçlılar ise daha yüksek NO_x seviyelerinde kullanılır.

NO_x'in oksitlenmesi ve su içinde çözdürülmesi, tekrar kullanılabilen nitrik asit verir.

Elde edilen çevresel faydalar

- NO_x ve UOB emisyonlarının azaltılması.
- HNO₃ tüketiminin azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

UOB emisyonları %99,8 oranında azaltılabilir.

Ortamlar arası etkiler

- Su ve oksidan tüketimi.
- Suyu nitrat ve nitrit emisyonu potansiyeli.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Tekniğin uygulanabilirliği, ekonomik nedenlerle çok düşük akışlarda kısıtlı olabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik sebepler ve çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Örneğin [107, Chemetics 2013] kapsamındaki referans listesine bakınız.

Referans literatür

[108, PLINKE 2012], [107, Chemetics 2013].

10.4.1.1.3 Yoğunlaştırma

Yoğunlaştırıcılar için CWW MET-Ref'e bakınız.

Yoğunlaştırma, UOB'leri (çıkan ürün ve ürün) ve azotlu buharları gidermek ve geri kazanmak için kullanılır.

Verimliliği artırmak için, soğutma suyuna sahip yoğunlaştırıcılar, soğutulmuş su veya soğutucu akışkanlı yoğunlaştırıcılarla desteklenir. DNT işleminden ve asit geri kazanımından gelen havalandırma akışları su içereceğinden, donma noktasının altındaki sıcaklıklarda yoğunlaşma sonrası işlem uygulanamaz.

10.4.1.1.4 Termal indirgeme

Teknik açıklama

NO_x, oksidasyon işleminin gerçekleştiği, ancak düşük oksijen koşulları/oksijen eksikliği altında, ek bir yanma odasında indirgeyici bir gaz varlığında yüksek sıcaklıklarda azaltılır. SNCR'nin aksine, amonyak ve/veya üre eklenmez.

Azot oksitlerin doğal gazla termal indirgenmesi, yakıt kademelendirme işlemi olarak bilinir. Bu proseste, doğal gaz genellikle önemli konsantrasyonlarda NO_x bulunduran bir baca gazına eklenir. Yanma sırasında elde edilen azot oksitler, indirgeyici koşullar altında bir yakıt (örneğin doğal gaz) eklenerek moleküler azot ve ara bileşenlere (HCN ve NH₃) dönüştürülür. Yanma daha sonra ek bir yanma havası ilavesiyle gerçekleşir.

Hidrokarbonlara alternatif olarak, indirgeyici gaz olarak hidrojen veya hidrojen içeren gaz akışları kullanılabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Mevcut ünitelerde uygulanabilirlik, alan kullanılabilirliği nedeniyle sınırlı olabilir.

Referans literatür

[111, patent WO 2015189235 A1 2015].

10.4.1.1.5 Katalitik indirgeme (NSCR)

NO_x, bir katalizör ve indirgeyici bir gaz ile azaltılır. SCR'nin aksine, amonyak ve/veya üre eklenmez. CWW MET-Ref ve LVIC-AAF MET-Ref belgelerine bakınız.

10.4.1.2 TDA tesisleri

Atık gaz bileşimine bağlı olarak, atık gazların nihai azaltma için bir kombine arıtmaya yönlendirilmesinden önce aşağıdaki tekniklerden biri veya her ikisi de uygulanır (bkz. 10.4.1.5).

10.4.1.2.1 Yaş yıkama

2.4 kısmına bakınız.

Açıklama

Yaş yıkayıcılar, organik aminleri veya amonyağı gidermek için kullanılır.

10.4.1.2.2 Yoğunlaştırma

Yoğunlaştırıcılar için CWW MET-Ref'e bakınız.

Yoğunlaştırma, UOB'leri, örneğin reaktör havalandırmasından ve basınçsızlaştırma ve damıtma havalandırmalarından çıkarmak ve geri kazanmak için kullanılır.

Verimliliği artırmak için, soğutma suyuna sahip yoğunlaştırıcılar, soğutulmuş su veya soğutucu akışkanlı yoğunlaştırıcılarla desteklenir. Hidrojenleme ünitesinden gelen havalandırma akışları su içereceğinden, donma noktasının altındaki sıcaklıklarda yoğunlaşma sonrası işlem uygulanamaz.

10.4.1.3 MDA tesisleri

Atık gaz bileşimine bağlı olarak, atık gazların nihai azaltma için bir kombine arıtmaya yönlendirilmesinden önce aşağıdaki tekniklerden biri veya her ikisi de uygulanır (bkz. 10.4.1.5).

10.4.1.3.1 Yaş yıkama

2.4 kısmına bakınız.

Açıklama

Yaş yıkayıcılar organik aminler, formaldehit, metanol ve/veya amonyak çıkarmak için kullanılır. Anilin giderme, yıkama çözeltisinde formaldehit ile reaksiyona sokularak iyileştirilebilir. Amonyak ve aminlerin uzaklaştırılması, gerekirse asit eklenerek artırılabilir. Ancak bunun geri kazanım/yeniden kullanım seçenekleri üzerinde potansiyel olumsuz etkileri vardır.

10.4.1.3.2 Yoğunlaştırma

Yoğunlaştırıcılar için CWW MET-Ref'e bakınız.

Yoğunlaştırma, UOB'leri çıkarmak ve geri kazanmak için kullanılır.

Verimliliği artırmak için, soğutma suyuna sahip yoğunlaştırıcılar, soğutulmuş su veya soğutucu akışkanlı yoğunlaştırıcılarla desteklenir. Yoğunlaştırma ünitesinden gelen havalandırma akışları su içereceğinden, donma noktasının altındaki sıcaklıklarda yoğunlaştırma sonrası işlem uygulanamaz.

10.4.1.4 TDI/MDI prosesi: Fosgenleme

Atık gazları son azaltma için birleşik bir arıtmaya yönlendirmeden önce aşağıdaki teknikler uygulanır (bkz. 10.4.1.5).

10.4.1.4.1 Fosgenin ayrışması

Açıklama

Geri kazanılmamış fosgen, alkali yıkama maddeleriyle, dolgulu kulelerde veya aktif karbonun ayrışmayı katalize ettiği aktif karbon kulelerinde alkali yıkama ile ayrıştırılır.

Referans literatür

[31, SIX ve ark. 2012].

10.4.1.4.2 HCl ve fosgenin geri kazanımı

Açıklama

Fosgen, damıtma veya absorpsiyon yoluyla (bkz 10.4.3) ve HCl ise absorpsiyon (yaş yıkama) ve/veya saflaştırma yoluyla prosten geri kazanılır (bkz. 10.4.3).

Teknik açıklama

Proses gaz akışlarından, örneğin damıtma ünitelerinden gelen fosgen, veya reaksiyondan gelen HCl gazı, yoğunlaşma veya organik çözücü ile yıkama ile geri kazanılır ve prosese geri döndürülür.

Proses gaz akışlarından elde edilen HCl, yaş yıkama veya buharlardan yoğunlaşma ile geri kazanılır.

Yoğunlaştırma (yoğunlaştırıcılar ve yoğunlaştırıcı sonrası sistemler), UOB'leri (çözücü buharları ve TDI izleri) de alıkoyacak şekilde gerçekleştirilir. Verimliliği artırmak için, soğutma suyuna sahip yoğunlaştırıcılar, soğutulmuş su veya soğutucu akışkanlı yoğunlaştırıcılarla desteklenir. Yeterli bir yoğunlaştırma yükü, havalandırma gazındaki UOB emisyonlarını azaltacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

- İleri atık gaz arıtımına gönderilecek yükün azaltılması (fosgen ve HCl).
- Fosgen tüketiminin azaltılması.
- HCl'nin yeniden kullanımı.

10.4.1.5 TDI/MDI prosesi: Kombine atık gaz arıtma

10.4.1.5.1 Çok bileşenli atık gaz arıtma sistemi

Açıklama

DNT, TDA, TDI, MDA ve MDI tesislerinden çıkan ayrı atık gaz akışları birleştirilir ve termal oksitleyici ile arıtmaya tabi tutulur, ardından kostik yıkama yapılır. Gerekli olması halinde arıtmaya ileri arıtma adımları, örneğin NO_x emisyonlarını azaltmak için SCR veya SNCR kullanımı veya PCDD/F gidermek için aktif karbon enjeksiyonu dahil edilebilir.

Teknik açıklama

Özel proses entegre önleme, geri kazanım ve ön arıtma adımlarının uygulanmasının ardından (bkz. 6.4.1.1 ila 6.4.1.3 sayılı kısımlar), atık gaz akışları birleştirilir ve UOB'leri çıkarmak için uygun bir kombine arıtmaya yönlendirilir. Bu tipik olarak UOB'leri yok etmek için bir termal oksitleyici, HCl gidermek için bir yıkayıcı sonrası sistemi ve gerekirse NO_x emisyonlarını azaltmak için bir arıtma sonrası (SCR, SNCR) uygulamayı içerir. Termal oksitleyici yerine, sıvı atık ile atık gazın birlikte arıtılması için bir yakma fırını kullanılabilir.

Termal oksitleyiciler için 2.4.3.5.6 kısmına bakınız. Sıcaklık ve kalma süresi, organik kirleticileri yok etmek için yeterli olmalıdır. Bazı kirleticileri, özellikle fosgenleme ünitesinden çıkan tetraklorometanı yok etmek için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulur.

Ham gaz, esas olarak fosgenleme aşamasından ve aşağı akış işleminden kaynaklanan atık gazda meydana gelen HCl veya HCl öncüllerini (klorlu organik bileşikler) içerdiği durumlarda, HCl'yi azaltmak için yıkama gereklidir. HCl içeriğine bağlı olarak, HCl ve klor emisyonlarını en aza indirmek amacıyla (ham gazda bulunabilecek veya HCl'den oluşabilecek) HCl'nin birinci kademedeki (suda absorpsiyon veya seyreltilmiş asit) geri kazanıldığı iki kademeli bir sistem veya iki kademeli bir kostik yıkayıcı kullanılır. Gazdaki önemli miktarda CO₂ nedeniyle, sirküle edilen sıvının bileşimi ve eklenen kostik miktarı HCl'yi yakalamak, ancak CO₂ absorpsiyonunu önlemek için seçilir. Ayrıca 10.3.1.5.2 kısmına bakınız.

Yanma nedeniyle oluşan termal NO_x emisyonlarını önlemek veya azaltmak için, elektrikli ısıtılmalı rejeneratif termal oksitleyiciler (RTO'lar), NO_x öncülerinden (kimyasal NO_x) gelen NO_x oluşumu potansiyeli düşükse verimli olduklarını kanıtlamıştır. Bununla birlikte, ham gaz NO_x veya NO_x öncüllerinin (azot içeren organik bileşikler, amonyak) ilgili konsantrasyonlarını içeriyorsa, özel bir son arıtma gereklidir. Genel seçenekler, SCR'nin veya eşit derecede verimliyse veya SCR kullanılamıyorsa, SNCR'nin kullanımınıdır. Ayrıca 2.4 kısmına bakınız.

PCDD/F emisyonlarını önlemek veya azaltmak için, uygun durumlarda hızlı söndürme ve aktif karbon enjeksiyonu uygulanabilir (bkz. 2.4.3.5.6).

Kombine atık gaz arıtma işlemi tüm TDI veya MDI prosesi için ortak olabilir veya diğer ünitelerden gelen atık gazın arıtılması için de paylaşılabilir. Bir başka seçenek ise, TDI/MDI prosesinin farklı kısımlarındaki atık gaz akımlarını ayrı ayrı arıtmak için birden fazla arıtma ünitesi kullanmaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Organik bileşiklerin (klorlu hidrokarbonlar dahil), HCl, klor ve NO_x'in hava emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Termal oksitleyiciler

Bir uç değer haricinde, sektördeki oksitleyicilerin ortalama 0,1-3,4 mg/Nm³ (%11 O₂) TUOB konsantrasyonlarına ulaştığı rapor edilmiştir. TCM konsantrasyonlarının genellikle tespit sınırının altında olduğu öne sürülmektedir.

RTO'lar

Rejeneratif termal oksitleyiciler yalnızca bir sahada kullanılmaktadır. MCB için %95-98, TCM için %95-97 giderme verimliliği elde etmek amacıyla MDI fosjenasyon ve çalışma kısımlarından gelen atık gazların 800°C ile 1000°C arasındaki sıcaklıklarda işlendiği bildirilmiştir. TCM için bildirilen kostik yıkayıcı sonrası çıkış konsantrasyonları (kurulumdan sonraki ilk üç aylık ölçümünden), 0,5 g/t MDI üretimi değerindeki bir spesifik TCM yüküne karşılık gelen (bu da TDI tesisleri için molekül ağırlıkları oranından 0,7 g/t TDI üretimi'ne karşılık gelir) 2–9 mg/Nm³ aralığındadır.

RTO'lar elektrikli ısıtma kullanır. Çok düşük NO_x emisyonları elde ettikleri bildirilmiştir (< 2–4 mg/Nm³).

RTO'lardan alınan diğer veriler Tablo 10.13'te listelenmiştir. Ölçümler, her biri yarım saatlik üç numuneden alınan ortalamalara atıfta bulunmaktadır. Akışlar 1.800-2.400 Nm³/s aralığındadır ve oksijen içeriği hacmen %16-18'dir.

Tablo 10.13: Kombine arıtmadan (RTO ve kostik yıkayıcı) sonra MDI üretiminden emisyonlar

		RTO1			RTO2			Standart
		1. çeyrek	2. çeyrek	3. çeyrek	1. çeyrek	2. çeyrek	3. çeyrek	
TCM	mg/Nm ³	3,2	8,8	8,8	2,2	3,5	4	EN 13649
MCB	mg/Nm ³	3,5	3,9	3,9	3,4	4,4	6,1	EN 13649
HCl	mg/Nm ³	16,6	3	3	1,5	0,5	0,5	EN 1911
Klor	mg/Nm ³	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	EPA 26a
PCDD/F	ng TEQ /Nm ³	0,05	0,03	0,03	0,015	0,02	0,02	EN 1948
NO _x	mg/Nm ³	4	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	EN 14792
TUOB	mg/Nm ³	< 2	< 2	< 2	< 2,6	< 2	< 2,5	EN 13526

SCR

DNT tesisinin azot oksit emisyonları %99,5, UOB emisyonları ise %99,8 oranında azaltılabilir (2003 LVOC MET-Ref, [190, COM 2003]).

Sektör, SCR'li bir oksitleyicinin, maksimum konsantrasyon (sürekli ölçümden günlük ortalama) 150 mg/Nm³ ile 92 mg/Nm³ (%11 O₂) ortalama konsantrasyona ulaştığını bildirmiştir.

SNCR

Sanayi, SNCR'li iki oksitleyicinin ortalama 202 mg/Nm³ ve 218 mg/Nm³ (% 11 O₂) konsantrasyonlarına ulaştığını ve maksimum konsantrasyonların (30 dakikalık numuneler için) 280–320 mg/Nm³ olduğunu bildirmiştir.

Yaş yıkama

- HCl: Hava emisyonu araştırmasına göre (10.3.1.5.2), hem kombine arıtma hem de termal oksitleyici olmayan yıkayıcılar için, bildirilen maksimum HCl emisyonları tipik olarak 10 mg/Nm³'ün altındadır (ikisi hariç olmak üzere tüm tesisler için). Ortalama emisyonlar <0.11–3 mg/Nm³ aralığında olmuş ve üç oksitleyici daha yüksek emisyonlar bildirmiştir. Ayrıca bkz . Tablo 10.13. HCl emisyonları, ham gazdaki HCl ve klorlu hidrokarbonların içeriğine bağlı olacak ve ağırlıklı olarak fosgenleme ünitelerinden beklenecektir.
- Klor: MDI/TDI prosesinden gelen ham atık gazda klor olması beklenmez, ancak kombine arıtmanın, önceki veya entegre klor üretiminden gelen atık gazı da arıtıyor olması durumunda mevcut olabilir. Ayrıca HCl'nin oksitlenmesinde de küçük miktarlarda klor oluşabilir. Hava emisyonlarıyla ilgili araştırmada (bkz. 10.3.1.5.2), bildirilen tüm ortalama klor emisyonları, miktar tayin sınırına yakın olan < 1 mg/Nm³ değerinde idi (tipik olarak yaklaşık 0,5 mg/Nm³). Ayrıca bkz . Tablo 10.13.

Ortamlar arası etkiler

SCR/SNCR'den amonyak emisyonları.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Organik kirleticilerin yapısına bağlı olarak, çok düşük TUOB içerikli atık gaz akımlarını kombine arıtmaya yönlendirmek etkin olmayabilir; bu durumda, diğer teknikler (adsorbsiyon, yıkama gibi) daha verimli olabilir.

SCR

Mevcut bir üniteye yapılacak yenileme, alan sınırlamaları ve optimal bir reaktan enjeksiyonu için gereksinimler nedeniyle kısıtlanabilir.

SNCR

Mevcut bir üniteye yapılacak yenileme, reaktan enjeksiyonu için gereken kalış süresi nedeniyle kısıtlanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Aşağıdaki teknikler, AB'de farklı kombinasyonlar halinde kullanılmaktadır (bkz. 10.3.1.5.2):

- termal oksitleyici (çoğu saha) veya RTO veya yakma fırını;
- bir veya iki aşamalı yaş yıkayıcılar (çoğu saha);
- SCR veya SNCR (birkaç saha).

TDI tesisleri: Covestro (eski Bayer MaterialScience), Brunsbuttel ve Dormagen (DE); Vencorex, Pont de Claix (FR); Wanhua, Kazinbaricka (HU).

MDI tesisleri: Covestro (eski Bayer MaterialScience), Krefeld ve Brunsbuttel (DE) ve Tarragona (ES); Huntsman, Rotterdam (NL).

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

10.4.1.5.2 Kombine atık gaz arıtımından kaynaklanan emisyonların izlenmesi

Açıklama

Kirleticilerin izlenmesi, azaltma tekniklerinin performansını optimize etmek için bir araç olarak kullanılır.

Teknik açıklama

Kirleticiler düzenli olarak ölçülür. İzleme sonuçları, en yüksek emisyonları önlemek ve atık gaz yönetimini ve azaltmayı optimize etmek için alınacak tedbirleri belirlemek için yukarı akış koşulları (kaynaklar ve atık gaz parametreleri ile ilgili olarak) ve azaltma cihazlarının işlem parametreleri ile ilgilidir. Bir prosedür veya dahili proses, azaltma tekniklerini optimize etmek için tedbirler alınmasını (izleme sonuçları alındıktan sonra) sağlar ve bunları tanımlar. Bir MET-İES'in tanımlandığı herhangi bir parametre için ve emisyonlar açısından ilgili olabilecek diğer bileşikler (örneğin klorlu bileşikler) veya azaltma işlemlerinin kontrolü için izleme yapılmalıdır.

Proses kontrolüne yardımcı olması halinde (örn. termal oksitleme için CO veya SCR/SNCR için NO_x) veya maksimum emisyon seviyeleri yüksekse (örn. MET-İES aralığının üst sınırına yakın veya ötesinde) sürekli izleme uygulanır.

Elde edilen çevresel faydalar

Hava emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

İlgili ortamlar arası etki yok.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Sanayide yürütülen araştırmaya göre (bkz. 10.3.1.5.2), belirli parametreler için bazı TDI veya MDI tesislerinde kombine arıtmanın çıkışında sürekli izleme kullanılmaktadır; bunlar: NH₃, NO_x, CO, TVOC, SO₂, HCl ve Cl₂'dir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

10.4.1.6 Havaya salınan kaçak emisyonlar

CWW MET-Ref belgesine bakınız.

Son yıllarda, özellikle kaçak kaynaklar nedeniyle meydana gelen işyerinde maruz kalma ve çevresel salınım düzeylerini en aza indirmek için yoğun çabalar gösterilmektedir.

Birincil teknik önlemler, kapalı ekipmandan fosgen emisyonunu önlemeyi amaçlamaktadır ve inşaat malzemelerinin seçimini, proses kontrol sistemini, özellikle önemli ekipman için yedekliliği ve otomatik güvenlik sistemlerini içerir.

Sızıntıları olabildiğince erken tespit etmek ve kaçak fosgenle mücadele etmek için ikincil teknik önlemler kullanılır. Bunlar, istenmeyen fosgen salınımlarını önleyen sistemleri (örneğin, gaz emisyonları durumunda buhar amonyak perdeleri) ve fosgen işleme tesisi birimleri için tam muhafazayı içerirler.

10.4.1.7 Depolamadan havaya salınan emisyonlar

Daha ayrıntılı bilgi için EFS MET-Ref'e bakınız.

Hacim ve havalandırma akışları önemli olmadığında, aktif karbon adsorpsiyonu ve yıkama gibi teknikler kullanılabilir. Büyük hacimli depolama için (ham maddeler ve TDI veya MDI depolama gibi), tank hacmi ve üretilen akış ilgili olacaktır. Bu durumlarda, en etkili arıtma, bu akışları kombine arıtmaya yönlendirmektir.

Bir Alman TDI tesisi, daha düşük emisyon akışlarını ($< 300 \text{ Nm}^3/\text{saat}$) aktif karbon adsorbe ediciye ve daha büyük olanları (DCB tankları gibi) merkezi paylaşımli yakma fırınına yönlendirmektedir. Yetkili makamdan alınan izin, aktif karbon adsorberinin aşağıdaki performansını talep eder: TDI ve DCB için $< 20 \text{ mg/Nm}^3$ ve TVOC için $< 50 \text{ mg/Nm}^3$.

Buhar geri kazanım sistemleri veya yakma genellikle organik sıvıların havalandırılması için kullanılır. Nitrik asit depolama tankı havalandırma emisyonları yaş gaz yıkayıcılarla geri kazanılmalı ve geri dönüştürülmelidir; organik sıvı depolama tankı havalandırma emisyonları ise geri kazanılmalı veya yakılmalıdır.

10.4.2 Suya deşarjları azaltmaya yönelik teknikler

10.4.2.1 DNT tesisleri: Suya deşarjları azaltmaya yönelik entegre teknikler

10.4.2.1.1 Yüksek konsantrasyonlu nitrik asit kullanımı

Açıklama

Nitrolama reaksiyonu için oldukça konsantre nitrik asit kullanımı.

Teknik açıklama

Nitrik asit beslemesi, nitrolama reaksiyonuna bir azeotropikten (ağırlıkça% 65–68) veya daha düşük bir konsantrasyondan, sülfürik asitle özütleyici rektifikasyon kullanılarak ağırlıkça yaklaşık % 99'a konsantre edilir (daha sonra kendi kendine yeniden konsantre edilmesi gerekir). Ayrıca LVIC-AAF MET-Ref'e bakınız.

Konsantre nitrik asit kullanımı da dahil olmak üzere prosesin yeniden tasarlanması proses verimliliğini artırabilir ve nitritin neredeyse tamamen indirgenmesine ve sülfat ve nitrat emisyonunun belirli bir oranda azalmasına yol açabilir. Organik emisyonlar, birinci reaksiyon adımıyla yan reaksiyonlarla oluşan bileşikler daha az toksik ve/veya daha fazla biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklere oksitlemek için, ikinci reaksiyon adımıyla (MNT'den DNT'ye) nitrik asit kullanılarak azaltılabilir.

Besleme olarak konsantre sülfürik asit (ağırlıkça %98) ve azeotropik nitrik asidin (ağırlıkça% 65-68) yaygın karışımlarını kullanmak yerine, konsantre nitrik asit, daha az konsantre sülfürik asitle (ağırlıkça yaklaşık% 90) kombinasyon halinde de kullanılabilir. Bu, harcanan sülfürik asit için son ve en zorlu konsantrasyon adımını ortadan kaldırır, böylece ortamlar arası bir etki olan enerji talebini telafi eder (aşağıya bakın) (ancak atık su üretimi açısından faydalarda belirli bir azalma olacaktır).

Elde edilen çevresel faydalar

Nitrolama reaksiyonundan suya organik kirleticiler ve daha düşük spesifik nitrit/nitratın emisyonları.

Çevresel performans ve işletme verileri

Nitrolama ünitesinden çıkan atık sular, nitroaromatikleri veya nitrik asidi gidermek için buharla sıyırmadan, nitrolama ünitesindeki atık suların buharla sıyrılmasından, reaksiyondan (0,2 m³/t DNT), kullanılan nitrik asitten (0,37 m³/t DNT, %65 HNO₃ kullanılarak; < 0,01 m³/t DNT %99 HNO₃ kullanılarak) ve ürünün yıkanmasından ortaya çıkar.

Dolayısıyla, yukarı akış HNO₃ konsantrasyonundan gelen atık suyun ayrı olarak toplanması veya yukarı akış konsantrasyondan gelen kondensatların, asit geri kazanım bölümünden gelen kondensatlara kıyasla daha verimli kullanılması şartıyla, konsantre HNO₃ kullanımı, atık su oluşumunu 0,37 m³/t DNT'ye kadar düşürebilir (ve muhtemelen ön arıtma verimliliğini artırabilir).

Ortamlar arası etkiler

- Yukarı akıştaki nitrik asit konsantrasyonundan sülfürik asidin yeniden yoğunlaştırılması için enerji kullanımı, harcanan sülfürik asidin geri kazanılması için ilgili azaltılmış enerji tüketimi ile büyük ölçüde telafi edilir.
- Yaş yıkama ile kontrol edilebilen HNO₃ buharlarının emisyonları.
- Yıkama sıvısının prosese geri döndürülmediği durumlarda, son arıtmaya gönderilen yaş yıkamadan çıkan atık su ve nitrat yükleri.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Güçlü bir oksidan niteliğindeki konsantre nitrik asidin tehlikeli özelliklerine ilişkin riskleri sınırlandırmak için uygun önlemler alınmalıdır (örn. ekipman için dayanıklı, yüksek kaliteli malzemelerin kullanılması) (CLP sınıflandırması H272, H314).

Harcanan sülfürik asit konsantrasyonunda olduğu gibi, organik safsızlıkların yok edilmesi ve azotlu gazlardan nitrik asidin geri kazanılması gibi özelliklerle birlikte, taze veya kullanılmış asitlerden yüksek oranda konsantre nitrik asit üreten üniteler sunan birtakım tesis üreticileri vardır.

Bu teknik, yeni DNT tesisleri veya büyük çaplı iyileştirmeler için geçerlidir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

10.4.2.1.2 Proseste ilk yıkama adımından çıkan suyun yeniden kullanılması

Açıklama

İlk asidik yıkama aşamasından çıkan suyun prosese geri dönüşü.

Teknik açıklama

Ham DNT ürünü, kalan asit ve organik yan ürünleri uzaklaştırmak için suyla yıkanır.

Organik fazdan nitrik ve sülfürik asit çıkarılır. Asitlenmiş su, doğrudan yeniden kullanım veya malzemeleri geri kazanmak için daha fazla işlenmek (örn. % 24-40 oranında HNO₃ geri kazanımı) için prosese (nitrolama ünitesi veya asit geri kazanım ünitesi) geri gönderilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya deşarjların azaltılması (nitrat/nitrit, sülfat, TOB).

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Birkaç tesis üreticisi, kullanılmış yıkama suyunun asitlerini ve organik içeriğini geri kazanmaya ve suyun yeniden kullanılmasını sağlamaya yönelik teknik seçenekler sunar.

Bu teknik, yeni tesisler veya büyük çaplı iyileştirmeler için geçerlidir.

Ekonomi

- Nitrik asidi geri kazanmaya yönelik işleme, tesisin enerji tüketimini/giderlerini artırabilir.
- Atık su hacminin ve yükünün azaltılması arıtma maliyetlerini düşürebilir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[50, Meissner 2014], [107, Chemetics 2013], [134, patent DE 102004005913 A1 2004].

10.4.2.1.3 Proses suyunun DNT'yi yıkamak için yeniden kullanılması**Açıklama**

Ürünü yıkamak için proses suyunun yeniden kullanılması.

Teknik açıklama

Kullanılmış asit geri kazanım ünitesinden ve nitrolama ünitesinden gelen proses suyunun DNT'yi yıkamak için yeniden kullanımı Diğer potansiyel olarak uygun proses suyu akımları, DNT'nin aşağı akış yönündeki hidrojenlenmesinden gelen kondensatları içerir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha az atık su oluşumu.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu teknik, yeni tesisler veya büyük çaplı iyileştirmeler için geçerlidir. Mevcut birimlere uygulanabilirlik, tasarım ve/veya işletimsel kısıtlamalarla sınırlı olabilir.

10.4.2.1.4 Kullanılmış asidin optimize edilmiş rejenerasyonu ve geri kazanımı**Açıklama**

Kullanılmış asidin optimize edilmiş rejenerasyonu ve geri kazanımı.

Teknik açıklama

Nitrolama reaksiyonunda harcanan asidin rejenerasyonunun, buharlaştırma/damıtma, sıyırma ve yoğunlaştırmanın uygun bir kombinasyonunu kullanarak, su ve organik içeriğin de yeniden kullanım için geri kazanılmasını sağlayacak şekilde

gerçekleştirilmesi. Ayrıca, sulu akımlardaki inorganik azot (nitrit, nitrat) (harcanan asidin saflaştırılmasından ve ilgili çıkış gazı antmasından) geri kazanılır ve nitrik asit olarak yeniden kullanılır.

Su, yani sülfürik asit ve nitrik asit konsantrasyonundan gelen kondensatlar, örn. organik ham ürünü yıkamak için yeniden kullanılır (bkz. 10.4.2.1.3).

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık su sistemine azaltılmış organik bileşikler ve nitrit/nitrat yükleri ve dolayısıyla suya deşarjların azaltılması.
- Bir ton ürün için gereken su tüketiminin azalması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknik, birkaç tesis üreticisi tarafından sunulmaktadır. Eski tesislerin adaptasyonu büyük çaplı bir güçlendirme olarak kabul edilir. Mevcut birimlere uygulanabilirlik, tasarım ve/veya işletimsel kısıtlamalarla sınırlı olabilir.

Referans literatür

[50, Meissner 2014], [107, Chemetics 2013], [134, patent DE 102004005913 A1 2004].

10.4.2.1.5 Suyun çoklu kullanımı ve devridaimi

Açıklama

Yıkama, durulama ve ekipman temizliğinden çıkan suyun, örn. organik fazın karşı akım çok adımlı yıkamasında yeniden kullanılması.

Teknik açıklama

Üretim proseslerinden gelen suyun yanı sıra (bkz. 10.4.2.1.3), diğer su akışları, örn. yıkamadan, durulamadan ve ekipman temizliğinden çıkan akışlar, ürün kalite gereksinimleri ile uyumlu olduğu sürece ürün yıkama aşamalarında kullanılabilir.

Soda veya kostik ile yıkama için, teknik gerekliliklere göre organik kirleticiler ve tuzların içeriğini sınırlamak amacıyla, yıkama suyu bir tasfiye ile yeniden sirküle edilebilir.

10.4.2.2 DNT tesisleri: Atık suyun ön arıtımı

DNT üretiminden kaynaklanan atık sudaki nitro-organik bileşenlerin çoğu toksiktir ve biyolojik bozunurluğu zayıftır. Tüm atık suyun biyolojik olarak parçalanmasına ilişkin rakamlar, biyolojik olarak zayıf bir şekilde bozunabilen bileşiklerin, reaksiyona girmemiş toluen gibi kolayca biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklere oranına bağlıdır.

Atık suyun toksisitesini azaltmak ve biyolojik olarak parçalanabilirliğini iyileştirmeye yönelik teknikler şunlardır:

- ozon veya H₂O₂ ile oksitleme: hidrojen peroksit ile gelişmiş oksitleme prosesleri (bkz. 10.4.2.2.1) ve ozonla oksitleme (bkz. 10.4.2.2.2), toksik bileşenleri ve daha az toksik bileşiklere, biyolojik bozunurluğu zayıf olanları ise biyolojik olarak bozunur bileşiklere dönüştürmek için kullanılır;
- ekstraksiyon (bkz. 10.4.2.2.3).

Tekniklerden herhangi biri için, ön arıtmadan sonra, KOI/TOB ve nitratın daha da azaltılması için son bir biyolojik arıtma yapılacaktır.

Elde edilen çevresel faydalar

Organik yükü azaltmak (ön arıtma sonrası bir ton DNT için < 1 kg TOB), biyolojik bozunabilirlik sağlamak (Zahn-Wellens testi ile > %80 eliminasyon) ve dolayısıyla suya deşarjları azaltmak için nitroaromatik bileşiklerin (örn. DNT, di/trinitrokresoller) giderilmesi.

10.4.2.2.1 Kimyasal oksitleme

Açıklama

Organik bileşikler, bunları daha az zararlı ve daha kolay biyolojik olarak parçalanabilir bileşiklere dönüştürmek için isteğe bağlı olarak katalizör veya UV radyasyonu ile desteklenen, ozon veya hidrojen peroksit ile oksitlenir.

Teknik açıklama

Gelişmiş kimyasal oksitleme proseslerinde (AOP), OH • (hidroksi) radikalleri; katalizörler veya UV radyasyonu ile ozon veya hidrojen peroksitten oluşturulur. Bu radikaller, atık sudaki organik bileşikler oksitler.

Hidrojen peroksit ile muamele için metal tuzları katalizör olarak kullanılabilir, ör. demir tuzlarının kullanıldığı Fenton işlemi. Oksitleme, orta basınç ve sıcaklıklarda (1 barg ile 1,5 barg arasında ve 110 °C ile 130 °C arasında) verimli bir şekilde gerçekleştirilir. İşlem şu aşamaları içerir: homojenleştirme ve pH ayarlaması, H₂O₂ ve katalizörün eklenmesi, metalik bileşiklerin reaksiyonu, nötralizasyonu ve çökeltmesi ve filtrasyon.

Ozon ile oksitleme için 10.4.2.2.2 kısmına bakınız.

Atık su ön arıtması, toksikliği azaltmak ve/veya kısmi oksitleme yoluyla kirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini artırmak için kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Organik kirleticilerin suya deşarjlarının azalması

Çevresel performans ve işletme verileri

Bu proses örnek tesiste organik yükü azaltmak ve toksik ve inatçı nitroaromatikleri uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Biyolojik bozunabilirlik (BOİ/KOİ oranı bakımından) % 600 oranında artırılarak (bkz. Tablo 10.14) 1:4'e yükselmiştir.

Tablo 10.14: DNT üretiminden kaynaklanan atık su - kimyasal oksitleme performansı

Parametre	Oksitleme olmadan (ppm)	Oksitlemeyle (ppm)
TOK	1.560	378
KOİ	3.840	710
BOİ	157	179
BOİ/KOİ	0,04	0,25
4-nitrobenzoik asit	110	< TS
2,4-dinitro-6-amino-o-kresol	490	< TS
2,6-dinitro o-kresol	140	< TS
2,4,6-trinitrohidroksimetil-benzen	215	< TS
2,4-dinitrotoluen	25	< TS
Not: TS: Tespit sınırı.		

Proses, tam oksitlemenin elde edilmesinden ziyade organik bileşiklerin dönüşümünü (biyolojik olarak parçalanabilir olanlara) amaçladığından, oksidan dozajı düşük tutulabilir (alt stoikiyometrik).

Ortamlar arası etkiler

Bertaraf edilecek çamur (demir (III) hidroksit).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Bu proses, inert ve biyolojik olarak parçalanabilirliği düşük olan atık su akışlarına uygulanabilir.

Ekonomi

Örnekte, işletim giderlerinin 3 EUR/m³'ün altında olduğu bildirilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre koruma ve mevzuat.

Örnek tesisler

Bu veriler, Almanya'daki bir DNT tesisinin atık sularını işleyen bir pilot atık su arıtma tesisinde yapılan çeşitli testlerle elde edilmiştir.

Referans literatür

FMC Foret teknik bültenleri [36, FMC-foret 2009], [37, FMC-foret 2009].

10.4.2.2.2 Ozon ile kimyasal oksitleme içeren kombine ön arıtma

2003 LVOC MET-Ref [190, COM 2003] belgesinden alınan bilgiler aşağıda verilmiştir:

Almanya'daki bir tesiste, nitrolama ünitesinden gelen atık su, esas olarak oldukça kalıcı ve toksik KOİ miktarını ortadan kaldırmak için üç aşamalı bir tesiste (aşağıya bakınız) poliol tesisinden gelen bir akışla (2,5 m³/s) birlikte ön arıtmaya tabi tutulur. Genel KOİ eliminasyon verimliliği % 98 ve nitroaromatik bileşiklerin eliminasyon verimliliği >% 99'dur. Ön arıtmanın üç aşaması aşağıdaki gibidir:

- Aşama 1: Adsorpsiyon/tortulaştırma ünitesinde, organik maddeler bir biyolojik arıtma tesisinden çıkan çamurla adsorbe edilir ve çamur çökeltiye ayrıştırılır ve yakılır. KOİ eliminasyonu % 22'dir.
- Aşama 2: Biyolojik ön arıtma, nitrit/nitratin denitrifikasyonunu ve nitroaromatik bileşiklerin adsorpsiyonunu içerir ve KOİ'yi ek olarak % 59 oranında azaltır (KOİ eliminasyonu % 80). Çamur yakılır.
- Aşama 3: Ozonlama aşamasında, parçalanamayan KOİ (yani nitroaromatik maddeler), merkezi biyolojik tesiste daha fazla arıtmaya uygun hale getirmek için bozunabilir KOİ'ye dönüştürülür. Bu, KOİ'yi ek olarak yalnızca % 4 oranında azaltır (yalnızca 1,5 kg ozon/kg KOİ azaltımı kullanarak ozonlama adımında % 21'lik KOİ eliminasyonu), ancak kalan organik yükün biyolojik olarak bozunabilirliği iyileştirilmiş ve bu, % 88 olarak ölçülmüştür (Zahn-Wellens testi).

Bahsedilen genel tekniklerin açıklaması için, CWW MET-Ref'e bakınız.

10.4.2.2.3 Ekstraksiyon

Oksidasyon yerine, geri kazanım teknikleri toksik ve/veya biyolojik olarak zayıf bir şekilde parçalanabilen bileşikler uzaklaştırmak ve böylece nitrolama işleminden çıkan atıkların organik yükünü azaltmak için kullanılabilir. Geri kazanılan organik malzeme prosese geri döndürülür veya bertarafa gönderilir (yakma). 10.4.2.3 kısmında listelenen tekniklerden ekstraksiyon, DNT tesislerinde (örn. toluen ile) yaygın olarak kullanılmaktadır, bu da DNT'nin neredeyse tamamen ortadan kaldırılmasını ve nitrokresol emisyonlarının ön arıtma çıkışında < 0,5 kg/t DNT'ye düşmesini sağlar.

Ekstraksiyon kullanımında, çözünmüş kirleticiler atık su fazından, örneğin karşı akım kolonlarında veya karıştırıcı-çökeltici gibi sistemlerdeki organik bir çözücüye aktarılır. Faz ayrımından sonra çözücünün büyük bir kısmı ayrılır, damıtma gibi bir yolla saflaştırılır ve ekstraksiyon (özütleme) işlemine geri döndürülür. Kirleticilere sahip kalan damıtma kalıntısı bertaraf edilir veya işleme geri verilir.

Atık suya çözücü kaybı, uygun ilave işlemlerle (örneğin sıyırma) aşağı akışta kontrol edilir.

10.4.2.3 Genel ön arıtma teknikleri

Bu bölüm, belirli üretim adımlarında (DNT, TDA ve MDA üretimi) genellikle ayrı ayrı kullanılan ön arıtma tekniklerini sunar. MDA prosesi için özel kombinasyonlar 10.4.2.4 kısmında daha ayrıntılı tartışılmıştır.

MDI ve TDI fosgenleme üniteleri için genellikle atık su ön arıtmasına gerek yoktur, ancak sıralanan birim süreçler materyalin geri kazanımı ve saflaştırılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. 10.3.2.4'te açıklandığı gibi, atık su, reaksiyon bölümünün akış aşağısındaki işlemlerden kaynaklanabilir. Atık su miktarı esas olarak yeniden kullanım için uygulanan tekniklere bağlı olacaktır ve çok düşük olabilir. Organik yük esas olarak çözücülerden oluşacaktır.

10.4.2.3.1 Sıyırma

Tekniğin açıklaması için CWW MET-Ref belgesinin 17.16.2 kısmına bakınız.

Sıyırma, TDA ve MDA ünitelerinde aminleri, çözücüyü ve/veya amonyağı çıkarmak için kullanılır. Ayrıca atık su ekstraksiyonundan sonra kalan ekstratı (DNT, TDA ve MDA üniteleri) çıkarmak için kullanılır. Ayrıca fosgenleme ünitelerinde (TDI/MDI) proses ve atık su akışlarından çözücüler uzaklaştırmak için kullanılır.

Amonyak, sıyırma ile ayrılabilir. Düşük kaynama noktalı bileşenler damıtma ve / veya buharla sıyırma yoluyla ayrılabilir ve yakılarak imha edilebilir. Ulaşılabilir eliminasyon oranları şunlardır: amino toluen >% 99, TDA >% 90 ve KOİ >% 70.

Almanya'daki bir tesiste, atık suyun ön arıtımı ve yeniden kullanımı (amonyak ve düşük kaynama noktalı organik bileşiklerin uzaklaştırılmasıyla), hidrojenlemeden kaynaklanan atık suyu % 50 oranında azaltmıştır (kalan atık su hacmi 0,7 m³/t TDA). Atık su, TDA'nın yanı sıra, amonyak, aminotoluene ve heksahidrotoluiden içeriyordu.

10.4.2.3.2 Buharlaştırma

Tekniğin açıklaması için CWW MET-Ref'e bakınız.

Temel adımlar, normalde buharlaştırma (tekli veya çoklu aşama) kullanılarak su akışındaki kirleticinin yoğunlaştırılmasını içerir. Konsantre kirli akış, tesisin tasarımına bağlı olarak farklı şekillerde işlenir, örn. satılabilir ürünlerin yakılmadan önce geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için akıntı yakılabilir veya prosesin diğer bölümlerine yönlendirilebilir.

Bu teknik TDA ve MDA ünitelerinde kullanılmaktadır.

10.4.2.3.3 Damıtma

Tekniğin açıklaması için CWW MET-Ref'e bakınız.

TDA ve MDA ünitelerinde düşük kaynama noktalı bileşikler çıkarmak için

damıtma kullanılır. 2003 LVOC MET-Ref'ten örnek ve performans: Yukarıdaki

sıyırma bölümüne bakın.

10.4.2.3.4 Ekstraksiyon

Tekniğin açıklaması için CWW MET-Ref'e bakınız.

Ekstraksiyon, organik bileşiklerin proses ve atık sudan bir çözücü vasıtasıyla uzaklaştırılması/geri kazanılması için kullanılır; bunu tipik olarak faz ayırmadan sonra, kalan çözücüü çıkarmak için atık suyun sıyırılması izler.

Teknik DNT, TDA ve MDA tesislerinde kullanılmaktadır.

DNT tesislerinde, toluen ile ekstraksiyon yaygın olarak kullanılmaktadır, bu da DNT'nin neredeyse tamamen ortadan kaldırılmasını ve nitrokresol emisyonlarının ön arıtma çıkışında <0,5 kg / t DNT'ye düşmesini sağlar.

10.4.2.4 MDA tesisleri

MDI işleminin yoğunlaştırma ünitesinden gelen sulu akım, nihai atık su arıtmaya gönderilmeden önce MDA, anilin ve metanolün çıkarılması/geri kazanılması için birkaç aşamadan geçer. Teknik seçenekler arasında ekstraksiyon (buharlaştırma ile birleştirilebilir), buharla sıyırma ve damıtma bulunur.

Elde edilen çevresel faydalar

- Organik materyalin yeniden kullanılmak üzere geri kazanımı.
- Son arıtmada ortamlar arası etkilerin (enerji tüketimi, çamur oluşumu) azaltılması.
- Organik kirleticilerin suya deşarjlarının azalması

10.4.2.4.1 MDA'nın geri kazanımı

Teknik açıklama

MDA ilk önce anilin veya başka bir uygun çözücü ile ekstraksiyon yoluyla çıkarılır ve ardından çözücü buharla sıyırma ile çıkarılır. Söz konusu doğrudan temaslı ekstraksiyon işlemi, tuzlu suyun çözücünden daha yoğun olmasını gerektirir. Tuzlu su yeterince yoğun değilse, yoğunluğu artırmak ve ekstraksiyondan sonra faz ayrımını sağlamak için suyun buharlaştırılması gerekir.

Alternatif olarak, anilin ile pertraksiyon, MDA'yı çıkarmak/geri kazanmak için bir teknik olarak araştırılmaktadır. Pertraksiyon yoğunluk farkı gerektirmez ve bu nedenle enerji tüketen su buharlaştırma işlemi atlanabilir. Ancak tekniğin bilinen kullanımı yoktur.

Tekniklerin açıklaması için CWW MET-Ref'e bakınız.

Referans literatür (pertraksiyon için)

[131, Medevoort1 ve ark. 2012].

10.4.2.4.2 Anilin geri kazanımı

Anilin, buharla sıyırma, damıtma veya örn. toluen gibi bir çözücü kullanılarak ekstraksiyon yoluyla, proseste yeniden kullanılmak üzere geri kazanılır.

Tekniğin açıklaması için CWW MET-Ref'e bakınız.

10.4.2.4.3 Metanol geri kazanımı

Metanol, sıyırma veya damıtma yoluyla sulu fazdan çıkarılır ve örn. formaldehit tedarikçisine iade ederek veya bu mümkün değilse yakıt olarak yeniden kullanılır.

Tekniklerin açıklaması için CWW MET-Ref'e bakınız.

Özellikle anaerobik denitrifikasyon prosesini gerçekleştirmek için atık suda yüksek metanol içeriğine ihtiyaç duyuluyorsa, son atık su arıtmasını yürütmek için biyolojik olarak kolayca bozunabilen bileşiklere talep varsa, metanol gideriminin çevresel faydaları düşük olabilir.

10.4.2.5 Fogenleme birimlerinden gelen organik yükü azaltmaya yönelik teknikler

10.3.2.4'te açıklandığı gibi, reaksiyon bölümünün akış aşısındaki işlemlerden atık su açığa çıkabilir. Atık su miktarı esas olarak suyun yeniden kullanımı ve organik materyalin geri kazanımı için uygulanan tekniklere bağılı olacaktır ve çok düşük olabilir. Organik yük esas olarak çözücünden oluşacaktır.

MDI ve TDI fosgenleme üniteleri için çözücü emisyonları, örn. buharla sıyırma yoluyla kontrol edilebilir ancak genellikle atık su ön arıtması gerekmez.

10.4.3 Hammadde kullanımını azaltmaya yönelik teknikler

10.4.3.1 Proses optimizasyonu

- HCl kullanımının ve geri kazanımının optimizasyonu (bkz. 10.4.1.4.2).
- Çözücülerin kullanımının ve geri kazanımının optimizasyonu.
- Fosgen kullanımının ve geri kazanımının optimizasyonu.
- Katı katalizör kullanımının ve geri kazanımının optimizasyonu (hidrojenleme için).

10.4.3.2 Gaz fazı fosgenlemenin kullanımı

Açıklama

Hem TDA hem de fosgen, karıştırmadan önce 300 °C'nin üzerine ısıtılır. Reaksiyon, gaz fazında gerçekleşir.

Teknik açıklama

Buharlaşan reaktanlar bir araya getirilir ve reaktörde karıştırılır. Bu amaç için özel olarak tasarlanmış bir nozul, uygun karıştırmayı sağlar. Daha sonra çözücü eklenir. Reaksiyondan sonra çözücü, fazlalık fosgen ve HCl, bir buhar fazı halinde ayrılır. Yoğunlaştırmadan sonra, TDI çamuru kalan fosgen ve çözücüyü gidermek için damıtılır.

Reaksiyonun hızı önemli ölçüde artar; geleneksel proseste kalma süresi 50 dakika iken, gaz fazı fosgenleme (GPP) işlemi için bu sadece 20 saniyedir. Faydaları arasında, daha fazla seçicilik ve daha yüksek bir verim (yaklaşık % 99) bulunur.

İşlem, sıvı fosgenlemeye kıyasla, çözücülerden önemli ölçüde tasarruf sağlar ve damıtma ürününün geri kazanımı sırasında çok daha küçük çözücü hacmi işlendiğinden, gereken enerji tüketiminde azalma olması nedeniyle işletim giderlerinden tasarruf sağlar. TDA ve fosgenin reaktörde çok daha kısa kalış süresi, gerekli fosgen proses envanterini önemli ölçüde azaltır. Diğer avantajları ise, birim zaman başına verimin (yer-zaman verimi) çok daha fazla olması ve temel ünite bileşenlerinin küçültülebilmesidir. Bu boyut küçültmeleri

ek yatırım maliyeti tasarrufu sağlar. Gaz fazı teknolojisi ayrıca daha az yan ürün üreterek gelişmiş reaksiyon seçiciliği sağlar.

Proses içindeki hem fosgen hem de solvent envanterlerinin azaltılmasıyla, proses güvenliği artırılır. Güvenliğe dair diğer bir iyileştirme, gaz fazı sürecini hızlı bir şekilde başlatma ve kapatma kabiliyetidir. Reaksiyon basınç altında gerçekleşmediğinden, fosgen sızıntısı riski önemli ölçüde azalır.

Elde edilen çevresel faydalar

Operatöre göre, GPP süreci geleneksel yaklaşıma göre çeşitli avantajlara sahiptir:

- çözücü tüketimi % 80 oranında azaltılır;
- enerji tüketimi % 40–60 oranında azaltılır;
- yan reaksiyonlardan kaynaklanan atıklar azalır.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Gaz fazı fosgenleme yalnızca yeni tesislerde kullanılmıştır (mevcut tesislerin yerini almış olabilir) ve mevcut sıvı faz reaktörlerinin modifikasyonu/büyük çaplı iyileştirilmesi için uygun olmayacaktır.

Patentler daha fazla şirket tarafından yayınlanmakta olsa da, sektöre göre uygulanabilirlik, mevcut tesislerin operatörünün özel bilgisi nedeniyle sınırlıdır.

Ekonomi

Operatöre göre, sıvı faz fosgenlemeye kıyasla gerekli ilk yatırım % 20 oranında daha azdır.

İşletmedeki tasarruflar, daha düşük enerji ve çözücü tüketimi ve daha düşük yan ürün oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Her ikisi de aynı şirket tarafından geliştirilen ve işletilen, Çin'deki küresel ölçekli bir fabrika ile yakın zamanda Almanya'da (Dormagen) açılan bir fabrika faaliyettedir.

Referans literatür

Almanya'daki Dormagen TDI fabrikası, [33, Bayer 2012], [106, Sonnenschein 2014].

10.4.3.3 Çözücülerin geri kazanılması ve yeniden kullanılması

Açıklama

Organik çözücüler ham üründen ayrılır, saflaştırılır ve tipik olarak aynı proseste yeniden kullanılır.

Teknik açıklama

Fosgenleme işleminde, fosgen ve HCl'nin ayrılmasından sonra, çözücü (örn. DCB veya MCB), genellikle damıtma yoluyla ham üründen ayrılır. Gerekirse, fosgen ve/veya HCl kalıntılarını çıkarmak için sıyırma kullanılabilir. Ayrıca, çözücünün kurutulması gerekebilir. Çözücü daha sonra fosgenleme işleminin beslemesine geri döndürülür. Ayrıca 10.4.3.5 kısmında verilen açıklamaya bakınız.

TDA tesislerinde, hidrojenlemenin çözücülerle gerçekleştirilmesi durumunda, çözücü, reaksiyondan sonra, tipik olarak damıtma yoluyla organik fazdan geri kazanılır, gerekirse saflaştırılır (örn. damıtma veya sıyırma yoluyla) ve prosese geri döndürülür.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler ve çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Avrupa'daki tüm TDI/MDI fabrikaları yeniden kullanım için çözücülerini geri kazanmaktadır.

10.4.3.4 Fosgenin geri kazanımı ve yeniden kullanımı

Açıklama

Fosgenlemeden gelen reaksiyona girmemiş fosgen, fosgenleme ham üründen ayrılır ve fosgenleme işleminde yeniden kullanılır.

Teknik açıklama

Fosgenleme işleminde fazla miktarda fosgen kullanılır. Reaksiyona girmemiş fosgen, yeniden kullanım için geri kazanılır.

Ham TDI/MDI, fosgen kalıntısının giderilmesi için bir rektifikasyon kolonuna gönderilir. Geri kazanılan fosgen, fosgenleme reaktörüne geri döndürülür.

Ayrıca, fosgen proses gazı akımlarından da geri kazanılabilir (bkz. 10.4.1.4.2).

Referans belgeler

[30, US EPA 1994], [32, WorldBank-icf 2007], Portekiz'deki MDI fabrikası, [38, PT 2012].

10.4.3.5 Yeniden kullanım için fosgenlemeden HCl geri kazanımı

Açıklama

Fosgenleme reaksiyonundan elde edilen yan ürün HCl, su içinde emilir ve/veya gerekirse yeniden kullanılmak üzere saflaştırılır.

Teknik açıklama

Teknikler, saflığa bağlı olarak pazarlanabilen, yeniden kullanılabilen veya daha fazla işlenebilen hidroklorik asit üretmek için işlemde çıkan gazın ters akımlı absorberde yıkanmasıyla HCl'nin suda absorpsiyonunu içerir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Klor tüketiminin azaltılması.
- HCl emisyonlarının azaltılması (havaya veya suya).
- HCl'den kaynaklanan atıkların azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Hidroklorik asidin tipik HCl konsantrasyonu ağırlıkça yaklaşık % 30'dur.

Yeniden kullanım veya pazarlama için spesifikasyonlar karşılanamıyorsa, geri kazanılan hidroklorik asit saflaştırılır (tipik olarak damıtma veya sıyırma yoluyla).

Hidroklorik asidin yeniden kullanılmasına dair seçenekler şunları içerir:

- Elektroliz ile klor oksitleme. Klor daha sonra fosgen üretmek için tekrar kullanılabilir.
- Deacon işlemi ile klor oksitleme.
- 1,2-dikloroetan (EDC) üretmek için oksiklorlama işlemi için besleme olarak kullanma (bkz. 11.Bölüm).
- Hidroklorik asit, diğer birçok işlemde, olduğu gibi kullanılır.

Aromatik çözücü içeriğinin, örneğin elektroliz için, toksik heksaklorobenzen oluşumunun engellenmesi de dahil olmak üzere çeşitli nedenler dolayısıyla en aza indirilmesi gerekir.

Ortamlar arası etkiler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler ve çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Çoğu TDI ve MDI tesisi.

Referans literatür

[31, SIX ve ark. 2012].

10.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

10.4.4.1 Gaz fazı fosgenleme

10.4.3.2.kısmina bakınız.

10.4.4.2 MDI tesisleri

Metanol normalde besleme stoku (formalin) ile birlikte safsızlık olarak beslenir.

Metanol, nötrleştirme bölümünün akış aşağısında (sulu akıştan veya organik akış saflaştırma işlemlerinden) geri kazanılabilir. Bu metanol, buhar kazanı veya kızgın yağ fırını için alternatif bir yakıt olarak veya termal oksitleyici içinde kullanılabilir.

10.4.5 Atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

Bu bölümde tartışılan tekniklere ek olarak, Bölümdeki tüm kurtarma teknikleri 10.4.3 ayrıca atık oluşumunu önleyecek veya azaltacaktır.

10.4.5.1 Organik kalıntılar

TDI saflaştırmadan çıkan damıtma kalıntısı hala önemli miktarlarda TDI içeriğine sahip olabilir.

Katran, yakılmadan önce TDA veya TDI'yi geri kazanmak için işlenebilir.

10.4.5.1.1 Oligomer kalıntılarından TDA geri kazanımı

Açıklama

Damıtmadan elde edilen katranlar ek olarak içlerinde bulunan maksimum besleme stoku miktarını geri kazanmak için işlenir.

Teknik açıklama

Katran, aminlerin bir kısmını geri kazanmak için hidrolize edilir. Katran, tercihen 120–250 °C aralığındaki sıcaklıklarda, 1–50 bar aralığındaki basınçlarda ve 1:1–1:3'lük optimum su-katran kütle oranları ile sürekli veya yarı sürekli işlemde reaksiyona sokulur. Suyun TDI ve oligomerlerle reaksiyonu, TDA ve karbondioksit oluşumuna yol açar. Katılaşmayı önlemek için ürün çözeltisiyle geri karıştırma çok önemlidir. Reaksiyon, kostik veya metal tuzu katalizörlerinin eklenmesiyle güçlendirilebilir. İleri işlemler çözücü ilavesiyle kolaylaştırılabilir. Su ve muhtemelen çözücü, yeniden kullanım için damıtma yoluyla ayrılır. TDA damıtma yoluyla geri kazanılır ve daha fazla saflaştırma için yukarı akış TDA tesisine yönlendirilebilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha yüksek verim, daha az malzeme kullanımı ve daha düşük atık oluşumu.

Çevresel performans ve işletme verileri

TDA'nın geri kazanımı, katrandaki TDI ve TDI oligomerlerinin içeriğine bağlıdır.

Ortamlar arası etkiler

Birkaç damıtma adımıyla enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Sanayiye göre, katrandan gelen TDA'nın verimi düşük olabilir ve bu nedenle gerekli enerji tüketimini gerçekleştiremeyebilir.

Ekonomi

Net faydalar, malzeme geri kazanım oranından (katranın bileşimine bağlı olan) elde edilen potansiyel faydalara ve enerji maliyetlerine bağlıdır ve çok düşük olabilir. Sanayiye göre, katranlardan TDA geri kazanımı ticari olarak kullanılmamaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Örnek tesisler

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referans literatür

[111, patent WO 2015189235 A1 2015].

10.4.5.1.2 Oligomer kalıntılarından TDI geri kazanımı

Açıklama

Buharlaştırma, daha fazla damıtma ve kurutma ile artan TDI geri kazanımı.

Teknik açıklama

Damıtmadan elde edilen sıvı kalıntılar ek olarak burada bulunan maksimum TDI miktarını geri kazanmak için, örneğin ince bir film buharlaştırıcı veya diğer kısa yollu damıtma üniteleri ve ardından vakumlu bir kurutucu kullanılarak işlenir İşlemin sonunda, bir polimerik katı kalıntı granülatı oluşur.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha yüksek verim, daha az malzeme kullanımı ve daha düşük atık oluşumu.

Ortamlar arası etkiler

Daha yüksek enerji kullanımı.

Ekonomi

Net faydalar, malzeme geri kazanım oranından (kalıntının bileşimine bağlı olan) elde edilen potansiyel faydalara ve enerji maliyetlerine bağlıdır ve çok düşük olabilir.

10.5 Geliştirilmekte olan teknikler

Son yıllarda fosgen gazının yüksek derecede reaktif, zehirli ve aşındırıcı niteliklerinden, fosgen üretiminin çevresel ve güvenlik ile ilgili sorunlarından ve büyük hacimlerde HCl oluşumundan kaçınmak amacıyla, fosgen harici proseslerle başlıca aromatik diizosiyanatlar TDI ve MDI/PMDI üretmeye yönelik birtakım araştırmalar yapılmıştır. Aromatik olmayan izosiyanatların ve polikarbonatların üretimi için alternatif fosgen içermeyen üretim yolları başarıyla uygulanmaktadır (2007'de polikarbonatlar için % 20'lik pazar payı ile) [35, Centi ve ark. 2009].

Fosgen kullanmayan ve genellikle başlangıç malzemeleri olarak aminlere dayanmayan birkaç yeni işlem geliştirilmiştir. Ancak bugüne kadar geliştirilen süreçlerin hiçbiri teknik ve ekonomik nedenlerle ticarileştirilmemiştir. Çoğu durumda, homojen veya heterojen katalizörlerin etkinlik ve stabilitesinin yanı sıra çalışma ömrü de önemli bir sorundur.

Fosgen ikamesi olarak kullanılan dimetil karbonat (DMC), toksik olmadığı, nispeten temiz bir işlemle yapılabilirdiği (örneğin, metanolün oksijenle katalitik oksidatif karbonillenmesi), biyolojik olarak parçalanabilir olduğu ve katalitik miktarda baz varlığında reaksiyona girerek yan ürün olarak istenmeyen inorganik tuzların oluşumunu önlediği için, yeşil reaktiflere prototip bir örnek olarak kabul edilir [35, Centi ve ark. 2009].

10.5.1 MDI için fosgen içermeyen proses

Fosgen içermeyen MDI üretiminde en uygun yolun, üç aşamalı bir proses olduğu kabul edilmektedir:

- anilin ve DMC'den metil fenil karbamat (MPC) sentezi;
- MPC'nin formaldehit ile dimetil metilen difenil karbamata (MDC) yoğunlaştırılması;
- MDC'nin MDI'ye termal ayrışması (ortak ürün olarak metanol ile).

Sürecin hala bazı teknolojik belirsizlikleri içerdiği değerlendirilmiştir ve güncel durumunda (yani henüz) ekonomik olarak uygulanabilir değildir [34, Vetter 2010].

10.5.2 TDI için fosgen içermeyen proses

Açıklama

TDI, fosgen kullanımından ve hidrojen klorürle ilişkili geri kazanım problemlerinden kaçınarak, o-diklorobenzen ile sıvı faz karbonilleme yoluyla dinitrotoluenden doğrudan üretilir. Dinitrotoluen ile karbon monoksit arasındaki reaksiyona dayanan tek adımlı süreçler geliştirilmiş ancak ticarileştirilmemiştir [135, ICIS 2008].

2012 yılında Enichem, 160-170 °C'de (% 100 TDA dönüşümü, % 95 üretan seçiciliği) katalitik olarak üretan üretmek için dimetil karbonat (DMC) kullanılarak ve ardından gaz fazındaki üretanın 400–450 °C'de parçalanması ile, TDA'dan fosgen içermeyen iki aşamalı TDI üretimi için bir pilot tesis planlandığını duyurmuştur [31, SIX et al. 2012].

ICI, organik izosiyanatların (ör. TDI), bir aminin (ör. TDA) katalizör varlığında DMC ile işlenmesiyle yüksek verim ve seçicilikle ilgili karbamatlar aracılığıyla hazırlandığı bir işlemi açıklamıştır [31, SIX ve ark. 2012].

Dow Global Technologies'e tahsis edilen bir patent (US 6,992,214 B2, 31 Ocak 2006), TDA ve DMC'den TDI üretmek için entegre bir süreci açıklamaktadır. İşlem kimyası yeni değil,

TDA'nın bir çinko katalizör varlığında DMC ile reaksiyonu yoluyla toluen diüretanın (TDU) ara üretimini ve ardından TDU'nun TDI ve metanole termal ayrışmasını içerir. Sürecin potansiyel olarak ekonomik olarak uygun olduğu tahmin edilmektedir [29, Gelbein 2006].

Çevre koruma düzeyi

Bu teknik, fosgen kullanımını ve hidrojen klorür işleme ve geri kazanımı ile ilişkili emisyonları önler. Klorlu bileşiklerin havaya ve suya deşarjlarını azaltır ve havaya PCDD/F emisyonları potansiyelini azaltır.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Bilinmiyor.

Gelecekte MET olma olasılığı

Bilinmiyor.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Bilinmiyor.

Referanslar

[31, SIX ve ark. 2012], [135, ICIS 2008], [29, Gelbein 2006].

9 ETİLEN DİKLORÜR VE VİNİL KLORÜR MONOMERİ

9.1 Genel Bilgiler

Etilen diklorür (EDC) esas olarak vinil klorür monomerinin (VCM) üretimi için kullanılır ve bu da neredeyse sadece polivinil klorür (PVC) ve ilgili ko-polimerlerin üretiminde kullanılır. Bu nedenle, EDC ve VCM bu bölümde birlikte ele alınmaktadır. AB'de bağımsız EDC üretimi, EDC fabrikalarının yaklaşık % 5'ini oluşturmaktadır. Etilendiamin üretimi için az miktarda EDC kullanılır.

EDC/VCM üretim süreci, klorun taşınmasıyla ilgili hususlar ve EDC/VCM/PVC üretim zincirinin en büyük genel klor kullanımını temsil etmesi nedeniyle, genellikle klor üretimiyle entegre edilmiştir. EDC, ya etilenin doğrudan klorlanmasıyla ya da HCl ve oksijen kullanılarak klorlama (oksiklorinasyon) ile sentezlenir. VCM de kuru, saf EDC'nin termal parçalanması yoluyla üretilir.

2013 yılında, Avrupa'daki etilen diklorür üretim kapasitesi 10,8 milyon tondu ve küresel kapasitenin % 13'ünü temsil ediyordu. Vinil klorür monomeri için ise, Avrupa'daki üretim kapasitesi 7,7 milyon tondu ve küresel kapasitenin % 13'ünü temsil ediyordu. Avrupa'da 23 vinil klorür monomeri (VCM) üretim tesisi bulunmaktadır. Avrupa'daki EDC ve VCM üretimi aşağıdaki Tablo 11.1'de özetlenmiştir.

Tablo 11.1: Avrupa'daki etilen diklorür ve vinil klorür monomeri üreticileri

Ülke	Şehir	Operatör	Kapasite ⁽¹⁾ (kt/yıl)
Belçika	Tessenderlo	Ineos ChlorVinyls	550
Belçika	Zandvliet	Solvin (VCM yok)	390 ⁽²⁾
Belçika	Jemeppe-sur-Sambre	SolVin	500
Çek Cum.	Neratovice	Spolana	143
Fransa	Jarrie	KEM ONE	0 ⁽³⁾
Fransa	Lavera	KEM ONE	525
Fransa	Fos sur mer	KEM ONE	375
Fransa	Tavaux	SolVin	300
Almanya	Stade	Dow (VCM yok)	260 ⁽²⁾
Almanya	Schkopau	Dow	330
Almanya	Wilhelmshaven	Ineos ChlorVinyls	400
Almanya	Rheinberg	SolVin	320
Almanya	Marn	VESTOLIT	400
Almanya	Gendorf	Vinnolit	300
Almanya	Knapsack (Hurth)	Vinnolit	365
Yunanistan	Selanik	Eko	0 ⁽³⁾
Macaristan	Kazincbarcika	Borsodchem	350
Hollanda	Botlek	Shin-Etsu	620
Norveç	Rafnes	Ineos ChlorVinyls	520
Polonya	Wloclawek	Anwil	300
Romanya	Ramnicu Valcea	Oltchim	170
Slovakya	Novaky	Novacke	90 ⁽⁴⁾
İspanya	Vila-Seca	Ercros	200
İspanya	Martorell	SolVin	300
İsveç	Stenungsund	Ineos ChlorVinyls	150
Birleşik Krallık	Runcorn	Ineos Vinyls (VCM yok)	435 ⁽²⁾
(1) Aksi belirtilmedikçe, kapasite VCM ile ilgilidir. (2) EDC üretim kapasitesi. (3) Kapalı. (4) Kısmen asetilen prosesiyle.			

Avrupa'daki EDC/VCM üreticilerinin çoğu, Avrupa Vinil Üreticileri Konseyi (European Council of Vinyl Manufacturers - ECVM) üyesidir. Bu süreçler için asıl lisansörler OxyVinyls, Ineos, ICI, Solvay, KEM ONE, PPG, Mitsui ve Tosoh. Ineos, tasarım aşamasında veya yapım aşamasında olan 3 milyon tonluk kapasite ile 21 milyon tonun üzerinde üretim yapan, dünyada 125'in üzerinde lisanslı tesisi ile lider sağlayıcıdır (eski adıyla EVC ve ICI). Thyssen-Krupp (Uhde)/Vinnolit de bir EDC/VCM/PVC prosesi [16, Uhde.ThyssenKrupp 2011], Aker Solutions (artık Jacobs'ın bir parçasıdır) Oxyvinyls EDC/VCM teknolojileri ve Arkema (artık KEM ONE) PVC teknolojileri sunmaktadır.

EDC/VCM tesisleri genellikle büyük kapasitelere sahiptir ve büyük ölçüde otomize edilmiştir. EDC/VCM üretiminin toplam maliyetleri hem etilen hem de klor maliyetlerine göre değişir ve bu nedenle petrokimya iş döngüsünden kısmen ayrılmıştır. Bununla birlikte, EDC, VCM ve PVC çok rekabetçi bir pazarda yer alan ticari ürünlerdir. Küresel bir perspektiften bakıldığında üretim kapasiteleri son yıllarda, özellikle Orta Doğu ve Çin'de, artmaktadır. [101, Khoo 2013].

Temel çevresel hususlar

EDC ve VCM süreçlerinden kaynaklanan başlıca çevresel emisyonlar havayadır. Bunlar doğrudan klorlama ve oksiklorlama reaksiyonlarından, saflaştırma aşamalarından ve EDC parçalayıcı fırınlarından salınırlar. Bu atık gazlar, halojenlenmiş bileşikler (dioksinler (PCDD/F) dahil), HCl ve bazı durumlarda Cl₂ içerdiklerinden endişe konusudur. Ayrıca, UOB'lerin ve halojenli bileşiklerin depolanması ve kaçak salınımlardan kaynaklanan da hava emisyonları mevcuttur. Normalde emisyonları azaltmak için ortak bir boru ucu havalandırma arıtma ünitesi vardır.

Farklı işlem birimlerinde üretilen sulu atıklar, paylaşılan biyolojik arıtma sistemine boşaltılmadan önce normalde EDC/VCM tesisinde ön arıtmaya tabi tutulur. Bu akım normalde EDC, VCM gibi klorlu hidrokarbonlar ve birçok EDC tesisi için bakır bileşikleri ve PCDD/F içeren askıda katı maddeler içerir. Katı atık olarak kok, katalizör ve çamur oluşur. İşlem tarafından üretilen diğer sıvı akışları nadiren ticari değere sahiptir ve bu nedenle normalde yakılır.

9.2 Uygulanan proses ve teknikler

9.2.1 Proses seçenekleri

EDC üretimi için temel seçenekler şunlardır:

- sıvı fazda etilenin doğrudan klorlanması;
- gaz fazında etilenin oksiklorlama.

Pratikte, bu seçeneklerin her ikisi de genel olarak entegre dengeli bir sürecin parçası olarak sırayla uygulanır ve bu bölümün sonraki bölümlerinde ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu prosesteki temel seçimler, aşağıdakilerin gerçekleştirilmesine ilişkindir:

- düşük veya yüksek sıcaklıklı bir proses olarak doğrudan klorlama;
- hava veya oksijen ile ve akışkan yataklı veya sabit yataklı bir reaktör kullanarak oksiklorlama.

VCM üretimi için temel seçenekler şunlardır:

- EDC'nin termal parçalanması;
- EDC'nin katalitik parçalanması.

I.

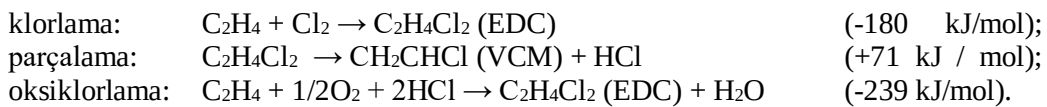
Bunlardan en yaygın olarak uygulanan proses termal parçalamadır ve bu bölümde ayrıntılı olarak açıklanan tek prosestir. EDC'nin katalitik parçalanması şu anda Avrupa'da kullanılmamaktadır. Kısa bir açıklama ve değerlendirme 11.4.1.2.3'te verilmiştir.

Daha önce Avrupa'da kullanılmakta olan bir işlem, asetilenin hidroklorinasyonu idi. Bu, katalizör olarak kullanımından kaynaklanan olası cıva emisyonlarına sahip, enerji yoğun bir işlemdir. Ucuz kömürün bulunabilirliği nedeniyle Çin'deki tesislerde hala kullanılmaktadır.

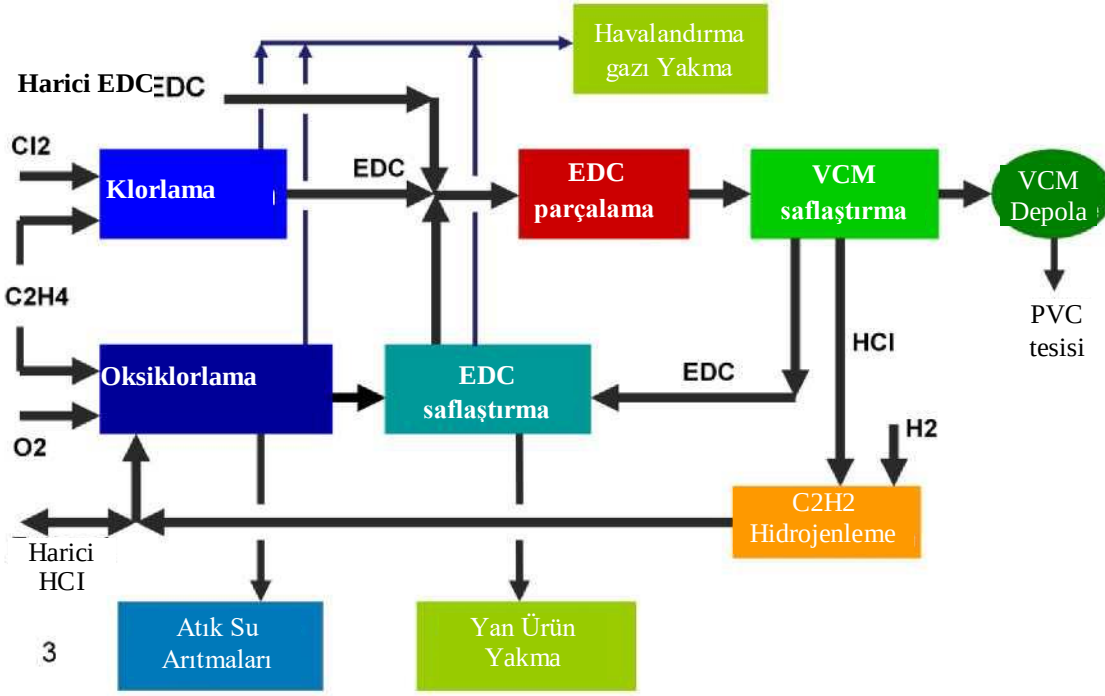
Yukarıdakilere kıyasla belirli faydalar sunma potansiyeline sahip başka işleme yolları da vardır, ancak bunların hiçbirisi dezavantajları nedeniyle şu anda büyük ölçekte işletilmemektedir; Örneğin. etan, klorohidrin/oksiran yan ürünlerinin doğrudan klorlanması; lazer kaynaklı EDC çatlaması; etilenin hidroklorinasyonu; parçalanmış gazların hidroklorinasyonu; veya etilenden tek aşamalı VCM üretimi. En umut verici gelişme olan, EDC/VCM sürecini oksiklonlama kullanmadan dengelemek için kloru geri kazanmak için HCl'nin doğrudan oksidasyonu, ortaya çıkan teknikler hakkında Bölüm 11.5'te açıklanmıştır.

9.2.2 Önemli proses adımları

Etilen bazlı işlemde EDC, etilenin klorlanması (doğrudan klorlama (DC) olarak bilinir) ve etilenin HCl ve O₂ klorlanmasıyla (oksiklorinasyon (OC) olarak bilinir) sentezlenir. EDC'nin saflaştırılmasından sonra, kuru, saf EDC'nin termal parçalanması, VCM ve HCl üretir. Parçalama işleminden çıkan HCl, oksiklorlama tesisine geri dönüştürülür. EDC kırma işleminde üretilen tüm HCl bu şekilde yeniden kullanıldığında ve herhangi bir miktarda EDC veya HCl ithal veya ihraç edilmediğinde, EDC/VCM tesisi "dengeli birim" olarak adlandırılır. Dünyadaki tesislerin yaklaşık % 90'ı bu şekilde çalışmaktadır. Reaksiyonlar aşağıdaki kimyasal formüllerle temsil edilir:



EDC/VCM üretim tesisi birkaç adım içerir. Şekil 11.1, temel adımları ve emisyonları (atık gaz ve atık su) gösteren birkaç olası düzenden (dengeli süreç) birinin blok akış diyagramıdır.



Kaynak: [194, ECVM 2014]

Şekil 11.1: Bir VCM üretim prosesinin blok akış diyagramı

11.2.2.1 Doğrudan klorlama

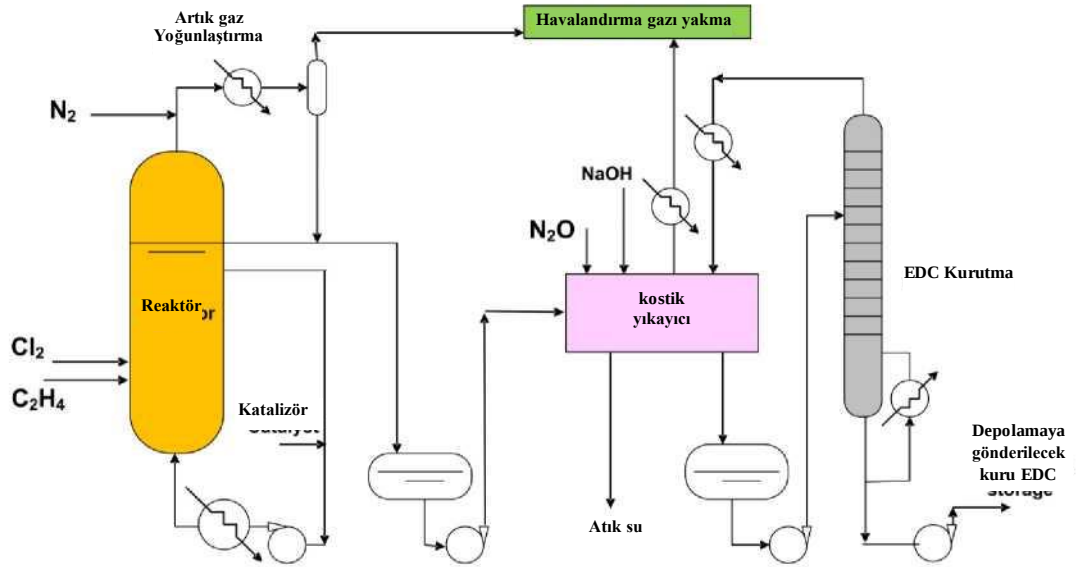
Doğrudan klorlamada EDC, genellikle reaksiyon ortamı olarak EDC ürünü kullanılarak sıvı fazda etilen ve klorun ekzotermik reaksiyonu ile sentezlenir. Kuru, sıkıştırılmış klor gereklidir ve sahaya özgü faktörlere bağlı olarak, bu, bir klor-alkali tesisinin hücre odası artık gazından (O_2 , H_2 , N_2 , ve CO_2 inertleri içeren) alınabilir veya sıvı klordan yeniden buharlaştırılabilir (CAK MET-Ref'e bakınız). Arıtılmış sıvı klor, hücre odası artık gazında bulunabilecek safsızlıklardan bromlu yan ürünlerin oluşmasını önlemek için kullanılabilir. Çalışma sıcaklıkları normalde 35–120 °C'dir ve basınç, atmosferik ile 5 bar arasında değişir. Reaksiyon, doğrudan klorlama reaksiyonu işlemi varyantına bağlı olarak bir miktar etilen veya klor fazlalığı ile yürütülebilir. Reaksiyon, metal klorürler, tipik olarak demir klorür ile katalize edilir, ancak alüminyum, bakır ve antimon klorürler de kullanılabilir. Reaktördeki katalizör konsantrasyonu geniş bir aralıkta değişebilir (ağırlıkça yaklaşık% 0.01 ile ağırlıkça% 0.5 arasında)

----- Bazı işlemler, kütle ve ısı transferini iyileştirmek için reaktörde demir dolgu gövdeleri kullanır veya bir yapı malzemesi olarak demiri kullanır. Bu ekipman, reaksiyonu katalize etmek için *yerinde* yeterli $FeCl_3$ üretir.

Reaksiyon ürünü, % 99'dan fazla oranda EDC ve % 1'den az oranda diğer klorlu hidrokarbonlardan (ağırlıklı olarak 1,1,2-trikloroetan ve etil klorür) oluşur. Yer değiştirme reaksiyonları ile klorlu yan ürünlerin (özellikle 1,1,2-trikloroetan) oluşumunu azaltmak için bir oksijen inhibitörü eklenebilir. Güncel olarak doğrudan klorlama reaksiyonunun iki çeşidi kullanılmaktadır:

- düşük sıcaklıkta klorlama (LTC);
- yüksek sıcaklıkta klorlama (HTC).

Bu süreçler, örtüşen uygulanan sıcaklık aralıklarından ziyade tasarımları ile karakterize olma eğilimindedir. AB'de, tesislerin yaklaşık yarısı düşük sıcaklıkta doğrudan klorlama tasarımını, geri kalanı ise yüksek sıcaklık tasarımını kullanarak çalıştırılmaktadır.

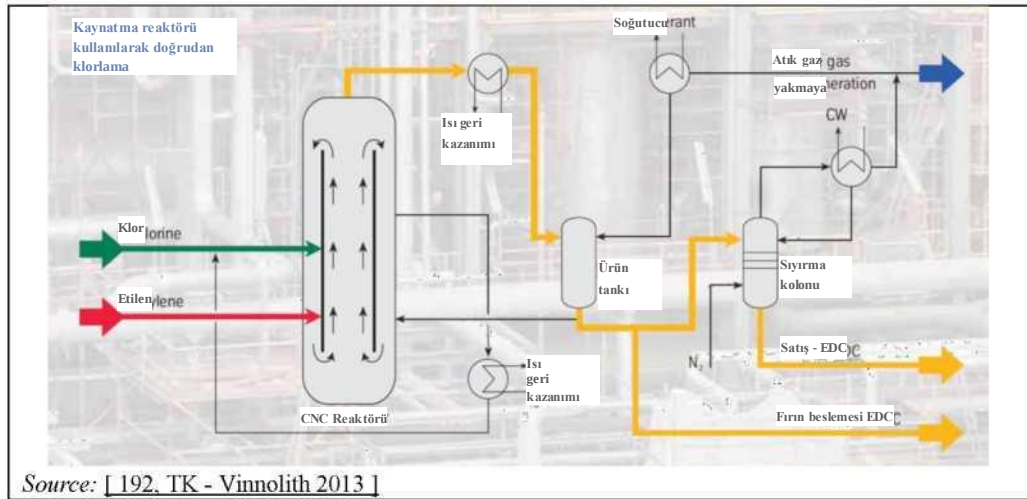


Kaynak: [194, ECVm 2014]

Şekil 11.2: Düşük sıcaklıkta doğrudan klorlama işleminin blok akış diyagramı

LTC prosesinde, etilen ve klor, 1,2 dikloroetanın kaynama noktasındaki sıcaklıklarda (yaklaşık 20-70°C'de) çözücü olarak 1,2 dikloroetanda reaksiyona girer. Reaksiyon ısı, reaktörün içindeki ısı eşanjörleri veya dış ısı eşanjörleri aracılığıyla sirkülasyon yoluyla harici soğutma tarafından aktarılır.

Reaktörden çıkan sıvı EDC genellikle katalizörü ortadan kaldırmak için yıkanmalıdır, bu da yaş EDC'ye (parçalama işleminden önce kurutma ve damıtma gerekir) ve sıvı atığa (arıtma işlemi gerekir) yol açar. Bu yöntem, yüksek sıcaklıktaki klorlamaya göre biraz daha az yan ürün üretir ve daha düşük kaliteli yapı malzemelerinin kullanılmasına izin verir, ancak EDC'nin damıtılması nedeniyle daha yüksek enerji gereksinimlerine sahiptir.



Source: [192, TK - Vinnolith 2013]

Şekil 11.3: Yüksek sıcaklıkta doğrudan klorlama işleminin blok akış diyagramı

HTC prosesinde, klorlama reaksiyonu çoğunlukla yaklaşık 100°C'de olmak üzere 50°C ile 200°C arasında gerçekleştirilir. Gaz kloru ve etilen iyice karıştırılır ve oksiklorlamadan çıkan kuru EDC veya VCM bölümünden geri dönüştürülen

EDC'nin de beslendiği bir reaksiyon kulesine beslenir. Reaksiyon sıvı fazda gerçekleşir. Reaksiyon ısısı EDC'yi damıtmak için kullanılır. Hafif uçlar tepe kısmından çekilir ve reaksiyona girmemiş etilen yoğunlaştırılır ve geri dönüştürülür. Katalizör reaktörde kalır.

Sonraki yoğunlaştırma kısmında EDC ayrıştırılır ve EDC parçalamadan gelen EDC ile işlenebilir. Kalan atık gaz arıtmaya gönderilir. Optimum ısı geri kazanımı için, klor beslemenin buharlaştırılmasında çapraz değiştirim kullanılabilir. Nispeten düşük sıcaklıklar ve susuz koşullar nedeniyle, karbon çeliğinden yapılmış ekipman kullanılabilir.

EDC, reaksiyon bölümünü bir buhar olarak terk ettiğinden, yoğunlaştırmadan sonra bunu doğrudan EDC parçalama ünitesine göndermek mümkün olabilir ve böylece yıkama ihtiyacı ortadan kaldırılır. Sıcak buhar akımından da enerji geri kazanılması mümkündür. Sofistike reaktör tasarımı ve iyi bir karıştırma dönüşümü sayesinde, entegre bir EDC/VCM prosesi için çok daha düşük enerji tüketimi ile LTC prosesiyle benzer verimler elde edilebilir.

[99, Dreher ve ark. 2011].

11.2.2.2 Oksiklorlama

Doğrudan klorlama ile karşılaştırıldığında, oksiklorlama prosesi daha yüksek sermaye yatırım maliyetine sahiptir ve daha az saf EDC üretir, ancak dengeli prosesi gerçekleştiren HCl yutağı sağlar.

Oksiklorlamada EDC ve su, 220-300°C'de ve genellikle 0,4-0,6 MPa'da bir bakır-tuz katalizörü (genellikle alüminyum destekte) üzerinde HCl, etilen ve oksijenin gaz fazı reaksiyonuyla oluşur. Sıvı fazda etilenin oksiklorlanması artık kullanılmayan bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Reaktör teknolojisi sabit veya akışkanlaştırılmış bir katalizör yatağı olabilir. Akışkan yataklı reaktörler daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Her iki seçenek de 11.2.2 kısmında daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

HCl girişi, EDC parçalama ünitesinden ve VCM saflaştırmasından geri dönüştürülür, ancak harici olarak uygun saflıktaki gaz halinde, kuru HCl kaynakları da kullanılabilir. Oksijen kaynağı ortam havası, oksijen veya her ikisinin bir karışımı olabilir (çevresel performans üzerindeki teknik etkiler ve farklılıklar için bkz. 11.4.1.1.2). Hem etilen hem de oksijen/hava, HCl'nin tam dönüşümünü sağlamak için stokiometrik fazlalıkta beslenir.

Reaksiyon son derece ekzotermiktir ve yüzey soğutması ile sıcaklık kontrolü, istenmeyen yan ürünlerin oluşumunu en aza indirmek açısından önemlidir. Reaksiyon ısısı buhar oluşturmak için geri kazanılır.

Bu reaksiyon, doğrudan klorlamadan daha düşük seçiciliğe sahiptir. Yaklaşık 0,5 ile 40 saniye arasındaki temas sürelerinde % 98-99'luk dönüşümler ve % 93-98 oranlarında EDC seçicilikleri edilir.

Reaksiyon ürünleri, soğutma/söndürme ve sıcaklık seviyesinin azaltılmasıyla yoğunlaştırma yoluyla inert gaz akışından ayrılır. Artık EDC'nin inert gaz karışımından daha fazla ayrıştırılması, adsorpsiyon veya absorpsiyon kullanılması yoluyla gerçekleştirilebilir ve yakalanan EDC sıyırma yoluyla geri kazanılabilir.

Söndürme ve yoğunlaştırmadan sonra, su ve EDC (diğer organik klorlu hidrokarbonlarla birlikte) doğal olarak EDC olarak iki faza ayrılır ve diğer klorlu hidrokarbonların çoğu suda düşük çözünürlüğe sahiptir. Tipik istisnalar, su fazında biriken kloral ve kloroetanoldür. Organik ve asidik sulu fazlar, artık kloral ve kloroetanolü gidermek için seyreltilmiş NaOH ile yıkanmalıdır.

Oksiklorlama aşaması bir dizi atık akışı oluşturur:

- safsızlıklar (örneğin, tri- ve tetraklorometan ve 1,1,2-trikloroetan),
- EDC damıtma bölümünde ham oksiklorinatör ürünü;
- atmosfere salınmadan önce arıtma gerektiren bir proses havalandırması;
- çözünmüş klorlu organik bileşikler ve akışkanlaştırılmış yataklı reaktörler için, katalizörün katılmış ince parçalarından bakır (çözünmüş ve askıda madde olarak) içeren, reaktör çıkışı söndürmeden gelen sulu bir atık akışı;
- reaktör çıkışında yoğunlaştırma ve faz ayırmadan gelen ve aynı zamanda az miktarda çözünmüş klorlu organik bileşikler içeren atık sulu akım;
- periyodik olarak kullanılmış katalizör (yalnızca sabit yataklı reaktörler);
- oksiklorlama, kısmen katalizöre adsorbe edilecek ve kısmen EDC saflaştırmasındaki ağır uçları oluşturacak dioksinlerin (PCDD/F) (ağırlıklı olarak hepta ve okta-PCDF) oluşumuna yol açar.

11.2.2.3 EDC saflaştırma

EDC ürünü, doğrudan klorlamadan ('kuru ham ürün'), oksiklorlamadan ('yaş ham ürün'), reaksiyona girmemiş EDC'nin VCM üretiminden veya harici kaynaklardan geri dönüştürülmesinden kaynaklanabilir. EDC parçalama, eser miktardaki safsızlıklarla engellenmeye ve kirlenmeye yatkın olabileceğinden EDC'nin tamamı saflaştırılmalıdır.

Saflaştırma şunları gerektirebilir:

- Eser miktardaki HCl, klor, sürüklenmiş katalizör ve suda çözünür bazı organik maddeleri (örn. kloral, 2-kloroetanol) gidermek için su ve kostikle yıkama. Bu, özellikle düşük sıcaklıkta klorlama kullanılıyorsa genellikle doğrudan klorlama ile entegre edilir.
- Suyu ve EDC'den düşük bir kaynama noktasına sahip klorlu organik yan ürünleri (örn. triklorometan, etil klorür, tetraklorometan, klorobütadien) gidermek için bir veya iki kolonda gerçekleştirilen azeotropik kurutma/hafif uçların damıtılması. Azeotropların varlığından dolayı hafif uçlarda bir miktar EDC kaybedilir.
- EDC'den daha yüksek bir kaynama noktasına sahip klorlu organik yan ürünleri ve katranları (temel olarak tetrakloroetan, trikloroetilen, 1,1,2-trikloroetan, klorlu bütanlar ve diğer nispeten yüksek kaynama noktalı sıvılar gibi yüksek oranda klorlu klorokarbonlar) uzaklaştırmak için ağır uçların damıtılması. Bu ağır uç akımlar, yüksek kaynama noktalı klorlu çözücülerini geri kazanmak için damıtılabilir. Saf ve kuru EDC, damıtma kolonunun tepesinden alınır. Hareket kabiliyetlerini sağlamak için bir miktar EDC, katrandan arındırılır.
- Daha fazla EDC geri kazanmak, ince uçlardaki suyu gidermek veya diğer klorlama prosesleri için besleme stoku olarak kullanışlı fraksiyonları ayırmak için ince ve ağır uçların daha fazla işlenmesi (damıtma veya reaksiyon aşamalarıyla).
- Damıtma kullanarak EDC'den ayrılması zor olan bu hafif ürünleri ağır ürünlere dönüştürmek için klorlama reaksiyonu. Kloro-1,3-bütadien (kloropren), diğer hafif ürünlerle birlikte 1,2-dikloroetandan ayrıldığında ekipmanı tıkayan katranlı polimerizasyon ürünleri oluşturabilir. Bazı ünitelerde bu madde neredeyse tamamen klorlanır (geri dönüştürülmüş EDC için ayrı bir klorlama reaktöründe veya ana DC reaktöründe).

11.2.2.4 EDC parçalama

EDC, büyük, kabin tipi fırınlarda VCM'ye dönüştürülür. AB'de katalizör kullanılmamaktadır, ancak başlatıcılar kullanılabilir. VCM ve HCl oluşturmak üzere EDC dehidroklorinasyonu, buhar fazında yaklaşık 500°C sıcaklıklarda, yaklaşık 10-20 saniyelik ortalama kalma süresi ile ve 1-4 MPa basınçlarda, dönüşüm hızı geçiş başına %50-65 olacak şekilde gerçekleşir. Bu

dönüşüm oranlarında, % 95-99' luk vinil klorür verimleri elde edilebilir. Parçalama reaksiyonunun ardından proses gazı akımının söndürülmesi gelir. Piroлиз gazlarının hızlı soğutulması, gaz fazında katran ve ağır yan ürünlerin oluşumunu azaltmak için büyük önem taşır. Söndürme ortamı olarak genellikle soğuk geri dönüştürülmüş EDC kondensatı kullanılır. Söndürmeden önce dolaylı soğutma gelebilir. Isı, geri kazanılarak örneğin aşağı akış damıtma aşamalarında yeniden kullanılır.

EDC kazanlarında ve gaz fazında ve parçalama reaktörünün iç yüzeyinde oluşan kok ve katranlar proses verimliliğini aşağıdaki şekilde etkiler:

- reaktördeki birikme, hem fırından ısı transferini azaltır hem de basınç düşüşünü artırır (bu nedenle kok, tehlikeli atık olarak bertaraf edilmek üzere kok giderme yoluyla periyodik olarak çıkarılmalıdır, bkz. 11.2.3,); ve
- sıvı EDC ve VCM'nin aşağı akış yönündeki sürüklenen kok uzaklaştırılmalıdır.

Kok oluşumunu ve piroliz reaktörünün kirlenmesini azaltmak için besleme saflığı ağırlıkça %99,5'ten fazla olmalıdır. Ekipmanın hidrojen klorür tarafından aşındırılmasını önlemek için EDC beslemesi ayrıca kuru da olmalıdır. İnhibitörlerin içeriği (propan ve etan gibi) en aza indirilmelidir. Başlatıcılar ve ilerleticiler beslemede mevcut olabilir veya reaksiyon koşullarını iyileştirmek için eklenebilir.

Çoğu vinil klorür üreticisi, optimum verimi ve boruların koksuzlaştırılması için kapatma sıklığının düşük olmasını sağlamak için kendilerine ait fırın teknolojileri geliştirmiştir. AB'deki çoğu tesis yakıt olarak kullansa doğal gaz kullansa da, birkaç tesis bunu sahadaki klor-alkali tesislerinden gelen hidrojeni kullanarak hidrojen zengin yakıt gazıyla takviye eder. Baca gazları doğrudan atmosfere salınır. Bir EDC parçalayıcıyı büyük yakma ünitesinden (LCP) ayıran unsur, EDC fırınının parçalama reaksiyonu için optimum sıcaklık/ısı kaynağı sağlamak üzere çalıştırılmasıdır. Veri toplamada elde edilen sonuçlara göre, bir EDC parçalama fırınının nominal termal kapasitesi tipik olarak 10–20 MW aralığındadır. Bazı tesisler birkaç fırına (çoğunlukla iki veya üç) ihtiyaç duyar.

11.2.2.5 VCM saflaştırma

Akışaşağı damıtma ünitesinde önce HCl, ardından VCM ve ardından EDC ayrılır.

HCl (düşük kaynama noktalı yan ürünlerle birlikte) oksiklorlama prosesine geri dönüştürülür (asetilen izlerini gidermek için opsiyonel hidrojenleme aşamasından sonra) veya pazarlanır. İkinci damıtma dizisi, VCM'yi ayırır. VCM'de bulunan HCl kalıntıları, NaOH ile nötralize edilir veya damıtma veya adsorpsiyonla ayrılır. Vinil klorür kolonlarının tabanları iki damıtma aşamasında daha saflaştırılır. İlk olarak, düşük kaynama noktalı safsızlıklar hafif uçlar kolonunda giderilir ve ardından son kulede EDC, ağır uçlardan ayrıştırılır. EDC, saflaştırmadan sonra VCM parçalayıcıya geri döndürülür.

Sıvı VCM ürünü, HCl'nin son kalıntıları çıkarmak için isteğe bağlı bir adımdan sonra, depolama tankına transfer edilir. Bu bölümde gaz emisyonu meydana gelmez ve atık miktarı (örn. kirli hidrojenleme katalizörü ve VCM nötralizasyonu için kullanılan kirli alkali madde) çok azdır.

11.2.2.6 Kalıntıların yakılması

Pek çok tesiste, pazarlanamayan sıvı organik kalıntıları (temel olarak EDC saflaştırma ünitesinden) bertaraf etmek ve klor içeriklerini oksiklorlama işleminde yeniden kullanılabilen HCl olarak geri kazanmak için entegre bir yakma ünitesi bulunur. Yakma sıcaklığı, klorlu bileşenlerin (oksiklorlama prosesinin ağır uçlarında bulunabilecek PCDD/F gibi kirlenmeler dahil) tamamen yok edilmesini sağlayacak kadar yüksek olmalıdır. Atık gaz yakma fırını ayrıca, EDC/VCM prosesinin kombine atık gaz akımlarını artırmak için bir sıvı/gaz yakma fırını görevi görebilir. Yakma, 11.4.3.5 kısmında MET adayı olarak tanımlanmaktadır.

Alternatif olarak, sıvı kalıntılarını daha hafif şartlar altında oksitlemek için katalitik sistemler de mevcuttur. Uygun şartlar altında, ortaya çıkan gaz ürün akımı (CO₂, HCl ve su içerir) doğrudan akışkanlaştırılmış yatak oksiklorinasyonuna yönlendirilebilir. Bununla birlikte çoğu durumda, HCl, ileri atık gaz işleme öncesi sulu yıkayıcılar (absorberler) ile atık gazdan geri kazanılır.

11.2.2.7 Yardımcı sistemler

Oksitleyiciler, yakma fırınları, yıkayıcılar ve sıyırıcılar gibi azaltma sistemleri, prosesin çevresel etkisini azaltmak için kullanılan başlıca varlıklardır.

EDC/VCM tesisleri, atık gaz akışlarını, diğer tesislerle (tipik olarak PVC üretim tesisleri) ortak olabilen kombine boru sonu arıtımına yönlendirir.

Uçucu klorlu bileşikleri gidermede atık suyun ön arıtmadan geçirilmesi için sıyırıcılara ihtiyaç vardır. Akışkan yataklı oksiklorlamadan gelen atık su, askıdaki katı maddeleri uzaklaştırmak için arıtılır. Ön arıtmadan sonra, atık su (ortak) biyolojik arıtmaya yönlendirilir.

AB'de bulunan hiçbir tesis kendi oksiklorlama katalizörü rejenerasyon sistemini kullanmamaktadır.

EDC'nin depolanması, tipik olarak azotla örtme kullanılarak atmosferik depolama tanklarında yapılır. VCM ise, düşük basınçta (yetersiz soğutulmuş) veya basınç altında depolanabilir. Havalandırmalar, salınmadan önce arıtmaya yönlendirilir. Tank havalandırma gazları, bazı durumlarda, yoğunlaştırma (soğutulmuş su) ile kısmen geri kazanılır ve yoğunlaşmayan gazlar oksitlenir ya da yakılır.

9.2.3 Normalden farklı çalışma koşulları

NFÇK işlemleri, planlanmış ve öngörülemeyen olayları kapsar. Daha yüksek veya daha düşük emisyonlara neden olabilirler ve bir veya daha fazla çevresel ortamı etkileyebilirler. Çevreye emisyonlar, emisyonlardaki artışın önlenmesini (örn. önemli azaltma cihazları için yedek veya destek sistemler) ve öngörülemeyen olaylardan kaçınılmasını amaçlayan mevcut sistemlere bağlıdır (bkz. 2.4.11).

9.2.3.1 Özel normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki koşullar, kararlı ve normal çalışma prosedürlerinden farklıdır:

- paylaşılan (ortak) havalandırma arıtma ünitesi veya sistemlerinin (örn. oksitleyiciler ve atık gaz/sıvı yakma tesisleri) kullanım dışı olması;
- katalizör kullanım ömrü sonu/akışkanlaşma kaybı;
- fırının koksuzlaştırılması;
- kok filtresi temizliği;
- korozyon nedeniyle kaçak: EDC/VCM ünitesinde, nem ve yüksek asitlik kombinasyonu altında çalışan bazı önemli ekipman öğeleri (reaktör, kolonlar ve borular gibi) vardır;
- saflaştırma sırasında vakuma sızıntı;
- ekipman kirlenmesi.

Kok giderme, düşük olefinler bölümünde daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır (3.2.3.1 kısmı, 3.4.1.6 kısmında ilgili MET adayları tartışması ile). Bununla birlikte, düşük olefin parçalayıcılardakinin aksine, esas olarak klorlu bileşiklerin potansiyel emisyonlarından kaçınmak için, kok giderme işleminden kaynaklanan atık gaz daha fazla işlem için fırına gönderilmez. Periyodik fırın koksuzlaştırma işlemi, normalde kontrollü hava/buhar oksitleme ile termal olarak gerçekleştirilir. Alternatif veya ek olarak,

aşındırıcı olmayan partiküller ile pikle karbon ayrıştırma ve kum püskürtme kullanılır. Bilye ezme ve katalitik dekarbonizasyon, daha hızlı geri dönüş zamanlarını ve parçalayıcı fırınlarında daha az termal gerilimi hedefleyen iki yeni alternatif yöntemdir [18, Cowfer ve ark. 2006]. Sanayiye göre bu teknikler Avrupa'da kullanılmamaktadır.

Genellikle, kok giderme ünitesinden gelen atık gaz, atmosfere salınmadan önce tozu gidermek için arıtılır.

Daha düşük reaksiyon sıcaklıkları nedeniyle, kok giderme sıklığı düşük olefinlere göre daha azdır; bir hatta iki yılda bir kadar düşük frekanslar mümkündür.

9.2.3.2 Genel normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki işlemler, EDC/VCM tesislerinde standart çalışma prosedürlerinden farklıdır:

- Rutin devreye alma: bu çalışma durumu birkaç saatten birkaç güne kadar sürebilir. Tesis, yılda 1 ile 20 gün arasında devreye alma modunda olabilir.
- Bakım için kapatma: ekipman yıkama, AAT'ye daha yüksek yükler, yüzey suyu (yağmur suyu) başlığına potansiyel emisyon. Tesisler yılda 1 ila 30 gün arasında bu modda kalabilir.
- Boşta. Planlanmamış kısmi durma.
- Soğutma suyu ve/veya soğutulmuş su ve/veya diğer hizmetlerin arızalanması/yetersizliği.
- Mücbir sebepler nedeniyle düşük tesis çalışma oranı. (Bunlar nihai ürün tüketimi veya hammadde kullanımı ile ilgili sorunlardır.)

9.2.4 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Aşağıdaki sistemler, çevre koruma için önemli olan (birçok proses tasarımı için) işlemler gerçekleştirirler ve mümkün olan en uzun süre boyunca çalışır durumda olmalıdırlar:

- kombine havalandırma gazı arıtma ünitesi;
- gazlı HCl acil durum yıkayıcısı;
- atık su ön arıtma tesisi: atık su sıyırıcı, katı madde giderme;
- sıvı kalıntı yakma fırını.

Daha sonraki arıtma için depolanamayan atık gaz ve atık su akımlarının arıtılmasında, emisyonların kontrolünü sağlamak için azaltma cihazlarının kapatılmasına yönelik hükümler bulunması önemlidir. Bunlar tipik olarak, atık akımlarının ekipman yedeklerine (örn. sıyırıcılar) veya EDC/VCM ünitesinde (örn. sıvı atık sıvı ve gaz yakıcıların, termal oksitleyici yerine çalıştırılması) veya kimyasal sahasında bulunan diğer uygun sistemlere (diğer proseslerdeki azaltma sistemlerinin paylaşılması/kullanılması) yönlendirilmesine ilişkindir.

11.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

EDC/VCM üretim tesisi birkaç adım içerir (bkz. Şekil 11.1). Normal çalışma koşullarında havaya başlıca emisyonlar, EDC parçalayıcı fırınlarını ısıtmak için kullanılan yakma (bkz. 11.3.1.1) ve oksiklorlama adımından ve klorlu sıvıları yakma işleminden kaynaklanır (bkz. 11.3.1.3). Suyu başlıca emisyonlar ise oksiklorlama adımında meydana gelir (bkz. 11.3.2).

11.3.1 Hava emisyonları

11.3.1.1 Parçalama fırınlarından emisyonlar

Bu kısım, EDC parçalama ünitesinin yanma tarafından çıkan emisyonlarla ilgilidir. Baca gazı, doğal gazın (veya bir miktar hidrojen içerebilen yakıt gazının) yanmasından ortaya çıkar. EDC parçalama fırınından gelen emisyonlar klorlu bileşikler içermez. Başlıca emisyonlar NO_x ve CO'dur. SO₂ emisyonları sadece kükürt içeren yakıtların (örneğin bazı sıvı yakıtlar veya kükürt içeren yakıt gazı) yakıldığı durumlarda geçerlidir. Yalnızca beş tesis SO₂ emisyonlarına dair veri rapor etmiştir; bunların en yükseği 9 mg/Nm³tür. Bu nedenle, SO₂ emisyonları EDC parçalayıcılar için önemli bir çevresel sorun değildir. Toz emisyonları sadece gaz olmayan yakıtların yakılması ile ilgilidir. Yalnızca beş tesis toz emisyonlarına dair veri rapor etmiştir; bunların en yükseği 4,4 mg/Nm³tür. Bu nedenle, toz emisyonları da EDC parçalayıcıları için önemli bir çevresel sorun teşkil etmez.

Tablo 11.2: EDC parçalayıcılarından havaya salınan ortalama emisyonlar

Bileşik	Emisyon aralığı (mg/Nm ³ , kuru, %3 oksijen)	Medya n değer	Analitik metot
NO _x	30–181	70	Kimyasal ışıltama; EN 14792
CO	0,3–396	8	EN 15058
SO ₂	0,3–9 ⁽¹⁾	⁽²⁾	EN 14791
Toz	0,3–3 ⁽³⁾	⁽²⁾	EN 13284
UOB'ler	0,2–1 ⁽⁴⁾	⁽²⁾	EN 12619; EN 13526
(1) Veriler sadece parçalayıcıların bir kısmını kapsamaktadır. Genel olarak, kükürtsüz yakıtların kullanılması nedeniyle SO₂ emisyonlarının çok düşük olması beklenmektedir. (2) Veri seti sayısının az olması nedeniyle medyan değer yoktur. (3) Veriler parçalayıcıların yalnızca bir kısmını kapsamaktadır. Genel olarak, sadece gazlı yakıtların kullanılması nedeniyle toz emisyonlarının çok düşük olması beklenmektedir. (4) Veriler parçalayıcıların yalnızca küçük bir kısmını kapsamaktadır. Bir tesis, aykırı değer bildirmiştir: 181 mg/Nm³. Not: Örneklem: ISO 10396; NO ve NO₂: ISO 10849. Kaynak: Veri toplama			

NO_x emisyonları esas olarak brülörlerin alev sıcaklıklarıyla ilgilidir. Fırınlarda çok sayıda brülör bulunur, bu nedenle hava-yakıt oranını her birinde tam olarak kontrol etmek zor veya hatta imkansız olabilir. Bu, brülörler arasında sıcaklık varyasyonlarına neden olabilir ve bazı brülörler daha fazla NO_x salar. NO_x emisyonlarını etkileyen diğer faktörler 11.4.1.2 kısmında tartışılmaktadır.

İzleme, tipik olarak periyodiktir. Anketler, Tablo 11.3'te gösterilen izleme sıklıklarını göstermiştir.

Tablo 11.3: İzleme sıklıkları

Kirleticisi	Sıklık		Örnekleme zamanı		Ort. dönem	
	Maks.	Min.	Min.	Maks.	Min.	Maks.
NO _x	4/yıl	1/4 yıl	30 dak	24 s	3*30 dak	360 dak
O ₂	Sür.	4/yıl	BV	BV	BV	BV
Toz	1/yıl	Yok	30 dak	120 dak	30 dak	60 dk
SO ₂	2/yıl	Yok	30 dak	120 dak	30 dak	120 dak
Not: BV: Bilgi verilmemiş.						

11.3.1.2 Kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonlar

Hava/buhar ile periyodik kok giderme işlemi, toz ve muhtemelen karbon monoksit emisyonuna neden olur. Bu emisyon akımının miktarını veya bileşimini belirlemek için herhangi bir izleme yapılmamıştır. CO seviyesi, ilgili hava akış hızına bağlı olacaktır. Kok giderme işleminin ilk bölümünde sınırlandırılması/optimize edilmesi gerektiğinden (çok fazla ısı üretmekten ve borulara zarar vermekten kaçınmak için), CO seviyesi, kok giderme işleminin başlangıcında en yüksek seviyede olacaktır. Kok giderme işlemi ilerledikçe prosese daha fazla hava girmesine izin verme kapasitesi, CO seviyelerinin döngünün sonunda çok düşük olabileceği anlamına gelir. Proses tarafından gelen bu emisyonlara (boruların içindeki akış) ek olarak, boruları ısıtmak için indirgenmiş yükte çalışacak fırından gelen emisyonlar da dahildir.

Alternatif olarak veya termal kok giderme işleminden önce bir ön adım olarak, CO emisyonlarını ve fırından çıkan emisyonları önleyen (veya termal kok gidermeyle birlikte, azaltan) mekanik kok giderme (pikleme, kum püskürtme, bilyalama) kullanılabilir (ancak azaltılması gereken toz yükünü ve bertaraf edilmesi gereken tehlikeli atık miktarını arttıracaktır).

11.3.1.3 Proses havalandırmalarının kombine boru sonu azaltılmasından kaynaklanan emisyonlar

Normalde, proseslerden gelen organik kirleticiler içeren atık gaz akımları için bir kombine atık gaz arıtma ünitesi mevcuttur. Aşağıda belirtildiği gibi, çeşitli kaynaklar mevcuttur; azaltma sisteminin iş yükünü azaltmak için, bazı akımlar kaynaktan ön arıtmadan geçirilebilir. Genel akım çok çeşitli kirleticilere sahip olduğundan, normalde çok kademeli bir sistem uygulanacaktır. Tipik olarak, yıkayıcılarla birlikte bir yakma fırını veya oksitleyici kullanılır. Azaltma sistemi, genellikle PVC üretiminden gelen havalandırmaları da işlemek amacıyla, diğer üretim süreçleriyle paylaşılıyor olabilir.

Birleşik azaltma sistemlerine gönderilen akımların kaynakları şunlardır:

DC proseslerinden çıkan atık gaz: Havalandırma, kısmen EDC ile doymuş ve reaksiyondan gelen eser miktarda etilen ve klorun yanı sıra etilen ve klor beslemesinden gelen safsızlıkları ve iz miktarda diğer halojenlenmiş hidrokarbonları içeren (klor beslemesinden veya bunların güvenlik amacıyla ve yan ürün oluşumunu baskılamak için kasten eklenmesi nedeniyle) inert gazları içerir.

OC prosesinden çıkan atık gaz: Oksijen kaynağı olarak havanın kullanılması durumunda büyük olabilen, oksiklorlama bölümünden gelen reaksiyonun yıkama sonrası havalandırma akışı, esas olarak proses havalandırma gazından (N₂, CO₂ ve CO, O₂) ve reaksiyona girmemiş etilenden oluşur; kirleticiler arasında 1,1,2-trikloroetan, triklorometan ve karbon tetraklorür bulunur. Oksijen mevcut olduğu için, proses gazında asetaldehit ve başta trikloroasetaldehit (kloral) olmak üzere klorlu türevleri gibi oksitleme ürünleri bulunur. Oksiran (etilen oksit) ve glikoller de oksiklorlama sırasında oluşturulabilir. Oksitleme ürünleri, atık suya verilmek üzere proses gazından yıkama/söndürme yoluyla kısmen çıkarılır. Hacim akışı esas olarak hava veya oksijenden hangisinin kullanıldığına bağlıdır (faktör 10-30 ya da daha fazla) [98, Centi ve ark. 2009].

İkinci bir azaltma hattı olarak kombine arıtmaya gönderiliyorsa veya yakma fırını doğrudan kombine arıtma için kullanılıyorsa, **sıvı kalıntıları yakma işleminden gelen atık gaz.**

EDC ve VCM saflaştırmadan çıkan atık gaz: Damıtma kolonları % 100 ayırma verimine sahip olmayacağından, tepe akımlarında EDC (ve ayrıca 1,2- ve 1,1-dikloroetilen, 1,1-dikloroetan) olması beklenir. EDC ve VCM'nin yanı sıra, EDC pirolizinden elde edilen bazı yan ürünler de mevcut olacaktır (asetilen, benzen, 1-3 bütadien, vinil etilen, kloropren, triklorometan, tetraklorometan). Safsızlıklar arasında etilen, asetilen, vinilasetilen, 1,3-butadien, 2-kloro-1,3-butadien, benzen, 1,1,1- ve 1,1,2-trikloroetan, metil ve metilen klorür, triklorometan ve tetraklorometan bulunabilir.

Diğer havalandırmalar (örn. düşük basınçlı depolama, atık su sistemleri, ürün geri kazanımı, çamur arıtma için döner fırınlar [15, ECVN 2000], karşı basınca duyarlı analizörler).

Halojenlenmiş ve klorlanmış bileşiklerin oksitleyiciye veya yakma fırınına gönderildiği ve bunun en baştan PCDD/F oluşumu potansiyeline sahip olduğu unutulmamalıdır. Daha fazla bilgi için WI MET-Ref belgesine bakınız.

Azaltma sonrasında bildirilen emisyonlar, konsantrasyonları açısından önemli ölçüde değişiklik göstermektedir. Aralıklar ve medyan değerler Tablo 11.4'te özetlenmiştir. Belgenin 11.4.1.3 kısmında, farklı tesislerden gelen emisyonlar ve ilgili azaltma teknikleri (yakma fırınları veya oksitleyici) hakkında daha fazla ayrıntı verilmiştir.

Tablo 11.4: Kombine boru sonu arıtmadan emisyon değerleri

Kirletici	Min.	Medyan (¹)	Maks.	Birim
VCM	0	< TS	3,7	(mg/Nm ³)
EDC	0,0015	< TS	3,5	(mg/Nm ³)
Etilen	0	< TS	23	(mg/Nm ³)
HCl	0,075	3	29	(mg/Nm ³)
PCDD/F	0,0002	0,008	0,12	(ng TEQ/Nm ³)
Cl ₂	0,0069	1,2	18	(mg/Nm ³)
CH ₄	0,1	BV	6,5 (²)	(mg/Nm ³)
NO _x	0,2	36	98	(mg/Nm ³)
CO	0,048	1,7	68 (³)	(mg/Nm ³)
SO _x	< TS	0,01	7	(mg/Nm ³)
Toplam UOB	0,09	0,2	66	(mg/Nm ³)
(1) Raporlanan ortalama emisyonların ortalaması; tespit sınırının (TS) altında olan değerler, medyan değer de altında olarak sınıflandırılır. Tesislerin %50'den fazlası emisyonların < TS olduğunu rapor etmiştir. (2) Katalitik oksitleyiciye sahip bir tesis, yıllık ortalamaları 39-58 mg/Nm³ olarak rapor etmiştir. (3) Bazı tesisler, aykırı değerler oluşturan CO₂ içermektedir: ör. 333.786 mg/Nm³ NB: Ölçümler 273 K, 101,3 KPa ve %11 oksijen, kuru gaz koşullarında standardize edilmiştir. TS: Tespit sınırı. BV: Bilgi verilmemiş. Kaynak : Veri toplama				

Baca emisyonlarının izlenmesi şunları içerir:

- O₂ ve kısmen CO için, hat üzerinde sürekli olarak aletli izleme;
- C₂H₄, VCM, EDC, Cl₂, HCl ve PCDD/F için periyodik izleme.

Tablo 11.5: Boru sonu cihazda izleme sıklıkları

Kirletici	Daha yüksek	Daha düşük	Normal
VCM	Sür.	1/yıl	Aylık
EDC	Sür.	1/yıl	Aylık
Etilen	Sür.	1/yıl	Aylık
HCl	Sür.	1/yıl	Aylık
PCDD/F	2/yıl	1/yıl	1/yıl
Cl ₂	Sür.	1/yıl	Aylık
CH ₄	Sür.	Ölçülmüyor	Aylık
NO _x	Sür.	1/yıl	Aylık
CO	Sür.	1/yıl	Aylık
SO _x	Sür.	1/yıl	Aylık
UOB'ler	Sür.	1/yıl	Aylık
Kaynak : Veri toplama			

Tablo 11.6: Analitik yöntemler

VCM	EN13649: 2001 Örnekleme, GC-FID analizi
EDC	EN13649: 2001 Örnekleme, GC-FID analizi
Etilen	EN13649: 2001 Örnekleme, GC-FID analizi
HCl	EN 1911:2010
PCDD/F (TEQ)	EN 1948 bölüm 1 ila 3:2006
Cl ₂	EN standardı yok ancak EN 1911'de bahsediliyor
CH ₄	EN 13526:2001 EN 12619:1999 EN 12619:2013
NO _x	EN 14792:2005
CO	EN 15058:2006
SO _x	EN 14791:2005
Toplam UOB	EN 13526:2001
Kaynak : Veri toplama	

11.3.1.4 Organik bileşiklerin kaçak emisyonları

Basınç altında çalışan çok sayıda varlık ve proses borusu bulunduğundan havaya kaçak emisyonlar önemlidir. Kaçak emisyonları izleme yöntemleri ve ilgili MET, CWW MET-Ref belgesinde açıklanmaktadır. Avrupa'daki endüstri özel bir ölçüm metodolojisi geliştirmiştir ve bir izleme programı uygulamaktadır.

Kaçak emisyon konsantrasyonları üzerindeki VCM tesislerinde mevcut izleme uygulamaları şunlardır:

- Tesisin çevre havasında çok sayıda (örneğin 10 veya 20) noktada VCM ve EDC'nin hat üzerinde sürekli olarak aletli izlenmesi (GC). Tesis başına 50 noktaya kadar (güvenlik dedektörleri).
- Sızıntıları tespit etmek için elde taşınır cihazlarla VCM ve EDC'nin noktasal kontrolleri. Yılda en çok 5000 kontrol (STO programına bağlı olarak).
- VCM ve EDC için kişisel monitörler (örn. aktif karbon düğmeleri). Yılda 150'ye kadar.

Bu izleme türü temel olarak güvenlik nedenlerinden kaynaklanmaktadır, ancak bu ölçümler, referans değerler ve hesaplama modelleri, diğer kaynaklardan gelen emisyonlarla karşılaştırmak için emisyon seviyesinin yararlı bir göstergesini sağlayabilir. Kaçak kaynaklardan gelen uçucu klorlu hidrokarbonlar < 5 kg/s'dir.

Tablo 11.7: Tahmini kaçak EDC ve VCM emisyonları

Kirletici	Dak. (g/ton VCM üretimi)	Medyan (g/ton VCM üretimi)	Maks. (g/ton VCM üretimi)
EDC	0,01	8	93
VCM	0,01	7	93
Not: Uygulanan izleme yöntemleri: EPA-453/R-95-017; HRGC-HRMS/GC-FID; ECVm 2004 koklama yöntemi; foto iyonizasyon. Kaynak: Veri toplama			

Kimyasal prosesin yanı sıra, soğutma sistemlerinde soğutucu akışkan kullanımından da kaçak emisyonlar ortaya çıkar. Soğutucu olarak hidrokloroflorokarbonların ikame edilmeyen bileşiklerle (propilen veya amonyak) değiştirilmesiyle önemli gelişmeler elde edilmiştir (ozon tükenme potansiyelini azaltmak için AK/1005/2009 ve sera gazı emisyonlarını azaltmak için AK/842/2006 uyarınca gerekli kılınmıştır) . Örneğin, bir tesis tarafından KSTK'ye 2009'da 1800 kg olan HCFC emisyonlarının 2012'de 200 kg'a düştüğü bildirilmiştir.

11.3.2 Suya deşarjlar

Entegre EDC/VCM tesisleri aşağıdaki atık su kaynaklarına sahip olabilir:

- **OC reaksiyonu** bölümü: Su, bu reaksiyonun bir ürünüdür; sulu atık da reaksiyon sonrası söndürmenin bir sonucudur. İki akım oluşur; biri HCl yönünden, diğeri NaOH yönünden daha zengindir. Kostik akım, söndürme kolonunda kullanılabilir.
- **DC reaksiyonu** bölümü: Su çıkışı, reaksiyon sonrası yıkamanın bir sonucudur (varsa). OC akışı asit yıkama için kullanılabilir, dolayısıyla akıma sadece alkali yıkama suyu eklenir.
- **Yıkama fırını ve oksitleyiciler** : HCl'yi geri kazanmak için yaş yıkama, HCl ve kloru gidermek için ise kostik yıkama kullanılır. Her ikisi de sulu atıklar oluşturabilir.
- **EDC saflaştırma:** Kurutma kolonları.

Beklenen kirleticiler şunlardır: EDC, VCM, HCl, Cl₂, UOB'ler, diğ er uçucu klorlu hidrokarbonlar ve uçucu olmayan klorlu malzeme (kloral hidrat veya kloroetanol), NaOH, organik bileşikler (sodyum format, glikol ve triklorometan katalizör gibi), bakır katalizör (esas olarak oksiklorinasyonda akışkanlaştırılmış yatak teknolojisini kullandığında) ve akışkanlaştırılmış yatak teknolojisi durumunda katalizör partiküllerine güçlü bir yakınlığı olan PCDD/F (temel olarak PCDF) bileşenleri.

Atıklar, EDC/VCM tesisinde toplanır ve sıyırma yoluyla uçucu klorlu hidrokarbonları ve katı bakır katalizörü tipik olarak topaklaştırma ve katı ayırma yoluyla gidermek için ön arıtmaya tabi tutulur.

Tablo 11.8 ve Tablo 11.9, operatörler tarafından MET-Ref anketlerinde sağlanan bilgiler doğrultusunda ön arıtma sonrası ortalama atık su bileşimlerini ve medyan değerleri göstermektedir. Medyan, verilerin alt yarısını üst yarıdan ayıran sayısal değerdir; yani değerlerin (burada ortalama emisyonlar) yarısının uyumlu olduğu bir değerdir ve dolayısıyla beklenen tipik büyüklüğü gösterir. Doğal olarak, tespit sınırının altındaki değerler, veri setinin alt yarısına tahsis edilmiştir.

Ek olarak, Tablo 11.8; ortalama konsantrasyon değerleri, bunlara karşılık gelen atık su akışları ve üretim kapasiteleri temelinde hesaplanan spesifik emisyonların (bir ton ürün başına yük) aralıklarını ve medyan değerlerini içermektedir. Kirletici maddeye bağlı olarak, üretim kapasitesi farklı ürünlere ilişkindir:

- EDC için, EDC saflaştırma kapasitesi halihazırda kullanılmakta olan bir referans olarak seçilmiştir; örn. 1995'ten bu yana VCM ve PVC üretimi için ECVm tüzüğünde ve 98/4 sayılı OSPAR Kararında [19, OSPAR 1998] mevcuttur; OSPAR kararı, klorlu hidrokarbonlar için 0,7 g/t EDC saflaştırma kapasitesi değerinde bir emisyon limiti belirler.
- VCM konusunda ise, emisyonlar VCM üretim kapasitesiyle ilgilidir.

Tablo 11.8: Sıyırıcı sonrası bileşim

	Birim	EDC	VCM
Aralık ⁽¹⁾	mg/l	0,02–1,47	0,001–0,2
Medyan	mg/l	0,2	< TS ⁽⁴⁾
Aralık	g/t ürün	0,003–1,8 ⁽²⁾	0,007–0,12 ⁽³⁾
Medyan	g/t ürün	0,075 ⁽²⁾	< TS ⁽⁴⁾

(1) İzleme ISO10.301 (GC)
(2) EDC saflaştırma kapasitesi ile ilgilidir.
(3) VCM üretim kapasitesi ile ilgilidir.
(4) <TS: değerlerin yarısından fazlası tespit sınırının altındadır (yani <0,01 ila <0,1 mg/l).
Kaynak: Toplanan veriler (uç değerler hariç); EKÖKB tarafından hesaplanan spesifik yükler.

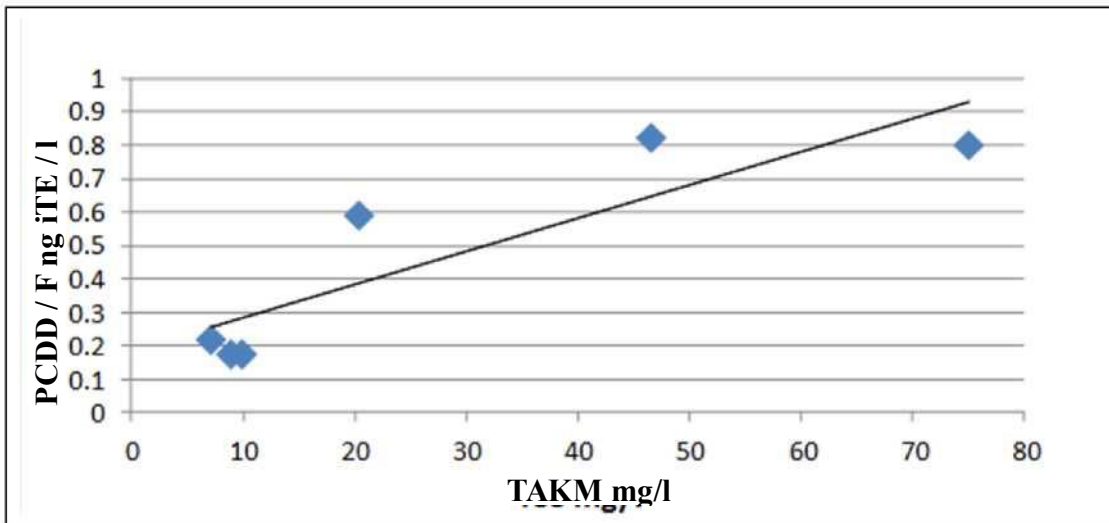
Tablo 11.9: Ön arıtma sonrası bileşim

	Birim	Cu	PCDD/F	TAK M	KOİ
Aralık	mg/l	0,2 - 0,6	0,2–1,5 ⁽¹⁾	7–75	425–3.130
Medyan	mg/l	0,4	0,6 ⁽¹⁾	27	1.030

⁽¹⁾ PCDD/F: ng TEQ/l.
Kaynak: Veri toplama

EDC/VCM üretiminden kaynaklanan atık su miktarı tipik olarak üretilen bir ton VCM başına 0,5–1 m³tür. Bildirilen sıyırıcı atık suları 10 m³/s ile 90 m³/s aralığındadır. Atık su alkalidir; bildirilen pH değerleri 8,0 ile 10,4 arasındadır.

PCDD/F, asılı partiküllere adsorbe edilir; bu durum, ön arıtma sonrası bildirilen TAK ve PCDD/F ortalamalarının korelasyonu ile teyit edilmiştir (Şekil 11.4).



Şekil 11.4: Atık su ön arıtmasından (katı giderme) sonra PCDD/F ve TAKM'nin ortalama konsantrasyonlarının korelasyonu

Sıyırıcı atık suyundan gelen EDC ve VCM, hemen hemen tüm operatörler tarafından bildirilirken, diğer parametreler genellikle ya ön arıtma çıkışı ya da son biyolojik arıtmanın çıkışı için rapor edilmiştir (bkz. Tablo 11.10). EDC/VCM üretiminden gelen ön arıtılmış atık su genellikle sadece PVC üretimiyle ortak arıtmadan büyük sahalardaki çok sayıda prosese kadar değişen, sahadaki diğer proseslerden gelen atık su ile birlikte arıtılır. Bu nedenle, son atık suyun konsantrasyonu, diğer proseslerden kaynaklanan seyreltme veya kirletici yüklerine bağlı olacaktır.

Tablo 11.10: Nihai biyolojik arıtma sonrası bileşim (yıllık ortalamalar)

Kirletici	EDC	VCM	Cu	PCDD/F	TAKM	KOİ
Birim	µg/l	µg/l	µg/l	ng TEQ/l	mg/l	mg/l
Aralık	0,1 - 200	(< 0,5)–30	1,0–80	0,0002–0,25	5,0–62	50–167
Medyan	20	< TS ⁽¹⁾	20	0,02	25	80
Yöntem	GC	GC	ISO 8288	EN1948		ISO 6060
⁽¹⁾ < TS: çoğu VCM değeri tespit sınırının (TS) altındadır (yani < 0,5-100 µg/l).						
Kaynak: Veri toplama						

MET-Ref anketlerinden elde edilen sonuçlarla ilgili daha fazla ayrıntı için 11.4.2.kısımına bakınız.

Bu kısımda yer alan tüm aralıklar ve ortalamalar veri toplama çalışmasından elde edilen bir ila beş yıllık izleme verilerine dayanmaktadır. Tipik olarak yılda sadece bir veya iki kez izlenen PCDD/F istisnası dışında, kirleticiler raporlama yapan tesislerin çoğunda en az haftada bir kez izlenmektedir. İzleme sıklığının farklı sahalara ve parametrelere göre dağılımı, sıyırıcı atık suyu (EDC/VCM)/ön arıtma çıkışı ve biyolojik arıtma çıkışı için, her birini bildiren tesis sayısına atıfta bulunularak Tablo 11.11’de verilmiştir. Ayrıca belirtilmelidir ki, bazı durumlarda rapor edilen izleme sıklığı, uygulanmakta olan daha yüksek izleme sıklığından ziyade, iznin asgari gerekliliklerini belirtiyor olabilir.

Tablo 11.11: İzleme sıklığı - izleme kategorisine göre tesislerin dağılımı

	EDC	VCM	PCDD/F	Cu	TA KM	pH	KOİ
Sıklık	%	%	%	%	%	%	%
Ön arıtmadan sonra							
Sürekli	6	0	0	0	0	33	0
1 - 3/gün	33	31	0	0	33	17	0
1 - 4/hafta	39	31	0	63	50	33	50
1- 3/ay	17	19	14	25	0	17	17
1 - 4/yıl	6	6	86	13	0	0	17
Ölçülüyor	0	13	0	0	17	0	17
Biyolojik arıtmadan sonra							
Sürekli	0	0	0	0	0	17	0
1 - 3/gün	30	22	0	10	18	25	36
1 - 4/hafta	40	56	0	40	45	33	36
1- 3/ay	10	0	0	40	9	8	18
1 - 4/yıl	20	22	70	10	9	8	0
Ölçülüyor	0	0	30	0	18	8	9

11.3.3 Hammadde tüketimi

Dengeli bir ünite, reaksiyonlar için tek hammadde gereksinimleri etilen, hava (veya oksijen) ve klordur. Bunlar genellikle yakındaki üretim tesislerinden gelen boru hattıyla tedarik edilir. Diğer ünitelerde de aynı etilen ve klor gereklilikleri olacaktır, ancak bu ünitelerin gaz halindeki hidroklorik asit ve EDC'yi dışarıdan alması veya dışarıya tedarik etmesi gerekebilir. Bu, aşağıdaki tabloda gösterilmektedir.

Tablo 11.12: Bir VCM tesisinin kullanımları (hava bazlı oksiklorlama ile)

Hammadde	(kg/kg VCM)
Etilen	0,46–0,47
Klor	0,59
Hava	0,73
Oksijen	0,13–0,14
Kaynak: [99, Dreher ve ark. 2011] [192, TK - Vinnolith 2013]	

Yan ürün oluşumunu azaltmak, daha verimli hammadde kullanımı açısından elzemdir. Etilen oksiklorlamada bu yan ürünlere bazı örnekler şunlardır: etilene doğrudan HCl ilavesiyle oluşan monokloroetan; EDC'nin klorlanmasıyla veya VCM'ye klor eklenmesiyle oluşan 1,1,2 trikloroetan; VCM'ye HCl ilavesiyle oluşan 1,1- dikloroetan ve tri ve tetraklorometan, 1,1 dikloroetilen, cis ve trans 1,2- dikloroetilen, trikloroetilen ve tetrakloroetanlar gibi diğer parçalanmış veya ikame ürünler.

Oksiklorlama işleminde, etilen beslemesi, özellikle daha yüksek sıcaklıklarda, karbon oksitler (CO, CO₂) elde etmek için derin oksitleme yoluyla kısmen tüketilir. Kloroetan ve 1,1,2 trikloroetan gibi başlıca yan ürünler bazen geri kazanılır ve satılır veya 1,1 dikloroetilen üretimi gibi diğer klorlu hidrokarbon proseslerinde besleme olarak kullanılır.

Bu tür tesislerde kullanılan diğer malzemeler aşağıda verilmiştir:

- Doğrudan klorlamadan (sadece düşük sıcaklıkta) gelen ham EDC'yi yıkamak, oksiklorlama reaktörü çıkış gazını temizlemek ve damıtılmış VCM'deki eser miktarda asitliği gidermek için sodyum hidroksit.
- Doğrudan klorlama reaktöründe susuz demir klorür katalizörü.
- Akışkanlaştırılmış yatak işleminde sürekli olarak kaybedilen katalizörü yenilemek ve sabit yataklı işleminde katalizör yükünün tamamen ikamesi için oksiklorlama katalizörü (örneğin bakır klorür bazlı). OC reaksiyonu için katalizör kullanımı: katalizör partikülleri, reaksiyon çıkış akımına taşınacaktır.
- Yoğunlaşmadan sonra oksiklorlama çıkış gazından EDC'yi çıkarmak için organik çözücü.
- İz miktardaki asetileni hidrojene etmek için hidrojen ve hidrojenleme katalizörü.
- Ham EDC'den demir klorürü çıkarmak için düşük sıcaklıktaki belirli klorlama işlemlerinde kullanılmak üzere hidroklorik asit çözeltisi.
- Bazı kazanlar için kirlenme önleyici maddeler.
- İnertleştirme için azot.
- Oksiklorlama için oksijen.
- EDC parçalama fırınının koksuzlaştırılması için hava veya hava/buhar karışımları.
- Atık su sıyırıcıya doğrudan enjeksiyon için buhar ya da hava.

11.3.4 Su kullanımı

Proses suyu temel bir hammadde olarak tüketmez, ancak aşağıdaki faaliyetler için sarf malzemesi olarak tüketir:

- DC: tepe havalandırması yıkayıcı (varsa);
- DC: EDC dekanterinin kostik yıkaması;
- LTC prosesinde EDC saflaştırma yıkaması;
- OC reaksiyon sonrası yıkama;
- VCM nihai ürün yıkama;
- oksiklorlama bölümü tam olarak çalışmadığında veya kapatıldığında, parçalama işleminden gelen hidroklorik asidi temizlemek için güvenlik suyu.

Başta HCl'yi gidermek için kostik çözeltisinde olmak üzere, proses suyu çeşitli yardımcı kullanımlara sahiptir. Ayrıca, buhar üretimi ve dolaylı soğutma için de su gerekir.

11.3.5 Enerji tüketimi

Tesisin enerji kullanım oranı ve türü büyük ölçüde proses tasarımına bağlı olacaktır. Enerji maliyetlerindeki bölgesel veya yerel farklılıklar, işletme maliyetlerinin marjlarını iyileştirmek için proses değişikliklerine yol açabilir. Enerji tüketimi aynı zamanda işletimsel parametrelere de bağlıdır (EDC dönüşümü ve kolon geri akış oranları gibi).

Anketlerde elde edilen veri aralıkları Tablo 11.13'te özetlenmiştir.

Tablo 11.13: Bir VCM tesisinde enerji kullanımı

Enerji (birim)	Min.	Maks.
Buhar (GJ/t)	0,3	1,7
Yakıt (GJ/t)	3,4	4,2
Toplam elektrik (MWs/t) ⁽¹⁾	0,11	0,21
⁽¹⁾ Oksijen bazlı OC, daha düşük elektrik enerjisi tüketimine sahiptir. Kaynak: Veri toplama		

Yakıt, esas olarak parçalama fırınları için gereklidir. Elektrik enerjisi, ağırlıklı olarak kompresörler için, ham maddeleri oksiklorlama reaksiyonlarına beslemek, oksiklorlama reaktörlerinden gelen gazı geri dönüştürmek ve soğutmak için gereklidir. Buhar ağırlıklı olarak EDC ve VCM'yi saflaştırmak ve atık su sıyırıcıları için kullanılan çeşitli damıtma işlemleri için kullanılır.

Oksiklorlama reaksiyonunda, ısı kızgın yağ sistemine geri kazanılabilir. Alternatif bir geri kazanım ise oksiklorlama reaktöründe buhar üretimidir. Toplanan verilere göre, bildirilen enerji geri kazanımları/tasarrufları 0,43-3,5 GJ/t aralığındadır.

Toplanan verilere göre, sıvı yakma fırınlarında bildirilen ısı enerjisi geri kazanımları/tasarrufları 180-540 GJ/yıl aralığındadır.

11.3.6 Kalıntılar

VCM tesisleri aşağıdaki atık akışlarını üretir:

PCDD/F içeren harcanmış oksiklorlama katalizörü: MET-Ref inceleme anketlerinde bildirilen değerler 12-170 g/t VCM idi. Harcanmış oksiklorlama katalizörü (bakır), sürekli (akışkan yataklı reaktörlerde ince tanelerin sürüklenmesiyle) veya periyodik olarak (tükenmiş sabit yataklı reaktörler değiştirilirken) çıkarılır. Küçük miktarlarda yüksek oranda klorlanmış organik maddeler (örneğin, PCDD/F) atık katalizörüne adsorbe edilir ve bu, bertaraf yolunu belirler.

EDC parçalamadan çıkan kok: MET-Ref inceleme anketlerinde belirtilen değerler 20-300 g/t VCM'dir. EDC'nin termal parçalanmasıyla kok oluşur ve artık klorlu hidrokarbonlar içerebilir (ağırlıkça yüzde birkaç) (ancak PCDD/F'den arındırılmıştır). Kok, bir söndürme kolonunda sıvı EDC ile ayrışık gazdan çıkarılır; kok içeren akış daha sonra filtrelenebilir. Kok, aynı zamanda, parçalama bölümünün koksuzlaştırılmasından da çıkar. Ortaya çıkan toplam miktar 100–200 g/t VCM aralığındadır. Önceki MET-Ref belgesinde uç bir değerden bahsedilmiştir; bir tesis, tek başına parçalamadan (yani söndürme hariç) 6 g/ton VCM'lik bir kok üretim oranı bildirmiştir.

Atık su ön arıtmadan çıkan çamur: MET-Ref inceleme anketlerinde belirtilen değerler 0,07-2,1 kg/t VCM'dir.

Ayrırlama/saflaştırma işlemlerinden çıkan hafif ve ağır kalıntılar: MET-Ref inceleme anketlerinde bildirilen değerler 20-62 kg/ton VCM'dir (büyük bölümü 30 kg/ton VCM'nin altında). Tipik olarak, hafif materyallere göre üç kat daha fazla ağır malzeme bildirilir; örneğin, 6 kg/t VCM'lik bir hafif materyal üretimi için, yaklaşık 18 kg/t VCM'lik ağır materyal üretimi ve 17 kg/t VCM civarında toplam yan ürün üretimi beklenir. Ancak bazı tesisler, özellikle ağır yan ürünler olmak üzere, çok daha fazla yan ürün üretir.

Diğer atık akışları:

- Tükenmiş katalizör gibi doğrudan klorlama işlemi kalıntıları.
- VCM saflaştırma: VCM nötralizasyonundan çıkan kirli alkali madde.
- Atık su arıtma çamuru, tank/tambur çamuru ve bakım faaliyetlerinden kaynaklanan genel atıklar.
- Organik yan ürünlerin geri kazanılamadığı veya hidroklorik asit çözeltilerinin tekrar kullanılamadığı veya satılamadığı durumlarda meydana gelen bazı atıklar.

11.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Prosesle entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

Tekniklerden bazıları, çevresel açıdan farklı boyutları ilgilendirebilecek çeşitli proses seçeneklerini değerlendirmektedir. Bu seçenekler, ilgili temel çevresel boyut için açıklanmıştır:

Teknik	Kısım	Başlıca çevresel boyut
Doğrudan klorlama için kaynatma reaktörünün kullanılması	11.4.4.1	Enerji
Oksiklorlama için hava yerine oksijen kullanımı	11.4.1.1.2	Hava
Oksiklorlama için sabit/akışkan yataklı reaktör	11.4.2.2.1	Su
HCl'nin geri kazanımı ile, sıvı atıkların ve atık gazın kombine yakılması	11.4.3.5	Tüketim/Atıklar

11.4.1 Hava emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

11.4.1.1 Doğrudan klorlama ve oksiklorlama

11.4.1.1.1 Taze ve geri dönüştürülmüş besleme stoku saflığının kontrolü

Açıklama

Beslemenin kalitesi (etilen, klorin, hidrojen klorür), halojenlenmiş yan ürünlerin ve kirletici maddelerin oluşumunu en aza indirecek şekilde, örn. hidrojen klorürdeki asetilen içeriğini azaltmak için hidrojenleme kullanımı ile, kontrol edilir.

Teknik açıklama

Etilen beslemesindeki propan ve propen içeriğinin, damıtma yoluyla 1,2-dikloroetandan ayrılması zor olan kloropropanların ve kloropropenlerin oluşumunu en aza indirmek için kontrol edilmesi gerekir. Dış kaynaklardan alınan EDC ve HCl'nin saflığı (dengeli olmayan tesislerde) da önemlidir.

Doğrudan klorlama: Etilenin (veya klorun) tam dönüşümünü sağlamak için hafif bir klor fazlalığı kullanılması tercih edilir.

Yüksek saflıkta klor kullanılması, bromlu yan ürünlerin oluşumunu en aza indirecektir. Ancak, beslenen klorun brom içeriği, üretiminde kullanılan tuzun kaynağından doğrudan etkilenir (bkz. CAK MET-Ref). Safsızlıkların oluşumu, radikallerin meydana gelmesini içerir. Bu nedenle, genellikle elektroliz ile üretilen klorda bulunan az miktarda oksijen, ikincil reaksiyonları engelleyerek EDC'ye olan seçiciliği artırabilir.

Oksiklorlama

HCl'nin saflığı (taze ve geri dönüştürülmüş): Çoğu durumda, EDC parçalama bölümünden gelen HCl, klor kaynağı olarak kullanılır ve daha yüksek oranda klorlu yan ürünlerin oluşumunu önlemek için organik içerik kontrol edilmelidir. Örneğin, geri dönüştürülmüş HCl'deki VCM içeriği yaklaşık 100 ppm'ye düşürülmelidir.

Asetilen, yüksek oranda klorlanmış yan ürünler (dikloroetilenler, trikloroetilenler, tetrakloroetan ve pentakloroetilen gibi) ve katranlar oluşturma eğiliminde olduğundan, geri dönüştürülmüş HCl'deki asetilen içeriği (VCM parçalamadan) kritik olabilir ve kontrol edilmelidir (% 0,1'in altında olacak şekilde); bunların oluşumu koklaşma ile katalizörün etkinliğini kaybetmesine (gözeneklerin tıkanmasına) neden olabilir ve ayrıca aşağı akış yönündeki işlemleri de etkileyebilir (trikloroetilen, EDC geri kazanımı için hafif uçların damıtılmasını engeller). Bu HCl akımındaki asetileni gidermek için genellikle etilene seçmeli hidrojenleme uygulanır. Hidrojenleme, tipik olarak 50 ppm'den düşük asetilen konsantrasyonlarına ulaşılması amacıyla gerçekleştirilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Hava emisyonlarının azaltılması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknikler yaygın olarak kullanılmaktadır ve oturmuş niteliktedir.

11.4.1.1.2 Oksiklorlama için hava yerine oksijen kullanımı

Açıklama

Oksiklorlama için hava yerine oksijen kullanılır.

Teknik açıklama

Oksiklorlama işlemi, bir reaktan olarak hava veya saf oksijene ihtiyaç duyar. Havadan oksijene geçiş, aşağıdakileri beraberinde getirir:

- Kurulu teknolojiye bağlı olarak verimde potansiyel bir artış.
- Reaksiyon, iyi bir ısı transferi sağlamak ve patlayıcı aralıktan kaçınmak için tipik olarak daha yüksek etilen fazlalığıyla yürütülür. Fazla etilenin çoğu sıkıştırılır ve geri dönüştürülür.
- Prosesin emniyetini sağlamak ve yanıcı karışımlar oluşmasını önlemek için dikkatli tasarım (tutuşma kaynaklarından kaçınma; emniyet vanaları/membranları) şarttır.
- Havanın sıkıştırılması veya filtrelenmesi gerekmez (ancak geri dönüştürülmüş etilenin sıkıştırılması gerekir).
- Etilenin klorlanması ve klorlu yan ürünlerin uzaklaştırılması için yakılması, oksitlenmesi veya bir HTC ünitesine yönlendirilmesi mümkün olan, yalnızca küçük bir tasfiye havalandırması gerekir. (Havayla oksiklorlama ise azaltmaya gönderilmesi gereken büyük bir proses havalandırması üretir ve inertlerle seyreltme nedeniyle verimli bir geri kazanıma engel olur.)

Elde edilen çevresel faydalar

- Seçicilikte artış ve dolayısıyla etilen tüketiminde ve hava emisyonlarında azalma söz konusudur.
- Organik maddelerin proses gazı akışlarından geri kazanımının iyileştirilmesi.
- Daha az atık gaz akışı ve hava emisyonları.
- Atık gazın daha yüksek kalorifik değeri sayesinde enerji tasarrufu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Oksijen kullanarak, oksiklorlamadan çıkan havalandırma akışı % 1-5 [100, Gunardson 1997] veya $<1.000 \text{ m}^3/\text{s}$ 'e düşürülür (hava kullanılarak $10.000\text{--}30.000 \text{ m}^3/\text{s}$ ile karşılaştırıldığında) [98, Centi ve ark. 2009]. Akış ve inert içeriklerin (azot) azaltılması, etilenin sıkıştırma yoluyla daha iyi geri kazanılmasını sağlar.

Paylaşılan atık gaz azaltımı için toplanan verilerde, kirletici konsantrasyonu ile oksidan olarak hava/saf oksijen seçimi arasında hiçbir korelasyon bulunmamıştır. Bu, hava kullanılırken, EDC/VCM ünitesinin toplam atık gaz akışının daha yüksek olması nedeniyle, emisyonların yük açısından çok daha fazla olduğu anlamına gelir.

Ortamlar arası etkiler

- Proseste daha az elektrik tüketimi.
- Yukarı akıştaki oksijen üretimi için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Hava yerine oksijen kullanılması, oksiklorlama ünitesinin tamamında önemli bir yenileme yapılması anlamına gelir.

Ekonomi

Yeni tesisler için, yatırım (atık gaz azaltımının azalması nedeniyle) ve işletme (enerji ve etilen tüketiminin azalması nedeniyle) giderlerinden tasarruf, tipik olarak ek maliyetlerden (esas olarak oksijen tedariki için) daha yüksektir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi (üretim ve azaltma giderleri bakımından).

Örnek tesisler

Toplanan verilerde, tesislerin yaklaşık üçte ikisinin saf oksijen kullandığı bildirilmiştir. 1990'dan bu yana üretilen oksiklorlama ünitelerinin neredeyse tamamı oksijen bazlıdır ve mevcut birçok hava bazlı ünite, saf oksijen beslemesine göre yenilenmiştir [18, Cowfer ve ark. 2006].

11.4.1.1.3 Nihai azaltmadan önce ayrı ayrı akımlardan gelen kirletici yükünü azaltmak için yoğunlaştırma ve diğer teknikler

Açıklama

Sıvıları geri kazanmak ve atık gaz arıtma sisteminin iş yükünü azaltmak için gaz akımlarına uygulanan teknikler.

Teknik açıklama

İş yükünün azaltılması ve boru sonu işlemine yönlendirilmeden önce organik maddelerin muhtemel geri kazanımı için farklı ünitelerdeki (DC, OC, EDC saflaştırma, VCM saflaştırma) atık gaz akışları için farklı tekniklerin bir kombinasyonu kullanılır.

Knock-out tamburları veya buğu çözücüler, buhar-sıvı faz ayrıştırması yapmak ve sıvı damlacıklarının sürüklenmesini azaltmak için yaygın olarak kullanılan mekanik cihazlardır. Buğu çözücüler ağ tipi bir birleştirici, üst üste yerleştirilmiş kanatçık veya sisi buhar akımından ayırmak için yeterince ağır damlacıklar halinde bir araya getirmeyi amaçlayan başka bir yapı şeklinde olabilir.

Yoğunlaştırma, sıcaklığı çiğlenme noktasının altına düşürerek atık gaz akımlarındaki organik buharları geri kazanmak için kullanılır. Daha büyük bir yoğunlaştırma yükü, havalandırma gazındaki UOB emisyonlarını azaltacaktır. Soğutma suyu kullanılan ilk yoğunlaştırıcıdan sonra, soğutulmuş su veya soğutucu akışkan kullanılan ikinci bir yoğunlaştırıcı verimliliği artırır. Propilen veya amonyak gibi soğutucu akışkanlarına sahip ısı eşanjörleri daha düşük sıcaklıklara (-20 °C ila -40 °C) ulaşabilir ve paylaşılan havalandırma arıtma sistemine giden emisyonları en aza indirebilir. Yoğunlaştırıcılar için CWW MET-Refe bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- Havaya daha düşük emisyonlar (ancak, aşağı akış yönündeki son arıtmanın tasarımına ve kapasitesine bağlı olarak, azalma az miktarda olabilir).
- Termal arıtma öncesi PCDD/F öncüllerinin azaltılması ile PCDD/F emisyonlarının azaltılması.
- Çıkarılan maddelerin ve/veya organoklor bileşiklerinin geri kazanımı.

Ortamlar arası etkiler

Yoğunlaştırma: Soğutucu akışkanlar ve soğutulmuş su kullanımı için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Buzlanma sorunlarını önlemek için yaş gaz sıcaklığı donma sıcaklığının üzerinde tutulmalıdır. Donma sıcaklığını düşüren maddeler mevcut olduğunda veya eklendiğinde < 0 °C sıcaklıklara ulaşılabilir. Örneğin, oksiklorlamadan çıkan suyla doymuş proses gazı genellikle -20°C gibi düşük sıcaklıklara soğutulur (CZ, Taslak 1'e yapılan 4044 sayılı yorum [182, TÇG 2014].

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik hususlar ve çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Aşağıdaki tablolar, veri toplama çalışmasında toplanan bilgileri özetlemektedir.

Tablo 11.14: Direkt klorlama tesislerinde atık gaz akımlarındaki yükü azaltmak için uygulanan teknikler

Teknik	Kurulum sayısı	
	Uygulayan	Uygulamaya n
Sürüklenmeden kaçınma	15	3
Soğutma sulu yoğunlaştırıcılar	17	4
Soğutulmuş su/ak. sıvılı yoğunlaştırıcılar	20	1

Tablo 11.15: Oksiklorlama tesislerinde atık gaz akımlarındaki yükü azaltmak için uygulanan teknikler

Teknik	Kurulum sayısı	
	Uygulayan	Uygulamaya n
Sürüklenmeden kaçınma	19	1
Soğutma sulu yoğunlaştırıcılar	21	0
Soğutulmuş su/ak. sıvılı yoğunlaştırıcılar	18	2
Not: Tablo 11.14 ve 11.15'teki tekniklerin toplamlarındaki fark, bazı tesislerin tüm kalemlere cevap vermemiş olması ile açıklanır.		

11.4.1.2 EDC parçalama fırınları

Bir EDC parçalayıcıyı büyük yakma tesisinden (LCP) farklı kılan, EDC parçalama fırınının amacının EDC'yi emniyetli bir şekilde ve yüksek dönüşüm hızı ve seçicilikle VCM'ye dönüştürmek olmasıdır. Bu fırınlarda enerji kaynağı tarafında kullanılan teknikler EDC parçalama işlemine özgü değildir. Bu nedenle, tekrarı önlemek için LCP MET-Ref ve LVOC MET-Ref'in genel bölümüne çapraz referanslar yapılacaktır. Bununla birlikte, fırının talep tarafında gerekli olan enerji girdisini ve ilgili emisyonları azaltabilecek özel teknikler mevcuttur.

11.4.1.2.1 Emisyonları önlemek veya azaltmak için birincil tedbirler

Açıklama

Fırınlarda CO, NO_x ve TUOB emisyonlarını azaltacak ve SO₂ ve toz emisyonlarını önleyecek şekilde tasarlanması ve işletilmesi.

Teknik açıklama

EDC parçalayıcıdan kaynaklanan emisyonlar, kullanılan yakıt, fırınların tasarımına ve yanma kontrolüne bağlıdır.

a) Yakıtlar

EDC parçalayıcılar genellikle yakıt olarak doğal gaz veya yakıt gazı kullanır. Yakıt gazı kullanıldığında, yüksek bir hidrojen içeriğine sahip olma eğilimindedir çünkü hidrojen, yukarı akıştaki klor üretimi (klor-alkali işlemi) nedeniyle birçok sahada mevcuttur. Doğal gaz yerine hidrojen kullanılması daha yüksek bir alev sıcaklığına ve dolayısıyla birincil tedbirlerle önlenebilecek/telafi edilebilecek NO_x oluşumu için daha yüksek bir potansiyele yol açar. Yakıtın kükürt içeriği tipik olarak düşüktür. AB'de hiçbir tesiste sıvı yakıt kullanılmamaktadır.

b) Fırın tasarımı

EDC parçalayıcılar, kabin tipi fırınlardır. EDC, 'kabin' içinde bulunan bir veya birkaç bobinden geçer. Isı, yatay fırınlarda kabinin yan duvarlarına sabitlenen brülörlerle, dikey fırınlarda ise birkaç farklı yükseklik seviyesinden verilir. Borularda lokal olarak aşırı ısınma olmaksızın, ısının bobin içerisinde iyi bir şekilde dağıtılmasını sağlamak için, brülörlerin kabinin dikey yüzeyi boyunca dağıtılması ve düz alev veya teras duvar brülörlerinin kullanılması önemlidir (2003 LVOC MET Sonuçlarına dahil edilmiş olduğu üzere). Boruların lokal olarak aşırı ısınması, boru malzemesinin metalurjik olarak bozulmasına ve bobin içinde yan ürün ve kok oluşumunun artmasına neden olabilir.

Proses fırınlarından kaynaklanan NO_x emisyonlarını azaltmak için bir dizi tedbir mevcuttur (daha fazla ayrıntı için, 2.4.4.4'teki genel bölümdeki açıklamaya bakınız):

- düşük NO_x brülörleri;
- kademeli yakma brülörleri;
- dahili resirkülasyon;
- harici resirkülasyon.

Ancak bunların hepsi EDC parçalayıcılar için uygulanamaz (aşağıda verilen uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlara bakınız).

EDC parçalama fırınlarının düşük olefin parçalara veya büyük yakma ünitelerine kıyasla daha düşük olan işletim sıcaklıkları, termal NO_x üretimini en aza indirmek için yanma sıcaklıklarını düşürme potansiyelinin daha fazla olabileceği anlamına gelir. Bununla birlikte, ortaya çıkan alev sıcaklıkları olefin parçalayıcılardakiyle benzer olduğunda (özellikle hidrojen yakıldığında), bu potansiyel oldukça sınırlı olabilir.

c) Yanma kontrolü

LCP MET-Ref belgesine (gazla çalışan fırınlar) bakınız. Tam yanmayı sağlamak amacıyla yanma sürecini kontrol etmek için, oksijen fazlalığı konsantrasyonunun ve fırın içindeki sıcaklık profilinin izlenmesi gerekir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Düşük kükürt içerikli gazlı yakıtlar kullanarak toz ve SO₂ emisyonlarının önlenmesi.
- Yanma kontrolü ile CO ve TUOB emisyonlarının azaltılması.
- NO_x emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Tablo 11.16'da veri toplama çalışmasından elde edilen, fırınlar için ortalama emisyonlar (her bir EDC/VCM sahası başına ortalama) sıralanmıştır (NO_x ve CO için uç değerler hariç (aşağıya bakınız) tüm fırınlar için). Veriler, düşük izleme sıklıkları olan bir ila beş yıllık periyodik ölçümlerden alınmıştır (bkz. Tablo 11.3).

Tablo 11.16: AB'deki EDC parçalama fırınlarından salınan ortalama emisyonlar (mg/Nm³, kuru, % 3 O₂)

Tesis (saha)	NO _x	CO	SO ₂	Toz	UOB'l er
#1	96	VY	1,9	2,01	VY
#2	84	15	VY	VY	VY
#3 ⁽¹⁾	89	6	0,3	0,7	VY
#4 ⁽²⁾	63	25	0,65	0,7	0,6
#5	42	27	0,8	4,4	181
#6 ⁽²⁾	70	1,4	VY	VY	VY
#7	52	5	9	VY	VY
#8 ⁽¹⁾	75	< 12	VY	VY	VY
#12	54	2	VY	VY	VY
#13a	48	29	VY	VY	VY
#13b ⁽¹⁾	58	6	VY	VY	VY
#14 ⁽¹⁾	43	15	VY	VY	VY
#16 ⁽¹⁾	86	VY	VY	VY	VY
#18 ⁽¹⁾	78	35 ⁽³⁾	VY	VY	VY
#19 ⁽¹⁾	48	0,7	VY	VY	VY
#20	53	2,7	VY	VY	VY
#22	35	7	VY	VY	VY
#22-ÜD ⁽⁴⁾⁽⁵⁾	50	5	VY	VY	VY

(1) Yakıt olarak kullanılan hidrojen (tipik olarak doğal gazla birlikte).
(2) 2-3 fırının verilerinin ortalaması.
(3) Rapor edilen 20-50 mg/Nm³ aralığından tahmin .
(4) Bir Üye Devletten ek veriler; NO_x için 1 tek ölçüm, CO'nun sürekli ölçümü.
(5) Emisyonlar bir ton ürün (VCM) için 38 g NO_x ve 4 g CO'ya karşılık gelir.
Not: Tüm değerler % 3 O₂'de mg/Nm³ cinsindendir, 1-5 yıllık ortalamalar. VY: Veri yok (ölçülmedi).

NO_x: Bildirilen maksimum emisyonlar 119 mg/Nm³ olmakla birlikte (tabloya dahil değildir) fırınların çoğu 50-100 mg/Nm³ aralığında ortalama NO_x emisyonları göstermektedir. Hatta beş saha, ortalama emisyonlarının 50 mg/Nm³'ün biraz altında olduğunu bildirmiştir (35-48 mg/Nm³). Ortalama 164 mg/Nm³ ve 181 mg/Nm³ ile, 100 mg/Nm³'ün oldukça üzerinde emisyon seviyeleri bildiren yalnızca iki tesis (17 ve 9 numaralı tesisler) vardır.

NO_x emisyonları, brülör tipi, yakıt olarak hidrojen kullanımı, hava fazlalığı ve hava ön ısıtması gibi birçok teknik parametreye bağlı olan alev sıcaklıklarına bağlıdır. Veriler, NO_x emisyonları ile yakıt olarak hidrojen kullanımı arasında herhangi bir korelasyon olmadığını ortaya koymuştur.

Yakıt tüketimini ve ilgili hava emisyonlarını azaltmak için kullanılan hava ön ısıtması, yüksek alev sıcaklıkları nedeniyle NO_x emisyonlarının artmasına yol açabilir. Toplanan verilere göre, AB'deki EDC parçalayıcılarının yarısından daha azı hava ön ısıtması uygulamaktadır (bazıları kısmen) (1, 4, 9, 17, 18 ve 19 numaralı tesisler). Bunlardan bazıları düşük NO_x emisyonlarına sahiptir, ancak fırınların büyük bölümü üst aralıktadır ve bunların arasında en yüksek NO_x emisyonlarına sahip iki tesis de bulunmaktadır (9 ve 17, 9 numaralı sahalar, ayrıca yakıt olarak hidrojen kullanmaktadırlar).

CO: Ortalama CO emisyonu, farklı fırınlar arasında geniş bir yayılım göstermektedir. Çoğu tesis (20 tesisten 14'ü) ortalama < 20 mg/Nm³'lük veya ≤ 35 mg/Nm³'lük (20 tesisten 18'i) emisyonlara ulaşmaktadır. 20 tesisten sadece 2'si (10 ve 15 numaralı tesisler) 35 mg/Nm³'ün çok üzerinde ortalama emisyon bildirmiştir. Beklendiği gibi, yakıt olarak hidrojen kullanan parçalayıcılardan kaynaklanan CO emisyonları aralığın alt ucundadır.

Bir EDC parçalayıcıdan çıkan CO'nun bir yıl boyunca sürekli olarak izlenmesinden elde edilen veriler, ortalama 4,4 mg/Nm³ emisyon ile, aşağıdaki dağılımı göstermektedir.

Tablo 11.17: Bir EDC parçalayıcıdan çıkan CO emisyonlarının dağılımı

Konsantrasyon	Karşılık gelen yüzdelik dilim	Karşılık gelen yüzdelik dilim
(mg/Nm ³) (%3 O ₂)	Günlük ortalama	2 saatlik ortalama
5	78,7	–
10	97,4	83,4
15	99,0	–
20	99,7	98,2

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

NO_x'i azaltmaya yönelik birincil tedbirler:

- Düz duvarlı EDC parçalayıcı fırınlarındaki brülörleri, başka herhangi bir büyük değişiklik yapmadan düşük NO_x brülörlerine dönüştürmek mümkün olabilir.
- Kademeli yanma brülörleri, dikey brülörler için iyi bir şekilde uyarlanmıştır. EDC parçalayıcı fırınlarında kademeli yanma brülörlerinin kullanımı, sadece bunlar düz alev konseptiyle uyumluysa geçerlidir.
- Ayrıca, dahili resirkülasyon da sadece düz alev konseptiyle uyumluysa geçerlidir.
- Büyük EDC parçalayıcılar için harici resirkülasyon kullanılmaz. Mevcut fırınlar için, baca gazlarının önemli ölçüde artması fırının tamamen yeniden tasarlanmasını gerektireceği için ve alan kısıtlamaları nedeniyle, harici resirkülasyon özelliğinin eklenmesi uygulanamaz.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Yanma kontrolü: Oksijenin sürekli izlenmesi, çok az istisna dışında genel olarak uygulanmaktadır.

Yukarıda raporlanan, emisyonlara ilişkin veri toplama çalışmasında yer alan bazı örnek tesisler şunlardır: SolVin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Vinnolit, Gendorf (DE); Vinnolit, Knapsack (Hurth) (DE); Ineos Vinyls, Strenungsund (SE); Kem One, Lavera (FR).

11.4.1.2.2 Emisyonları önlemek veya azaltmak için ikincil tedbirler

Açıklama

Emisyonları azaltmak için EDC parçalayıcılarından çıkan atık gazın arıtılması.

Teknik açıklama

Genel olarak, emisyonlar birincil tedbirlerle yeterince kontrol edilebilir (bkz. yukarıdaki 11.4.1.2.1 kısmı). Gerekli olması halinde, NO_x, SO₂ veya tozu azaltmak için genel baca gazı arıtma teknikleri (bkz. 2.4.2), aşağıdaki uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar dikkate alınarak uygulanabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Hava emisyonlarının azaltılması (NO_x, SO₂, toz).

Çevresel performans ve işletme verileri

LCP MET-Ref belgesine bakınız.

Ortamlar arası etkiler

Belgenin 2.4.2 kısmı ve LCP MET-Ref'e bakınız.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

NO_x'in SCR ile azaltılması (seçici katalitik indirgeme), katalitik bir yatağın eklenmesini ve amonyak enjeksiyonunu gerektirir. Bu yatak, sistemde, fırınlardaki mevcut hava akımıyla uyumlu olmayan bir basınç düşüşüne neden olur. Gaz işleme ekipmanı için ek güce ihtiyaç olacaktır. Beklenen NO_x azaltımını elde etmek ve reaksiyona girmemiş amonyağın kaymasını önlemek için, amonyak baca gazlarına uygun bir sıcaklık aralığında doğru şekilde enjekte edilmelidir. Bu kısıtlamaların, EDC fırınının işletilmesinde söz konusu olan proses kısıtlamalarıyla birleştirilmesi zordur (değişken EDC yüklerinde proses sıcaklığı, boru duvarı sıcaklığı, oksijen fazlalığı vs. kontrolü). SCR sistemleri değişken koşullara çok toleranslı değildir. Diğer işletim sorunları, katalitik yatağın giderek kirlenmesi ve katalizörün düzenli rejenerasyonudur (veya değiştirilmesi).

NO_x'in SNCR (seçici katalitik olmayan indirgeme) ile azaltılması, sıcaklıkların 900°C ile 1050°C arasında olmasını gerektirir. Bu aralık, EDC parçalayıcılarındaki baca gazı aralığının dışındadır. SNCR'nin uygulanması, spesifik yakıt tüketiminde ve CO₂ emisyonlarında önemli artışa yol açacaktır.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

AB'de EDC parçalayıcı baca gazının atık gaz arıtmasını uyguladığı bilinen herhangi bir tesis yoktur.

11.4.1.2.3 Enerji talebi tarafındaki teknikler

Reaksiyon tarafında reaksiyon sıcaklıklarının düşmesine veya ısı transferinin iyileştirilmesine yol açan herhangi bir tedbir, enerji talebini ve dolayısıyla gerekli fırın yükünü azaltır (ayrıca bkz. 11.4.4.2).

a) Başlatıcıların veya

ilerleticilerin kullanımı Açıklama

Başlatıcılar ve ilerleticiler, parçalanma reaksiyonunu güçlendirmek ve reaksiyon sıcaklığını düşürmek için kullanılır.

Teknik açıklama

Başlatıcıların ve ileticilerin eklenmesi reaksiyon sıcaklığını düşürür ve EDC'nin VCM'ye dönüşümünü, dolayısıyla genel enerji verimliliğini artırır.

Klor ve tetraklorometan gibi başlatıcılar ve ileticiler kullanılabilir; klor veya diğer radikal türler zincir yayılma için önemli olduğundan, heksakloroetan gibi klor sağlayıcı bileşikler ve diğer radikal türler iletici olarak eklenebilir ve metil klorür oluşumunu baskılar. Literatüre göre klor (bromin ve iyot bileşikleri, azotlu metan) içermeyen birçok iletici bulunmasına rağmen, bunların kullanımı daha fazla istenmeyen yan ürün oluşumu nedeniyle teknik olarak mümkün olmayabilir.

Reaksiyon bölgesine farklı noktalardan klor beslenmesiyle iyi sonuçlar elde edilmesi mümkündür, ancak bunun uygulanması zor olabilir.

Başlatıcılar/ileticiler EDC beslemesinde bulunabilir (örn. oksiklorinasyondan gelen tetraklorometan) veya eklenebilir. (Not: Yüksek ozon tüketme potansiyeli nedeniyle, tetraklorometan ilavesinden kaynaklanan emisyonlar AK/1005/2009 sayılı Yönetmeliğe ters düşecektir.)

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji tüketimi sayesinde havaya daha düşük net emisyon ve fırın yükü üzerinde orta derecede düşürücü etki. Artan dönüşüm oranı sayesinde çevresel performansın iyileştirilmesi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Nitrometan varlığının EDC dönüşümünü % 92,5'e yükselttiği bildirilmiştir [17, Rossberg 2006]. 1,2 dikloroetan beslemesindeki iletici konsantrasyonları (mg/kg) birkaç yüz ppm ile %5 arasında değişebilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Referans literatür

[17, Rossberg 2006].

b) Katalizör kullanımı

Açıklama

Bir katalizörün kullanılması, fırının daha az yüküyle benzer seviyede bir EDC-VCM dönüşümünün elde edilmesini sağlar.

Teknik açıklama

Gaz fazı dehidroklorinasyonu, yan reaksiyonları ve kok oluşumunu azaltan daha düşük sıcaklıklarda (200-450°C), katalizörler kullanılarak gerçekleştirilir. Amonyum tuz destekleyicilerle katkılanabilen aktif karbona ek olarak, çeşitli diğer malzemeler de katalizör olarak patentlenmiştir (örn. silikatlar, metal ileticili alümina, sodyum klorür ve zeolitler).

Elde edilen çevresel faydalar

Yakma proseslerinden havaya düşük net emisyonlar.

Çevresel performans ve işletme verileri

1,2-dikloroetan dönüşümlerinde, katalitik olmayan prosese kıyasla çok büyük bir iyileşme söz konusu değildir. Geçiş başına elde edilen dönüşüm oranı ortalama olarak % 50-70, ancak çoğunlukla % 55-60'dır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Katalitik süreçlerin, daha yüksek maliyetleri (uzatılmış kapanma süreleri) nedeniyle modern, verim ve enerji bakımından optimize edilmiş katalitik olmayan proseslerin bir miktar daha yüksek olan enerji gereksinimlerini artık telafi edemediği düşünülmektedir.

Örnek tesisler

Katalitik gaz fazı dehidroklorinasyonu, sadece çok az sayıda vinil klorür üreticisi tarafından uygulanır ve AB'de güncel olarak kullanılmamaktadır.

Referans literatür

[99, Dreher ve ark. 2011]

11.4.1.3 EDC/VCM ünitelerinden çıkan atık gazın termal işlem (termal oksitleyici veya yakma fırını) ve yıkama ile kombine arıtımı

Birbirinden ayrı akımlar için tüm geri kazanım seçenekleri uygulandıktan sonra, çıkış gazındaki klorlu bileşik ve etilen konsantrasyonları, aşağıda anlatılanlar gibi birtakım arıtma teknikleri kullanılarak daha da azaltılır.

2003 LVOC MET-Ref [190, COM 2003], normal işlemlerin havalandırmalarını (klorlu hidrokarbonlar ve/veya etilen veya diğer organik maddeleri içeren) bir geri kazanım veya konsantrasyonları aşağıdakileri aşıyorsa, gaz arıtım sistemine bağlamaya ilişkin bir MET içeriyordu:

VCM	5 mg/Nm ³
EDC	5 mg/Nm ³
Etilen	150 mg/Nm ³
Toplam Klorür olarak hesaplanan HCl	30 mg/Nm ³
Klor	5 mg/Nm ³
Dioksin iTEQ	0.1 ng/Nm ³

Kütle emisyonlarının klorlu hidrokarbonlar için

0,025 kg/s'nin altında ve etilen için 2 kg/s'nin altında olduğu durumlarda, bağlantının çevresel faydalarının maliyetleri gerekçelendirilemeyeceği değerlendirilmiştir.

Veri toplama çalışmasında, EDC/VCM ünitelerinin havalandırmalarının genellikle son azaltma için oksitleyiciye veya yakma fırınına yönlendirdiği ve bunun örn. bir PVC ünitesinden gelen akımları da arıtmak üzere paylaşılabileceği teyit edilmiştir. Aşağıda açıklandığı gibi (bkz. çevresel performans ve işletim verileri), verilere göre katalitik oksitleyiciler MET adayı olarak kabul edilmez.

Açıklama

EDC ve/veya VCM üretiminden kaynaklanan kombine atık gaz akımları, bir termal oksitleyici ve ardından iki aşamalı yağ yıkama uygulanarak arıtılır. Özel bir termal oksitleyici kullanmak yerine, termal oksitlenme sıvı atık yakma tesisinde de gerçekleştirilebilir (bkz. 11.4.3.5).

PCDD/F emisyonlarını azaltmak için hızlı soğutma ve gerekirse aktif karbon enjeksiyonu uygulanır.

Organik bileşikler içeren tüm atık gaz akımları; TUOB ile PCDD/F HCl ve Cl₂ dahil olmak üzere organoklorin kirleticilerinin emisyonlarını en aza indirmek amacıyla, bir termal oksitleyici veya sıvı/atık gaz yakma fırını,

bir HCl absorberi ve bir kostik yıkayıcıdan oluşan kombine arıtma kullanır ve bu, muhtemelen bir ön yıkayıcı ve/veya son bir aktif karbon absorber ile birleştirilir. Ayrıca yanma, NO_x ve CO emisyonlarını kontrol altında tutmak için kontrol edilir.

Teknik açıklama

EDC/VCM tesislerinden çıkan organik bileşik içeren tüm atık gaz akışları birleştirilir (yükü azaltmak için 11.4.1.1.2'de açıklanan tedbirleri takip ederek). Bu akımlar şunları içerir:

- doğrudan klorlama ve oksiklorlamadan proses havalandırmaları;
- tepe havalandırmaları ve muhtemelen ürün saflaştırma ve geri kazanmadan (yıkama, damıtma) gelen hafif uçlar;
- atık su ön arıtmadan havalandırmalar;
- ikinci azaltma hattı olarak kombine arıtmaya gönderildiği durumda, sıvı kalıntıların yakılmasından kaynaklanan atık gaz;
- tank konumuna bağlı olarak düşük basınçlı depolama tanklarından gelen havalandırmalar.

Birleştirilmiş atık gaz genellikle HCl, çeşitli klorlu hidrokarbonlar (ağırlıklı olarak EDC, karbon tetraklorür, CHCl₃, diklorometan, C₂HCl₃, C₂H₂, VCM, C₂HCl₃O, vinil asetilen, kloroetan) ve reaksiyona girmemiş etileni içerir. HCl konsantrasyonuna bağlı olarak, kombine arıtmanın ilk adımı, yakma/oksitleme öncesi HCl içeriğini azaltmak ve HCl'yi geri kazanmak ve PCDD/F oluşumu potansiyelini azaltmak için yaş bir ön yıkayıcıdır. Ardından gelen yakma/oksitleme işlemi, atık gazdaki klorlu hidrokarbonları ve gaz/sıvı yakma için sıvıları (PCDD/F gibi kirleticiler dahil) neredeyse tamamen yok edecek ve PCDD/F'nin en baştan oluşumunu önleyecek (türbülanslı brülörler dahil optimize edilmiş tasarım, yeterli minimum kalma süresi ve sıcaklık, hızlı söndürme) şekilde gerçekleştirilir. Yanma, NO_x ve CO emisyonlarını kontrol altında tutmak için kontrol edilir. Daha fazla bilgi için, termal oksitleyiciler konusunda 2.4.3.5.6 kısmına ve yakma fırınları konusunda WI MET-Ref belgesine bakınız.

Oksitleme/yakma işleminden sonra atık gaz, HCl ve klorini gidermek için iki adımda yıkanır; burada ilk olarak HCl'nin büyük bir kısmı suyla veya seyreltilmiş HCl ile çalışan bir absorber tarafından geri kazanılır ve ardından HCl ve klor emisyonlarının nihai olarak azaltılması için kostik yıkayıcı gelir. Aktif karbon adsorberi, gerektiğinde PCDD/F emisyonlarını daha da azaltmak için bu işlemin ardından uygulanabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

TUOB, organoklorin hidrokarbonlar, PCDD/F, HCl ve Cl₂ emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Tüm tesisler, birleşik atık gaz akımının salınmasından önce arıtılması için tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktadır. Neredeyse tüm tesisler dört aşamalı bir arıtma sürecini temel almaktadır:

- Adım 1: fiziksel ayırma - KO tamburu veya buğu çözücü.
- Adım 2: termal işlem:
 - o gaz halindeki akımlar için termal oksitleyici olarak da işlev gören, sıvı artıkların termal arıtması için bir yakma tesisi; veya
 - o sadece gaz akışlarını arıtan bir termal oksitleyici.
- Adım 3: HCl'yi geri kazanmaya yönelik yaş yıkayıcı.
- Adım 4: Kalan HCl'yi çıkarmaya yönelik kostik yıkayıcı.

Anketlerden toplanan kombine arıtmanın tasarımına ilişkin veriler aşağıdaki tablolarda özetlenmiştir.

Tablo 11.18: Paylaşılan havalandırma arıtma ünitesinde uygulanan teknikler

Teknikler		Tesis Sayısı ⁽¹⁾			
		Hızlı söndürme	Sürüklenmenin azaltılması	HCl absorpsiyonu	Nihai kostik yıkayıcı
Yakma fırını	17	9/3/5	13/0/4	14/3/0	15/0/2
Termal oksitleyici	5	1/3/1	5/0/0	3/2/0	3/0/2
Katalitik oksitleyici	2	0/2/0	1/0/1	0/1/1	2/0/0
⁽¹⁾ Sırayla şu durumlar için: Teknik uygulanıyor/uygulanmıyor/bilgi yok.					

Çoğu tesiste sürüklenmeyi azaltacak cihazlar vardır (KO tamburları, buğu çözücüler). Çoğu tesis termal arıtmadan sonra kostik yıkama kullanmaktadır. Yüksek HCl değerlerinden bazıları, anketlere göre buğu çözücü veya kostik yıkama kullanmadığı anlaşılan tesislerle bağlantılıdır.

İki tesis, biri aktif karbon adsorbe ediciyle birlikte olmak üzere, katalitik oksitleyici kullanmaktadır. Bu tesislerde düşük NO_x emisyonları olmakla birlikte yüksek organik bileşik emisyonları görülmektedir (termal oksitleyiciler ve atık yakma fırınlarına kıyasla) (aşağıdaki Tablo 11.19 ve Tablo 11.20'ye bakınız). Bu nedenle MET adayı olarak kabul edilmezler.

Tablo 11.19, yakma işlemi ile ilgili kirleticiler için toplanan emisyon verilerini özetlemektedir. Tablo 11.20 ise, prosesle ilgili kirleticiler için emisyon verilerini özetlemektedir.

Tablo 11.19: EDC/VCM boru sonu arıtmasından kaynaklanan emisyonlar - TUOB ve yakma parametreleri

Tesis	Ortalama emisyon (mg/Nm ³) (1)				Yıl sayısı	İzleme (2)		
	NO _x	CO	SO _x	TUOB		NO _x	CO	TUOB
Katalitik oksitleyiciler								
#6	1	0,1	VY	15 (3)	5	A	A	
#11	5		VY	51 (4)	5	T	S	S
Termal oksitleyiciler								
#4	36	10	VY	9	2	T	A	A
#5	16	4,9	0,2	0,6	1	T	T	T
#13b	9	1,1	VY	2,4-5	2			
#15	33	27	VY	VY	1	A	A	
#16	44	8,1	VY	VY	2	H	S	VY
#21	32	1,3	< 2,0	3,7	2	S	S	S
#22	83	6	VY	0,5	1	T	T	S
#22 (6)	VY	VY	VY	0,3	1			S
Yakma fırınları								
#1	101	1,7	7,1	0,1	1	T	T	S
#2	42	3,3	VY	VY	4	T	S	
#3	78	1	VY	9 (7)	1	T		T
#7	54	1,7	0	0,1	3	S	S	S
#8	65	< 12	< 3,2	2,2	5	S	S	
#9	70	7,4	VY	< 1	5	T	T	A
#10	29	3,2	VY	< 1 (8)	4	T	T	T
#12a	29	0,2	VY	VY	1	VY	VY	VY
#12b	20	0,2	VY	VY	1	VY	VY	VY
#13a	8,1	1,7	VY	2,4-5	1	VY	VY	VY
#14a	82	0,7	3,5	0,2	2	S	S	S
#14b	16	0,2	1,2	0,2	2	T	VY	S
#17	58	2,1	2	1,6	4	VY	VY	VY
#18	91	5	VY	1	3	T	T	T

(1) Tüm veriler mg/Nm³ cinsinden (ng/Nm³ cinsinden verilen PCDD/F hariç) ve %11 O₂ içindir. 1–5 yıl için ortalama.

(2) S: Sürekli H: Haftalık. A: Aylık. T: Tekli ölçümler, tipik olarak 1–4/yıl.

(3) 2013–2016 dönemi yıllık ölçümlerinden, 10–18 mg/Nm³ aralığı.

(4) Temelde metan.

(5) Metan 0,1–0,2 mg/Nm³.

(6) Üye Devletten ek veriler; boru sonu arıtmadan (yakma fırını, sulu ve kostik yıkayıcı, adsorbsiyon aktif karbon) çıkan emisyonlar.

(7) Metan 4 mg/Nm³.

(8) Metan olmadan; 5 mg/Nm³ civarındadır.

Not: VY: Veri yok.

Tablo 11.20: EDC/VCM boru sonu arıtmasından kaynaklanan emisyonlar - prosesten kaynaklanan kirleticiler

Tesis	Ortalama emisyon (mg/Nm ³) ⁽¹⁾						ng TEQ/ Nm ³	Yıl sayısı	İzleme ⁽²⁾	
	VCM	EDC	Eten	TUOB	HCl	Cl ₂	PCDD/F		EDC/ VCM/ Eten	HCl
Katalitik oksitleyiciler										
#6	2	2,3	13	15, ⁽³⁾	6,7	4,4	0,023	5	A	A
#11	0,45	0,66	13,1	51 ⁽⁴⁾	0,4	3	0,01	5	S	A
Termal oksitleyiciler										
#4	0,32	0,65	0,32	9	0,6	0,6	0,003	2	A	A
#5	0,02	0	5,53	0,6	12,7	7,2	0,053	1	T	T
#13b	0,01	0,01	0,01	2,4-5	4,2	0,4	0,019	2	T	T
#15	< TS	<LO D	< TS	VY	1,9	2,1	0,061	1	T	A
#16	0	0,03	0	VY	0,8	0,1	0,042	2	H	H
#21	VY	VY	VY	3,7	2,9	< 0. 2	0,09	2		S
#22	VY	VY	VY	0,5	4	VY	0,05	1		S
#22 ⁽⁶⁾ ⁽⁷⁾				0,3	3 ⁽⁸⁾		0,04	1		S
Yakma fırınları										
#1	VY	VY	VY	0,1	5,4	VY	0,002	1		
#2	0,2	0,2	VY	VY	3,2	VY	0,02	4	T	S
#3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	9 ⁽⁹⁾	< 5	VY	< 0,1	1	T	S
#7	< 1	< 1	< 1	0,1	5,7	1	0,006	3	T	S
#8	< 1	< 1	< 1	2,2	2,1	< 5	0,018	5	A	A
#9	< 1	< 1	< 1	< 1	5,7	< 5	0,121	5	A	A
#10	< 2	< 1	< 5	< 1 ⁽¹⁰⁾	12,4	4,4	0,002	4	T	T
#12a	0,01	0,02	0,43	VY	28,8	belirtil memiş	0,003	1	T	T
#12b	0,002	0,01	0,48	VY	2,4	belirtil memiş	0,008	1	T	T
#13a	0,01	0,01	0,01	2,4-5	1,9	0,7	0,008	1	T	T
#14a	VY	VY	VY	0,2	2,4	VY	0,006	2		S
#14b	VY	VY	VY	0,2	3	VY	VY	2		S
#17	0,11	0,17	VY	1,6	13,5	2,5	0,041	4	T	S
#18	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1	0,7	0,8	0,003	3	T	T

Tüm veriler mg/Nm³ cinsinden (ng/Nm³ cinsinden verilen PCDD/F hariç) ve %11 O₂ içindir. 1-5 yıllık ortalamalar.

S: Sürekli H: Haftalık. A: Aylık. T: Tekli ölçümler, tipik olarak 1-4/yıl.

2013–2016 dönemi yıllık ölçümlerinden, 10–18 mg/Nm³ aralığı.

Temelde metan.

Metan 0,1–0,2 mg/Nm³.

Bir Üye Devletten bir EDC/VCM tesisi ile ilgili sağlanan ek veriler; boru sonu arıtmadan (yakma fırını, sulu ve kostik yıkayıcı, adsorbsiyon aktif karbon) çıkan emisyonlar.

Bir ton ürün (satılan VCM + EDC) başına 0,18 g TOB, 1,9 g HCl ve 25 ng TEQ PCDD/F'ye karşılık gelir.

HCl olarak ifade edilen toplam klor.

Metan 4 mg/Nm³.

Metan olmadan; 5 mg/Nm³ civarındadır. Not: <TS: tespit sınırının altında.

VY: Veri yok.

TUOB: Termal oksitleyicileri veya yakma fırınları olan tesislerin çoğu ortalama emisyonların 5 mg/Nm³'ün altında olduğunu bildirmiştir. Bunlardan sadece birkaçı 5 mg/Nm³'ün üzerinde olmak üzere, 10 mg/Nm³'ü geçmeyen emisyonlar bildirmiştir.

EDC/VCM: Hem EDC hem de VCM için, rapor edilen izleme sonuçları çoğunlukla algılama sınırının veya anketlerde önemli ölçüde farklılık gösteren nicelik sınırının altındaydı (< 0,01 mg/Nm³ ila < 2 mg/Nm³). Bildirilen tespit limitinin üzerindeki ortalamalar, VCM için 0,002-0,3 mg/Nm³, EDC için 0,01-0,7 mg/Nm³ aralığında olmuştur. Katalitik oksitleyiciler için, eten ve TUOB de dahil olmak üzere daha yüksek emisyonlar bildirmiştir.

HCl: Çoğu tesis, ortalama konsantrasyonlarının 1-10 mg/Nm³ aralığında olduğunu bildirmiştir. Üç tesis 1 mg/Nm³'ün altında ve dört tesis ise bunların üzerindeki değerleri (bunlardan üçü 12-14 mg/Nm³ aralığındadır) bildirmiştir.

Klor: Klor konsantrasyonları tipik olarak 0,5-5 mg/Nm³ aralığındadır ve bu aralığın altında üç, üstünde ise bir tesis bulunmaktadır.

NO_x: Klorlu bileşenlerin bir kısmını yok etmek için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır ve NO_x emisyonları beklenir. Bildirilen ortalama emisyonlar termal oksitleyiciler için 9-36 mg/Nm³, yakma fırınları için 8-101 mg/Nm³ aralığındadır.

CO: Bazı yakma fırınları 1 mg/Nm³'ün altında CO emisyonları bildirmesine rağmen, termal oksitleyiciler ve yakma tesisleri için ortalama CO emisyonları tipik olarak 1-10 mg/Nm³ aralığında olmuştur.

Aktif karbon adsorber kullanan tesislerde (biri katalitik oksitleyici, biri yakma tesisi ile birlikte) ve diğer yakma fırınlarının altısında, UOB'lerin sürekli izlenmesi yapılmıştır.

EDC/VCM ve etan izleme sıklıkları tipik olarak aynıdır (eğer izleme gerçekleştiriliyorsa) ve bunlar haftalık izlemeden tek bir ölçüme değişir. Klor için, izlemenin gerçekleştirildiği durumlarda sıklığı genel olarak HCl'ninki ile benzerdir ve sürekli izlemeden tek bir ölçüme değişmektedir. PCDD/F'nin izlenmesi tipik olarak yılda bir veya iki kez gerçekleştirilir.

HCl için, son azaltmada kostik yıkayıcı kullanan iki EDC/VCM yakma fırınında bir yıldan uzun süren sürekli izleme ile elde edilen veriler, ortalama 4,4 mg/Nm³ olan ve 2 mg/Nm³'ün altında olan emisyonlarla birlikte, HCl için aşağıda verilen dağılımları göstermiştir.

Tablo 11.21: EDC/VCM yakma fırınlarından çıkan HCl emisyonlarının dağılımı

Konsantrasyon (mg/Nm ³) (%3 O ₂)	Karşılık gelen yüzdelik	
	Günlük ortalama	2 saatlik ortalama
Tesis 1		
2	8	81
5	58	99,5
10	99,7	99,94
Tesis 2		
2	86	99,3
5	99,7	99,98
10	100	100

Ortamlar arası etkiler

- Yakıtların yanmasından kaynaklanan emisyonlar (CO, NO_x).
- Kostik yıkayıcıdan atık su.
- Aktif karbon adsorber kullanılıyorsa, kullanılmış adsorbandan atık.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Sıvı kalıntılar sahada yakılmıyorsa, termal oksitleyiciler tercih edilecektir.

Ekonomi

Katalitik oksitleyicilerle çalışan mevcut bir tesis için; teknik olarak mümkün olması halinde, katalitik oksitleyicinin benzer bir UOB azaltma performansı elde etmek üzere modernize edilmesi (düşük NO_x ve PCDD/F emisyonlarını koruyarak), yeni bir termal oksitleyici ile değiştirilmesine kıyasla çok daha maliyet etkin olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Mevzuat.

Örnek tesisler

Yukarıda belirtildiği gibi veri toplanan tesislerden bazıları: SolVin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Vinnolit, Gendorf (DE); Vinnolit, Knapsack (Hürth) (DE); Ineos Vinyls, Strenungsund (SE); Shin-Etsu, Botlek (NL); Kem One, Lavera (FR).

11.4.1.4 Kok giderme

Normalden farklı çalışma koşullarında (NFÇK) gerçekleştirilen bir işlem olarak kabul edilen koksuzlaştırma, düzenli olarak ancak çok düşük bir sıklıkta gerçekleştirilir.

Kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonlar şu şekilde azaltılır:

- gerekli kok giderme sıklığını azaltmak için termal/mekanik kok gidermenin optimizasyonu; ve
- uygun yaş veya kuru toz azaltma yöntemleri

11.4.1.4.1 Kok gidermenin optimizasyonu

Açıklama

Gerekli kok giderme sıklığını azaltmak için termal/mekanik kok gidermenin optimizasyonu.

Teknik açıklama

Parçalayıcının borularındaki kok oluşumu çeşitli faktörlere bağlıdır ve kok oluşumunu ve kok giderme sıklığını azaltmaya yönelik çeşitli teknikler mevcuttur (bkz. 11.4.3.4); bunlar, dolayısıyla kok gidermeden kaynaklanan emisyonların azaltılmasına da katkıda bulunacaktır.

Termal koksuzlaştırma

Entegre bir teknik olarak, kok giderimini en üst düzeye çıkarmak için; işletim koşullarının, yani hava akışı, sıcaklık ve buhar içeriğinin, kok giderme döngüsü boyunca optimize edilmesiyle toz yükü ve kok giderme sıklığı azaltılabilir (bkz. 3.4.1.5).

Mekanik kok giderme

Mekanik kok gidermenin (örn. kum jeti), kokun toz olarak giderilme düzeyini en üst düzeye çıkarmak üzere optimize edilmesi: Termal kok giderme, taşıyıcı gazdaki darbeye dayanıklı partiküllerin türbülanslı akımı kullanılarak mekanik kok giderme (kum jeti veya bilyalama) ile değiştirilebilir (veya termal kok giderme ihtiyacı azaltılabilir). Performans (kok gidermeyi maksimize etmek için), işletme şartlarına (akış hızı) ve kullanılan malzemenin seçimine odaklanacaktır: açısız olmayan, aşındırıcı olmayan partiküller yaklaşık 0,1 kg ila 10 kg gaz (örn. azot) konsantrasyonunda sürüklenir ve gaz, fırın tüplerinin girişine, tercihen söz konusu gazın sonik hızına kadar 25 m/s'lik bir çıkış hızına denk gelen bir gaz akış miktarıyla verilir yaklaşık 70 m/s ila 200 m/s'lik bir çıkış gaz hızı elde ederek su yıkayıcı veya püskürtme sütunu

kullanılmasının önlenmesi. Bu,

proses tarafındaki CO emisyonlarını ve fırından emisyonları önler (veya termal kok giderme ile birlikte, azaltır) (ancak azaltmaya gönderilecek toz yükünü ve bertaraf edilmesi gereken atık miktarını artırır). Teknik, boru kıvrımlarının güçlendirilmesini ve termal elemanları korumak için bir düzenleme yapılmasını gerektirebilir.

11.4.1.4.2 Toz azaltma

Düşük olefin parçalayıcılarındakinin aksine, aşağıdaki nedenlerle atık gaz CO ve toz azaltımı için fırına geri gönderilmez:

- boruların tıkanmasını önlemek ve kokun tamamen yakılmasını sağlamak için ek proses güvenlik ekipmanı ve kontrol tedbirlerine ihtiyaç duyulur;
- kok, % 1'in üzerindeki konsantrasyonlarda klorlu hidrokarbonlar içerebilir ve bu, fırının yakma odasına ve konveksiyon bobinlerine zarar verebilecek hidrojen klorür oluşumuna yol açabilir;
- katıların ayrıca giderilmesinin yine de gerekli olacaktır.

Açıklama

Kok gidermeden kaynaklanan tozu tutmak için ıslak toz yıkama, siklonlar ve/veya bez filtrelerin kullanımı.

Teknik açıklama

Parçalayıcı borularının koksuzlaştırılması işlemi, taşıyıcı bir gaza veya tozla yüklü bir buhar/hava karışımına yol açar. Tozu gidermek için kuru ve ıslak azaltma cihazları kullanılır (ayrıca alt olefinler bölümündeki 3.4.1.5.4 kısmına bakınız). Veri toplamada, çoğu operatör kullanılan kuru azaltma tekniğini belirtmemiştir; kuru toz için siklonlar yerine veya bunlarla kombinasyon halinde bez filtreler kullanılabilir. Yine Toplanan veriye göre, üç operatör hem ıslak hem de kuru azaltma kullandığını (ve üçü hiçbirini kullanmadığını), dokuz operatör yalnızca kuru azaltma ve beş operatör de yalnızca ıslak azaltma kullandığını bildirmiştir. Çıkarılan toz, tehlikeli atık olarak bertaraf edilir.

11.4.1.5 Havaya salınan kaçak emisyonlar

Havaya kaçak emisyonların kontrolü ve izleme ve önleme/azaltma ile ilgili MET, CWW MET-Ref belgesinde açıklanmaktadır.

VCM bilinen bir kanserojen olduğundan; son yıllarda özellikle kaçak kaynaklardan çevreye salınımları en aza indirmek amacıyla, öncelikle işyerindeki maruz kalımı en aza indirmeye yönelik bir sağlık ve güvenlik tedbiri olarak yoğun çabalar gösterilmektedir.

11.4.1.5.1 Sızıntı tespiti ve onarımı programları

Katı STO (kaçak tespiti ve onarımı) rejimleri izlenmesinin, kaçak emisyonların önlenmesinde değerli olduğu kanıtlanmıştır ve bu, özellikle EDC/VCM tesisleri için geçerlidir.

Kaçak emisyonlar, sızdırmaz teknolojilerin kurulmasıyla ve ilgili tüm contaların bütünlüğünü kontrol etmek için sık muayeneler ile azaltılır. Bu, VCM/EDC konsantrasyonlarını ölçmek için sabit izleme sistemlerinin kurulmasıyla desteklenebilir.

11.4.1.5.2 Kapalı atık su toplama sistemleri ve uçucu organik bileşiklerin atık sudan uzaklaştırılması

Kirlenmiş proses çıkışının uçucu bileşenleri atmosfere gidebilir ve bu nedenle, sıyırma yoluyla proses öncesi emisyonu önlemek için kapalı toplama sistemleri kullanılır. Proses atığı

1 ppm EDC'den daha az bir konsantrasyona sahip olacak şekilde sıyırılırsa (bkz. 11.4.2), bu, sonraki herhangi bir atık su arıtımından hava emisyonlarını azaltır.

11.4.2 Suya deşarjları azaltma teknikleri

LVOC MET-Ref belgesinde, kaynakta atık arıtma ve belirli ön arıtmalar ele alınmaktadır. Sonraki atık su arıtma adımları CWW MET-Ref belgesinde açıklanmaktadır. Veri toplama süreci, çoğu tesisin ön arıtma tekniklerinin bir kombinasyonunu kullandığını göstermiştir. Tüm sahalarda uçucu organoklor bileşiklerini gidermek için alkali sıyırma kullanılmaktadır ve akışkan yataklı oksiklorlama ünitesi bulunan tesisler, bakır ve askıdaki katı maddeleri gidermek için ön arıtma uygulamaktadır.

Veri toplamadan elde edilen bulgular Tablo 11.24'te, katıların giderilmesi dahil sıyırıcıların çıkışındaki emisyonlar ile ilgili olarak Tablo 11.25'te ve nihai biyolojik AAT'nin çıkışı ile ilgili olarak aşağıdaki Tablo 11.22 ve Tablo 11.23'te özetlenmiştir. Bunlar, rapor edilen akışları, konsantrasyonları ve üretim kapasitelerini temel alan spesifik emisyon hesaplamalarını içerir.

Tablo 11.22: Nihai arıtmadan sonra atık sudaki EDC ve VCM içeriği

Tesis	EDC (mg/l)	VCM (mg/l)	EDC (g/t saflaştırılan EDC) ⁽¹⁾	VCM (g/t VCM üretimi)
#2	≤ 0,007	< 0,001	0,011 ⁽²⁾	-
#3	0,0001	< 0,0005	0,001	-
#5	0,20	0,03	0,12	0,06
#12	0,08	< 0,1	0,03	-
#13	0,01	< 0,001	0,02	-
#15	0,03	< 0,0015	0,15	-
#16	0,08	0,015	0,036	0,01
#17	0,05	< 0,001	0,26	-
#21	0,02	< 0,1	0,008	-
#22	0,01	0,01	0,03	0,06
(1) EDC saflaştırıldı: Üretilen EDC ve VCM üretiminden saflaştırmaya geri döndürülen EDC'nin toplamı				
(2) 2015 yılından itibaren; ≤ 0,05 g/t değerine normal çalışma koşulları altında genellikle ulaşıldığı bildirilmiştir.				
Not: 1-5 yıllık ortalamalar. -: Uygulanamaz.				

Tesis 13 ve 17 için, hesaplanan spesifik EDC yükleri, sıyırıcının çıkışındakilerin önemli ölçüde altında değil, üstündedir (0,01 g/t ve 0,05 g/t); bu durum, kimyasal sahasında başka EDC kaynaklarının olabileceğine işaret eder.

Tablo 11.23: Nihai biyolojik arıtmadan sonra kirletici içeriği

Tesis	OC reaktör	Cu	İzl. Cu ⁽¹⁾	PCDD/F	TAK M	KOİ	Cu ⁽²⁾	PCDD/F ⁽²⁾	Ön arıtma	
	⁽³⁾	mg/l		ng TEQ/l	mg/l	mg/l	g/t EDC	µg TEQ/t EDC	Çökt. /flok. cc.	Filtrel eme
#2	AY	0,04	H	0,02 ⁽⁴⁾	25	38	0,35 ⁽⁵⁾	0,09 ⁽⁶⁾	Evet	Hayır
#3	AY	0,001	A	0,0002	VY	50	0,04	0,01	Hayır	Evet
#5	AY	0,016	A	0,03	29	63	0,05	0,09	Evet	Hayır
#13	AY	0,003	H	VY	20	122	0,03	VY	Evet	Hayır
#15	AY	0,075	H	0,08	30	75	0,23	0,19	Evet	evet
#16	AY	0,04	G	0,02	VY	VY	0,07	0,04	Evet	Hayır
#17	SY	0,013	A	< TS	41	169	0,26	0,00	Hayır	Hayır
#21	SY	0,08	H	0,09	42	150	0,14	0,22	Hayır	Hayır
#22	SY	0,01	Y	0,01	5	VY	0,06	0,08	Hayır	Hayır
#22 ⁽⁷⁾	SY	0,0029	Y	< 0,006	VY	VY	0,02	< 0,04	Hayır	Hayır

(1) İzleme; raporlanan izleme sıklığı:
D: 1/gün. H: 1-2/hafta. A: 1-2/ay. Y: 1-3/yıl
(2) Oksiklorlama ile üretilen bir ton EDC başına.
(3) AY: Oksiklorlamada akışkan yatak. SY: Oksiklorlamada sabit yatak.
(4) 2011-2015 dönemi için normal çalışma koşulları için elde edilen veriler; 0,0002-0,038 ng i-TEQ/l aralığı
(5) 2012-2015 arasında 0,14-0,28 g/t; ön arıtmanın yenilenmesi nedeniyle daha fazla azalma beklenmektedir.
(6) 2011-2015 yılları arasında normal çalışma şartları için elde edilen veriler; 0,001-0,28 µg i-TEQ/t aralığı.
(7) Bir Üye Devletten ek veriler; günlük akışla orantılı numunelere (PCDD/F hariç) göre ortalamalar. Not: <TS: Tespit sınırının altında.
VY: Veri yok.

Nihai çıktı için hesaplamalar, EDC/VCM üretimi dışındaki diğer proseslerin/kaynakların emisyonlara katkıda bulunabileceği dikkate alınmaz. Bu da, hesaplanan spesifik yüklerin EDC/VCM prosesinden gelen gerçek emisyonlardan daha yüksek olacağı anlamına gelir.

Örneğin, EDC için, Tesis 13 ve 17 için bildirilen konsantrasyonlardan türetilen yükler, sınırcı çıkışındaki yüklerden daha yüksektir ve bu da başka kaynakların varlığının bir göstergesi olarak alınabilir. Bakır ve PCDD/F için, emisyonlar ayrıca EDC'nin sadece sabit yatak prosesi tarafından üretildiği yerlerde de bildirilmiş, ancak anketlerde bunların kaynakları belirtilmemiştir. Sabit yataklı oksiklorlama kullanan bir tesis için, Üye Devletlerden biri, nihai atık sudaki konsantrasyonun kabaca yaklaşık yarısı olan 8 µg/l'nin (birkaç yıl boyunca gerçekleştirilen yıllık ölçümlere dayanarak) EDC/VCM üretim sürecine (korozyon nedeniyle oluşan emisyonlar dahil) atfedilebileceğini gösteren, ölçümlerden elde ettiği verileri sağlamıştır; bu, geri kalanı diğer proseslerden/kaynaklardan (örn. PVC üretimi ve soğutma suyu tasfiyeleri) olmak üzere, 0,025 g/t oksiklorlama kapasitesi değerinde emisyonlara karşılık gelir.

11.4.2.1 AAT ünitesine giden organik yükü azaltmaya yönelik teknikler

11.4.2.1.1 UOB'leri gidermek için sıyırma

Açıklama

Uçucu klorlu hidrokarbonlar içeren atık su akımlarının sıyırılması.

Teknik açıklama

EDC, VCM, triklorometan ve karbon tetraklorür gibi uçucu klorlu organik bileşikler, atık sudaki konsantrasyonları 1 mg/l'den az olacak şekilde, buhar veya havayla sıyırma yoluyla etkin bir şekilde giderilebilir. Atık su sıyırıcılarının tepesinden gelen EDC, su yoğunlaştırıcısı ile yoğunlaştırılır. Sıyrılan bileşikler prosese geri döndürülebilir.

Tesis düzenlemesine bağlı olarak, sıyırma atmosferik basınçta veya vakum altında yapılabilir. Vakumlu sıyırma işleminin en iyi sıyırma verimliliğini sağlaması beklenir, ancak daha büyük kolonlar ve vakum pompaları gerektirir. Atık su, korozyonu önlemek ve kloral imhasını sağlamak için kolona pH > 10 ile girer (bir sonraki kısma bakınız). Kolon, paslanmaz çelikten veya plastikten iki veya üç dolgu yatağına veya tepsilere sahiptir.

Birkaç tesis aynı zamanda çamurun presli filtreye ve ardından filtrenin atığına girmeden önce katı maddelerden temizlenmesi için sıyırma işlemini de uygulamaktadır (bkz. 11.3.2). Bunlar esasen, atık suyu sıyırmadan önce katı maddelerin giderildiği tesisleri ifade eder.

Sıyırıcıların çalışması genellikle fiziksel parametrelerle kontrol edilir. Giderme verimliliğini sağlamak amacıyla, sıyırıcının çıkışı, bir çevrimiçi alarm sistemine bağlı olan kilit ayarlı gaz kromatografisi kullanılarak EDC/klorlu hidrokarbonlar için kısa zaman aralıklarıyla (örneğin her 20 dakikada bir) izlenir. Proses kontrolü, ek olarak çözünmüş organik karbonun (DOC) da izlenmesi ile desteklenebilir.

UOB'lerin atık sulardan arındırılması CWW MET-Ref belgesinde daha ayrıntılı olarak anlatılmıştır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık sudan kaçak emisyonların azaltılması.
- Suya klorlu organik hidrokarbonların emisyonlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Tablo 11.24: EDC/VCM sıyrıcı atık suyundaki kirletici içeriği

Tesis	EDC (mg/l)	VCM (mg/l) ⁽¹⁾	İzleme ⁽²⁾	EDC (g/t) ⁽³⁾ ⁽⁴⁾	VCM (g/t) ⁽¹⁾ ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾
#1	0,09	0	T	0,003	0,000
#2	0,19	< 0,001	H	0,08	0,000
#3	0,03	0	A	0,007	0,000
#4	0,5	*	G	0,11	0,000
#7	0,36	0	H	0,11	0,000
#8	0,2	*	A	0,000	*
#9	0,2	< 0,1	A	0,000	0,000
#10	0,024	< 0,1	H	0,005	0,000
#11	0,14	*	S	0,09	*
#13	0,09	0,01	H	0,01	0,000
#16	0,08	0,014	H	0,05	0,012
#17	0,19	0,001	G	0,45	0,007
#18	0,23	*	H	0,07	*
#21	0,17	0,021	G	0,02	0,011
#22	0,13	0,011	G	0,04	0,07
#22 ⁽⁶⁾	0,07	0,017	G	0,04	<0,009

(1) * : Veri yok ve/veya VCM üretimi yok.
(2) Raporlanan izleme sıklığı:
S: Sürekli D: 1-3/gün. H: 1-3/hafta A: 1-2/ay. T: Tek ölçüm.
(3) g/t saflaştırılmış EDC (üretilen EDC ve VCM üretiminden saflaştırmaya geri dönen EDC'nin toplamı).
(4) Tespit sınırının altındaki veriler 0,000 olarak yorumlanmıştır.
(5) g/t VCM üretimi.
(6) Bir Üye Devletten alınan ek veriler; günlük akışla orantılı numuneleri temel alan yıllık ortalama.
Not: 1-5 yıllık ortalamalar.

Sıyrıcıların çıkışında bildirilen ortalama konsantrasyon değerleri geniş bir varyasyon gösterir (EDC: 0,024-9,5 mg/l; VCM: 0,001-0,23 mg/l). 20 tesisten 12'si EDC emisyonlarının < 0,2 mg/l, 14'ü < 0,4 mg/l ve 15 tesis ≤ 0,5 mg/l olduğunu bildirmiştir; Tablo 11.24'te sadece bu 15 tesis listelenmiştir. Spesifik yükler açısından, bu emisyonlar, EDC için sıyrıcı çıkış konsantrasyonu 0,5 mg/l'nin altında olan tesisler için 0,005 - 0,45 g EDC/t EDC saflaştırma kapasitesi aralığına karşılık gelir. Bu tesislerin çoğunun genel anlamda, bir ton EDC saflaştırma kapasitesi (yıllık ortalama) başına 0,7 g klorlu hidrokarbon ESD'yi belirten 98/4 sayılı OSPAR Kararına uyduğu sonucuna varılabilir. Tipik olarak, girişteki daha yüksek uçuculuk ve olası daha düşük konsantrasyon nedeniyle, VCM konsantrasyonları EDC'ninkilerden önemli ölçüde daha düşük, tipik olarak 0,05 mg/l'nin altındadır.

Raporlanan izleme sıklıkları sürekli ile aylık aralıklar arasında değişmekteydi; bu, proses verimliliğini kontrol etmek için gerçekte uygulanan frekansı veya yetkili makamlar tarafından belirlenen (daha düşük) frekansları ifade edebilir. Tablo 11.24'de listelenen 15 tesisten 5'inde, bildirilen emisyonlar günlük veya sürekli örneklemeye dayanır; bunlar genellikle emisyon aralığının üst kısmını (0,1-0,5 mg EDC/l) kapsar (0,1 mg/l'nin altında emisyon bildiren 5 tesis haftalık veya aylık izleme yapmıştır).

Sıyırma tipik olarak atmosferik basınç altında gerçekleştirilir. İki tesiste vakum kullanıldığı rapor edilmiştir. Toplanan veriye göre sadece bir sahada kullanılan basınç altındaki sıyırma, elde edilen çıkış konsantrasyonu açısından nispeten düşük bir performans göstermektedir.

Ortamlar arası etkiler

- Vakum üretimi için enerji (pompalar).
- Buhar üretimi için ısı (işlemden temin edilebilir).

Sıyırıcı çıkışında 0,16 mg/l EDC konsantrasyonu elde etmek için gereken sıyırma buharı tüketimi, 0,32 mg/l'ye ulaşmak için gereken tüketime kıyasla %25'e kadar daha yüksek olabilir.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik hususlar

Toplanan veriye göre, tüm EDC ve EDC/VCM tesisleri ön arıtma için sıyırıcı kullanmaktadır. Sıyırıcı çıkışındaki düşük konsantrasyonlarda, sıyırma verimliliği su sertliğinden etkilenebilir (özellikle de plakalardan toplanan suyun geri dönüştürülmesinde).

Uygulamanın itici gücü

Mevzuat (örn. 98/4 sayılı OSPAR Kararı).

Örnek tesisler

Anwil, Wloclawek (PL); Ineos ChlorVinilys, Wilhelmshaven (DE); Kem One, Lavera (FR); Solvin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Vinnolit, Gendorf (DE); Ineos ChlorVinilys, Rafnes (NO); Spolana, Neratovice (CZ)

11.4.2.1.2 Uçucu olmayan organik maddeleri (kloral) gidermek için hidroliz

Açıklama

Alkali işleme (hidroliz) kloral hidratın ayrıştırılması.

Teknik açıklama

Trikloroasetaldehit (kloral), oksiklorlamadan çıkan atık suda kloral hidrat olarak bulunur. Hidroliz, oksiklorlama prosesinden kloral hidratı ayrıştırmak için alkali pH'ta gerçekleştirilir; alkali koşullarda ve ekzotermik bir reaksiyon ile kloral hidrat, triklorometana (sıyırma yoluyla giderilir) ve formata (kolayca biyolojik olarak parçalanabilir) ayrışır.

Alkali koşullarının sağlanması amacıyla ($\text{pH} > 10$), sıyırma işleminden önce atık suya kostik (sodyum hidroksit çözeltisi gibi) eklenir.

Aynı reaksiyon, klorürü EDC'den kostik yıkama ile uzaklaştırmak için de kullanılır.

Elde edilen çevresel faydalar

Klorlu bileşiklerin suya deşarjlarının azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Sıyırıcı çıktısından prosese verilen triklorometan fraksiyonunun artışı.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Maliyetlerin düşük olması beklenmektedir. Katıların giderilmesi için aşağı akış yönüne kostik ilavesi gerekecektir (bkz. 11.4.2.2.3).

Uygulamanın itici gücü

Mevzuat.

Örnek tesisler

Yaygın olarak kullanılır.

11.4.2.2 AAT ünitesine giden bakır, TAKM ve PCDD/F emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

Suya bakır emisyonlarının ana nedeni katalizör kayıplarıdır. Oksiklorlama sırasında oluşan PCDD/F, oksiklorlama katalizörü gibi partikülat yüzeylere güçlü bir yatkınlığa sahiptir.

Bakır ve PCDD/F'nin suya deşarjları, bu nedenle proses seçimine ve uygulanan atık su arıtmasına bağlıdır. Sabit yataklı oksiklorlamada bakır katalizör taşınımı neredeyse yoktur. Akışkan yatak teknolojisi, bazı katalizör parçacıklarının atık suya aktarılmasına izin verir. Sıyırma işleminden sonra, PCDD/F ve bakırın etkin bir şekilde giderilmesini sağlamak için atık suyun arıtılması (kimyasal çökeltme, flokülasyon ve filtrasyon yoluyla) gereklidir.

11.4.2.2.1 Proses seçimi Oksiklorlama için sabit yataklı reaktörlerin kullanımı

EDC üretiminden gelen atık suda dioksin ile ilgili bileşiklerin bulunması, oksiklorlama prosesinde kullanılan teknolojiye etkilenir.

- Sabit yataklı oksiklorlamada PCDD/F ile kirlenmiş olabilecek bakır katalizör taşınması neredeyse hiç yoktur, ancak harcanmış katalizörün reaktörlerden düzenli olarak çıkarılması gerekir.
- Akışkan yatak teknolojisi, bazı katalizör parçacıklarının atık suya aktarılmasına izin verir. Tehlikeli atık olarak bertaraf edilmesi gereken bu tozların giderilmesi için uygun bir kimyasal çökeltme, flokülasyon ve filtrasyon kombinasyonu ile atık suyun ön arıtması yapılmalıdır. Suya çok düşük seviyede PCDD/F ve Cu emisyonları gerçekleştirilebilir.

Akışkan katalizör yatağı kullanılması, proses gazı arıtma sistemine daha fazla katalizör taşınmasına yol açsa da, daha iyi sıcaklık kontrolü (sıcak noktalar olmadan) sağlayarak yan ürün oluşumunu azaltır.

Açıklama

Oksiklorlama için sabit yataklı reaktörlerin kullanılması (akışkan yataklı işlemin proses verimliliği bakımından faydalarının ağır basmaması halinde)

Teknik açıklama

Sabit yataklı oksiklorlama, sıcaklık kontrolü için kabuk tarafında soğutma suyu akarken, katalizör (alümina üzerinde bakır klorür) borular içinde dolgu halinde, 230–300 °C'de bir veya daha fazla tapalı akış borulu reaktörde gerçekleştirilir. Katalizör yatağı tipik olarak, katalizör aktivitesini değiştirmek için alümina üzerinde küprik klorür ile grafit gibi katkı maddelerinden (seyreltici olarak) oluşur. Boru reaktörlerinin çapı 2 m ila 5 m, uzunluğu ise 4 m ila > 10 m arasında değişir. Katalizör için birkaç bin borudan oluşabilirler.

Oksiklorlama reaksiyonunun son derece ekzotermik olması nedeniyle, reaktörün farklı kademelerinde farklı katalizör aktivitesi seviyeleri oluşturulması ve oksijenin bölünerek eklenmesiyle elde edilen sıcaklık kontrolünü sağlamak için özel dikkat gösterilmelidir. Farklı aktivite seviyelerine ulaşmak için seyrelticiler (tipik olarak grafit) veya kademeli katalizörler (örn. CuCl_2 ve KCl ile) kullanılır. Bu nedenle, reaktör girişindeki katalizör aktivitesi normalde düşüktür ve çıkışta maksimum seviyeye yükselir. Katalizör seyreltme, karışımın ayrışmasını, yani farklı malzemeler kullanıldığında seyrelticinin aktif katalizörden ayrılmasını önlemek için, hassas karıştırma teknikleri ve uygun yükleme prosedürleri gerektirir. Reaktördeki dizilerde, bölünmüş oksijen ekleme kullanılabilir; bu, reaktör girişindeki patlayıcı karışımların daha kolay önlenmesi ve muhtemelen oksitlenme yan ürünlerinin azaltılması için de faydalı olabilir.

Isı transferini ve seçiciliği iyileştirmek için etilen fazla miktarda beslenebilir; reaktör atık gazındaki reaksiyona girmemiş etilen, EDC'ye dönüştürülmek üzere bir doğrudan klorlama reaktörüne gönderilir.

Akışkan yataklı oksiklorlama reaktörleri, iyi bir akışkanlaştırma ve besleme dağıtımı sağlamak üzere tasarlanmış bir destek ızgarası ve besleme püskürtme sistemi ile donatılmış, tipik olarak dikey, silindirik kaplardır. Reaksiyon, bir miktar daha düşük sıcaklıktaki bir yatakta (tipik olarak 220–260 °C civarında) gerçekleştirilir. Akışkan yataklı reaktörler, iyileştirilmiş ısı transferi ve neredeyse izotermal çalışma avantajları sunar ve reaksiyon, besleme kontrolünü daha az kritik hale getiren patlama sınırı dahilinde gerçekleştirilebilir. Ancak dönüşümü ve seçiciliği etkileyen geri karıştırmadan kaçınılamaz. Reaksiyondan gelen ısı, buhar üretmek için kullanılır veya akışkan yatağa yerleştirilmiş dahili soğutma bobinleri tarafından bir kızgın yağ sistemine aktarılır.

Sabit yataklı reaktörlerin aksine, akışkan yataklı reaktörlerde, sürekli olarak sürüklenmiş katalizör kaybı söz konusudur. Bu, siklonlar ve/veya filtreleme sistemleri ile proses gazından kısmen geri kazanılır; geri kalanı ise esas olarak söndürme sisteminden gelen atık suda bulunacak ve daha sonra, üretilen çamurun tehlikeli atık olarak bertaraf edilmesiyle birlikte bakır ve PCDD/F emisyonlarını azaltmak için atık su ön arıtma ile neredeyse tamamen ortadan kaldırılacaktır.

Tablo 11.25, işlemlerin bir karşılaştırmasını göstermektedir. Bununla birlikte, her iki sürecin de sorunlarının çoğu, becerikli çalıştırma ve uygun tedbirlerle en aza indirilebilir:

- Örneğin, sabit bir yataktaki katalizörün değiştirilmesi, katalizör hızlı bir değişimi mümkün kılacak şekilde yedek bir reaktöre yüklenebileceğinden, uzun bir kapatma süresi gerektirmez.
- Sabit bir yatakta iyi bir ısı transferi de sağlanabilir ve katalizör yükleme modeli ve uygun reaktör kontrolünün bir kombinasyonu kullanıldığında izotermal çalışmaya yakın koşullar dahi mümkündür.
- Akışkan yataklı reaktör için, katalizörün sürüklenmesinden kaynaklanan suya deşarjlar, proses gazından kısmi geri kazanım (siklon veya filtreleme), ardından atık sudan katıların çıkarılması ve çamurun uygun şekilde işlenmesi ile en aza indirilebilir.

Tablo 11.25: Akışkan yataklı ve sabit yataklı oksiklorlama sistemlerinin karşılaştırılması

Teknik husus	Akışkan yatak	Sabit yatak
Isı transferi	İyi ısı transferi	Genel olarak zayıf ısı nedeniyle sıcaklık kontrol sorunları taşıma
	İzotermal operasyona yakın	Sıcaklık dağıtım In katalizör yatağı tek tip değil
	İyi sıcaklık kontrolü	Eşit olmayan sıcaklık, ürün seçiciliğini etkileyebilir
	Her zaman iyi karıştırma katalizör parçacıklarının	Statik katalizör parçacıkları, tepkimeye girmemiş maddelerin kırılma riskinin artmasıyla birlikte gözenek tıkanmasına veya koklaşmaya neden olur vasıtasıyla
Verim		
EDC saflığı	Daha yüksek	Daha düşük
Etilen verimi	Bilgi yok	Daha yan ürünler ancak daha düşük etilen ile telafi edildi oksitleme
Basınç düşmesi	Daha düşük ve daha kararlı	Kok oluşumu ve mekanik özelliklerinin bozulması nedeniyle daha yüksek basınç düşüşü artar. sabit yatak
Katalizör performansı	Kararlı performans	Katalizörün etkinliğini daha hızlı kaybetmesi
Bakım		
Katalizör değişimi	Sadece hızlı katalizör takviyesi	Değiştirmek için daha uzun süre kapatma - her biri tam bir katalizör değişikliği
Emniyet		
Yanıcı karışımlar	Oksijen genellikle etilenden ayrı olarak verilir ve bu nedenle reaktanlar genellikle sadece yatakta karıştırılır. Akışkan yatak daha sonra bir alev tutucu görevi görür ve bu da patlamanın tasarımına bağlı olarak patlama riskini ortadan kaldırır veya azaltır. dağıtım ızgarası ve dağıtıcı	Tüm reaktanlar (HCl, etilen ve oksijen) reaktörlere verilmeden önce karıştırılır, bu nedenle daha fazla yanıcı karışım oluşumu riski vardır.
Emisyonlar		
Yatağın türünden bağımsız olarak, oksiklorlama işleminde PCDD/F üretilir. PCDD/F kısmen katalizör partikülleri üzerine adsorbe edilir	Katalizör partiküllerinin bir miktar sürüklenmesi	Normal çalışma sırasında sürüklenme yoktur. Bununla birlikte, katalizörün değiştirilmesi gerektiğinde (her bir ila üç yılda bir) özellikle dikkatli olunmalıdır. Bu işlemi genellikle bir yıkama işlemi izler. Bu teknoloji, kullanılması gereken PCDD / F yüklü atık katalizörü üretir. buna göre
Kaynak: [126, ECVM 2013]		

Bazı şirketler (Avrupa dışında), gazları önce izotermal akışkan yatakta reaksiyona sokarak ve ardından optimum verim ve dönüşüm için sabit yaktan geçirerek, her iki işlemi birleştirmektedir.

Elde edilen çevresel faydalar

Bakır ve PCDD/F'nin atık suya emisyonu potansiyeli düşüktür. Bu nedenle, bakır ve PCDD gideriminden kaynaklanan atık (çamur) yoktur.

Çevresel performans ve işletme verileri

Sabit yataklı oksiklorinasyonlu EDC / VCM ünitesinin çıkış suyundaki bakır için bir Üye Devletten alınan veriler, kombine son arıtmadan önce (yedi yıllık yıllık ölçümler): aralık: 31–222 µg / l ve ortalama: 126 µg / l, yaklaşık 0,09 g / t oksiklorinasyon kapasitesindeki belirli bir yüke karşılık gelir. Bu bakır emisyonlarının kısmen boru malzemesinde kullanılan bakır alaşımlarından kaynaklandığı varsayılmaktadır.

Ortamlar arası etkiler

Akışkan yataklı işleme karşılaştırıldığında, daha yüksek katalizör tüketimi ve kullanılmış katalizörden daha fazla atık.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

İşlemin seçimi (sabit yatak ve akışkan yatak) tüm oksiklorlama ünitesi için temel yerleşimi belirleyeceğinden, teknik yalnızca yeni tesisler için geçerlidir.

Açıklandığı gibi, proses seçimi çevresel performans üzerinde çeşitli açılardan etkilere sahip olacaktır. Teknik gelişmelere bağlı olarak, sabit yataklı işlemin atık su deşarjlarının önlenmesi açısından faydaları, akışkan yataklı işlemin genel proses verimliliği açısından faydalarına ağır basabilir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik hususlar.

Örnek tesisler

Sabit yatak teknolojisi farklı şirketler tarafından kullanılır ve ruhsatlandırılır, ör. INEOS.

Veri toplamada yer alan örnek tesisler: Spolana, Neratovice (CZ); Ineos Vinyls, Stenungsund (SE).

11.4.2.2.2 Gaz fazından ince katalizör parçalarının geri kazanımı

Açıklama

Akışkan yataklı reaktörden katalizör kayıplarını ve dolayısıyla atık suya transferlerini azaltmak için bir siklon veya kuru katalizör filtreleme sistemi kullanılır.

Teknik açıklama

Proses gazı suyla temas ettirilmeden önce ince katalizör parçalarını tutmak için siklonlar veya filtreleme uygulanır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Atık su ön arıtmasından çıkan tehlikeli atıkların azaltılması.
- Suya bakır ve PCDD/F emisyonları potansiyelinin azaltılması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Siklonlar, akışkan yataklı reaktörden çıkan katalizörü tutmak için yaygın olarak kullanılır ve uygulanan teknik, uygun tasarımıyla geri kazanımı en üst düzeye çıkarmaktır. Filtreleme, ruhsatlı oksiklorlama proseslerinin bir özelliği olarak mevcuttur.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik ve çevresel hususlar.

Referans literatür

Filtreleme için: [16, Uhde.ThyssenKrupp 2011] .

11.4.2.2.3 Atık sudaki ince katalizör parçalarını (TAKM), bakır ve PCDD/F'yi gidermek için ön arıtma

Açıklama

İnce katalizör parçalarının (toplam askıda katı maddeler (TAKM)), bakır ve PCDD / F'nin kimyasal çökeltme, pıhtılaştırma ve flokülasyon ve membranla filtrelemenin uygun bir kombinasyonu ile uzaklaştırılması.

Teknik açıklama

Oksiklorlama işlemindeki bakır katalizörden çıkan sürüklenmiş bakır, asidik proses çıkış suyunda kısmen çözülebilir. Çözünmüş bakır, pH'ın 8-9 veya üzerinde olduğu koşullarda alkali çökeltme ile uzaklaştırılabilir. Asılı haldeki katalizör ve çökelmiş bakır daha sonra flokülasyon ve tipik olarak çökeltme ve süzme yoluyla, katıların çıkarılmasıyla ayrılabilir. Filtreleme tipik olarak, dekantasyon işleminden sonra süspansiyonun veya katıların çıkarılmasından sonra toplam atık suyun işlendiği membranla filtreleme (mikro- veya ultrafiltrasyon) olarak gerçekleştirilir. Çamur, tehlikeli atık olarak bertaraf edilmeden önce normalde bir hazneli presli filtre aracılığıyla susuzlaştırılır.

Çoğu durumda, katıların uzaklaştırılması için ön arıtma, oksiklorlama tesisinden çıkan sıyrıcı atığı ile gerçekleştirilir. Ancak bazı durumlarda sıyırma işleminden önce gerçekleşir. Bu durumda, kaçak emisyonlardan kaçınmak için özen gösterilmeli ve çamurun buna göre artırılması gerekecektir. TAKM'yi azaltan teknikler ayrıca PCDD/F içeriğini de azaltacaktır.

Arıtmanın çalıştırılması için gerekli pH ölçümünün yanı sıra, iyi performans sağlamak için çıkıştaki katı içeriğinin de izlenmesi gerekir.

Kimyasal çökeltme, flokülasyon ve membranlı filtrelemenin tümü, CWW MET-Ref'te daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya (bakır ve PCDD /F) ve atığa (biyolojik arıtmadan kaynaklanan kanalizasyon çamuru) kirletici emisyonların azaltılması.

Çevresel performans ve işletme verileri

Tablo 11.26'da, veri toplamadan elde edilen ortalama konsantrasyonlar ve ön arıtmadan sonra bakır, TAKM ve PCDD/F için ilgili spesifik yükler listelenmektedir. Tablo 11.27, bu parametreler için yıllık ortalama aralıklarını vermektedir.

Table 11.26: Ön arıtmadan sonra EDC/VCM atık suyundaki ortalama kirletici içeriği

Tesis	Bakır (mg/l)	PCDD/F (ng TEQ/l)	pH	TAK M (mg/l)	KOİ (mg/l)	Bakır (g/t EDC) ⁽¹⁾	PCDD/F (µg TEQ/t EDC) ⁽¹⁾
#1	0,6	VY	VY	17	VY	0,05	VY
#6	0,4	0,8	8,6	47	763	0,2	2,8
#7	0,6	0,6	8,8	20	1296	0,5	0,5
#8	0,4	VY	8,2	33 ⁽²⁾	529	0,3	VY
#9	0,3	0,2	7,5	7	VY	0,2	0,1
#10	0,2	0,2	10,4	10	2978	0,1	0,1
#11	0,4	1,5	10,4	VY	3129	0,2	0,7
#15	0,5	0,8	8,7	75	425	0,9	1,3

(1) bir ton EDC oksiklorlama kapasitesi başına yük.
(2) Trend: İlk üç yıl için TAKM 37–64 mg/l, son iki yıl için 9 mg/l. Not:
Tüm tesisler, oksiklorlama işleminde akışkan yatak kullanmaktadır.
Tüm tesisler ön arıtma için flokülasyon/çökeltme ve filtrelemeyi birlikte uygulamaktadır. VY: Veri yok.

Tablo 11.27: Ön arıtmadan sonra EDC/VCM atık suyundaki kirletici içeriği - yıllık ortalamaların aralıkları

Tesis	Yıl sayısı	Konsantrasyon			İzleme ⁽¹⁾	
		Cu	PCDD/F	TAKM	Cu	TAKM
		mg/l	ng TEQ/l	mg/l		
#1	< 1	0,6	VY	17	T	VY
#6	5	0,34–0,53	0,28–1,8	40–52	H	H
#7	3	0,58–0,6	0,04–1,58	16–26	H	H
#8	5	0,3–0,6	VY	9–64 ⁽²⁾	H	H
#9	5	0,27–0,71	0,04–0,61	6–9	A	A
#10	5	0,12–0,36	0,05–0,42	8–15	H	G
#11	5	0,16–0,61	0,34–4,17	VY	A	VY
#15	1	0,54	0,8	75	H	G

(1) D: 1–2/gün. H: 1–3/hafta A: 1/ay. T: Tek ölçüm.
(2) Trend: İlk üç yıl için TAKM 37–64 mg/l, son iki yıl için 9 mg/l
Not:
Tüm tesisler, oksiklorlama işleminde akışkan yatak kullanmaktadır.
Tüm tesisler ön arıtma için flokülasyon/çökeltme ve filtrelemeyi birlikte uygulamaktadır. VY: Veri yok.

Tüm tesisler flokülasyon/çökeltme ve filtreleme kullandıklarını bildirmiştir. Atık suyun membranla filtrasyonunun çok düşük TAKM ve PCDD/F seviyelerine yol açması beklenmektedir, bu da Tesis # 3 için PCDD/F verileri ile doğrulanmıştır (Tablo 11.23). Ön arıtma için bildirilen yüksek değerler, bu durumlarda filtrasyonun tam olarak uygulanmadığını gösterir.

Ortalama askıda katıların (TAKM) emisyonları 7 mg/l ila 75 mg/l arasında değişmektedir ve bu, aynı işlemde benzer atık su ile işledikleri için esas olarak arıtma işlemindeki farklılıkları yansıtır. Veriler, TAKM ve PCDD/F konsantrasyonları arasında bir korelasyonun olduğunu göstermektedir.

AKM için, yedi tesisten ikisi ortalama AKM konsantrasyonları (ortalama 1–5 yıl) ≤ 10 mg / l (maksimum yıllık ortalama 15 mg / l ile) rapor ederken, üçüncü bir tesis (Tesis # 8) iyileşme

olduğunu bildirdi. yaklaşık 60 mg / l (ilk üç yıl) ila 9 mg / l (son

iki yıl). Diğer iki saha ortalama konsantrasyonları ≤ 20 mg / l (maksimum yıllık ortalama 26 mg / l ile) bildirdi.

PCDD/F için, bu tesisler 0,2–0,6 ng TEQ/l (veya maksimum yıllık ortalamalar olarak 0,2–1,6 ng TEQ/l) aralığındadır; bu, spesifik yük olarak 0,1–0,5 µg TEQ/t oksiklorlama kapasitesi (veya maksimum yıllık ortalamalar olarak 0,2–2,1 µg/t) değerine karşılık gelir. Bu spesifik yük, sahaların/yılların büyük bölümü için 98/4 sayılı OSPAR Kararında belirtilen 1 µg/t'lik nihai atık su ESD'sinden düşüktür.

Ortalama bakır konsantrasyonu tüm tesisler için 0,2-0,6 mg/l'lik dar bir aralıktadır. Katıların uzaklaştırılması bakımından en kötü performans gösteren tesis (Tesis # 15) haricinde, tüm tesisler 0,05-0,5 g/t oksiklorlama kapasitesi (veya maksimum yıllık ortalama olarak 0,1-0,6 g/t) aralığındadır; bu da, 98/4 sayılı OSPAR Kararında belirtilen 1 g/t'lik nihai atık su ESD'sinden azdır.

Kombine nihai biyolojik arıtmadan sonraki kirletici içeriği için (bkz. Tablo 11.23), varsayımsal tek kaynak olarak oksiklorlama (akışkanlaştırılmış yatak) ile ilgili durumlarda, ilgili spesifik yükler bakır için 0,03 g/t ila 0,08 g/t oksiklorlama kapasitesi arasında (Tesis 2 ve yine Tesis 15 hariç) ve PCDD/F için ise 0,01–0,19 µg TEQ/t oksiklorlama kapasitesi arasında değişecektir, bu da yukarıda bahsedilen 98/4 sayılı OSPAR Kararında belirtilen ESD'ler ile makul ölçüde benzerdir.

Ortamlar arası etkiler

Katıların uzaklaştırılmasından kaynaklanan çamur (tehlikeli atık).

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı (örn. 98/4 sayılı OSPAR Kararı).

Örnek tesisler

Anwil, Wloclawek (PL); Ercros, Vila-Seca (ES); SolVin, Jemeppe-sur-Sambre (BE); Innovyn, Martorell (ES); SolVin, Rheinberg (DE); SolVin, Tavaux (FR); SolVin, Zandvliet (Antwerp) (BE); Ineos ChlorVinyls, Tessengerlo (BE)

11.4.3 Hammadde tüketimini ve atık oluşumunu azaltmaya yönelik teknikler

Hammadde tüketimi ve atık oluşumu, aşağıdaki önlemlerle azaltılır:

- seçiciliğin iyileştirilmesi ve dolayısıyla yan reaksiyonlardan istenmeyen bileşiklerin oluşumunun azaltılması;
- malzemenin yeniden kullanım için geri kazanılması;
- malzemenin yeniden kullanım için artırılması;
- hammadde tüketen ve atık üreten azaltma önlemlerine olan ihtiyacın azaltılması.

Yan ürün HCl'nin oksiklorlama yoluyla yeniden kullanımı, dengeli prosesin merkezinde yer alır; ancak başka amaçlar için kullanılmak üzere pazarlanması da mümkündür. Geri dönüşüm de, sürecin doğal bir özelliğidir. Bu, esas olarak VCM ünitesinden gelen tepkimeye girmemiş etilenle ve sıklıkla oksiklorlama süreciyle, ayrıca diğer birkaç proses akışıyla ilişkilidir.

11.4.3.1 Doğrudan klorlama

Verimler ve seçicilik yüksektir (>% 99) ve yüksek saflıkta besleme kullanımı ve uygun reaksiyon koşulları ile sağlanır. Katalizörlerde yapılan iyileştirmelerin (örn. demir klorürün diğer inorganik tuzlarla ikamesi) yüksek sıcaklıkta klorlamada yan ürünlerin oluşumunu daha da azalttığı öne sürülmüştür (bkz. Uhde/Vinnolit broşürü [16, Uhde.ThyssenKrupp 2011]).

Yüksek sıcaklıkta klorlamaya kıyasla, düşük sıcaklıkta klorlama işleminde, katalizörün üründen yıkanarak çıkarılması gerekir, bu da katalizör kaybına neden olur ve atık olarak çamur oluşumuna yol açar (bkz. 11.2.2.1 ve 11.4.2.2).

11.4.3.2 Oksiklorlama

Hammadde tüketimini azaltmak, proses verimliliğini artırmak ve atıkları azaltmak için proses optimizasyonu, *diğerlerinin yanı sıra* aşağıdakileri dikkate alacaktır:

- Reaksiyon sıcaklığı kontrolü: 325 °C'nin üzerinde, katalizör devre dışı kalır ve yan ürün üretimi artarak CO ve CO₂ oluşumuna yol açar. Yüksek sıcaklıklarda çalıştırma, artan yan ürün oluşumuna yol açar.
- Optimal katalizör sistemi tasarımı (seyreltme, partikül boyutu, hazırlık vb.) aşırı ısınmayı ve safsızlık oluşumunu önleyebilir.
- Akışkan yataklı reaktörler, daha homojen sıcaklıkları dolayısıyla daha az yan ürüne neden olur. Akışkan yataklı reaktörler, atık su ön arıtmasından sürekli bir tehlikeli atık üretirken (kirli katalizör ve flokülasyon maddeleri içeren çamur), sabit yataklı reaktörler, periyodik katalizör değişimleri sırasında ortaya çıkan daha yüksek kullanılmış katalizör oranlarına sahiptir. Bkz. 11.4.2.2. kısmı.
- Oksiklorlama beslemesi: oksijen, havadan daha yüksek verim sağlar. Bkz. 11.4.1.1.2.kısım.
- EDC havalandırma kayıplarını en aza indirmeye yönelik tedbirler (yoğunlaştırıcılar veya EDC absorpsiyonu veya soğutma gibi) verimi önemli ölçüde artırır.
- HCl'nin saflığı (taze ve geri dönüştürülmüş): Çoğu durumda, EDC parçalama bölümünden gelen HCl, bir klor kaynağı olarak kullanılır. Hammadde tüketimi açısından proses verimliliğini azaltacak yan reaksiyonlardan kaçınmak için organik madde içeriği kontrol edilmelidir (örn. VCM, asetilen). Ayrıca bkz. 11.4.1.1.1 kısmı. Bu geri dönüştürülmüş HCl'deki asetileni gidermek için genellikle etilene seçmeli hidrojenleme kullanılır.

11.4.3.3 EDC parçalama ve VCM saflaştırma

Hammadde tüketimini azaltmak, proses verimliliğini artırmak ve atıkları azaltmak için proses optimizasyonu, *diğerlerinin yanı sıra* aşağıdakileri dikkate alacaktır:

- EDC besleme saflığı önemlidir; çünkü beslemede eser miktarda bulunan türler parçalama reaksiyonunu engeller. EDC besleme saflığının daha sıkı kontrolü, kirlenmeyi ve yan ürün oluşumunu azaltabilir.
- İyileştirilmiş fırın tasarımı: ters yönlü akış, sıcak noktalardan kaçınma vb.
- İlerleticilerin veya başlatıcıların kullanımı: Bkz. 11.4.1.2.3.
- Söndürme: Yan reaksiyonları ve yüksek sıcaklıklarda kok/katran oluşumunu önlemek/durdurmak için fırın çıkışında piroliz çıkış gazının hızlı soğutulması gerçekleştirilir. Bkz. 11.4.3.4.2.kısım.
- EDC parçalayıcı fırınlarında düz alevli brülörlerin kullanılması. Bu brülörlerin kullanımı, proses borularının duvarlarındaki sıcak noktaları ve sonuç olarak yüksek sıcaklıklardan dolayı yan ürünlerin üretimini azaltabilir. Alternatif olarak, teras duvarlı parçalayıcılar (örneğin Foster Wheeler tasarımı), düz alevli brülörler kullanmadan homojen ısı akısı profillerine ulaşabilir. Ayrıca bkz. 11.4.3.4.4.

- VCM saflaştırmadan elde edilen EDC, EDC saflaştırma işlemine geri dönüştürülür.
- HCl'yi oksiklorlamada yeniden kullanmak için asetilen içeriğinin kontrol edilmesi gerekir (yukarıdaki oksiklorlama kısmına bakınız).

11.4.3.4 EDC parçalamadan kaynaklanan kokun azaltılması

Kok oluşumunun önlenmesi, esas olarak kok birikiminin reaksiyonun seçiciliği üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle, EDC parçalama için fırının işletilmesinde önemli bir husustur. Kok oluşumu, yüksek duvar sıcaklıkları (sıcak noktalar dahil) ve yüksek oranda klorlu hidrokarbonların, örn. trikloretilenin varlığıyla artar.

Normal çalışma sırasında kok, örn. filtrasyon veya tortulaştırma yoluyla VCM'den çıkarılır. Aynı zamanda ağır uçlar ile sürüklenerek prosesi terk eder. Parçalama reaktöründe kalan kok zaman zaman kok giderme uzaklaştırılır (bkz. 11.2.3.1). Herhangi bir kaynaktan gelen kok, katı atık olarak son bulur ve normalde yakılır.

Beslemenin yüksek saflığı gerekliliğine (ağırlıkça >% 99,5) ek olarak, kok oluşumunu azaltmak için bir dizi teknik vardır. Aşağıda listelenen tüm teknikler, elde edilen ortak çevresel faydalara sahiptir (bazı durumlarda etkileri düşük olsa da):

- EDC parçalamanın seçiciliğinin geliştirilmesi;
- ton ürün başına daha düşük kok oluşumu/atık;
- kok birikimi nedeniyle daha düşük yalıtımla daha düşük enerji tüketimi;
- kok giderme için daha düşük enerji tüketimi.

Azaltılmış kok giderme sıklığının ve bu sayede ortaya çıkan uzatılmış üretim döngüleri ve daha iyi proses performansı, ekonomik faydalar getirecek ve tekniklerin uygulanması için ana itici güç olacaktır.

11.4.3.4.1 İlerleticilerin kullanımı

Reaksiyon sıcaklığının 500 °C'nin altında tutulması kok oluşumunu önler ancak reaksiyon hızını düşürür. İlerleticilerin kullanılmasıyla, düşük sıcaklıklarda yüksek reaksiyon hızları elde edilebilir (bkz. 11.4.1.2.3). Ancak bu, optimum piroliz sıcaklık profilini belirleyen birkaç faktörden (basınç ve ısı yükü dağılımı gibi) yalnızca biri olacaktır.

11.4.3.4.2 Hızlı söndürme ile kok azaltımı

Parçalamadan çıkan proses gazının hızla soğutulması, yan ürün oluşumunu azaltır. Soğutma çok yavaş yapılırsa, ağır uçlarda ve katranlara önemli verim kayıpları meydana gelebilir. Bu nedenle, sıcak proses gazı normal olarak söndürülür ve bir söndürme kulesinde soğuk EDC ile doğrudan temas yoluyla kısmen yoğunlaştırılır. Alternatif olarak, proses gazı ilk olarak, söndürme kulesinde söndürülmeden önce bir transfer hattı değiştiricisinde (TLE) soğuk sıvı EDC fırın beslemesi ile ısı değişimi yoluyla soğutulabilir. Bu durumda, verilen EDC fırın beslemesinin ön ısıtması ve buharlaştırılması için bir TLE uygulaması, parçalayıcı fırını ateşlemek için gerekli yakıt gazının ve/veya beslemeyi buharlaştırmak için gereken buharın miktarını azaltarak enerji tasarrufu sağlar.

11.4.3.4.3 Ön buharlaştırma ile kok azaltımı

Açıklama

Yüksek kaynama noktalı kok öncüllerinin uzaklaştırılması için reaktörün yukarı akışındaki EDC'nin buharlaştırılmasıyla kok oluşumu azaltılır.

Teknik açıklama

Yukarı akış yönündeki EDC ön buharlaştırma, fırında kok oluşumunu azaltır, çünkü beslenen EDC'deki yüksek kaynama noktalı safsızlıklar (kok oluşumunun öncüleri) çoğunlukla buharlaştırıcıda kalır ve fırına girmesi engellenir. Ancak buharlaştırıcıda bir miktar kok oluşacaktır ve sonuç olarak buradan çıkarılması gerekecektir.

Referans literatür

[16, Uhde.ThyssenKrupp 2011] .

11.4.3.4.4 Düz alevli brülörlerin kullanımı

Bu, parçalayıcı fırınlarında düz alevli brülör veya teras duvarı brülörlerinin kullanılmasını ifade eder. Bu brülörlerin kullanılması, yüksek sıcaklıklarda proses borularının duvarlarındaki sıcak noktaları ve ilgili yan reaksiyonları azaltabilir.

EDC parçalayıcı fırınlarında düz alevli brülörlerin kullanılması, daha düşük bir kok oluşum oranı sağlayacaktır. Alternatif olarak, teras duvarlı parçalayıcılar (örneğin Foster Wheeler tasarımı), düz alevli brülörler kullanmadan homojen ısı akısı profillerine ulaşabilir.

Düz alevli brülörlerin kullanılması, boruları brülör alevleri/alev sıcaklığından kaynaklanan hasarlara karşı korumak için esastır (alev sıcaklığı > 1.000 °C iken, boru duvarı tasarım sıcaklığı yaklaşık 650 °C'dir).

Brülör konfigürasyonundaki değişiklikler tüm fırının düzenlenme biçimini değiştirecektir ve bu nedenle teknik, yalnızca yeni fırınlar veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir.

11.4.3.4.5 Uygun yapı malzemelerinin kullanılmasıyla kok oluşumunun azaltılması

Açıklama

Kok oluşumunu geciktiren boru yapı malzemelerinin seçilmesi.

Teknik açıklama

Parçalayıcı borularının yapımı için kullanılan malzemelerde mevcut herhangi bir nikel (herhangi nikel oksit bölgeler dahil), kok oluşumunu katalize etme potansiyeline sahiptir. Bu nedenle bu teknik, düşük nikel seviyelerine sahip malzemelerin veya mevcut nikel (oksit) alanlarına erişimi engelleyen uygun yüzey kaplamasının kullanılmasıyla ilgilidir.

Çevresel performans ve işletme verileri

EDC parçalayıcıları için, belirli metallerin benzer şekilde davrandığı ve pratik deneyimlere göre farklı kok oluşum seviyelerine dair hiçbir gösterge olmadığı bildirilmiştir. Proses koşullarından kaynaklanan etkilere kıyasla, bunun etkileri düşük olabilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Parçalayıcı borularında daha az dirençli metallerin kullanılması sızıntı riskini artırabilir ve güvenliği tehlikeye atabilir.

11.4.3.5 Sıvı kalıntıların bertarafı ve klorun hidrojen klorür olarak geri kazanımı için bir yakma fırınının kullanılması

Açıklama

Sıvı kalıntıların bertaraf edilmesi ve klorun hidrojen klorür olarak geri kazanılması için bir yakma fırınının kullanılması. HCl, yakma fırını çıkış gazından geri kazanılır (suyla veya seyreltilmiş HCl ile yaş yıkama yoluyla) ve yeniden kullanılır (örneğin oksiklorlama tesisinde)

Teknik açıklama

Yan ürün olarak yeniden kullanılamayan veya pazarlanamayan sıvı kalıntılar (çoğunlukla EDC arıtma ünitesinden) yakılır (genellikle hava ile) ve tamamen CO₂, HCl ve suya dönüştürülür. Yakma fırını, organik klor atıkları üreten diğer tesislerle ortak olabilir.

Yakma fırını çoğu zaman, beslemenin bir parçası olarak havalandırma gazlarını almak ve EDC/VCM işleminden gelen kombine atık gaz akışlarını ve muhtemelen organoklor bileşikler üreten diğer tesislerden gelen havalandırma akışlarını birlikte arıtmak üzere tasarlanmıştır (bkz. 11.4.1.3).

Yakma sıcaklığı, klorlu bileşenlerin (oksiklorlama prosesinin ağır uçlarında bulunabilecek PCDD/F gibi kirleticiler dahil) tamamen yok edilmesini sağlayacak kadar yüksek olmalıdır. Tipik olarak yakma odasından hemen sonra bir söndürme adımı içerecek şekilde en baştan PCDD/F oluşumunu önleyecek şekilde çalıştırılmalıdır (atık su olarak belirli bir tasfiye ile devre halinde gerçekleştirilir). Isı, buhar olarak geri kazanılır. Daha fazla bilgi için WI MET-Ref'e bakınız.

Basınç altında çalıştırıldığında, elde edilen proses akışı doğrudan akışkan yataklı oksiklorlamaya yönlendirilebilir. Bununla birlikte, çoğu durumda HCl, atık gazdan sulu yıkayıcılar (absorberler) ile geri kazanılır ve bu da tesis içinde kullanılabilir (örneğin, atık nötralizasyonu veya sudaki mineralleri gidermek için) veya dışarıya satılabilecek ticari kalitede % 25-35'lik bir hidroklorik asit çözeltisine yol açar; kalıntı miktarlardaki HCl ve Cl₂ ise, kostik yıkama ile daha da azaltılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Tehlikeli kalıntıların imhası/bertarafı.
- Klorun HCl olarak geri kazanımı.
- Hava emisyonlarının azaltılması (kombine atık gaz arıtımı için kullanıldığında).

Çevresel performans ve işletme verileri

EED'nin IV. Bölümü uyarınca organoklor bileşiklerinin tamamen yok edilmesini sağlamak için, son yakma aşamasında en az iki saniye boyunca > 1.100 °C'lik sıcaklığın sağlanması gereklidir.

Havaya salınan emisyonlar için 11.4.1.3.kısımına bakınız.

Yakma fırınlarından ısı geri kazanımı: Toplanan veriye göre, rapor edilen enerji geri kazanımı/tasarrufu 180 GJ/yıl ile 540 GJ/yıl arasındadır.

Ortamlar arası etkiler

Yakma işleminden NO_x emisyonu.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı. 2010/75 sayılı AB Direktifinin IV. Bölümünde belirtilen gereklilikler, bu tesisler için geçerli olacaktır. Bunlar, daha geniş bir madde yelpazesi için emisyon sınır değerlerini belirler ve bunların sürekli olarak izlenmesini gerektirir.

Örnek tesisler

Toplanan veriye göre, AB'deki çoğu EDC/VCM fabrikasında, tipik olarak kombine EDC/VCM atık gaz akışlarının boru sonu arıtımı için de kullanılan bir sıvı yakma fırını vardır.

Veri toplama çalışması, AB'deki:

- sekiz tesisin HCl'yi geri kazanmak için *yerinde* sıvı yakma uyguladığını;
- iki tesisin *dışarıda* sıvı yakma özelliği olduğunu;
- dört tesisin sıvı yakma fırınından çıkan havalandırmaları ortak havalandırma arıtma ünitesine kanalize ettiğini bildirdiğini;
- bir tesisin, sıvı yakma tesisinin paylaşılan havalandırma arıtma ünitesine entegre olduğunu bildirdiğini; ve
- diğer tesislerin havalandırmaları OC reaktörüne yönlendirildiğini bildirdiğini göstermiştir.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

11.4.3.6 Klorlu organik yan ürünlerin geri kazanımı

Açıklama

Klorlu bileşiklerin diğer kullanımlar için izolasyonu ve saflaştırılması.

Teknik açıklama

Bazı tesislerde, kloroetan ve 1,1,2-trikloroetan gibi önemli yan ürünler geri kazanılır ve diğer klorlu hidrokarbon işlemleri için hammadde olarak yeniden kullanılır (veya bu şekilde kullanılmak üzere pazarlanır). Örneğin 1,1,2-trikloroetan, 1,1-dikloroetilen üretmek için kullanılabilir, monokloroetan ise oksiklorlama bölümüne geri döndürülebilir veya etil selüloz üretimi için bir besleme stoku olarak kullanılabilir.

Bazı hafif ve ağır fraksiyonlar, diğer klorlama işlemleri için besleme stoku olarak kullanılabilir; ancak bu seçeneğin uygulanması, klorlu çözücülerin üretiminin azalması nedeniyle azalmaktadır.

Tekniğin uygulanması, güvenilir talebin yeterliliğine veya aşağı akış yönündeki kullanıcıların mevcudiyetine bağlıdır.

Elde edilen çevresel faydalar

Bu teknik, atık yakma işleminden kaynaklanan atık oluşumunu ve emisyonları azaltır.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknik, damıtma ünitesinde büyük değişiklikler gerektirebilir.

Ekonomi

Ekonomik denge, atık bertarafı/arıtması için daha düşük işletme giderleri ile, ek damıtma tesislerine yapılan yatırım ve ilgili işletme giderlerine (esas olarak enerji) kıyasla satışlardan veya dahili yeniden kullanımdan sağlanan faydaları içerir.

11.4.4 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler, enerji talebini azaltmayı veya geri kazanımı güçlendirmeyi ve EDC/VCM prosesinde ısıнын geri kazanımı için mevcut olan imkanlardan faydalanmayı amaçlayan proses seçeneklerini (örn. HTC) kapsar.

Doğrudan klorlama ve oksiklorlama reaksiyonları oldukça ekzotermiktir. Bununla birlikte, EDC parçalama işlemi endotermik bir reaksiyondur ve EDC ve VCM ayrımları enerji (buhar) tüketicileridir. Bu durum, enerji geri kazanımı ve yeniden kullanımı için imkan sağlar. Ünite tasarımı ve genel kimyasal tesisi içindeki proses entegrasyonuna bağlı olmakla birlikte, EDC/VCM ünitelerindeki bazı yaygın uygulamalar şunlardır:

- fırın yanma gazlarından ısı geri kazanımı;
- parçalayıcı fırınından çıkan proses gazından ısı geri kazanımı;
- buhar üretimi veya ısıнын oksiklorlama reaktöründeki kızgın yağ sistemine geri kazanımı;
- yüksek sıcaklıkta klorlama durumunda, EDC'yi buharlaştırmak/damıtmak ve/veya bazı damıtma kolonlarını kaynatmak için düşük seviyeli reaksiyon ısısının kullanılması;
- atık yakma fırınlarından ve oksitleyicilerden çıkan gazdan ısı geri kazanımı.

Elektrik enerjisine esas olarak sıkıştırma için ihtiyaç duyulur. Oksiklorlama için tüketimi, oksidan olarak saf oksijen (hava yerine) kullanılmasıyla azaltılır (bkz. 11.4.1.1.2).

11.4.4.1 Doğrudan klorlama için kaynatma reaktörünün kullanılması

Açıklama

Etilenin doğrudan klorlanması, kaynatma reaktörleri kullanılarak gerçekleştirilir.

Teknik açıklama

EDC'nin sıvı reaksiyon karışımından damıtılmasını sağlayan bir kaynatma reaktörünün kullanılması, aşağıda listelenen çevresel faydaları (LTC işlemine kıyasla) elde etmek için HTC işleminin (bkz. 11.2.2.1) temel unsurudur.

Elde edilen çevresel faydalar

- Doğrudan klorlama ve entegre EDC/VCM işlemiyle ilişkili enerji tüketiminin azaltılması.
- Daha az katalizör tüketimi.
- Su tüketiminin ve atık su oluşumunun önlenmesi/azaltılması.
- Katalizör ayırımından kaynaklanan atık olmaması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Entegre prosesin yerleşim ve arayüzündeki temel farklılıklar nedeniyle; LTC ünitesinin HTC ünitesi ile değiştirilmesi, proses akışını ve EDC/VCM işleminin diğer üniteleriyle enerji ara bağlantılarını ayarlamak için ek önlemler gerektiren, yeni bir doğrudan klorlama tesisi inşası anlamına gelir.

Ekonomi

Yatırım, LTC'ye göre daha yüksektir; ancak işletme giderleri (enerji, katalizör, atık bertarafı) açısından faydalar mevcuttur.

Yeni bir DC ünitesi inşa etmek, büyük bir yatırımdır.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Veri toplamada, tesislerin yaklaşık yarısı kaynatmalı reaktörler kullandığını bildirmiştir.

Referans literatür

[17, Rossberg 2006], [18, Cowfer ve ark. 2006].

11.4.4.2 EDC parçalama için enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

EDC parçalayıcılarındaki enerji tüketimini azaltmak için proses optimizasyonu, diğer unsurların yanı sıra aşağıdakileri dikkate alacaktır:

- Parçalama fırından çıkan proses gazından geri kazanılan ısı, tesisin enerji durumuna bağlı olarak fırına verilen EDC beslemesini buharlaştırmak veya buhar üretmek için kullanılabilir. Toplanan veriye göre, tesislerin çoğu fırından çıkan proses gazından ısıyı geri kazanmaktadır.
- EDC parçalama işlemi seçimi: Daha yüksek basınçlı işlemler (2,0-3,0 MPa) sıklıkla kullanılır; çünkü yüksek basınç fırın boyutunu azaltır, ısı transferini iyileştirir ve aşağı akışta gerçekleştirilecek olan ayırmayı kolaylaştırır. Orta basınç (1,0-2,0 MPa) daha az yan ürün oluşumuna yol açarken, aşağı akışta ayırma hala mümkündür. Bununla birlikte, yeni kurulumlarda, yan ürün oluşumunu önemli ölçüde azalttığı için normalde düşük basınçlı parçalama kullanılır.
- Buharla beslenen parçalayıcılar için, demir birikmesini (ve ısı transferinin azalmasını) önlemek için EDC parçalayıcıların akış yukarısında bir besleme tasfiyesi uygulanır.
- EDC parçalamada ileticilerin kullanılması (bkz. 11.4.3.4.1) enerji talebini azaltacaktır.
- Daha ağır parçalama koşulları, EDC'nin VCM'ye daha yüksek orandaki dönüşümüne yol açacaktır (tipik % 50-65 dönüşüme kıyasla). Parçalama dönüşümü ne kadar yüksekse, EDC'nin geri dönüşümü o kadar düşük olur ve dolayısıyla EDC saflaştırması için enerji kullanımı da o kadar az olur. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıklar ve daha yüksek parçalama dönüşümleri, yan ürün ve kok oluşumunu artırma eğilimindedir.

11.5 Geliştirilmekte olan teknikler

11.5.1 Etan bazlı VCM üretimi

Açıklama

Etilen besleme stoku yerine etana dayalı yeni katalitik proses teknolojisi, Mayıs 1998'den beri Almanya'nın Wilhelmshaven kentindeki 1.000 ton/yıl kapasiteli pilot fabrikasında test aşamasındadır.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Bugüne kadar ticari endüstriyel üretim gerçekleştirilmemiştir.

Çevre koruma düzeyi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

PVC zinciri boyunca üretim maliyetlerinde % 20–30 azalma.

Gelecekte MET olma olasılığı

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referanslar

[101, Khoo 2013].

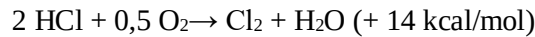
11.5.2 Oksiklorlama yerine HCl'nin doğrudan oksitlenmesi

Açıklama

Oksiklorlama, HCl'nin Cl₂'ye doğrudan oksitlenmesi (Sumitomo işlemi) ile önlenir.

OC reaksiyonunun temelini oluşturan kavram, EDC parçalamada üretilen HCl'yi doğrudan EDC üretimi için yeniden kullanarak dengeli bir süreç elde etmektir.

Alternatif olarak, HCl doğrudan Cl₂'ye dönüştürülebilir ve böylece OC reaksiyonunun dezavantajlarının (örn. doğrudan klorlamaya kıyasla daha fazla yan ürün üretilmesi) önüne geçilebilir. Bu, klasik Deacon reaksiyonu aracılığıyla mümkün olabilir:



Bir alternatif, HCl'nin elektrolitik oksitlenmesi olabilir; bu, örneğin TDI üretimi bağlamında uygulanmaktadır (bu MET-Ref belgesinin 10. Bölümüne bakınız).

Başka bir yaklaşım, döngüsel bir oksidasyon işlemi kullanmak olacaktır. Muhtemelen en iyi bilinen uygulama Kellogg (A.G. Oblad (1969) 'Kel-Clor süreci' San. Müh. Chem. 16 (7) pp. 23–26): HCl'nin 4 bar ve 260–320 ° C'de oksidasyonu için nitrosil sülfürik asit (HNSO₅) kullanan bir döngüsel oksidasyon işlemi. Bununla birlikte, bu süreç yalnızca birkaç yıldır geniş ölçekte kullanılmaktadır ve ekonomik olarak uygulanabilir olduğu henüz kanıtlanmamıştır.

Deacon reaksiyonunu kullanmak için, daha yüksek etkinliğe sahip ve daha düşük reaksiyon sıcaklıklarına izin veren, böylece dengeyi klorda daha yüksek bir verime doğru kaydıran iyileştirilmiş katalizörler geliştirilmiştir.

Sumitomo şöyle bir işlem geliştirmiştir: Hidrojen klorür ve oksijen, Ru/Ti katalizörlü sabit yataklı bir reaktörde, gaz fazı reaksiyonunda reaksiyona girer. Reaksiyon ısısı, ısı transfer tuzu

kullanılarak uzaklaştırılır ve buhar olarak geri kazanılır. Proses gazı söndürölür ve su ve

reaksiyona girmemiş HCl, absorpsiyon yoluyla uzaklaştırılır. HCl geri dönüştürülür. Proses gazı konsantrasyonunda sülfürik asit kullanılarak kurutulur. Klor, sıkıştırma ve yoğunlaştırma ile ayrılır.

Ticari olarak geliştirilme durumu

2003 yılında 100.000 ton/yıl klor kapasitesine sahip bir tesis faaliyete geçmiştir.

Çevre koruma düzeyi

Prosesin bir ton klor başına 1,05 ton HCl, 163 Nm³ O₂ ve 165 kW's tükettiği bildirilmiştir. Enerji tüketimi, elektroliz kullanımına kıyasla çok daha az olacaktır (1100 kW's/t).

EDC üretimi ile ilgili olarak, oksiklorlama yerine doğrudan HCl oksitlemenin kullanılmasının faydaları şunlardır:

- EDC için toplam verimi % 99'un üzerine çıkarır (bkz. doğrudan klorlama);
- Havaya ve suya OC prosesi ile ilgili emisyonları önler (yani, dengeli bir EDC/VCM ünitesinin klorlu bileşiklerinin emisyonlarının çoğunu önler) (yan ürünlerin işlenmesi dahil);
- OC işlemiyle ilgili atıkları önler.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Sumitomo işlemi için maliyetler; OC işlemi artı ilgili aşağı akış tesis maliyetlerinden, OC'nin yerine kurulacak DC kapasitesi ile ilgili maliyetlerin çıkarılması ile elde edilen sonuçla benzer olacaktır.

MET ile ilgili maliyet tasarrufları, esas olarak yerine getirildiği OC prosesinin aşağıdakilerle ilgili maliyetler içindir:

- atık gaz arıtımı;
- atık su arıtma: sıyırıcı ve akışkan yataklı reaktörler için, çamur bertarafı dahil katıların uzaklaştırılması;
- atık yakma;
- atık bertarafı (sabit yataklı OC: kullanılmış katalizör).

Gelecekte MET olma olasılığı

Yüksek. Sürecin kendisi yalnızca düşük emisyon seviyeleri oluşturuyor gibi görünmektedir ve ayrıca klor kullanan ve yan ürün olarak HCl üreten diğer süreçler için ticari olarak ilgi çekmesi beklenmektedir.

Örneğin. TDI / MDI üretimi.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Halihazırda ruhsatlanabilir.

Referanslar

[102, Iwanaga ve ark. 2004].

10 HİDROJEN PEROKSİT

10.1 Genel Bilgiler

Hidrojen peroksit (H_2O_2), birçok endüstriyel alanda, özellikle kimya endüstrisinde ve çevrenin korunmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Kullanımından kaynaklanan tek bozunma ürünü sudur ve bu nedenle kimya endüstrisinde çevre dostu üretim yöntemlerinde önemli rol oynar.

Avrupa'da hidrojen peroksitin %50'si kimyasal sentezde kullanılmaktadır. Deterjanlarda kullanılan sodyum perkarbonat, Batı Avrupa'da hidrojen peroksitin en büyük tek çıkış noktasıdır. Hidrojen peroksit ayrıca sodyum perkarbonat gibi diğer ağartıcı bileşiklerin üretiminde de kullanılır. Batı Avrupa'da üretilen ve hidrojen peroksit kullanan diğer önemli ürünler arasında propilen oksit, epoksitlenmiş yağlar (özel plastikleştiriciler), katekol / hidrokinon (fotoğraf endüstrisi, polimerizasyon inhibitörleri, antioksidanlar, kimyasal ara ürünler), hidrazin, organik ve inorganik peroksitler, perasetik asit ve kaprolakton bulunur. Hidrojen peroksit, farmasötik bileşiklerin üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır.

Avrupa'daki bir sonraki en önemli uygulama kağıt ağartmadır; hidrojen peroksitin % 41'i bu işlem için kullanılır. Kimyasal ve mekanik kağıt hamurunun ağartılmasında ve geri dönüştürülmüş kağıtların mürekkebinin giderilmesinde kullanılır. Özellikle bu son kullanımda, giderek artan hacimlerde hidrojen peroksit tüketilmektedir.

Hidrojen peroksit üretiminin % 8'i tekstil sanayiinde kullanıldığından, şu anda endüstride baskın ağartıcıdır, ancak Batı Avrupa'ki genel tekstil ağartma maddeleri pazarı durgun veya azalmaktadır.

Hidrojen peroksitin diğer kullanımları arasında endüstriyel atıkların ve şebeke suyunun arıtılması yer alır. Ayrıca dezenfeksiyon, saç ağartma, kozmetik, gıda işleme, bulaşsız paketleme, roket yakıtı, ahşap ağartma ve asitle işlenmiş mikroçiplerin temizlenmesi vb. için de kullanılır.

Hidrojen peroksit organik bir kimyasal olmamasına rağmen, ağırlıklı olarak organik maddeler kullanılarak üretildiği için bu MET-Ref'e dahil edilmiştir. Alkilantakinon oksitleme (AO) prosesi ile endüstriyel ölçekte üretilir. Bu işlem, organik çözücü karışımı içinde çözündürülmüş bir alkilantakinonun sırasıyla hidrojenlenmesini ve oksitlenmesini, ardından oksitleme ürünü H_2O_2 'yi geri kazanmak için sıvı-sıvı ekstraksiyonunu içerir.

2010 yılında, Avrupa'daki hidrojen peroksit üretim kapasitesi 1,4 milyon tondur ve bu, küresel kapasitenin % 35'iydi. Avrupa hidrojen peroksit üretimi Tabloda özetlenmiştir.

12.1 altında.

Tablo 12.1: Avrupa'daki hidrojen peroksit üreticileri

Ülke	Şehir	Operatör	Kapasite (kt/yıl)
Avusturya	Weissenstein	Evonik	50
Belçika	Zandvliet (Antwerp)	Solvay	230
Belçika	Jemeppe-sur-Sambre	Solvay	70
Belçika	Antwerp	Evonik	110
Finlandiya	Oulu	Kemira	75
Finlandiya	Voikkaa	Solvay	65
Fransa	Jarrie	Arkema	115
Almanya	Bernburg	Solvay	70
Almanya	Rheinfelden	Evonik	50
Almanya	Leuna	Arkema	40
İtalya	Rosignano	Solvay	35
Hollanda	Delfzijl	Peroxychem (artık Evonik)	60
Hollanda	Europoort	Kemira	46
Norveç	Rjukan	Akzo Nobel	21
Polonya	Pulawy	Zakłady Azotowe Pulawy	10
Portekiz	Pova de Santa Iria	Solvay	14
Slovenya	Ljubljana	Belinka Perkemija	18
İspanya	Sabinanigo	ERCROS	12
İspanya	La Zaida	Peroxychem	52
İsveç	Helsingborg	Kemira	60
İsveç	Alby	Akzo Nobel	100
İsveç	Bohus	Akzo Nobel	70
Birleşik Krallık	Warrington	Solvay	50

Temel çevresel hususlar

Hidrojen peroksit üretimine dair temel çevresel hususlar şunlardır:

AO işleminden kaynaklanan havaya başlıca UOB emisyonları (esas olarak alkillenmiş benzen gibi çözücüler) oksitleme bölümünde üretilir. Farklı proses bölümlerinden suya birkaç atık su akışı gerçekleşir. Çalışma çözeltisinin ters çevrilmesi ve katalizör rejenerasyonu sırasında kalıntılar ve atıklar oluşur. İşlem, çevresel açıdan kabul edilebilir bertaraf gerektiren, kinon türevi yan ürünlerden oluşan bir atık akışı oluşturabilir.

Proses reaksiyonları ekzotermik olmasına rağmen, proses önemli miktarda enerji girdisi gerektirir.

12.2 Uygulanan proses ve teknikler

12.2.1 Proses seçenekleri

Hidrojen peroksitin endüstriyel üretiminde yaş kimyasal işlemlerden, elektrokimyasal süreçler yoluyla organik otoksidasyon işlemlerine geçilmiştir.

Büyük ölçekli tesisler, organik otoksidasyon proseslerini, özellikle de alkilantakinon prosesini getirmiştir. 2002 yılında, Çin hariç küresel üretim kapasitesinin 2.800 kt/yıl olduğu tahmin edilmektedir (% 100 H₂O₂ için hesaplanan) ve kapasite o zamandan beri artmaktadır.

Toplam üretime sadece sınırlı bir katkısı olan organik bir otoksidasyon prosesi, 2-propanolün oksijenle oksitlenmesinin hidrojen peroksit ve aseton oluşumuna yol açtığı, asetonun 2-propanole hidrojenlendiği 2-propanol prosesidir (Shell). Metilbenzil alkolün hidrojen peroksit ve asetofenona oksitlenmesine dayanan bir başka otoksidasyon işlemi ARCO (Lyondell) tarafından geliştirilmiş, ancak ticarileştirilmemiştir.

Günümüzde hidrojen peroksitin neredeyse tamamı, alkilantakinon işlemi (yani otoksidasyon veya AO işlemi) kullanılarak üretilmektedir.

Hidrojen peroksit üretimindeki trendler, sermaye ve sabit işletme giderlerinde tasarruf sağlayan büyük ölçekli tesislere yöneliktir. Bu tesislerden bazıları, HPPO işlemiyle propilen oksit üretimi gibi sonraki üretim süreçlerine doğrudan bağlıdır.

Bu belge yalnızca H₂O₂ üretimini kapsar ve aşağı akış yönlü türevleri kapsamaz. [2, Goor ve ark. 2007], [3, Fierro ve ark. 2006].

12.2.2 Otoksidasyon prosesi

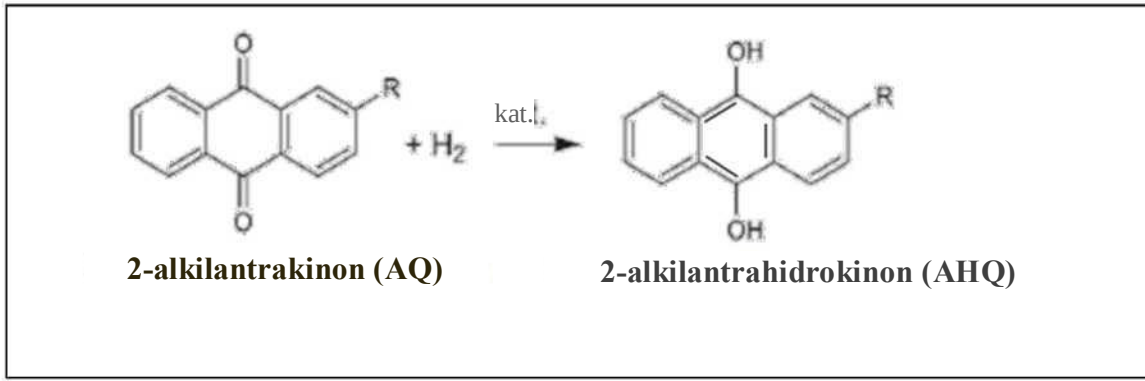
[2, Goor ve ark. 2007] , [3, Fierro ve ark. 2006].

12.2.2.1 Otoksidasyon kimyası ve çalışma çözeltisi seçimi

Hidrojen peroksit üretiminde baskın olarak kullanılan endüstriyel yöntem, alkilantakinonun oksitlenmesidir (AO). İşlem, döngüsel hidrojenleme ve oksitleme adımlarından oluşur. Reaksiyonlar, çözücüler ve kinonlar/hidrokinonlardan oluşan bir çözelti içinde gerçekleştirilir (çalışma çözeltisi (ÇÇ)).

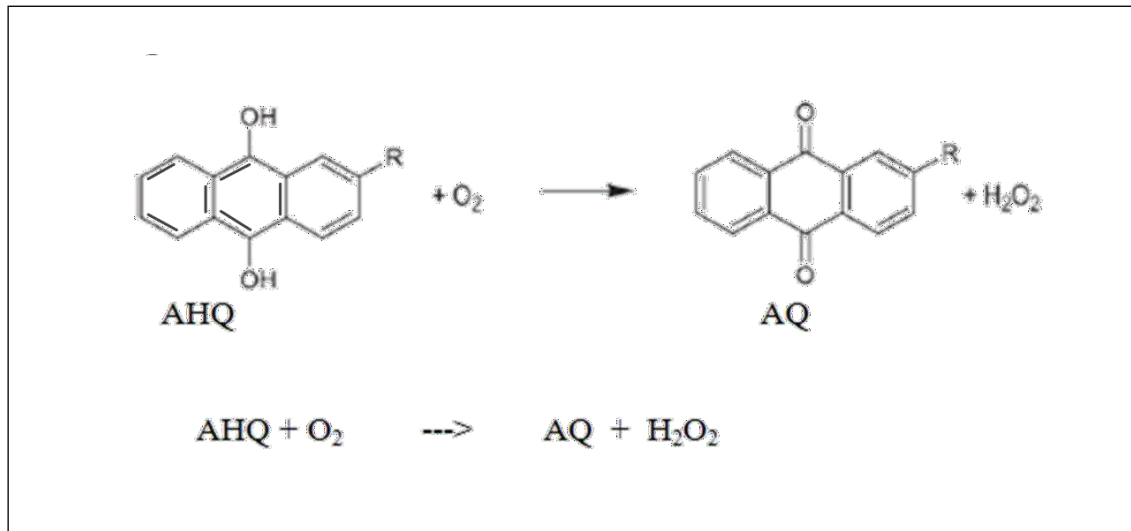
Çözücü seçimi: Çözücü her zaman bir karışımdır; çünkü alkilantakinonlar, alkillenmiş benzenler gibi polar olmayan aromatik çözücüler içinde kolayca çözünürken, hidrokinonlar ise alkoller ve esterler gibi polar çözücüler içinde iyi çözünür. Aşağıda açıklanan kinon sisteminde olduğu gibi, çözücü karışımının da bir dizi kriteri karşılaması gerekir; bunlar, hem kinon hem de hidrokinonun iyi çözünürlüğü, hem hidrojenleme hem de oksitlemeye karşı iyi direnç, suda ve sulu hidrojen peroksit çözeltilerinde düşük çözünürlük, ekstraksiyon sırasında iki fazın ayrılmasını sağlamak için suda daha düşük yoğunluk, düşük uçuculuk, hidrojen peroksit için çözücü su sistemi ile ilgili olarak suda yüksek dağılım katsayısı ve düşük toksisitedir. Çözücü ve alkilantakinonun yanı sıra, ÇÇ, seçiciliği iyileştirmek için katkı maddeleri (örn. organik aminler) içerebilir.

Hidrojenleme: Bir alkilantakinon türevi, paladyum katalizörü kullanılarak ilgili antrahidrokinona (AHQ) hidrojenlenir.



Şekil 12.1: AQ'nun AHQ'ya indirgenmesi

Oksitleme: AHQ çözeltisi, çözelti ile hava veya oksijen kabarcıkları ile yeniden AQ'ya oksitlendiğinde H₂O₂ oluşur. Bir sonraki adımda, H₂O₂ organik çözeltiden suyla ekstrakte edilir ve bu su, ilk hidrojenleme adımına döndürülür ve prosesin döngüsel olmasını sağlar. Ekstrakte edilen ham sulu çözelti % 20-50 oranında H₂O₂ içerir ve örn. organik bir çözücü ile yıkanarak, saflaştırılır. Son olarak, sulu çözelti konsantre edilerek % 50-70'lik H₂O₂ çözeltisi elde edilir.



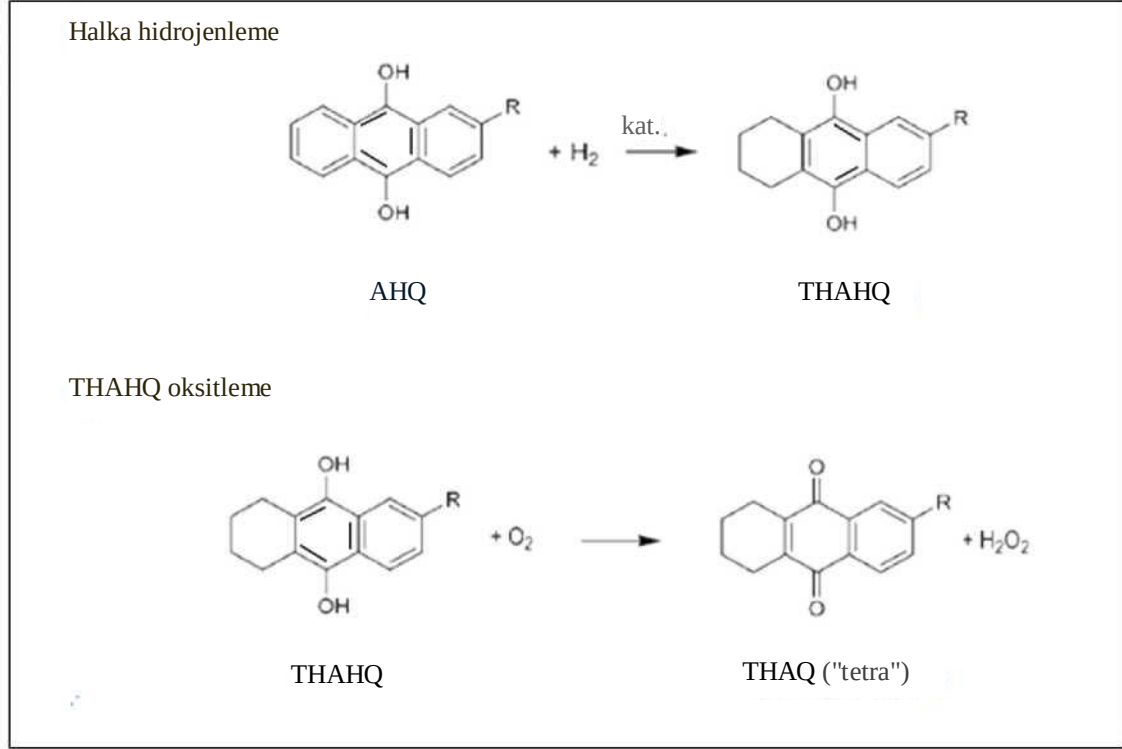
Şekil 12.2: AHQ'nun AQ'ya ve hidrojen peroksit oksitlenmesi

Çalışma bileşenlerinin seçimi: Kinon seçimi esas olarak özelliklerine, özellikle de AO işleminde oluşan ürünlerin çözünürlüğüne bağlıdır. Yaygın olarak kullanılan kinon bileşiklerinin örnekleri şunlardır: 2-etilantrakinon, 2-tert-butilantrakinon, 2-neopentiltrakinon, 2-izohekseniltrakinon, dietilantrakinonlar, 2-amilantrakuinonların karışımları ve farklı alkiltrakuinonların karışımları. Çalışma çözeltisinde çalışma bileşiği olarak kullanılan kinon veya kinon karışımı, aşağıdakiler gibi bazı temel kriterleri karşılamalıdır:

- oksitlenmiş çalışma çözeltisinde çökmesini önlemek için, kinon formunun iyi çözünürlüğü;
- çalışma çözeltisinin kapasitesini en üst düzeye çıkarmak için hidrokinon formunun iyi çözünürlüğü; çalışma çözünürlüğünün verimi, bir m³ geri dönüştürülmüş çalışma çözeltisi başına üretilmesi mümkün olan hidrojen peroksit miktarı olarak tanımlanır;
- hidrojenleme ve oksitlemeye ait ayırma ürünlerinin aktif kinonlara rejenere edilebilirliği;

- bulunabilirlik ve fiyat.

Yukarıda bahsedildiği gibi, ayrışma ürünlerinin oluşumu ve bunların aktif kinonlara rejene edilebilme yetenekleri, kinon seçiminde rol oynar. Hidrokinon oluşumuna ek olarak, hidrojenleme aşaması sırasında bir dizi ikincil reaksiyon da meydana gelir. Halka hidrojenleme ile 2-alkil-5,6,7,8-tetrahidro-9,10-dihidroksiantrasen (THAHQ) oluşur, bu da 2-alkil-5,6,7,8-tetrahidroantrakınonu (THAQ, 'tetra' olarak bilinir) yeniden oluşturmak için, eşzamanlı olarak hidrojen peroksit oluşumu ile birlikte, oksijen ile oksitlenir. 'Tetra', 2-alkilantrakinondan daha kolay hidrojene olmasına rağmen, elde edilen 'tetra' hidrokinonun oksitlenmesi çok daha zordur.



Şekil 12.3: Hidrojenleme ve oksitleme sırasında yan reaksiyonlar

Sentez döngüsünde 'tetra' oluşumu işlem koşullarına bağlıdır ve bu işlemi gerçekleştirmek için iki yönteme yol açmıştır.

a) 'Anthra' sistemi

Çalışma çözeltisinin 'tetra' içeriği düşük tutulduğunda (yani AHQ neredeyse sadece hidrojenleme sırasında oluşturuluyorsa), süreç 'anthra' sistemi olarak adlandırılır. 'Tetra' oluşumu, seçici katalizörler, özel çözücüler, özel çalışma bileşikler ve hafif hidrojenleme koşulları dahil olmak üzere farklı teknikler kullanılarak bastırılır (örneğin, 'tetra'nın kararlı dehidrojenasyonu için olefin kullanımı önerilmiştir).

Bu işlem yoluna özgü dezavantajlar: 'Antra' sistemi kullanıldığında, hidrojenleme sırasında tautomerik 2-alkil-10-hidroksi-9-antron (oksantron) da oluşur ve antronun müteakip oksidatif dimerizasyonu, dianthronlara yol açabilir; bu da kinon kaybı anlamına gelir.

Bu yola özgü teknikler: Antronların ve oksantonların birikimi, çalışma çözeltisine aromatik bir tersiyer amin eklenerek veya hidrojenleme katalizörünün halojenür ile ön işlemden geçirilmesiyle en aza indirilebilir.

b) 'Tam tetra' sistemi

Hidrojenleme sırasında 'tetra' oluşumu bastırılmazsa veya 'tetra' dehidrojenize edilmezse, ~~deği~~ye yüklenen hidrokinonun yalnızca THAHQ'dan oluştuğu bir dengeye ulaşılır. Bu tür bir sisteme 'tam tetra' sistemi denir. Bu, hidrojenleme aşamasından çıkan hidrokinonun her zaman 'tetra' hidrokinon THAHQ olduğu anlamına gelir.

Bu işlem yoluna özgü dezavantajlar: 'Tam tetra' sisteminde diantron oluşumu meydana gelmez; ancak THAHQ oksitleme, bir yan ürün olan 'epoksit' oluşumuna yol açar. Epoksit, hidrojen peroksit oluşumuna katılmaz ve ters çevirmede 'tetra'ya dönüştürülmelidir.

Epoksitten tetra rejenerasyonu için farklı tedbirler önerilmektedir.

12.2.2.2 Proses adımları: Hidrojenleme

Çalışma çözeltisi (ÇS) genellikle bir paladyum katalizörü varlığında hidrojenlenir (önceden kullanılan nikel katalizöre kıyasla hidrojen dönüşüm oranı, katalizör değişimi ve rejenerasyon, ve piroforik olmaması açısından faydalar sunar). Hidrojenleme reaktörü hafif yükseltilmiş bir basınçta (5 bara kadar) ve genellikle 100 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta çalıştırılır. Açığa çıkan reaksiyon ısısı, hidrojenleme öncesinde, sırasında veya sonrasında giderilebilir. Yan ürün oluşumunu en aza indirmek için, antrakininonun dönüşümü normalde toplam kinonun % 60'ının altında tutulur.

Paladyum katalizörü, askıda paladyum karası olarak kullanılabilir veya bulamaç veya sabit yataklı operasyon için bir taşıyıcı üzerinde desteklenebilir. Sabit yatak olmadığı sürece, hidrojenleme aşamasında katalizörü tutan ve periyodik geri yıkama ile hidrojenleme reaktörüne geri döndürülmesine izin veren bir birincil filtreleme aşaması yer alır. Hidrojenleme reaktörünün tasarımı, kullanılan katalizör tipine bağlıdır. Asılı haldeki paladyum karası, tercihen borulardan yapılan çevrim reaktörlerinde kullanılır. Katalizör verimliliği, kullanılmış katalizörün çekilmesi ve taze katalizörün eklenmesi ile kolayca sabit tutulur; katalizör rejenerasyonu sahada yapılabilir. Destekli katalizörler 0,05-0,2 mm partikül boyutuna sahiptir; bu büyük parçacıklar ince paladyum karasına göre çok daha kolay filtrelenir. Katalizörü akışkanlaştırmak için reaktör ya mekanik olarak, ya da gazla karıştırılır. Gazla karıştırma durumunda, fazla hidrojen alt tarafa dağıtılır ve reaktörün tepesinde tepkimeye girmemiş hidrojen geri dönüştürülür.

Akışkan yataklı hidrojenleme reaktörlerinde, üç reaksiyon fazı arasında iyi bir temas elde edilir ve bu nedenle verimlilik ve seçicilik genellikle yüksektir. Bununla birlikte, katalizör parçacıkları aşınmayla parçalanabilir ve askıdaki katalizör ile hidrojenlenmiş çalışma çözeltisini ayırmak için kullanılan filtreleri bloke edebilir. Bu tür bir reaktör de geri karıştırmaya tabidir. Bu nedenle, askıda katalizör kullanımı, tamamen hidrojenlenmiş bir form elde etmek için genellikle daha büyük bir hidrojenleme reaktörünün ve pahalı bir filtreleme bölümünün kullanılmasını gerektirir.

0,5–10 mm'lik bir katalizör partikül boyutuna sahip sabit yataklı reaktörler (aşağıya bakınız), katalizör filtrelemeye ihtiyaç duymaz.

Katalizör, örneğin buhar veya asit yıkama yoluyla yenilenir. Çoğu yerde, kullanılmış katalizör sahada rejenere edilmez, ancak saha dışındaki sağlayıcıya iade edilir ve rejenerasyon işlemi orada yapılır.

Diğer faktörlerin yanı sıra katalizör seçiminde farklılık gösteren birkaç hidrojenleme reaktörü konfigürasyonu mevcuttur. Örnekler aşağıda verilmiştir [2, Goor ve ark. 2007]:

- Paladyum karası kullanımı: Çalışma çözeltisi ve hidrojen bir çevrim reaktörü dizisine beslenir; hidrojen, paladyum siyahı kullanılarak neredeyse tamamen dönüştürülür, kalan hidrojen reaksiyondan sonra bir ayırıcıdan havalandırılır ve hidrojenlenmiş çalışma çözeltisinin bir kısmı reaktör beslemesine geri gönderilir. Degussa tarafından geliştirilmiştir.

- Destekli katalizör kullanımı: Çeşitli reaktör tasarımları kullanılabilir (boru reaktör, kolon reaktör, sürekli karıştırılan reaktör). Reaktif olarak ve ayrıca karıştırma için fazla miktarda hidrojen çalışma çözeltisine beslenir. Reaksiyon, destekli paladyum katalizörü ile gerçekleştirilir. Fazla hidrojen sıkıştırılır ve reaktöre geri gönderilir. Çalışma çözeltisinin (geri dönüştürülmemişse) basıncının düşürülmesinden bir hidrojen çıkış gazı akımı oluşabilir. Laporte tarafından geliştirilmiştir.
- Bir varyasyon da, Solvay tarafından geliştirilen köpük yöntemi konseptine dayanmaktadır. Hidrojenleme reaksiyonu, hidrojenleme gazının yüzey hızı $3-10 \text{ cm sn}^{-1}$ aralığında, sıvı yüzey hızı $0,5-1,0 \text{ cm sn}^{-1}$ aralığında olacak şekilde, aynı zamanda sıvının gaza oranı $0,15$ 'in altında tutularak, orta sıcaklıkta ($50-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilir. Bu koşullar altında, elde edilen yüksek hidrojenleme oranlarına rağmen, çalışma çözeltisinin aşırı hidrojenleme nedeniyle bozulması gözlenmez [3, Fierro ve ark. 2006].
- Sabit yataklı katalizör kullanımı: Hidrojen ve çalışma çözeltisi, reaktöre eş zamanlı olarak beslenir. Bu, hidrojenin neredeyse tamamen dönüştürülmesini sağlar. Hidrojenlenmiş çalışma çözeltisinin bir kısmı, bir ısı eşanjörü vasıtasıyla reaktör beslemesine geri gönderilir. İlk olarak FMC tarafından geliştirilmiştir. Ayrıca bkz. Solvay patenti EP 1.051.352.B1 [9, Vandenberg 2003].
- Partiküller yerine bal peteği monolitleri destek olarak kullanılabilir. Monolitler, açık çapı $1-2 \text{ mm}$ olan paralel kanallar içerir. Monolit, geniş bir geometrik yüzey alanını düşük bir basınç düşüşü ve yüksek bir homojenlik ile birleştirir, bu da onu yüksek akış hızları ve yüksek seçicilik ihtiyacı ile karakterize edilen bir işlem için uygun hale getirir. Hidrojen ve çalışma çözeltisi paralel küçük kanallar aracılığıyla dağıtılır ve bir Taylor akışı oluşturur. Taylor akışının gelişmiş kütle aktarım özellikleri, bunu küçük kanallarda gaz-sıvı işlemleri gerçekleştirmek için cazip bir akış modeli haline getirir. Katalizör yapısı sabit olmasına rağmen, reaksiyon koşulları, katalizör partikülleri kullanan sabit yataklı bir reaktörden ziyade akışkan yataklı reaktöre daha yakındır. AkzoNobel tarafından geliştirilmiştir.

12.2.2.3 Proses adımları: Oksitleme

Hidrojenlenmiş çalışma çözeltisi oksitleme adımına beslenmeden önce, herhangi bir paladyumun oksitleyiciye ve ekstraktöre girmesini önlemek amacıyla güvenlik için filtreleme adımından geçirilmelidir, bu da hidrojen peroksidin ayrışmasına neden olur.

Katalizör içermeyen hidrojenlenmiş çalışma çözeltisi genellikle, bazen oksijenle zenginleştirilen hafif basınçlı hava ile oksitlenir. Stokiyometrik oksijen tüketimi bir ton hidrojen peroksit için 659 Nm^3 'tür, ancak normalde % 20-40 oranında bir fazlalık kullanılır. Hava ile oksitleme $40-70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ve atmosferik ile 10 bar arasında değişen basınçlarda gerçekleşir. Reaksiyon ekzotermiktir ve katalize edilmez (otoksidasyon) ve genel hızı sıcaklığa, oksijenin kısmi basıncına ve sıvı-gaz arayüz alanına bağlıdır. Reaktörün üzerinde çalışma çözeltisinin sıcaklığı artacaktır. Daha yüksek bir çalışma sıcaklığı, daha yüksek bir reaksiyon hızı veya birim reaktör hacmi başına artan bir üretim hızı ve aynı zamanda daha fazla yan ürün anlamına gelir.

Halihazırda çeşitli oksitleyici türleri kullanılmaktadır; çalışma çözeltisi ve hava, aralıklı veya aralıksız olarak tek veya çok kolonlu bir sistemde aynı veya ters yönde akabilir. Reaktörler, normalde dolgulu veya elek plakalarına sahip kabarcık kolonlarıdır.

Hava ile oksitleme işleminin çıkış gazı, yoğunlaştırıcılar aracılığıyla, çözücünün aktif karbon üzerinde adsorpsiyonla geri kazanıldığı ve ardından atmosfere salındığı bir adsorber ünitesine yönlendirilir.

12.2.2.4 Proses adımları Ürün ekstraksiyonu ve saflaştırma

Hidrojen peroksit, su ekstraksiyonu ile oksitlenmiş çalışma çözeltisinden geri kazanılır. En yaygın ekstraksiyon tekniği, bir elek tepsili ekstraksiyon kolonudur; ancak dolgulu kolonlar, atımlı dolgulu kolonlar, sprej kolonlar ve mekanik ekstraktörler gibi bir dizi başka ekstraktör de tanımlanmıştır.

Ekstraksiyon ünitesinden çıkan çalışma çözeltisi dağınık su damlacıkları içerir ve serbest suyu ayırmak için birleştiricilere gönderilir. Çalışma çözeltisi hidrojenleme reaktörüne geri dönüştürülmeden önce çözeltinin nem içeriği ayarlanabilir. Çalışma çözeltisinin kurutmasıyla ilgili diğer ayrıntılar 12.3.1.5 kısmında verilmiştir. Ekstraktör nispeten düşük bir sıcaklıkta çalıştırılır. Çıkarılan çalışma solüsyonu, hidrojene çalışma solüsyonu ile ısı değiştirilir; bu aynı zamanda serbest nem içeriğinin düşürülmesine de yardımcı olur.

Ekstraktörden elde edilen ham sulu hidrojen peroksit, ağırlıkça 20–50 H₂O₂ konsantrasyonuna sahiptir. %. Çözünmüş organik safsızlıkların miktarı, çözücülerle (örneğin kinon çözücü) yıkanarak ve / veya emici reçineler ile muamele edilerek azaltılabilir. İnorganik safsızlıklar, iyon değişim reçineleri veya ters ozmoz ile giderilebilir. Elde edilen saflaştırılmış ham ürün, ham ürün depolama tankında saklanır.

12.2.2.5 Çalışma çözeltisinin rejenerasyonu (tersine çevirme)

Çalışma çözeltisinin döngüsel olarak indirgenmesi ve oksitlenmesi sırasında, ham hidrojen peroksit kalitesini bozabilecek veya aktif kinonun çözünürlüğü, yoğunluk, viskozite ve arayüzey gerilimi gibi çalışma çözeltisi özelliklerini olumsuz etkileyebilecek bozunma ürünleri (hem kinon hem de çözücülerden) ortaya çıkar. Ek olarak, bu bozunma ürünleri, hidrojenleme katalizörünün aktivitesini ve ömrünü de azaltır.

Bu bozunma ürünlerini ortadan kaldırmak veya aktif kinona dönüştürmek için iki farklı işlem kullanılır:

- sulu bir kostik çözelti ile arıtma;
- katı maddelerle arıtma (sodyum alüminyum silikatlar veya aktif alümina).

Arıtma, hidrojenlenmiş veya oksitlenmiş çalışma çözeltisi veya her ikisinin bir karışımı ile yapılır. Sodyum alüminyum silikat ve aktive edilmiş alümina, bozulmuş çalışma çözeltisinin rejenerasyonu sırasında etkinliklerini kaybederler ve bu nedenle zaman zaman değiştirilmeleri gerekir. Katılar üzerine absorbe edilen çözücüler buharla geri kazanılır.

12.2.2.6 Ürün konsantrasyonu

Bir seçenek olarak, saflaştırılmış ham ürün, ağırlıkça %70'e kadar ticari dereceye kadar vakum damıtma yoluyla daha da konsantre edilebilir veya gerekirse daha yüksek konsantrasyonlarda olabilir. Su ve hidrojen peroksit bir azeotrop oluşturmaz; atmosfer basıncında kaynama noktası farkı 50.2 °C'dir. Nihai ürün stabilize edilir ve depolanır. Konsantrasyon sırasında üretilen su buharı yoğunlaştırılır ve su depolama tankına geri dönüştürülebilir.

12.2.3 Normalden farklı çalışma koşulları

12.2.3.1 Özel normalden farklı çalışma koşulları

Aşağıdaki işlemler, kararlı ve normal çalışma prosedürlerinden farklıdır:

- atık gaz arıtma arızası veya başarısızlığı;
- aktif karbon emicilerin tükenmesi: bu normalde her üç ila beş yılda bir meydana gelir;
- adsorber arızası;
- hidrojenlemenin başlatılması: bu olayın sıklığı yılda 1 ila 20 kez arasında değişir;
- aktif karbon dekanteri arızası;
- emniyetli filtrelemede başarısızlığın bir sonucu olarak hidrojenleme katalizörünün oksitleme bölümüne girdiği olaylar, H_2O_2 'nin ayrışmasına ve bunun sonucunda tesisin kapatılmasına neden olur.

Aşağıda listelenen işlemler bu belgede normal çalışma koşulları olarak ele alınmaktadır:

- katalizör rejenerasyonu;
- katı rejenerasyon maddesinin yıkanması: bu olayın sıklığı yılda 26 ila 355 gün arasında değişmektedir.

12.2.4 Çevrenin korunması için önemli ekipmanlar

Aşağıdaki sistemler çevrenin korunması için önemli işlemler gerçekleştirirler ve mümkün olan en uzun süre boyunca çalışır durumda olmalıdırlar:

- aktif karbon adsorberleri: adsorpsiyon, çıkış izleme ve rejenerasyon programı;
- soğutma suyu sıcaklık kontrolü (oksitleyici yoğunlaştırıcılar);
- faz ayrımı (performans ve kontrol);
- çalışma çözeltisinin tersine çevrilmesinde işletim verimliliği.

12.2.4.1 Genel normalden farklı çalışma koşulları

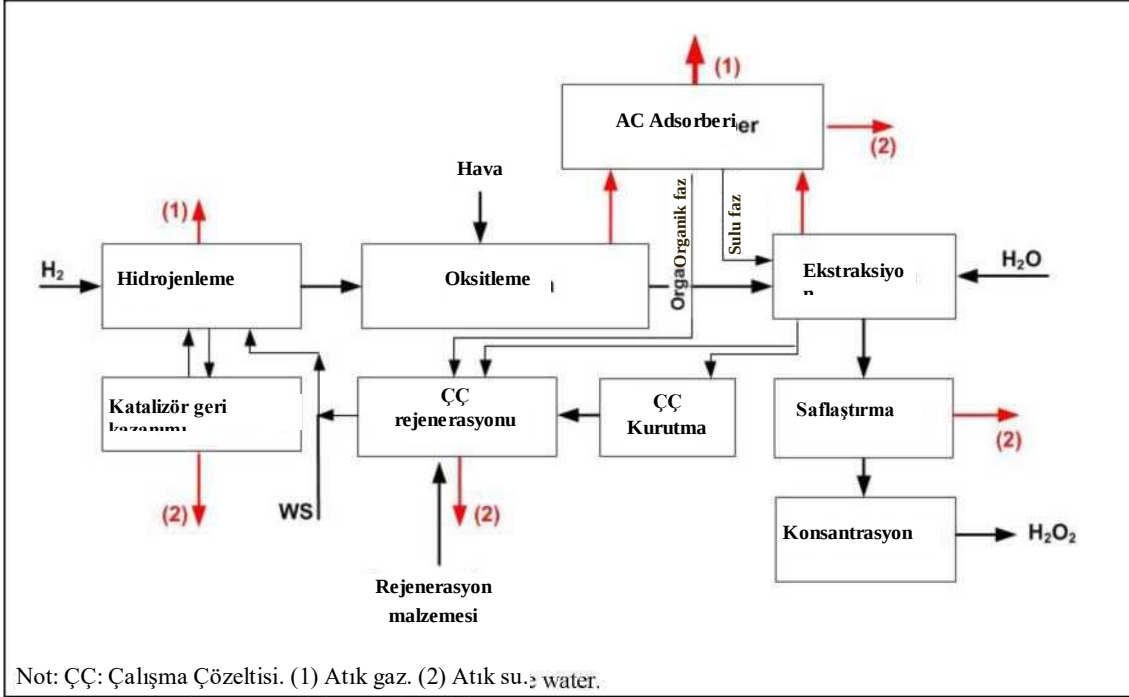
Aşağıdaki işlemler, H_2O_2 tesislerinde standart çalışma prosedürlerinden farklıdır:

- Rutin başlatma: Bu olayın sıklığı yılda 1 ila 13 gün arasında değişir.
- Bakım hazırlığı için kapatma: ekipman yıkama, AAT'ye daha yüksek yükler, yüzey suyu (yağmur suyu) başlığına potansiyel emisyon. Bu olayın sıklığı yılda 1 ila 10 gün arasında değişir.
- Mücbir sebepler, örneğin nihai ürün tüketiminde veya hammadde tedarikinde kesinti nedeniyle düşük tesis çalışma oranı.
- Hidrojen veya oksijen tedarikinde sorunlar. Bu olayın sıklığı yılda 1 ila 7 arasında değişir.

12.3 Mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

AO prosesinden havaya başlıca çevresel emisyonlar, oksitleme, çalışma çözeltisi kurutma ve hidrojenleme bölümlerinde üretilir. Bu emisyonlar UOB'lerdir (alkillenmiş benzen gibi çözücüler). Farklı proses bölümlerinde arıtılan ve/veya yeniden kullanılan birkaç sulu akış vardır. Çalışma çözeltisinin ters çevrilmesi ve katalizör rejenerasyonu gibi yardımcı sistemlerde kalıntılar ve atıklar oluşur.

Hidrojen peroksit üretimi için otoksidasyon işlemi birkaç adımdan oluşur. Şekil 12.4'teki blok akış şeması temel emisyonları göstermektedir.



Şekil 12.4: Hidrojen peroksit üretim prosesinin blok akış diyagramı

12.3.1 Hava emisyonları

12.3.1.1 Oksitleme bölümünden hava emisyonları

Reaksiyon, bir çözücüler karışımı içinde gerçekleştirilir; bu nedenle, oksitleme reaksiyonundan çıkan çıkış gazı, bu çözücülerden bir veya daha fazlasını içerecektir. Bununla birlikte, organik yük, orta düzeyli reaksiyon sıcaklıkları ile sınırlandırılır.

Oksitlemeden sonra proses çıkış gazı ve çalışma çözeltisi ayrılır. Proses çıkış gazı, çözücü ve su ile doymuş olacaktır; genellikle çözücülerin ve suyun büyük bir kısmı, bir yoğunlaştırıcıda yoğunlaştırılır ve prosese geri dönüştürülür. Yoğunlaştırıcının yukarı akışında, sıvı girişini azaltmak için bir buğu çözücü kullanılabilir. Gaz akımı, adsorbe edilen çözücü geri kazanmak için periyodik olarak normalde buharla rejenere edilen aktif karbon ile saflaştırılır. Aktif karbon yataklarında yoğunlaşan buhar boşaltılır ve normalde sulu bir atık haline gelir.

Arıtılmış atık gazın bileşimi: Azot ve fazlalık oksijenin yanı sıra, atık gaz halen bazı UOB'leri içeriyor olacaktır; bunlar çözücüler veya çalışma bileşikler olabilir. Kinonlar gibi çalışma bileşiklerinin çoğu çok düşük bir buhar basıncına sahiptir ve bu nedenle hava emisyonları için önemli değildir.

Hava, stokiyometrik miktarda oksijen ile kullanıldığında, harcanan havanın spesifik hacmi yaklaşık 2600 Nm³/t olacaktır. Yüzde 20-40'luk oksijen fazlalığı kullanıldığında ise, harcanan havanın karşılık gelen spesifik hacmi 3300-4000 Nm³/t aralığında olacaktır.

Bazen hidrojen kaynağında metan bulunabilir. Hidrojenleme aşamasında çalışma çözeltisinde çözünür ve oksitleme ünitesindeki proses havası ile sıyrılır.

Adsorberin çıkışındaki emisyonlar: Bkz. 12.4.1.1.4.

Ortalama alma süreleri: Farklı tesisler, farklı adsorpsiyon/rejenerasyon döngüleri nedeniyle farklı emisyon profillerine sahip olabilir ve ortalama alma süreleri, tüm döngünün değerlendirilmesine izin verecek şekilde seçilmelidir.

Analitik metot: Normal FID, genellikle EN-12619 standardına uygundur. Verileri bildiren tesislerin yarısından fazlasının yerinde sürekli bir ölçüm sistemi mevcuttu (opsiyonel olarak birkaç adsorber tarafından sırayla paylaşılan, adsorpsiyon döngüsünün sonunu izlemek için bir adsorberden diğerine geçilerek).

12.3.1.2 Hidrojenleme bölümünden hava emisyonları

Proses tasarımı: Bazı tesisler, hidrojenleme ünitesinden hiç salınım olmadığını bildirmesine rağmen, çoğu üniteye esasen inert gazlardan (örn. azot) ve hidrojenden oluşan bir proses havalandırması mevcuttur (gaz giderme veya basınç kontrolü/tahliyesi için) ve bu, nadiren bir havalandırma başlığına veya azaltma cihazına kanalize edilir. Güvenlik nedenleriyle ortak aktif karbon adsorbere yönlendirilemez. Tesislerin çoğu halihazırda atmosfere (bazı durumlarda su kilitleri yoluyla) akışı birkaç faktöre bağlı olan bir akım göndermektedir ve veri toplama, hidrojenin geri dönüşümü olan ve olmayan tesisler için benzer aralıklar olduğunu göstermiştir:

- Fazla hidrojeni geri dönüştürenler için 0-75 Nm³/s;
- H₂'yi beslemeye geri dönüştürmeyen operatörler için 2-100 Nm³/s (250-300 Nm³/s tasfiyeli bir ünite hariç).

Veri toplamadan (2012) elde edilen veriler Tablo 12.2'de özetlenmiştir; bildirilen UOB emisyonlarının bazıları izlemeye değil, teorik buhar basıncını temel alan hesaplamalara dayanmaktadır.

Tablo 12.2: Hidrojenlemeden kaynaklanan UOB emisyonları

Hidrojenin geri dönüşümü	Akış (Nm ³ /s)	UOB'ler (mg C/Nm ³)	UOB yükü (g C/s)
Evet	0-75	450-5.100	0-330
Hayır	2-300	7-3.500	0,02 - 210

Bileşim: Reaksiyon, bir çözücüler karışımı içinde gerçekleştirilir; bu nedenle, hidrojenleme reaksiyonlarından çıkan çıkış gazı, bu çözücülerden bir veya daha fazlasını içerecektir. Hidrojen kaynağından gelen H₂ havalandırma akımında metan mevcut olabilir.

12.3.1.3 Ekstraksiyon ünitelerinden hava emisyonları

Ekstraktör nispeten düşük bir sıcaklıkta çalıştırılır ve aktif karbon adsorpsiyon ünitesine kanalize edilebilen, atmosfere verilen küçük bir solunum bağlantısına sahiptir.

Bileşim: Emisyonların, nispeten yüksek konsantrasyonlara sahip çözücü buharlarından oluşması muhtemeldir. Bununla birlikte, ekstraksiyondan kaynaklanan solunum emisyonlarının önemli olabileceği çok büyük tesisler dışında, bunların hacmi (solunum seviyesi) çok düşüktür. UOB içeriği 250 mg C/Nm³ civarında olabilir.

- Bu akış nadiren ölçülür. Veri toplama çalışmasından elde edilen veriler spesifik emisyonların 0,5–10 g/ton ürün olduğunu göstermektedir.

12.3.1.4 Arıtma ve konsantrasyon bölümlerinden hava emisyonları

Saflaştırma bölümü, çözünmüş organikleri ham hidrojen peroksitten ayırır. Ardından konsantrasyon ile, depolama ve dağıtım öncesinde sulu H₂O₂ konsantrasyonu arttırılır (% 20-50'den % 50-70'e). Aşağı akış yönündeki bu bölümler, sıcaklığı düşürmek ve ürün ayrışmasını en aza indirmek için bazıları vakum altında yürütülen birden fazla işlemi içerir.

Proses entegre teknikler olan yoğunlaştırıcılar ve dekanterler, vakum sistemlerine dahil edilir; ancak bunların hepsinde tipik olarak azaltma için adsorbere yönlendirilen veya doğrudan atmosfere salınan bir net havalandırma akışı olacaktır.

12.3.1.5 Yardımcı sistemlerden havaya UOB emisyonları

Havaya emisyon üretebilecek en az üç yardımcı sistem vardır. Bu kaynaklardan emisyon oranı genellikle düşüktür (veri toplamasına göre üç kaynaktan toplam olarak, UOB değerleri ürün tonu başına <0,1 g ile 30 g arasında değişmektedir). Bunlardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

- ÇÇ kurutma: Çalışma çözeltisini kurutmak için çeşitli seçenekler vardır.
 - Ekstraksiyon ünitesinden çıkan çalışma çözeltisi dağınık su damlacıkları içerir ve serbest suyu ayırmak için birleştiricilere gönderilir. Çalışma çözeltisi hidrojenleme reaktörüne geri dönüştürülmeden önce çözeltinin nem içeriği bir kurutucuda ayarlanabilir.
 - Suyu ortadan kaldırmak için vakum kullanılır, ardından UOB'leri yeniden kullanım ve geri dönüşüm için havalandırma gazından ayırmak için yoğunlaştırıcılar ve dekanterler kullanılır ve geriye yalnızca çok küçük bir net havalandırma gazı akışı kalır.
 - Kurutma kulesi (Avrupa'da kullanılmamaktadır), ekstraksiyon kulesinden gelen ham çalışma çözeltisinde K₂CO₃ ile ters akımlı yıkama (yıkayıcı) gerçekleştirir.

Toplanan veriye göre, UOB'ler esas olarak vakum sistemleri ile ilişkilidir ve tipik olarak aktif karbon adsorberine yönlendirilir.

- Çalışma çözeltisi rejenerasyonu: Burada da tasarım seçenekleri mevcuttur.
 - Katıların kullanılması (sodyum alüminyum silikatlar veya aktif alümina). Bu tür rejenerasyon, adsorberi yeniden yüklerken havaya UOB emisyonları oluşturacaktır.
 - Alkali çözelti. Bu da havaya UOB emisyonlarına neden olabilir (UOB azaltımı için adsorbere kanallı edilebilir).
- Katalizör rejenerasyonu. Bazı operatörler katalizörü sahada yeniden üretir. Örneğin, sabit yataklı katalizörler buhar ve hidrojen peroksit veya asit yıkama kullanılarak yeniden oluşturulabilir [2, Goor ve ark. 2007]. Veri toplamada bahsedilen kirleticiler UOB'ler (aseton gibi polar çözücüler) ve HCl'dir. Yıkamadan sonra gaz halindeki HCl emisyonu için, spot numunelere göre bildirilen bir değer 0,05 g/t ürün olmuştur.

12.3.1.6 Kaçak emisyonlardan UOB ve H₂O₂ hava emisyonları

Reaksiyon aşamalarının basınç altında çalıştırılması gerekir. Bu nedenle kaçak emisyonlar (özellikle çözücülerden) mümkündür. Proses düşük basınçta çalıştırılabilir olsa da, havaya kaçak emisyon olasılığı devam edecek ve bu tesisin yaşına, çalışma basıncına, çözücülerin yapısına, bakım müdahalesine vb. bağlı olacaktır ve bu emisyonlar yine de noktasal kaynaklardan çıkan emisyonlara göre yüksek olabilir. Küçük sızıntılar da meydana gelebilir. Çözücünün buharlaşması, çalışma çözeltisinde kristallere neden olabileceğinden, sızıntılar görsel olarak tespit edilebilir.

Hidrojen peroksit önemli bir buhar basıncına (50 °C'de 1,2 kPa) sahiptir ve buhara maruz kalma potansiyel olarak tehlikelidir.

12.3.1.7 Depolamadan havaya UOB emisyonları

Tanklar ve diğer depolama varlıkları hammaddeler, çözücüler ve ürünler için kullanılır. Çalışma çözeltisi deposu, hidrojenleme besleme tankı, çalışma çözeltisi rejenerasyon tankı, çalışma çözeltisi ölçüm tankı, çözücü depolama tankı vb. tipik olarak atmosferik depolama tanklarıdır. Bu tanklar, azaltma tekniklerini (örn. adsorpsiyon) ana işlem akışlarıyla paylaşıyor olabilir. Bazı durumlarda kısmen yoğunlaştırma yoluyla (soğutma suyu ile) buharlar geri kazanılır. Bazı proseslerde azotla örtülmüş depolama tankları kullanılır; bunların havalandırma gazları atmosfere veya adsorbere gönderilerek hidrokarbonlar giderilir.

12.3.2 Suyu deşarjlar

Proses atıklarının çoğu bir sulu faz ve bir organik faz içerir. Organik faz ayrılır ve prosese geri dönüştürülür. Bununla birlikte, sulu fazda düşük konsantrasyonlarda çözünür maddeler ve bazı katılar kalabilir. Tipik olarak, bu sulu akımlardan bazıları, örn. adsorber rejenerasyonundan, konsantrasyon bölümünden ve vakum sistemlerinden, prosese geri döndürülür. Alkali ters çevirme gibi işlemlerden gelen diğer akımlar, bazen biyolojik olarak elimine edilemeyen bileşikleri uzaklaştırmak için ön işlemden sonra olmak üzere, nihai biyolojik arıtmaya yönlendirilir.

Hidrojen peroksit tesisinden gelen kombine atık su, nihai biyolojik atık su artımının yukarı akış yönünde aşağıdaki özelliklere sahiptir.

Tablo 12.3: Hidrojen peroksit işleminden kaynaklanan atık su (¹)

Parametre	Birim	Ortalama	Medya	Min.	Maks.	Saha sayısı
Akış	(m ³ / t H ₂ O ₂)	1,5	1,5	0,1	3,0	17 (²)
TAKM	(mg/l)	61	56	6	126	4
TOB	(mg/l)	279	217	2	900	18
	(kg / t H ₂ O ₂)	0,6	0,6	0,01	1,4	13 (²)
KOİ	(mg/l)	1277	1112	215	2425	11
	(kg / t H ₂ O ₂)	2,0	1,8	0,06	5,4	10 (²)

(1) Veri toplamadan elde edilen ortalama akışlar ve konsantrasyonlar; son arıtmadan önce toplam proses atığı.
(2) Bir uç değer hariç tutulmuştur (küçük bir tesisten yüksek spesifik atık su hacmi akışı).

a) Çalışma çözeltisinin alkali dönüşümü

Hem çalışma bileşiğinden hem de çözücünden safsızlıkları gidermek için, çalışma çözeltisini arıtmaya ilişkin bir dizi alternatif proses vardır. Bu süreçlerin çoğu tedavi içeriralkali bileşiklerle ve ardından suyla yıkayarak. Bu, ana proses çıkışı oluşturur.

Ters çevirme işleminden çıkan yıkama sıvısı, çözücüler ve çözücünün ayrışma ürünleri (ek olarak çok az miktarda kinon ve kinon türevleri) ile doymuş haldedir.

Toplanan verilere göre, hidrojen peroksit tesislerinden çıkan toplam proses atık maddesinin alkali reversiyon kullanılarak son arıtılmasından önceki organik yük, 0.5–0 aralığındadır. Üretilen her ton H₂O₂ için 1,4 kg TOC veya 1,6–5,4 kg COD.

b) Çalışma çözümünün katılarla ters çevrilmesi

ÇÇ dönüşümü için katı maddeler kullanıldığında, katı madde periyodik olarak değiştirilmelidir. Çıkarmadan önce, çözücüyü geri kazanmak için buharla işlenir. Faz ayrımı, sulu bir atık üretir.

hidrojen peroksit tesislerinden elde edilen toplam proses atıklarının katılarla geri dönüşüm kullanılarak nihai arıtılmasından önceki organik yük, üretilen her bir ton H₂O₂ için 0,01–0,8 kg TOK veya 0,06–2,9 kg KOİ aralığındadır.

c) Adsorber rejenerasyonu

Oksitleme ünitesinden çıkan gazın arıtılması için kullanılan aktif karbon adsorberin desorpsiyonu, çözünmüş haldeki çözücüler içerecek olan buhar kondensatından bir miktar su çıkışına sebep olur. Adsorberlere gelen çözücü miktarını azaltmak ve böylece rejenerasyon ve geri kazanım için gereken buharı azaltmak için, tasarım ideal olarak adsorberlerden önce yoğunlaştırıcıları içermelidir. Rejenerasyon aşamasının başlangıcında yüklü aktif karbona ilk buhar verildiğinde, karbon buharın sıcaklığına gelineye kadar ısınırken sınırlı miktarda buhar kondensatı oluşur. Bu kondensat, yatağın altındaki drenajlardan çıkar. İnce karbon parçaları ile kirlenmiş olabilir ve dolayısıyla ürün ekstraksiyon aşamasındaki faz arayüzlerini bozma potansiyeli nedeniyle prosese geri döndürülemez. Kullanılan buhar miktarı normalde 4–6 kg/kg absorbe edilen çözücü aralığındadır. Desorpsiyondan gelen buhar yoğunlaştırılır; yoğunlaştırılmış sulu faz, yoğunlaştırılmış organik fazdan (esas olarak çözücü) bir ayırıcı veya dekanter ile ayrılır. Her iki faz da normalde prosese geri dönüştürülür.

d) Ekstraksiyondan çıkan sulu akışlar

Ekstraksiyon ünitesinden çıkan çalışma çözeltisi, dağılmış su damlacıkları içerir ve yeniden kullanılabilen veya atık haline gelebilen sulu fazı ayırmak için birleştiricilerden geçer.

e) Vakum sistemleri

H₂O₂'nin saflaştırılması ve konsantrasyonu, sulu bir atık üretecek olan buhar püskürteçlerinde ve/veya sıvı halkalı pompalar tarafından üretilen bir vakum altında gerçekleştirilebilir.

f) Konsantrasyon bölümünden çıkan kondensatlar

Bazı kurulumlarda, ticari kalitede ağırlıkça % 50-70'lik hidrojen peroksit çözeltileri üretmek için seyreltik çözeltilerin damıtılması işlemi kullanılır. Damıtılmış su yoğunlaştırılır ve normalde AO prosesine geri dönüştürülür.

g) Katalizör rejenerasyonundan çıkan atık su

Hidrojenleme aşaması, etkinliğini zaman içinde kaybeden ve periyodik olarak yenilenmesi gereken paladyum ile katalize edilir. Rejenerasyon ve geri dönüşüm adımları, bazı durumlarda

Üretim süreciyle baēlantılı olabilen ayrı ünitelerde yapılır; ancak bu adımlar genellikle harici Şirketler tarafından gerçekleştirilir.

Rejenerasyon sahada gerçekleştiriliyorsa, inorganik tuzlar ve kompleks oluşturuıcı maddeler içeren küçük hacimlerde atık su üretilir.

12.3.3 Hammadde tüketimi

Aşağıdaki tablo, bu tesislerin genel hammadde kullanımını göstermektedir. Belgenin bu kısmında, temel besleme stoklarının kullanımları tartışılmaktadır.

Tablo 12.4: Hidrojen peroksit tesisinin girdisi

Hammadde	kg/t H ₂ O ₂ üretimi (100 %)
Hidrojen	60–70
Oksijen	1.000–1.300 ⁽¹⁾
Kinon	0,5–2,5 ⁽²⁾
Çözücüler	2–5
Tersine çevirici	4–20
Sodyum hidroksit	1,5 - 4
Nitrik asit	2,5 - 7
Stabilizatörler	
Demineralize su	1–2 m ³ /t
Soğutma suyu, tek seferlik	45–350 m ³ /t
Soğutma suyu, buharlaştırıcı soğutma kulesi	3–15 m ³ /t
(1) 3.300–4.600 Nm ³ havaya karşılık gelir. (2) Veri toplama (2013) değerlerin 0,7-1,6 kg/t aralığında olduğunu ortaya koymuştur.	

a) Çözücülerin kullanımı

Alkilantrakinonları ve hidrokinonları çözmek için çalışma çözeltilisinde kullanılan çözücüler, çeşitli kriterlere göre seçilir (bkz. 12.2.2.1 kısmı):

Alkilantrakinon çözücüler:

- ksilen;
- tert-bütilbenzen;
- trimetilbenzen;
- tetrametilbenzen (izodüren);
- polialkillenmiş benzenlerin karışımları, ör. C₉–C₁₁ aromatik çözücüler;
- metilnaftalin.

Hidrokinon çözücüler:

- alkil fosfatlar, ör. tris-(2-etilheksil)-fosfat;
- nonil alkoller, ör. diizobütilkarbinol;
- alkilsikloheksanol esterler, ör. 2-metil-sikloheksilasetat;
- tetraalkil üreler, örneğin tetra-n-bütilüre;
- sikloalkil üreler, ör. diheksil propilenüre veya oktil kaprolaktam.

Çözücü karışımları:

- polialkillenmiş benzenler ve hidrokinon çözücülerin herhangi biri veya hidrokinon çözücülerin karışımları.
- Çözücüler ayrıca nihai ürün saflaştırma için de kullanılabilir.

b) Hidrojenleme katalizörü

Hidrojenleme adımı, aktivitesini yavaşça kaybeden ve bu nedenle rejenerasyon için katalizör imalatçısına düzenli olarak geri dönüştürülen veya sahada yeniden üretilen paladyum ile katalize edilir. Hidrojenleme işleminin etkinliğini korumak için, katalizörün bir kısmı çıkarılır, katalizör rejenerasyon alanında yeniden oluşturulur ve hidrojenleme reaktörüne geri döndürülür. Sabit yataklı reaktör dışındaki her hidrojenleme düzeneği, bir aşağı akış katalizör filtreleme (yakalama) aşamasına, bir rejenerasyon aşamasına ve bir geri dönüşüm aşamasına sahiptir.

Bazı tesisler için, paladyum kayıplarının sabit yataklı proseslerde 0,1-0,3 g/t ve bulamaç prosesleri için yaklaşık 1 g/t civarında olduğu bildirilmiştir.

12.3.4 Enerji tüketimi

Enerji, ısı/buhar ve elektrik enerjisi olarak tüketilir.

Buhar; dolaylı ısıtma (örn. damıtma), buhar püskürtücüler, aktif karbon adsorber rejenerasyonu ve katı ters çevirme maddesinin rejenerasyonu için kullanılır. Hem oksitleme hem de hidrojenleme ekzotermik reaksiyonlar olduğundan, ısı geri kazanımı ile net tüketim büyük ölçüde azaltılır. Enerji dengesi ayrıca geri kazanılan ısının proses içinde mi yoksa harici olarak mı (örn. diğer kimyasal işlemler için veya binaların ısıtılması için) kullanıldığına bağlı olacaktır.

Proses hava kompresörlerini, hidrojenleme gazı geri dönüşüm kompresörlerini, çalışma çözeltisi sirkülasyon pompalarını ve çok sayıda küçük tahriki çalıştırmak için elektrik enerjisi gereklidir. Toplam elektrik enerjisi tüketimi esas olarak oksitleme basıncına, fazlalık havaya ve çalışma çözeltisinin verimine bağlıdır.

Aşağıdaki Tablo 12.5, üç hidrojen peroksit tesisinden bildirilen verileri özetler ve toplam net tüketimin, ürün damıtma (saflaştırma/konsantrasyon) ve kompresörler için enerji talebine ne ölçüde bağlı olabileceği ve ısının geri kazanılmasının faydaları hakkında bir fikir verir.

Tablo 12.5: Veri toplamadan elde edilen enerji verileri (2012)

	Enerji (GJ/t H₂O₂)
Toplam net tüketim	2,9–5,7
Damıtmada net tüketim	0,3–1,5 ⁽¹⁾
Havanın sıkıştırılması	1,4 ⁽²⁾
İşlemden ısı geri kazanımı (esas olarak buharın yeniden sıkıştırılması ve ısı eşanjörleri)	1,7–4,2
(1) Ağırlıkça %50'lik hidrojen peroksit ürün konsantrasyonu içindir.	
(2) Oksijen veya oksijenle zenginleştirilmiş hava kullanılıyorsa, tüketim daha düşüktür.	

Enerji ve hidrojen maliyetleri, değişken üretim maliyetinin dörtte üçünü temsil eder.

a) Ayrımlama işlemlerinde tüketilen enerji

Ticari sınıf, ağırlıkça % 50-70'lik bir çözelti üretmek için H₂O₂'in vakumlu damıtma yoluyla konsantrasyonu, önemli bir enerji tüketicisidir.

b) Kompresörlerde enerji kullanımı

Sıkıştırma için enerji tüketimi, reaksiyon için gereken basınçla artar (oksitleme için < 1-10 bar, hidrojenleme için < 1-5 bar). Bu, daha yüksek basınçta ısı geri kazanımı için geliştirilmiş seçeneklerle kısmen dengelenir.

d) Oksitlemede enerji geri kazanımı

Hidroantrakinonların oksitlenmesi, 75–80 kJ/mol'lük reaksiyon ısıyla veya 2,20–2,35 GJ/t H₂O₂ ile, ekzotermik bir reaksiyondur.

Çıkış gazından enerji geri kazanımı olasılıkları, basınç daha yüksek olduğunda daha da artar. Teknoloji, enerji geri kazanımı için birkaç olasılık sunar ve büyük proses kapları ve boruları gerektirir. Düşük basınç aynı zamanda daha fazla çalışma çözeltisinin gerekli olduğu anlamına gelir. Orta veya yüksek basınçlı bir işlemde (1-10 barg), daha küçük ekipman ve daha az çalışma çözeltisi kullanılabilir. Öte yandan, ihtiyaç duyulan çok kademeli turbo kompresörler daha büyük yatırımlar gerektirmektedir. Daha yüksek basınçlı oksitleme için hava sıkıştırmanın işletme maliyetlerindeki artışın % 75-80'i; arttırılan sermaye yatırımıyla, oksitleme reaktöründen çıkan gazı, kompresör aşamalarından birini veya bağımsız bir elektrik jeneratörünü çalıştıran bir turbo genleştiriciden geçirerek geri kazanılabilir. İşlemdeki basınç ne kadar yüksekse, gazın içerdiği enerjiyi geri kazanmak o kadar önemlidir.

e) Damıtmada enerji geri kazanımı

Damıtmanın enerji tüketiminde hem beslemenin hem de nihai ürünün konsantrasyonu önemlidir. Damıtmayı besleyecek olan ham peroksit normalde ağırlıkça % 20 ila ağırlıkça % 50 hidrojen peroksit arasında değişebilen bir konsantrasyona sahiptir. Ham konsantrasyon, işlemde hangi tip çözücü karışımının kullanıldığına ve çalışma çözeltisindeki peroksit konsantrasyonuna bağlıdır.

Enerji tüketimini azaltmak için birkaç ısı geri kazanım seçeneği mevcuttur (bkz. 12.4.3.1 kısmı).

12.3.5 Su kullanımı

H₂O₂ üretim sürecindeki asgari su kullanımı şöyledir:

- H₂O₂'nin çalışma çözeltisinden ekstraksiyonunda kullanılan demineralize su (yaklaşık 1-2 m³/t hidrojen peroksit);
- daha sonra aktif karbon rejenerasyonu ve konsantrasyonunda kullanılan buharı üretmek için kazan besleme suyu;
- soğutma suyu; dolaylı soğutma için kapalı soğutma suyu devreleri kullanılan buharlaştırmadan kaynaklanan kayıplar 3–15 m³/t hidrojen peroksit aralığındadır.

12.3.6 Atık oluşumu

Veri toplamadan elde edilen veriler Tablo 12.6'da özetlenmiştir.

Tablo 12.6: Hidrojen peroksit tesislerinde oluşan atıklar/kalıntılar

Kalıntı	Miktar (kg/t H ₂ O ₂)
Sıvı kalıntı (kostik katran)	0,78–2,4 ⁽¹⁾
Harcanan tersine çevirici	0,5–16 (tipik olarak 7-10)
Harcanan adsorban	0,01–0,34
Harcanan iyon değişim reçineleri	0,005–0,027 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Yalnızca sınırlı veriler (5 tesis).	

Tersine çevirici maddesinin rejenerasyonu, tesis tasarımına bağlı olarak bir akış oluşturur.

a) Harcanan tersine çevirici

Çalışma çözeltisini tersine çevirme işleminde aktifleştirilmiş alümina kullanıldığında, atık bertarafından kaçınmak için, harcanan malzeme hammadde olarak çimento üretimine tedarik edilebilir. Bazı durumlarda, alüminayı petrol arıtma endüstrisine hizmet veren saha dışı bir tesiste termal olarak yeniden oluşturmak da mümkündür.

b) Çalışma bileşiği

İşlemin seçiciliği antrakinonda % 99,99'dur (molar bazda); bu da üretilen her ton H₂O₂ (% 100'lük) için 1 kg'dan daha az bozulmuş kinonun reddedildiği anlamına gelir. Bu bozulmuş kinon, sıvı kalıntının (kostik katran) veya kullanılmış ters çevirme maddesinin bir parçası olarak, ters çevirme işlemi arıtması ile boşaltılır. Kinon tüketimi, yakılarak bertaraf edilmesi gereken bozulmuş kinon atığının miktarını doğrudan etkiler.

c) Harcanmış hidrojenleme katalizörü

Kullanılmış katalizörün periyodik olarak değiştirilmesi ve geri dönüşüm için tedarikçiye geri gönderilmesi gerekecektir.

d) Harcanan adsorban

Oksitleme ünitesinin çıkış gazı işleminde kullanılan aktif karbon yavaş yavaş bozulur ve değiştirilmesi gerekir. Rapor edilen değiştirme sıklıkları bir yıl ile 10 yıldan fazla bir süre arasında değişmektedir.

Çözücü geri kazanımından da harcanmış absorban çıkabilir.

e) İyon değişim reçineleri

İyon değişim reçineleri, hidrojen peroksiti saflaştırmak için kullanılabilir. En az beş yılda bir değiştirilmeleri gerekir. İyon değiştiriciler esasen organik polielektrolitlerdir (polistiren veya poliakrilat bazlı).

f) Filtre ve birleştirici kartuşları

Filtre ve birleştirici kartuşları, hidrojen peroksit üretiminde esas olarak katalizörü çalışma çözeltisinden ayırmak ve ayrıca organik ve su çözeltilerini ayırmak için kullanılır. Kartuşlar, hidrojenleme bölümünün çıkışındaki çalışma çözeltisini filtrelemek ve ekstraksiyon bölümünün çıkışındaki çalışma çözeltisindeki sürüklenmiş suyu fiziksel olarak ayırmak için kullanılır. Kullanıldıktan sonra genellikle eser miktarda organik madde veya katı inorganik maddeler içerirler. Bileşenleri, delikli paslanmaz çelik plaka veya polipropilenden oluşan yük taşıyan bir gövdeye sahip cam elyaftan yapılmıştır.

12.4 MET'in belirlenmesinde değerlendirilebilecek teknikler

Bu kısımda, bu bölüm kapsamındaki faaliyetlerde yüksek düzeyde çevresel koruma sağlama potansiyeline sahip olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonları) ve ilgili izleme hususları açıklanmaktadır. Açıklanan teknikler hem kullanılan teknolojiyi, hem de tesisin tasarımının, inşasının, bakımının, işletiminin ve hizmet dışı bırakılmasının nasıl gerçekleştirildiğini içermektedir.

Proses entegre teknikleri ve boru sonu tedbirleri kapsar. Atıkların en aza indirilmesi ve geri dönüşüm prosedürleri dahil olmak üzere atık önleme ve yönetiminin yanı sıra kullanımı ve yeniden kullanımı optimize ederek hammadde, su ve enerji tüketimini azaltan teknikler de dikkate alınmaktadır. Açıklanan teknikler ayrıca kazaların ve olayların çevresel sonuçlarının önlenmesi veya sınırlandırılması için kullanılan tedbirlerle birlikte saha iyileştirme tedbirlerini de kapsamaktadır. Bunlar, normal çalışma koşulları dışında (başlatma ve kapatma işlemleri, sızıntılar, arızalar, anlık durmalar ve operasyonların kesin olarak durdurulması gibi) gerçekleşen emisyonların önlenmesi veya azaltılması için alınan tedbirleri de kapsamaktadır. Tekrardan kaçınmak için, ilgili olduğu yerlerde diğer bölümlere çapraz referanslar kullanılır.

Direktifin Ek III kısmında MET'i belirlemek için bir dizi kriter sıralanmış olup bu bölümdeki bilgiler kapsamında bu hususlar ele alınacaktır. Mümkün olduğunca, Tablo 2.6'da yer alan standart yapı, Direktifte yer alan MET tanımına karşı tekniklerin karşılaştırılması ve değerlendirme amacıyla her bir teknik hakkındaki bilgilerin ana hatlarıyla belirtilmesinde kullanılmaktadır.

Bu bölüm, uygulanabilecek tekniklerin kapsamlı bir listesini vermeyebilir. Tek bir tesis için MET'nin belirlenmesinde dikkate alınabilecek başka teknikler mevcut olabilir veya geliştirilebilir.

12.4.1 Havaya UOB emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler

12.4.1.1 Oksitleme bölümünden emisyonlar

Oksidasyon ünitesinden gelen gaz akımı, hidrokarbonları geri kazanmak için arıtılır. Yaygın arıtma / geri kazanım teknikleri, sürüklenmeyi önlemek veya azaltmak için cihazların kullanılması ve yoğunlaşma ve adsorpsiyonun kullanılmasıdır. Diğer küçük akışlar adsorber sistemine de kanallı edilebilir.

12.4.1.1.1 Oksitleme prosesinin optimizasyonu

Açıklama

Proses çıkış gazı içindeki çözücü buharı konsantrasyonunu azaltmak için prosesin optimizasyonu.

Proses optimizasyonu, oksitleme basıncının yükseltilmesini, sıcaklığının ise azaltılmasını içerir.

Teknik açıklama

Oksitleme prosesinden çıkan çözücü buharının konsantrasyonu, oksitleme basıncıyla ters orantılıdır ve oksitleme sıcaklığının düşürülmesi ile azaltılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Havaya daha az UOB emisyonu.
- Rejenerasyon için daha düşük enerji tüketimi (proses havasının sıkıştırılması için artan enerji tüketimi, faydaları azaltabilir).

Ortamlar arası etkiler

Proses basıncını artırmak için enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Mevcut tesisler için, prosesteki değişiklikler (basıncı, sıcaklık) büyük ölçekli tesis iyileştirmeleriyle sınırlı olacaktır.

Ekonomi

Malzemenin geri kazanılmasından ve gerekli adsorber kapasitesindeki veya rejenerasyon sıklığındaki azalmadan elde edilen faydalar.

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik nedenler.

Örnek tesisler

Yaygın olarak kullanılır.

Referans literatür

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

12.4.1.1.2 Katıları ve/veya sıvıların sürüklenmesini azaltmaya yönelik teknikler

Teknik açıklama

En sık kullanılan tedbirler, ağlar, knock-out (KO) tamburları ve gaz akışı hızını azaltmak için boruların genişletilmesidir. Tesislerin çoğu, sürüklenmeyi önleme cihazları (KO tamburu veya buğu çözücü) ve çözücü geri kazanım adsorberlerinin akış yukarısına kurulan yoğunlaştırıcıları kullanır.

Oksitleme kolonunun tepesinden çıkan hava ve çalışma çözültisi birlikte ayırıcıya beslenir. Sıvı fazın tepe sistemine sürüklenmesi, örn. KO tamburları veya ağlar ile azaltılır.

Elde edilen çevresel faydalar

- Havaya daha az UOB emisyonu.
- Çalışma çözültisinin geri kazanımı.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Sürüklenmenin azaltılmasına yönelik teknikler genel olarak kullanılabilir.

12.4.1.1.3 Yoğunlaştırma

Yoğunlaştırıcılar için CWW MET-Ref'e bakınız.

Teknik açıklama

Oksitlemeden sonra atık gaz ve çalışma çözültisi ayrılır. Çözücü ve su ile doymuş haldeki atık gaz, genellikle çözücülerin ve suyun bir kısmının yoğunlaştırıldığı ve işleme geri dönüştürüldüğü yoğunlaştırıcı(lar)dan geçer.

Daha büyük bir yoğunlaştırma yükü, aktif karbon adsorberler üzerindeki UOB yükünü ve dolayısıyla bunların rejenerasyonu için buhar tüketimini azaltacaktır. Çözücü yükünü daha da azaltmak için, soğutulmuş sulu ikinci bir kondansatör (Toplanan veriye göre 2–12 ° C'ye soğutulmuş), soğutma sulu olandan sonra kullanılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

- Hava emisyonlarının azaltılması.
- Organik materyalin yeniden kullanılmak üzere geri kazanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

Yoğunlaştırmanın nihai azaltma olarak kullanıldığı oksijen bazlı tesislerden kaynaklanan emisyonlar Tablo 12.7'de listelenmiştir (periyodik izlemeye göre).

Tablo 12.7: Oksitleme bölümünün aşağı akış yönünde bulunan oksijen bazlı tesislerden havaya UOB emisyonları

Tesis	Anket	Akış (Nm ³ /s)	UOB aralığı (mg C/Nm ³)
14	T	100–150	800–1 200
18	X	38–44	0,4–34

Hava bazlı tesisler için, yoğunlaştırma ile yükün azaltılması, adsorber ünitesinin UOB konsantrasyonları açısından performansını belirleyen birçok faktörden yalnızca biri olduğundan, soğutulmuş sulu yoğunlaştırıcıların kullanımı ile adsorber ünitesinin emisyonları arasında korelasyon bulunamamıştır.

Ortamlar arası etkiler

Soğutma için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak uygulanabilir.

Ekonomi

Malzemenin geri kazanılmasından ve gerekli adsorber kapasitesindeki veya rejenerasyon sıklığındaki azalmadan elde edilen faydalar.

Maliyetler, enerji tüketimiyle ilişkilidir (esas olarak soğutma için).

Uygulamanın itici gücü

Ekonomik sebepler ve çevrenin korunması.

Örnek tesisler

Toplanan veriye göre, örn. Evonik, Antwerp (Belçika); Evonik, Weissenstein (Avusturya); Evonik, Rheinfelden (Almanya); Solvay, Voikkaa (Finlandiya), Solvay, Warrington (Birleşik Krallık), Kemira, Oulu (Finlandiya) gibi, tesislerin büyük çoğunluğu soğutma suyuyla yoğunlaştırma uygulamaktadır.

Beş tesis ayrıca soğutulmuş suyla yoğunlaştırma kullandığını doğrulamıştır. Bunlar: Arkema, Jarrie (Fransa); Arkema, Leuna (Almanya); Kemira, Helsingborg (İsveç); Kemira, Oulu (Finlandiya); Kemira, Rozenburg (Hollanda).

Referans literatür

[2, Goor ve ark. 2007],

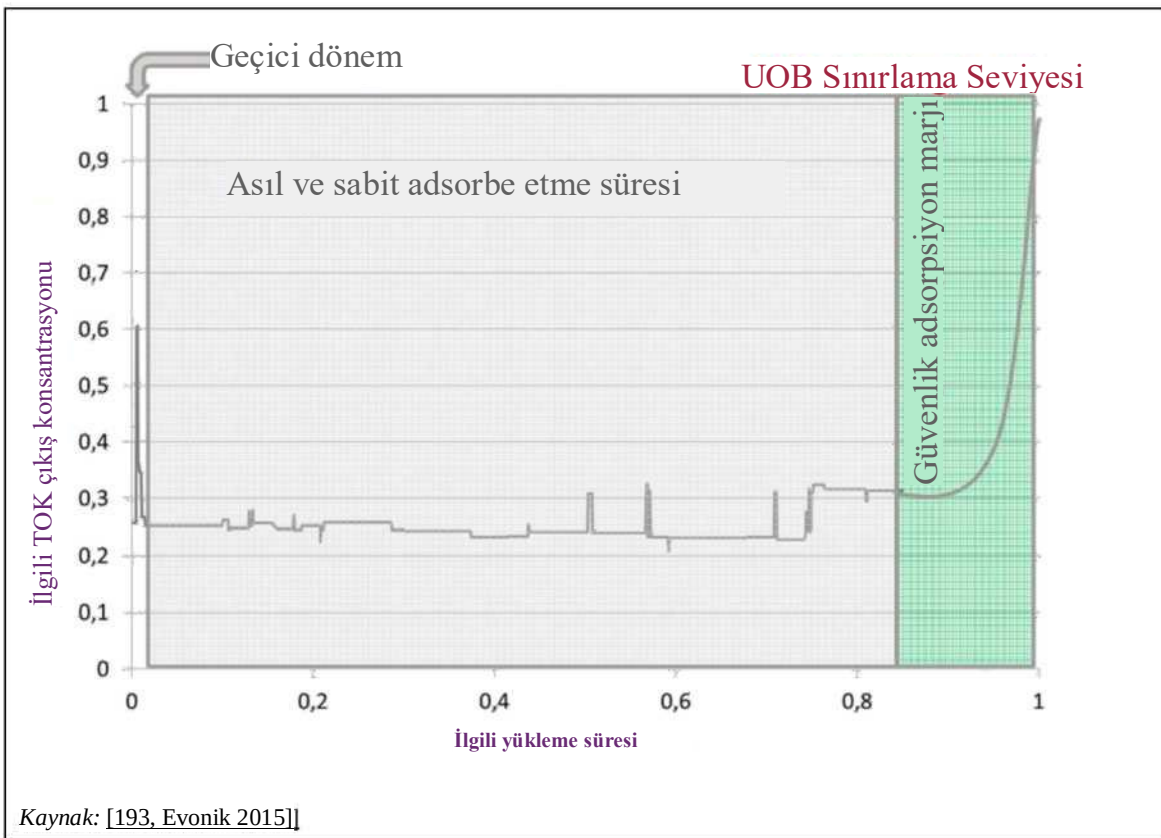
12.4.1.1.4 Rejeneratif adsorpsiyon

Teknik açıklama

Organik içeriği geri kazanım için çıkarmak ve son arıtma olarak havaya organik emisyonları azaltmak için, bir dizi adsorber yatağı paralel olarak bağlanır. Adsorberler, aynı zamanda, hidrojen peroksit işleminin diğer bölümlerinden gelen gaz halindeki akışları da artırır. Giderme verimliliği aşağıdaki gibi parametrelere bağlıdır:

- kullanılan adsorbanın özellikleri (genellikle aktif karbon, ancak zeolitler de verimli olabilir);
- organik yüke kıyasla yatak hacmi;
- temas süresi;
- adsorbanın sıcaklığı;
- adsorbanın eskimesi.

Adsorber çıkışındaki TUOB konsantrasyonu, adsorpsiyon döngüsünün ilk bölümünde düşüktür ve ardından adsorber yüklenirken giderek artar. En yüksek emisyon, adsorberin desorpsiyon için devre dışı bırakıldığı zamana bağlıdır. Desorpsiyon, sürekli izleme kullanılırken bir konsantrasyon eşik değeri ile tetiklenebilir. Alternatif olarak, adsorpsiyon, düşük emisyonların sağlandığından emin olmak için bir güvenlik marjı içerecek şekilde belirlenen (ve periyodik olarak ayarlanan) sabit uzunluktaki adsorpsiyon döngülerinde gerçekleştirilir (bkz. Şekil 12.5). Desorpsiyon genellikle adsorbanı yeniden oluşturmak ve çözücüyü yeniden kullanım için geri kazanmak için düşük veya orta basınçlı buharla gerçekleştirilir. Aktif karbon yatağında yoğunlaşan buhar, sulu atık olarak boşaltılır. Desorpsiyon sırasında, diğer adsorberlere giriş yükü, toplam adsorber yatağı sayısına bağlı olarak artar.



Şekil 12.5: Adsorber UOB emisyon profili

Aktif karbonun hidrojen peroksit üretiminden gelen organik bileşikler için verimli olduğu kanıtlanmıştır; ancak hidrojen kaynağına bağlı olarak prosese hidrojenleme adımıyla dahil edilmiş olabilen ve hala oksitlemenin çıkış gazında mevcut olması mümkün olan metanın çıkarılması için daha az verimli olabilir.

Düşük emisyon seviyelerini korumak için, adsorbe edicinin kapasitesi üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olan faktörler, desorpsiyon sıklığını artırarak büyük ölçüde telafi edilebilir (buna rağmen

buhar şeklinde enerji tüketiminde bir artış anlamına gelir). Bu faktörlerden biri, zaman zaman taze malzeme ile değiştirilmesi gereken aktif karbonun yaşlanmasıdır.

Adsorberlerin tasarımı ve çalışması, geri kazanım veya azaltma açısından optimize edilebilir. Nihai azaltma için kullanıldığında, emisyonları düşük tutmak ve pik emisyonları önlemek için bazı tedbirler alınır. Bu tedbirler arasında örneğin şunlar yer alır:

- **Tasarım:** Adsorber yataklarının sayısındaki bir artış, adsorberleri hattan alırken (örneğin desorpsiyon için) giriş konsantrasyonundaki artışı azaltacaktır; Tekli adsorber yatağı hacmindeki ilgili azalma, desorpsiyondan sonra soğutmayı kolaylaştırabilir (aşağıya bakınız).
- **Adsorpsiyon yönetimi:** Bu özellik, operatörün adsorpsiyon performansını optimize etmek için yaptığı tüm etkinlikleri içerir. Bunlar şunları içerir: akıştaki ömrü veya rejenerasyon süresini optimize etmek için adsorpsiyon performansının yoğun (yarı sürekli) şekilde izlenmesi; emisyon eşik değerine ulaşılması durumunda alınacak tedbirleri (tesisin kapatılması gibi) içeren prosedürler; kullanım ömrünün planlanmamış şekilde sonlandığı olaylar için yeterli taze adsorbanın mevcut (yerinde) olmasının sağlanması; adsorpsiyon performansının sürekli iyileştirilmesi için proses optimizasyon sistemi (proses modelleri veya altı sigma metodolojisi gibi).
- **Hizalamadan önce soğutma özelliği:** Rejenerasyondan sonra tekrar etkinleştirmede, sıcak/yaş aktif karbon yatağı nedeniyle UOB'lerin optimum şekilde adsorbe edilmediği kısa bir süre olabilir; UOB konsantrasyonu bu durumda yüksek olur, ancak bu, saatlerce süren bir adsorpsiyon adımıyla yalnızca birkaç dakikadır. Adsorpsiyonun başlangıcındaki pik emisyonları azaltmak için bir seçenek, aktif karbon yatağının çıkıştan geri dönüştürülen hava ile soğutulmasıdır, ancak bunun için ilave ekipman ve elektrik gücü gereklidir.

Boru sonu azaltma cihazlarında geri kazanım için CWW MET-Ref'e bakınız.

Elde edilen çevresel faydalar

- Hava emisyonlarının azaltılması.
- Organik materyalin yeniden kullanılmak üzere geri kazanımı.

Çevresel performans ve işletme verileri

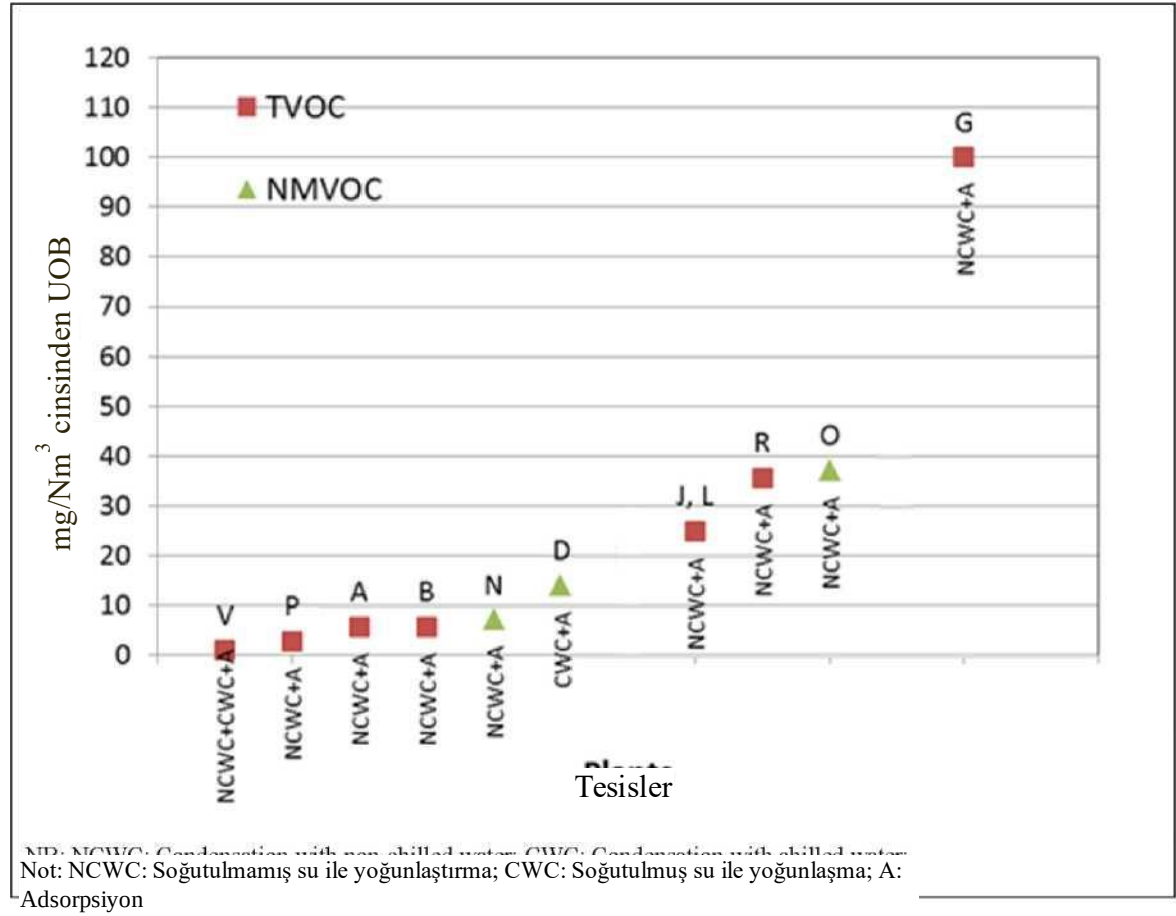
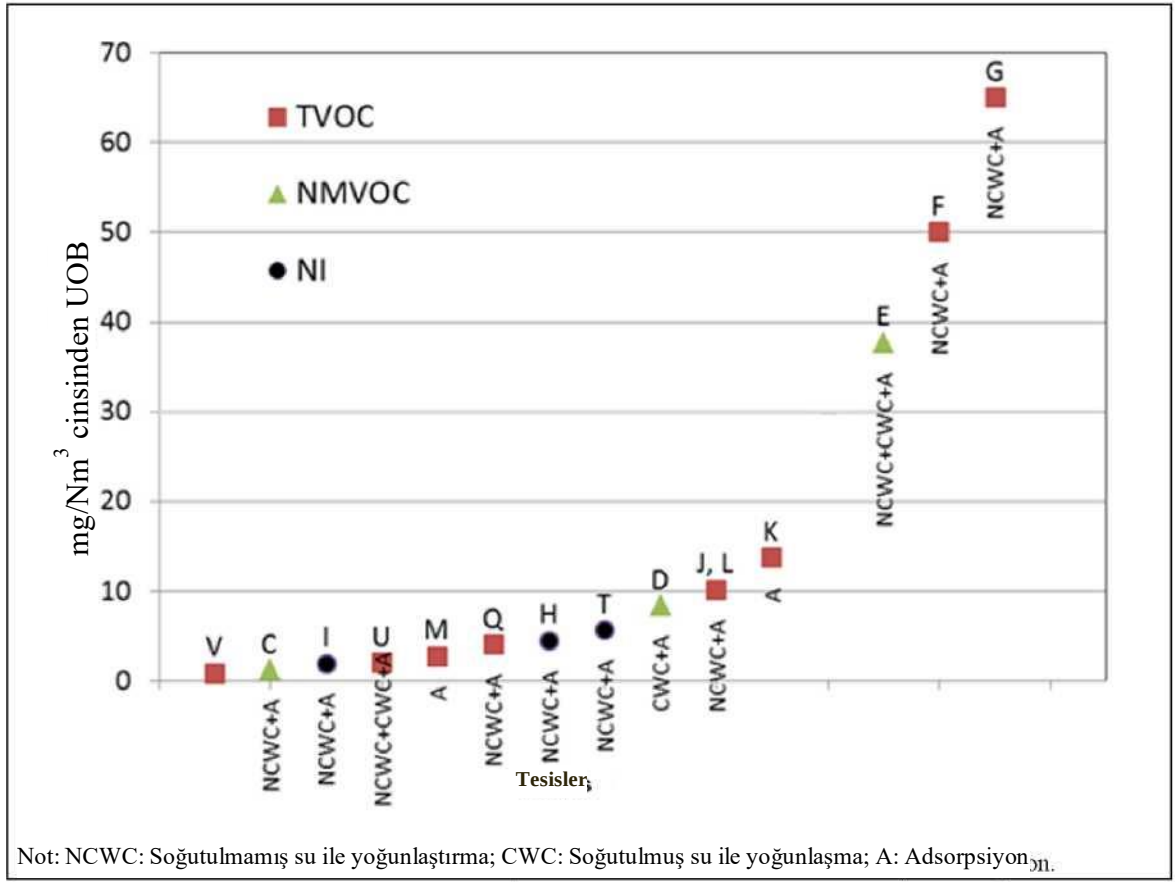
Tablo 12.8, oksitleme bölümündeki havalandırmalara ek olarak hidrojen peroksit tesisatından diğer havalandırmaları arıtmak için de kullanılabilen adsorber ünitesi çıkışına dair anketlerin bulgularını özetlemektedir. Sağlanan verilere bağlı olarak, ortalamalar, periyodik ölçümlerin ortalamalarını (tipik olarak bir yıl için) veya sürekli ölçümlerin ortalamalarını (bunlar yıllık ortalama veya daha kısa dönemler için bir dizi ortalama emisyon olarak rapor edilmiştir, örn. aylık veya üç aylık) ifade eder. Sürekli izleme, adsorber ünitesinin ortak çıkışına veya birbirinden ayrı adsorberlerin adsorpsiyon süresinin sonunda sırasıyla izlenmesine atıfta bulunabilir.

Tablo 12.8: Oksidasyon bölümünün akış aşağıs yönünde bulunan adsorber ünitesinden havaya UOB emisyonları

Tesis	Anket	Hava/O ₂	Sür. izleme (evet/hayır)	Akış (Nm ³ /s)	UOB Ortalama/aralık (mg C/Nm ³)	UOB Maks. (mg C/Nm ³)	Tespit sınırı (TS) (mg C/Nm ³)
1	G	Hava	Hayır	20.691	8,42	14	5 ppm
2	E	Hava	Hayır	19.700	37,7	VY	0,1 ppm
3	F	Hava	Evet	36.000	50	VY	0,05
4	G	Hava	Evet	22.000	65	100	20 ppm
5	K	Hava	Evet	28.100	12,05	13,8	0,1
6	L	Hava	Evet	6500	9,76	24	1
7	A	Hava	Evet	23.700	2,15	VY	0,1
8	N	Hava	Hayır	6480	7,1	VY	VY
9	O	Hava + O ₂	Hayır	10.631	< 0,34–37,1	37,1	< 0,18
10	P	Hava	Evet	VY	1,9–2,8	< 20	0,1
11	Q	Hava	Evet	22.774	4,0–4,1	< 20	1
12	R	Hava	Evet	66.450	17,5–35,6	< 50	4
13	U	Hava	Evet	23.000	2	> 160	VY
15	H	Hava	Evet	34.900	0,1–2,3 ppm	VY	0,1 ppm
16	T	Hava	Hayır	28.000	< 1–2,9 ppm	2,9	1 ppm
17	I	Hava + O ₂	Hayır	3800	< 1 ppm	VY	1 ppm
19	V	Hava/O ₂	Evet	9000–10.500	0,8–1,0	1,0	0,8
20	Y	Hava	Evet	24.000	4,1–5,7	VY	VY
21	B	Hava	Hayır	25.000	4,6	VY	VY
22	S	Hava	Evet	49.000	0,6–1,2	VY	VY
Not: VY: Veri yok.							

Toplanan veriye göre, harcanan aktif karbonun değiştirme sıklığı bir - iki yıl ile 10 yıldan fazla arasında değişmektedir.

Uzun vadeli emisyonlar ve kısa vadeli emisyonlar için veriler Şekil 12.6 ve Şekil 12.7'de gösterilmektedir.



Şekil 12.7: Adsorber ünitesinin çıkışındaki kısa vadeli UOB emisyonları

Uzun vadeli UOB ortalamaları tipik olarak 15 mg C/Nm³'ün altındadır. Yüksek konsantrasyon değerlerine sahip tesisler, hem adsorber odası sayısı (iki ila üç) hem de üretim kapasitesi başına adsorber hacmi (yıl/kt başına 0,1-0,5 m³) açısından nispeten düşüktür. Emisyonları etkileyen diğer önemli faktörler arasında desorpsiyon sıklığı ve adsorbere yönlendirilen organik yükün kontrolü yer alır.

Ortamlar arası etkiler

Desorpsiyon için buhar tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Proses çıkış gazının yüksek oksijen içeriği nedeniyle, oksitlemenin hava yerine oksijen ile yapıldığı durumlarda güvenlik nedeniyle adsorpsiyon kullanılamaz.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatına uyum ve malzeme geri kazanımının ekonomik faydaları.

Örnek tesisler

Toplanan veriye göre, oksitleme için hava kullanan tüm tesisler, nihai azaltma için aktif karbonlu adsorberler kullanmaktadır; örn. Kemira, Oulu (Finlandiya); Solvay, Voikkaa (Finlandiya); Evonik, Rheinfelden (Almanya); Evonik, Weissenstein (Avusturya); Solvay, Póvoa de Santa Iria (Portekiz); Evonik, Antwerp (Belçika); AkzoNobel, Rjukan (Norveç); Solvay, Jemeppe-sur-Sambre (Belçika); Kemira, Helsingborg (İsveç).

Referans literatür

[2, Goor ve ark. 2007]

12.4.1.1.5 Oksitleme reaksiyonu için hava yerine oksijen kullanımı

Açıklama

Oto oksitleme gerçekleştirmek için hava yerine oksijen kullanmak veya havayı oksijenle zenginleştirmek.

Teknik açıklama

Oksitleme reaksiyonu için hava yerine oksijen kullanılır. Gerekirse, ör. güvenlik nedeniyle azot eklenebilir. Reaksiyona girmemiş olan hem oksijen hem de azot geri dönüştürülebilir.

Oksidandan arındırılması gereken çok küçük miktarlarda inertler olduğundan, proses çıkış gazı akışı çok daha küçük olabilir. Bu, reaktör ve reaktör envanterinin (çalışma çözeltisi) ve gaz arıtma ekipmanının da daha küçük ve geri kazanımın daha verimli olabileceği anlamına gelir.

Benzetme yapmak gerekirse, hava bazlı kurulumlar için, havayı oksijenle zenginleştirerek atık gaz akışlarında ve yüklerinde belirli bir azaltma sağlanabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Yük açısından daha düşük net UOB emisyonu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Oksijenle oksitleme işlemi daha küçük bir atık gaz akışına yol açtığından hava emisyonları azalır (örneğin, hava ile oksitleme için üretilen 3000–4000 Nm³/t H₂O₂'ye kıyasla, yaklaşık 10 Nm³/t H₂O₂ üretimi).

Toplanan veriye göre, hava yerine oksijen kullanan tesisler adsorpsiyon uygulamamaktadır.

Soğutma suyuyla yoğunlaştırmadan sonra ortalama UOB konsantrasyonunun yaklaşık 1.000 mg/Nm³ olduğu bildirilmektedir; soğutulmuş suyla yoğunlaştırma için bildirilen çıkış konsantrasyonları ise 0,4–34 mg/Nm³ aralığındadır. Bkz. Tablo 12.7.

Ortamlar arası etkiler

Oksijenin yaşam döngüsü ile ilgili olarak, havanın sıvılaştırılması ve damıtılması yoluyla oksijen üretimi, atmosferik havanın sıkıştırılmasından daha fazla enerji gerektirdiğinden, toplam enerji tüketimi artar. Hava damıtmadan elde edilen azot da kullanıldığında, denge iyileştirilir.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Teknik genellikle yeni kurulumlar (oksijenle oksitleme için) veya büyük çaplı iyileştirmeler (havanın oksijenle zenginleştirilmesi için) için geçerlidir. Toplanan veriye göre, oksijenle oksitleme sadece daha küçük tesislerde kullanılmaktadır (<40 kt/yıl kapasite).

Ekonomi

Operasyonel maliyetler hava bazlı proseslerle benzer olabilir (enerji tüketimi ve çıkış gazı arıtma ile ilgili faydalara karşı, oksijen için daha yüksek maliyetler) ancak yatırım maliyetleri azalabilir (daha küçük reaktör, adsorber ünitesi yok).

Uygulamanın itici gücü

Ekonomi: Yeni tesisler (saf oksijen) ve verimlilik artırma (hava zenginleştirme) için daha düşük yatırım maliyetleri.

Örnek tesisler

Tesis 14 ve Tesis 18.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

12.4.1.2 Hidrojenleme bölümünden emisyonlar

Hidrojenleme, geri dönüştürülen önemli miktarda hidrojen fazlasıyla gerçekleştirilebilir (bkz. aşağıdaki 12.4.1.2.1 kısmı). Diğer tasarımlar hidrojeni geri dönüştürmez ve bunun yerine hidrojen kullanımını en aza indirir (neredeyse tamamen dönüştürmeyle birlikte hiç hidrojen fazlalığı olmaması veya çok az olması).

Genellikle, hidrojene edilmiş çalışma çözeltisinin basınçsızlaştırılmasından ve tasfiyelerden küçük gaz akışları ortaya çıkar ve bunların UOB içeriğine bağlı olarak arıtılmaları gerektirebilir (bkz. aşağıdaki 12.4.1.2.2 kısmı).

12.4.1.2.1 Hidrojenin devridaimi

Açıklama

Hidrojen fazlalığının besleme akışına geri dönüştürülmesi.

Teknik açıklama

Bu, fazla hidrojen ile çalışan hidrojenleme reaktörleri için normal bir tasarım özelliğidir. Geri dönüşüm kompresörü gereklidir. Hidrojenin devridaimi aynı zamanda UOB'leri de çalışma çözeltisine geri dönüştürür.

Elde edilen çevresel faydalar

- Hidrojen tüketiminin azaltılması.
- Havaya daha az UOB emisyonu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Emisyon aralıkları için bkz. Tablo 12.2.

Ortamlar arası etkiler

Sıkıştırma için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Fazla miktarda hidrojen kullanan hidrojenleme ünitelerine uygulanabilir.

Ekonomi

Daha düşük hidrojen kullanımı nedeniyle daha düşük hammadde maliyetleri.

Uygulamanın itici gücü

Daha düşük besleme stoku maliyetleri.

Örnek tesisler

Toplanan veriye göre, tesislerin büyük bölümü bu tekniği kullanmaktadır.

Referans literatür

[2, Goor ve ark. 2007].

12.4.1.2.2 UOB azaltma: Yanma veya adsorpsiyon

Fazla hidrojen kullanılsa bile, basınçsızlaştırmadan akışları ve diğer proseslerden çıkan daha düşük saflıktaki hidrojenin kullanıldığı çok az sayıdaki durumda ise tasfiyelerden, küçük havalandırma akışları ortaya çıkar Bu havalandırmalar, düşük hidrojen içeriği ve kalorifik değer nedeniyle genellikle geri dönüştürülmez veya yakılmaz, ancak havaya salınır.

Bununla birlikte, hacim akışına ve UOB içeriğine bağlı olarak, atık gaz bir yakma ünitesine yönlendirilebilir veya UOB azaltımına özel bir küçük aktif karbonlu adsorberde arıtılabilir.

Hidrojenleme çıkış gazının yakma ünitesine yönlendirilmesi

Bu teknik, üretilen atık akımının enerjisiyi geri kazanmak için yakıt gazı manifolduna enjekte edilmesini içerir.

Basınçsızlaştırmadan çıkan gaz akımının yakılması yönteminin uygulanabilirliği, faydaların sıkıştırma için gereken enerji ile karşılaştırılmasına bağlı olarak sınırlı olabilir. Uygulanabilirlik, güvenlik hususları ile de sınırlandırılabilir.

Adsorpsiyon

- UOB'ler, düşük yük nedeniyle oksitleme ünitesinin adsorber ünitesinden çok daha küçük olacak özel bir aktif karbonlu adsorberde azaltılabilir (ayrıca fenol üretiminde hidrojenlemeden kaynaklanan atık gazın arıtılmasına bakınız).
- Bkz. 2.4 kısmı ve CWW MET-Ref.

12.4.1.3 Devreye alma işlemleri sırasında yoğunlaştırma

Hidrojenleme reaktörünün devreye alınması sırasında, daha yüksek bir UOB içeriğine sahip çıkış gazı akışları ortaya çıkabilir. Bu akışlar, yoğunlaşabilir organik içeriği (esas olarak çözücü) geri kazanmak için bir yoğunlaştırma ünitesine (yoğunlaşma sıcaklığı ve yoğunlaştırıcı yükü açısından uygun tasarıma sahip) yönlendirilir. Alternatif olarak, adsorpsiyon kullanılır (bkz. yukarıdaki 12.4.1.2.2 kısmı).

12.4.1.4 Diğer bölümlerden emisyonlar

UOB içeren diğer bölümlerden (ekstraksiyon, saflaştırma, kurutma, eski haline çevirme, ürün yoğunlaştırma) tahliye edilen gaz akışları adsorber ünitesine yönlendirilir ve oksitleme bölümünden çıkan proses çıkış gazı ile birlikte arıtılır.

12.4.2 Suyu deşarjları azaltmaya yönelik teknikler

12.4.2.1 Optimize edilmiş sıvı faz ayrımı

Açıklama

Çözünmemiş organik materyalin herhangi bir şekilde karışmasını önlemek için organik ve sulu fazların uygun tasarım ve işletimle (örneğin yeterli kalma süresi, faz sınırı tespiti ve kontrolü) ayrılması.

Teknik açıklama

Hidrojen peroksit işleminde, çoğu sulu akım, sulu ve organik fazların sıvı faz ayrımından kaynaklanır. Çözünmemiş organik materyalin sürüklenmesi, aşağıdakiler dahil olmak üzere uygun tasarım ve çalıştırma ile önlenir:

- çözünmüş organik bileşiklerin içeriğini azaltmak ve faz ayrılmasını kolaylaştırmak için optimum pH;
- türbülansı en aza indirmek için uygun tasarım;
- faz ayrırması için yeterli kalış süresi;
- çıkışların faz sınırından yeterli mesafede olmasını sağlamak için faz sınırı tespiti ve kontrolü.

Uygun faz ayrımı tipik olarak hem organik fazın daha fazla işlenmesini hem de sulu fazın yeniden kullanımını kolaylaştırır. Sulu fazın yeniden kullanılamaması durumunda, optimize edilmiş faz ayrımı, akış aşağı atık su arıtmasına boşaltılan organik yükü azaltır.

Elde edilen çevresel faydalar

Suyu deşarjların azaltılması.

12.4.2.2 Suyun yeniden kullanımı

Açıklama

Örneğin temizlik veya sıvı faz ayrılmasındaki suyun yeniden kullanılması. Suyun proseste yeniden kullanılma derecesi, ürün kalitesiyle ilgili hususlara bağlıdır.

Teknik açıklama

Net bir su tüketicisi olan hidrojen peroksit prosesinde, organik içerikleri düşük ve/veya prosesle uyumlu olduğu için, birçok sulu akım yeniden kullanılabilir. Örnek olarak aşağıdakilerin yeniden kullanımı verilebilir:

- adsorber rejenerasyonundan elde edilen sulu faz;
- ürün yoğunlaştırmadan çıkan kondensatlar;
- temizleme işlemlerinden gelen su.

Elde edilen çevresel faydalar

- Suya deşarjların azaltılması.
- Su kullanımının azaltılması.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Ürünün bozunmasına neden oluyorsa veya ürün kalitesiyle uyumlu değillerse su akışları prosese geri döndürülemez. Bu tipik olarak, çalışma çözeltisinin rejenerasyonundan kaynaklanan alkali atıklar için geçerlidir.

12.4.2.3 Biyolojik olarak elimine edilemeyen organik bileşikler uzaklaştırmak için atık su arıtma

Açıklama

Biyolojik olarak elimine edilebilirliği zayıf olan organik bileşikler içeren ve hidrojen peroksit tesisinden gelen ana organik yükü taşıyan atık su akışları, yakılır veya aktif karbon adsorpsiyonu kullanılarak ön arıtmaya tabi tutulur.

Teknik açıklama

Hidrojen peroksit üretiminden (örneğin, çalışma çözeltisinin rejenerasyonundan) boşaltılan organik yükün önemli bir kısmının, nihai biyolojik arıtmayla verimli bir şekilde azaltılmaması durumunda, nihai arıtmaya boşaltılan toplam yükü veya seçici olarak biyolojik bozunurluğu zayıf olan bileşikler azaltmak için atık su yakma veya adsorpsiyon uygulanır.

MET-Ref inceleme sırasında verilerinin toplanmasında, birkaç tesis aktif karbon adsorpsiyonu kullandığını bildirmiş ve bunu çevreyi korumak için kritik bir varlık olarak değerlendirmiştir. Bu esas olarak (ancak sadece değil) çalışma çözeltisi rejenerasyonu için alkali geri döndürme sistemlerinden gelen atık suları olan tesislerle ilgilidir. Tekniğin açıklaması için CWW MET-Ref'e bakınız.

Atık su yakma işleminin, alkali geri döndürmeden (hidrojen peroksit tesisinden gelen ana ayrılmayan madde yükünü içeren) çıkan konsantre atık su için kullanıldığı bildirilmiştir. Atık suyun konsantrasyonunu artırmak için atık su yakma işleminden önce buharlaştırma yapılacaktır.

Biyolojik elimine edilebilirlik açısından atık su akışlarının sınıflandırılmasına ilişkin bilgiler CWW MET-Ref ve OFC MET-Ref'te bulunabilir [205, COM 2006].

CWW MET sonuçları arasındaki MET 11, nihai atık su arıtımı sırasında yeterince işlenemeyen kirleticileri içeren atık suyun ön arıtılmasının MET olduğunu belirtmektedir. Bu genellikle, nihai arıtma sırasında yeterince azaltılmayan bileşikler içerir (örn. biyolojik olarak bozunabilirliği zayıf olan veya hiç olmayan organik bileşikler). OFC MET-Ref'in 5.2.4.2.1 kısmı, ilgili refrakter organik yükleri içeren atık su akışlarını ayırmanın ve ön arıtmanın MET olduğunu belirtir. Refrakter organik yük, atık su akışı yaklaşık % 80-90'dan daha büyük bir biyolojik olarak elimine edilebilirlik gösteriyorsa veya parti başına veya günlük olarak yaklaşık 7,5-40 kg TOC'den düşükse, ilgili değildir.

Elde edilen çevresel faydalar

Suya daha az organik kirletici (TOC) emisyonu.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

- Kullanılmış aktif karbondan kaynaklanan atık.
- Atık su yakma durumunda, atık suyun konsantrasyonu ve muhtemelen taşınımı için enerji tüketimi.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Tekniğin, hidrojen peroksit tesisinden gelen ana organik yükü taşıyan atık su akımlarına ve hidrojen peroksit tesisinin TOK yükünün azaltılmasının biyolojik arıtma yoluyla % 90'ın altında olduğu durumlarda uygulanabilir olduğu değerlendirilmektedir.

Atık su yakma tesisleri tipik olarak tesis dışında olacak veya diğer işlemlerle paylaşılacak ve hidrojen peroksit tesisine özel olmayacaktır. Bu nedenle, tekniğin kullanımı, atık su konsantresinin bir atık su yakma tesisine taşınması için mevcut seçeneklere bağlı olacaktır.

Ekonomi

Sürekli atık sular için, adsorpsiyonla arıtma maliyetlerinin atık su yakma maliyetlerinden daha düşük olması beklenir.

Uygulamanın itici gücü

Çevre mevzuatı.

Örnek tesisler

Toplanan veriye göre atık su yakma işlemi bir tesiste, adsorpsiyon ise birkaç tesiste kullanılmaktadır.

Referans Literatür

[1, Chematur 2008].

12.4.2.4 Çözücü seçimi: Çalışma çözeltisindeki benzenin değiştirilmesi

Hidrokinonlar ve antrakinonların farklı çözünürlükleri vardır, bu nedenle genellikle çözücü karışımları gereklidir. Bazı çözücüler, çevresel olarak diğerlerine kıyasla daha problematik olacaktır ve sonuç olarak havaya ve suya daha fazla zararlı emisyonu neden olabilir (toksikite, çözünürlük, bağl yoğunluk vb. nedeniyle).

Benzen, BASF tarafından bir çözücü olarak kullanılmıştır, ancak kanserojen özellikleri nedeniyle başka çözücülerle değiştirilmiştir. Sanayiye göre, literatürde hala potansiyel bir çözücü olarak bahsedilmesine rağmen, benzen artık AB'deki hidrojen peroksit işlemlerinde kullanılmamaktadır [2, Goor ve ark. 2007].

Güvenlik yönleri (tutuşabilirlik) açısından da daha uygun olan çok çeşitli başka, daha az toksik çözücüler mevcuttur.

Çevresel faydalar

Havaya ve suya benzen emisyonlarının önlenmesi.

12.4.3 Enerji tüketimini azaltmaya yönelik teknikler

Reaksiyon ve damıtma işleminden ısı geri kazanımı ile enerji tüketimi azaltılır.

Sıkıştırma (hava/oksijen, hidrojen) için elektrik enerjisi tüketimi kompresörlerin tasarımına bağlıdır. Oksidan olarak hava yerine oksijen kullanılarak sıkıştırma için gereken enerji tüketimi azaltılır (bkz. 12.4.1.1.4).

Enerji tüketimini azaltmaya yönelik genel teknikler için ayrıca Bölüm 2.4'e bakın.

12.4.3.1 Damıtmada enerjinin geri kazanımı

Açıklama

Isının damıtma ürününden, buharlaştırılmış buhardan ve hidrojen peroksit konsantrasyon ünitesindeki yoğunlaştırıcıdan geri kazanımı.

Teknik açıklama

Dikkate alınması gereken birkaç ısı geri kazanım seçeneği vardır:

- Damıtma beslemesi ile ürün arasındaki ısı değişimi: damıtmada enerji tasarrufu sağlamak için ürün akışından besleme akışına ısı değiştirilebilir.
- Buharın yeniden sıkıştırılması: Enerjiyi azaltmak için, buharlaştırılan ve kolon aracılığıyla peroksitten ayrılan buharı, buharlaştırıcı için bir ısıtma kaynağı olarak kullanmak mümkündür. Bunu yapabilmek için buharın sıcaklığını ve basıncını sıkıştırma ile artırmak gerekir. Bazı büyük fabrikalarda mekanik termokompresörler kullanılmaktadır. Bunlar normalde elektrikli ve damıtmada buharlaştırıcının ısıtılması için herhangi bir harici buhara ihtiyaç duyulmaz. Kompresör, damıtma kolonundaki düşük basınçlı buharı yeniden sıkıştırır ve buharlaştırıcıya besler. Düşük besleme konsantrasyonlarında, kompresör, ihtiyaç duyulan enerjiyi % 90'a kadar azaltabilir. Bu makineler büyüktür çünkü vakum altında çalışmak zorundadırlar ve büyük bir yatırım gerektirirler; ancak yüksek buhar fiyatlarının büyük yatırımlara izin verdiği yerlerde kullanılabilirler.
- Yoğunlaştırıcıdan enerji geri kazanımı: Damıtma yoğunlaştırıcısında büyük miktarda düşük enerjili ısı uzaklaştırılır (termo kompresör kullanılmıyorsa). Normalde, kondansatörden çıkan soğutma suyu 40 °C'nin altındaki sıcaklıklardadır, ancak entalpisi bir ısı pompası aracılığıyla düşük sıcaklık enerjisinin kullanılabilceği diğer işlemlere (örneğin binaların ısıtılması) aktarılabilir.

Elde edilen çevresel faydalar

Daha düşük enerji tüketimi.

Çevresel performans ve işletme verileri

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Ortamlar arası etkiler

Buharın yeniden sıkıştırılması daha fazla elektrik kullanır ancak buhardan tasarruf sağlar.

Uygulanabilirlik ile ilgili teknik hususlar

Genel olarak büyük çaplı iyileştirmeler veya yeni tesisler için geçerlidir.

Ekonomi

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Uygulamanın itici gücü

Enerji tüketimiyle ilgili maliyetlerin azaltılması.

Örnek tesisler

Çoğu H₂O₂ tesisi.

Referans literatür

Referans literatür verilmemiştir.

12.5 Geliştirilmekte olan teknikler

12.5.1 H₂O₂ üretmek için doğrudan sentez prosesi

Açıklama

Hidrojen peroksitin oksijen ve hidrojenden doğrudan sentezi (DSHP), yoğun araştırmalara konudur. Başlıca zorluklar şunlardır:

- termodinamik açısından diğer ürünlerin (su) oluşumu tercih edildiğinden, seçicilik; ve
- oksijen ve hidrojen karışımını kontrol etmek için güvenlik.

Seçicilik esas olarak katalizör ve çözücü (organik, CO₂ veya su olabilir) seçimine bağlıdır. Güvenliği kontrol etme stratejileri arasında reaktanların seyreltilmesi, reaktanların aşamalı beslenmesi veya membranların veya mikro reaktörlerin kullanılması yer alır.

Almanya'da Degussa-Evonik ve Headwaters Nanokinetix tarafından propilen oksit üretiminde doğrudan hidrojen peroksit sentezi (DSHP/HPPO işlemi) için bir pilot tesis inşa edilmiştir. İşlemden, çözücü olarak bir paladyum-platin katalizörü ve metanol kullanılır. Tesisin 2009 yılında faaliyete geçmesi bekleniyordu. Teknolojiyi kullanan tesisler hakkında başka rapor yayınlanmamıştır [117, Pérez Ferrández 2015].

Ticari gelişim

H₂ ve O₂'nin doğrudan kombinasyonu için çeşitli prosesler patentlenmiştir, ancak şimdiye kadar (2015) bunların hiçbiri endüstriyel ölçekte uygulanmamıştır.

Bu tekniğin daha büyük ölçekli uygulama için hazır olduğu düşünülmektedir [118, García-Serna et al. 2014] ve mevcut teknolojiler vardır (örneğin, mikro yapıları bir reaktör sunan KIT [119, KIT 2015]).

Çevre koruma düzeyi

Proses, mevcut prosesin istenmeyen yan ürünleriyle birlikte tüm tehlikeli reaksiyon koşullarını ve kimyasallarını ortadan kaldırır. Hem enerji kullanımını hem de maliyetleri azaltarak daha verimli bir şekilde H₂O₂ üretir.

Doğrudan sentezin, mevcut prosesden daha yüksek bir kaynak verimliliğine sahip olması beklenmektedir. Tasarıma bağlı olarak, daha az enerji kullanma ve havaya ve suya atıkları ve emisyonları azaltma potansiyeline sahiptir. Mevcut proseste çalışma çözeltisinin kullanımı ve işlenmesi ile ilişkili emisyonları önler.

Mevcut MET ile karşılaştırıldığında maliyet tasarrufu

Yerinde üretim gerektiğinde ve yılda 10 kt'dan az kapasite talep edildiğinde, doğrudan sentezin yerleşik prosese kıyasla rekabetçi olabileceği tahmin edilmektedir. Maliyetler bakımından geleneksel proseslerle karşılaştırılabilir olması için, yıllık 10 kt'lık bir prosesin toplam yatırım maliyeti yaklaşık 40,3 milyon ABD Doları ± 12,1 milyon ABD Doları (2012'de) civarında olmalıdır [118, García-Serna et al. 2014].

Gelecekte MET olma olasılığı

Küçük birimler için yüksek.

Piyasada bulunabilir hale ne zaman geleceği

Herhangi bir bilgi verilmemiştir.

Referanslar

[118, García-Serna ve ark. 2014].

12.5.2 Yakıt hücreleri kullanarak hidrojen peroksit üretmenin elektrokimyasal yolu

Açıklama

Daha eski işlem yollarından biri olarak, hidrojen peroksit, oksijenin katodik indirgenmesiyle üretilir. DOW işleminde, seyreltik bir sodyum hidroksit çözeltisi içindeki monopolar hücre kullanılır. ABD'de yaklaşık 3000 ton/yıl değerindeki kapasiteye sahip bir ünite 1992'den beri çalıştırılmaktadır. [3, Goor ve ark. 2007]. Bu teknik, yüksek bir elektrik enerjisi tüketimi anlamına gelir ve üretilen hidrojen peroksit kararsızdır (alkali koşullarda), bu nedenle yalnızca hemen tüketilmeye uygundur.

Elektrik gücü yerine yakıt hücreleri kullanılarak enerji tüketimi azaltılabilir. Örneğin gözenekli membran elektrotlar kullanılarak uygun bir ürün konsantrasyonu (örneğin % 6) elde edilebilir.

Ticari olarak geliştirilme durumu

Hayır

Referanslar

[3, Fierro ve ark. 2006].

13 BÜYÜK HACİMLİ ORGANİK KİMYASALLARIN ÜRETİMİNE İLİŞKİN MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER (MET) SONUÇLARI

Kapsam

Bu MET sonuçları, aşağıdaki organik kimyasalların 2010/75/AB sayılı Direktifin Ek I kısım 4.1'de belirtildiği üzere üretimiyle ilgilidir:

- a) basit hidrokarbonlar (doğrusal veya siklik, doymuş veya doymamış, alifatik veya aromatik);
- b) alkoller, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler ve ester, asetat, eter, peroksit ve epoksi reçinelerin karışımları gibi oksijen içeren hidrokarbonlar;
- c) kükürtlü hidrokarbonlar;
- d) aminler, amidler, azotlu bileşikler, nitro bileşikler veya nitrat bileşikler, nitriller, siyanatlar, izosiyanatlar gibi azotlu hidrokarbonlar;
- e) fosfor içeren hidrokarbonlar;
- f) halojenik hidrokarbonlar;
- g) organometalik bileşikler;
- k) yüzey aktif maddeler.

Bu MET sonuçları aynı zamanda 2010/75/AB Direktifi Ek I kısım 4.2 (e)'de belirtilen hidrojen peroksit üretimini de kapsar.

Bu MET sonuçları, yukarıda bahsedilen faaliyetlerin bir parçası olduğu durumlarda yakıtların proses fırınlarında/ısıtıcılarında yakılmasını kapsar.

Bu MET sonuçları, yukarıda belirtilen kimyasalların toplam üretim kapasitesinin 20 kt/yıl'ı aştığı sürekli proseslerde üretimini kapsar.

Bu MET sonuçları aşağıdakileri ele almamaktadır:

- yakıtların proses fırını/ısıtıcısı veya termal/katalitik oksitleyici dışında yakılması; bu, Büyük Yakma Tesisleri (LCP MET-Ref) için MET sonuçları kapsamında olabilir;
- atıkların yakılması; bu, Atık Yakma (WI MET-Ref) için MET sonuçları kapsamında olabilir;
- 2010/75/AB Direktifi Ek I kısım 6.4 (b)(ii)'deki faaliyet tanımı kapsamındaki bir tesiste veya böyle bir tesisle doğrudan ilişkili bir faaliyet olarak gerçekleşen etanol üretimi; bu, Yiyecek, İçecek ve Süt Endüstrileri (FDM MET-Ref) için MET sonuçları kapsamında olabilir.

Bu MET sonuçları kapsamındaki faaliyetleri tamamlayıcı nitelikteki diğer MET sonuçları şunlardır:

- Kimyasal Sektöründe Ortak Atık Su/Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW);
- Kimya Sektöründe Ortak Atık Gaz Arıtma (WGC).

Bu MET sonuçlarının kapsamına giren faaliyetlerle ilgili olabilecek diğer MET sonuçları ve referans belgeler ise şunlardır:

- Ekonomi ve Ortamlar Arası Etkiler (ECM);
- Depolamadan Kaynaklanan Emisyonlar (EFS);

- Enerji Verimliliği (ENE);
- Endüstriyel Soğutma Sistemleri (ICS);
- Büyük Yakma Tesisleri (LCP);
- Madeni Yağ ve Gazın Rafinasyonu (REF);
- EED Tesislerinin Hava ve Su Emisyonlarının İzlenmesi (ROM);
- Atık Yakma (WI);
- Atık Arıtma (WT).

Genel hususlar

Mevcut En İyi Teknikler

Bu MET sonuçlarında listelenen ve açıklanan teknikler ne normatif, ne de kapsayıcı niteliktedir. Asgari olarak eşdeğer bir çevre koruma düzeyi sağlayan diğer teknikler de kullanılabilir.

Aksi belirtilmedikçe, MET sonuçları genel olarak uygulanabilir.

Hava emisyonları için ortalama alma süreleri ve referans koşullar

Aksi belirtilmedikçe, bu MET sonuçlarında belirtilen hava emisyonlarına yönelik mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES'ler), standart şartlar altında (273,15 K'lık sıcaklıkta ve 101,3 kPa'lık basınçtaki kuru gaz) atık gaz hacmi başına salınan madde kütlesi olarak ifade edilen konsantrasyon değerlerine atıfta bulunur ve mg/Nm³ birimiyle ifade edilir.

Aksi belirtilmedikçe, hava emisyonları için MET-İES'lerle ilgili ortalama alma süreleri şu şekilde tanımlanır:

Ölçüm türü	Ortalama alma süresi	Tanım
Sürekli	Günlük ortalama	Geçerli olana göre bir günlük bir süre boyunca ortalama saatlik veya yarım saatlik ortalamalar
Periyodik	Ortalama numune alma periyodu	Üç ardışık ölçümün ortalaması her biri en az 30 dakika (1) (2)
(1) Örnekleme veya analitik sınırlamalar nedeniyle 30 dakikalık örneklemenin uygun olmadığı herhangi bir parametre için uygun bir örnekleme süresi kullanılır. (2) PCDD/F için 6 ila 8 saatlik bir örnekleme periyodu uygulanır.		

MET-İES'lerin üretim çıktısı birimi başına salınan madde yükü olarak ifade edilen belirli emisyon yüklerine atıfta bulunduğu durumlarda, ortalama spesifik emisyon yükleri (l_s) Denklem 1 kullanılarak hesaplanır:

$$\text{Denklem 1:} \quad l_s = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\bar{c}_i q_i}{p_i}$$

Burada:

n = ölçüm periyotlarının sayısı;

$\bar{c}_i$ = maddenin i sayılı ölçüm periyodu boyunca ortalama konsantrasyonu;

q_i = i sayılı ölçüm periyodu boyunca ortalama akış hızı;

p_i = i sayılı ölçüm periyodu boyunca üretim çıktısı.

Referans oksijen seviyesi

Proses fırınları/ısıtıcıları için atık gazların referans oksijen seviyesi (O_R) hacmen % 3'tür.

Referans oksijen seviyesine dönüştürme

Referans oksijen seviyesindeki emisyon konsantrasyonu Denklem 2 kullanılarak hesaplanır:

$$\text{Denklem 2:} \quad E_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \times E_M$$

burada

E_R = referans oksijen seviyesindeki emisyon konsantrasyonu

O_R ; O_R = hacmen % cinsinden referans oksijen seviyesi;

E_M = ölçülen emisyon konsantrasyonu;

O_M = hacmen % cinsinden ölçülen oksijen seviyesi.

Suya deşarjlar için ortalama alma süreleri

Aksi belirtilmedikçe, konsantrasyon cinsinden ifade edilen suya deşarjlar için, mevcut en iyi tekniklerle ilişkili çevresel performans seviyeleri (MET-İÇPS'ler) ile ilişkili ortalama alma süreleri aşağıdaki gibi tanımlanmıştır.

Ortalama alma süresi	Tanım
Bir ay boyunca elde edilen değerlerin ortalaması	Normal çalışma koşullarında bir ay boyunca 24 saatlik akış orantılı kompozit numunelerden elde edilen akış ağırlıklı ortalama değer ⁽¹⁾
Bir yıl boyunca elde edilen değerlerin ortalaması	Normal çalışma koşullarında bir yıl boyunca 24 saatlik akış orantılı kompozit numunelerden elde edilen akış ağırlıklı ortalama değer ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Akış kararlılığının yeterliliğinin gösterilebilmesi koşuluyla, zaman orantılı kompozit numuneler kullanılabilir.

(c_w) parametresinin akış ağırlıklı ortalama konsantrasyonları Denklem 3 kullanılarak hesaplanır:

$$\text{Denklem 3: } c_w = \frac{\sum_{i=1}^n c_i q_i}{\sum_{i=1}^n q_i}$$

Burad

- a:
- n = ölçüm periyotlarının sayısı;
 - c_i = parametrenin i sayılı ölçüm periyodu boyunca ortalama konsantrasyonu
 - q_i = i sayılı ölçüm periyodu boyunca ortalama akış hızı.

MET-İÇPS'lerin, üretim birimi başına salınan madde yükü olarak ifade edilen belirli emisyon yüklerine atıfta bulunduğu durumlarda, ortalama spesifik emisyon yükleri Denklem 1 kullanılarak hesaplanır.

Kısaltmalar ve tanımlar

Bu MET sonuçlarının amaçları doğrultusunda, aşağıdaki kısaltmalar ve tanımlar geçerlidir.

Kullanılan terim	Tanım
MET-İÇPS	Komisyon Uygulama Kararı 2012/119/EU'da açıklandığı gibi, MET ile ilişkili çevresel performans seviyesi. MET-AEPL'ler, 2010/75/EU Direktifinin 3(13) Maddesinde tanımlandığı gibi mevcut en iyi tekniklerle (MET-AEL'ler) ilişkili emisyon seviyelerini içerir.
BTX	Benzen, toluen ve orto-/meta-/para-ksilen veya bunların karışımları için toplu terim
CO	Karbonmonoksit
Yakma ünitesi	Bu şekilde üretilen ısıyı kullanmak için yakıtların oksitlendiği herhangi bir teknik cihaz. Yakma üniteleri, kazanları, motorları, türbinleri ve proses fırınlarını/ısıtıcılarını içerir, ancak atık gaz işleme ünitelerini içermez (örneğin, organik bileşiklerin azaltılması için kullanılan bir termal/katalitik oksitleyici)
Sürekli ölçüm	Yerinde kalıcı olarak kurulmuş bir 'otomatik ölçüm sistemi' kullanarak ölçüm.
Sürekli proses	Hammaddelerin reaksiyon ürünleriyle birlikte sürekli olarak reaktöre beslendiği ve ardından bağlantılı aşağı akış ayırma ve/veya geri kazanım ünitelerine beslendiği bir proses
Bakır	Cu olarak ifade edilen, çözünmüş veya parçacık halinde bakır ve bileşiklerinin toplamı
DNT	dinitrotoluen
EB	etilbenzen
EDC	etilen diklorür
EG	etilen glikoller
EO	Etilen oksit
Etanolaminler	Monoetanolamin, dietanolamin ve trietanolamin veya bunların karışımları için toplu terim
Etilen glikoller	Monoetilen glikol, dietilen glikol ve trietilen glikol veya bunların karışımları için toplu terim
Mevcut tesis	Yeni olmayan bir bitki
Mevcut ünite	Yeni olmayan bir birim
Baca gazı	Bir yanma ünitesinden çıkan egzoz gazı
I-TEQ	Uluslararası toksik eşdeğer – 2010/75/EU Direktifi Ek VI, bölüm 2'de tanımlandığı gibi uluslararası toksik eşdeğerlik faktörleri kullanılarak türetilmiştir
Düşük olefinler	Etilen, propilen, bütilen ve bütadien veya bunların karışımları için toplu terim
Büyük tesis iyileştirmesi	Proses ve/veya azaltma birimleri ve ilgili ekipmanda büyük ayarlamalar veya değiştirmeler ile bir tesisin tasarımında veya teknolojisinde büyük bir değişiklik
MDA	metilen difenil diamin
MDI	metilen difenil diizosiyanat
MDI tesisi	Fosgenasyon yoluyla MDA'dan MDI üretimi için tesis
Yeni tesis	Bu BAT sonuçlarının yayınlanmasının ardından tesis sahasında ilk olarak izin verilen bir tesis veya bu BAT sonuçlarının yayınlanmasının ardından bir tesisin tamamen değiştirilmesi
Yeni ünite	İlk olarak bu BAT sonuçlarının yayınlanmasından sonra izin verilen bir birime veya bu BAT sonuçlarının yayınlanmasından sonra bir birimin tamamen değiştirilmesine izin verilir.
NO _x öncülleri	Termal işlem girdisindeki azot içeren bileşikler (örneğin, amonyak, azotlu gazlar ve azot içeren organik bileşikler) NO _x emisyonlarına yol açar. Temel nitrojen dahil değildir
PCDD/F	Poliklorlu dibenzo-dioksinler ve -furanlar Manuel veya otomatik yöntemler kullanılarak belirli zaman aralıklarında ölçüm
Periyodik ölçüm	Komisyon Uygulama Kararı 2012/119/EU'da açıklandığı gibi, BAT ile ilişkili çevresel performans seviyesi. BAT-AEPL'ler, 2010/75/EU Direktifinin 3(13) Maddesinde tanımlandığı gibi mevcut en iyi tekniklerle (BAT-AEL'ler) ilişkili emisyon seviyelerini içerir.

Kullanılan terim	Tanım
Proses fırını/ısıtıcısı	Proses fırınları veya ısıtıcıları: - Baca gazları doğrudan temas ile nesnelerin veya besleme malzemesinin termal olarak işlenmesinde, örneğin kurutma prosesleri veya kimyasal reaktörlerde kullanılan yakma üniteleri; veya - Isıma ve/veya iletimli ısısı, ara ısı aktarım sıvısı kullanılmaksızın tek parça bir duvar içinden nesnelere veya besleme malzemesine aktarılan yakma üniteleri (örneğin buharlı parçalayıcı fırınlar gibi kimya/petrokimya endüstrisinde kullanılan, proses akışını ısıtan fırınlar veya reaktörler) olabilir. İyi enerji geri kazanım uygulamalarının bir sonucu olarak, bazı proses fırınlarının / ısıtıcılarının ilişkili bir buhar / elektrik üretim sistemine sahip olabileceği unutulmamalıdır. Bu Tek başına düşünülemeyecek, proses fırını / ısıtıcısının ayrılmaz bir tasarım özelliği olarak kabul edilir.
Proses çıkış gazı	Geri kazanım ve / veya geri kazanım için daha fazla muamele edilen bir prosesi terk eden gaz azaltma
NO _x	Azot monoksit (NO) ve azot dioksit (NO ₂) toplamı,
Kalıntılar	Atık veya yan ürün olarak bu belge kapsamındaki faaliyetler tarafından üretilen maddeler veya nesneler
RTO	Rejeneratif termal oksitleyici
SCR	Seçici katalitik indirgeme
SMPO	Stiren monomer ve propilen oksit
SNCR	Seçici katalitik olmayan indirgeme
SRU	Kükürt geri kazanım ünitesi
TDA	Toluen diamin
TDI	Toluen diizosiyanat
TDI tesisi	Fosgenleme yoluyla TDA'dan TDI üreten tesis
TOK	C olarak ifade edilen toplam organik karbon; tüm organik bileşikler içerir (suda)
Toplam askıda katı madde (TAKM)	Cam elyaflı filtreler kullanılarak filtreleme ve ağırlıkölçüm ile ölçülen, tüm askıda katı maddelerin kütle konsantrasyonu
TUOK	Toplam uçucu organik karbon; alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile ölçülen ve toplam karbon olarak ifade edilen toplam uçucu organik bileşikler
Birim	Belirli bir işlemin veya işlemin yürütüldüğü bir tesisin bir bölümü/alt parçası (örneğin, reaktör, yıkayıcı, damıtma kolonu). Birimler yeni birimler veya mevcut birimler olabilir
Geçerli saatlik (veya yarım saatlik) ortalama	Saatlik (veya yarım saatlik) ortalama,otomatik ölçüm sisteminde bakım veya arıza olmadığında geçerli sayılır.
VCM	Vinil klorür monomeri
UOB'ler	Direktifin 3 (45) Maddesinde tanımlandığı üzere uçucu organik bileşikler 2010/75/AB

10.2 Genel MET sonuçları

Belgenin 13.2 ila 13.11 kısımlarında verilen sektöre özgü MET sonuçları, bu bölümde verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

10.2.1 Hava emisyonlarının izlenmesi

MET 1. MET, proses fırınları/ısıtıcılarından havaya salınan kanalizasyon emisyonlarının EN standartlarına uygun ve asgari olarak aşağıdaki tabloda verilen minimum sıklık ile izlenmesidir. Uygulanabilir EN standartları mevcut değilse, MET eş değeri bilimsel nitelikteki verilerin sunulmasını sağlayan ISO standartlarını veya ulusal ya da diğer uluslararası standartları kullanmaktır.

Madde/Parametre	Standart(lar) (¹)	Toplam nominal termal girdi (MW _t) (²)	Minimum izleme sıklığı (³)	... ile ilişkili izleme
CO	Genel EN EN standartları	≥ 50	Sürekli	Tablo 13.1 Tablo 13.10
	EN 15058	10 ila < 50	Üç yılda bir: 4 ay	
Toz (⁵)	Genel EN standartları ve EN 13284-2	≥ 50	Sürekli	MET 5
	EN 13284-1	10 ila < 50	Üç yılda bir: 4 ay	
NH ₃ (⁶)	Genel EN EN standartları	≥ 50	Sürekli	MET 7 Tablo 13.1
	EN standardı yok mevcut	10 ila < 50	Üç yılda bir: 4 ay	
NO _x	Genel EN EN standartları	≥ 50	Sürekli	MET 4 Tablo 13.1, Tablo 13.10
	EN 14792	10 ila < 50	Üç yılda bir: 4 ay	
SO ₂ (⁷)	Genel EN EN standartları	≥ 50	Sürekli	MET 6
	EN 14791	10 ila < 50	Üç yılda bir: 4 ay	

(1) Sürekli ölçümler için genel EN standartları EN 15267-1, -2 ve -3 ve EN 14181'dir. Tabloda, periyodik ölçümler için EN standartları verilmiştir.

(2) Emisyonların meydana geldiği bacaya bağlı tüm proses fırınlarının / ısıtıcılarının toplam nominal termal girdisini ifade eder.

(3) Yılda 500 saatten daha az çalıştırılan ve toplam nominal termal girdisi 100 MW_t'den az olan proses fırınları/ısıtıcıları söz konusu olduğunda, izleme sıklığı yılda en az bir kez olacak şekilde azaltılabilir.

(4) Emisyon seviyelerinin yeterince istikrarlı olduğu kanıtlanırsa, periyodik ölçümlerin minimum izleme sıklığı altı ayda bir düşürülebilir.

(5) Yalnızca gaz halindeki yakıtlar yakılıyorsa, toz izleme uygulanmaz.

(6) NH₃'ün izlenmesi yalnızca SCR veya SNCR kullanıldığında geçerlidir.

(7) Gazlı yakıtları ve / veya bilinen kükürt içeriğine sahip yağı yakan ve baca gazı kükürt gideriminin yapılmadığı proses fırınları / ısıtıcılar söz konusu olduğunda, sürekli izleme periyodik olarak değiştirilebilir. en az üç ayda bir sıklıkta izleme veya eşdeğer bilimsel kalitede verilerin sağlanmasını sağlayan hesaplama yoluyla izleme.

MET 2. MET, proses fırınları/ısıtıcıları harici kaynaklardan havaya salınan kanalizasyon emisyonlarının EN standartlarına uygun ve asgari olarak aşağıdaki tabloda verilen minimum sıklık ile izlenmesidir. Uygulanabilir EN standartları mevcut değilse, MET eş değer bilimsel nitelikteki verilerin sunulmasını sağlayan ISO standartlarını veya ulusal ya da diğer uluslararası standartları kullanmaktır.

Madde/Parametre	Prosesler/Kaynaklar	Standart(lar)	Minimum izleme frekansı	... ile ilişkili izleme
Benzen	Fenolde kümen oksidasyon ünitesinden çıkan atık gaz üretim ⁽¹⁾	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 57
	Diğer tüm prosesler/kaynaklar ⁽³⁾			MET 10
Cl ₂	TDI/MDI ⁽¹⁾	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 66
	EDC/VCM			MET 76
CO	Termal oksitleyici	EN 15058	Ayda bir ⁽²⁾	MET 13
	Düşük olefinler (kok giderme)	EN yok mevcut standart ⁽⁴⁾	Yılda bir veya dekarbonizasyon sırasında bir kez, eğer dekarbonizasyon daha az sıklıkta	MET 20
	EDC/VCM (kok giderme)			MET 78
Toz	Düşük olefinler (kok giderme)	EN yok mevcut standart ⁽⁵⁾	Yılda bir veya dekarbonizasyon sırasında bir kez, eğer dekolte daha az ise sık	MET 20
	EDC/VCM (kok giderme)			MET 78
	Diğer tüm prosesler/kaynaklar ⁽³⁾	EN 13284 -1	Ayda bir ⁽²⁾	MET 11
EDC	EDC/VCM	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 76
Etilen oksit	Etilen oksit ve etilen glikoller	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 52
Formaldehit	Formaldehit	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 45
Gaz halindeki klorürler, HCl olarak ifade edilir	TDI/MDI ⁽¹⁾	EN 1911	Ayda bir ⁽²⁾	MET 66
	EDC/VCM			MET 76
	Diğer tüm prosesler/kaynaklar ⁽³⁾			MET 12
NH ₃	SCR veya SNCR kullanımı	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 7
NO _x	Termal oksitleyici	EN 14792	Ayda bir ⁽²⁾	MET 13
PCDD/F	TDI/MDI ⁽⁶⁾	EN 1948-1, -2, ve -3	Altı ayda bir ⁽²⁾	MET 67
PCDD/F	EDC/VCM			MET 77
SO ₂	Tüm prosesler/kaynaklar ⁽³⁾	EN 14791	Ayda bir ⁽²⁾	MET 12
Tetraklorometan	TDI/MDI ⁽¹⁾	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 66
TUOB	TDI/MDI	EN 12619	Ayda bir ⁽²⁾	MET 66
	EO (CO ₂ 'nin yıkama ortamı)		Her altı ayda bir ⁽²⁾	MET 51

	Formaldehit		Ayda bir ⁽²⁾	MET 45
	Kümeden atık gaz fenol üretiminde oksidasyon birimi	EN 12619	Ayda bir ⁽²⁾	BAT 57
	Fenol üretiminde, diğer atık gaz akımları ile birleştirilmediği durumlarda diğer kaynaklardan çıkan atık gaz		Yılda bir ⁽²⁾	
	Hidrojen peroksit üretiminde oksitleme ünitesinden çıkan atık gaz		Ayda bir ⁽²⁾	MET 86
	EDC/VCM		Ayda bir ⁽²⁾	MET 76
	Diğer tüm prosesler/kaynaklar ⁽³⁾		Ayda bir ⁽²⁾	MET 10
VCM	EDC/VCM	EN yok standart mevcut	Ayda bir ⁽²⁾	MET 76

(1) İzleme, atık gaz akışlarının envanterine dayalı olarak atık gazda kirletici mevcut olduğunda geçerlidir. CWW MET sonuçlarında belirtilmiştir.

(2) Emisyon seviyelerinin yeterince istikrarlı olduğu kanıtlanırsa, periyodik ölçümlerle minimum izleme sıklığı yılda bire düşürülebilir.

(3) Atık gazda kirleticinin mevcut olduğu tüm (diğer) işlemler/kaynaklar, CWW MET sonuçlarında belirtilen atık gaz akımları envanterine dayanır.

(4) Ölçülen değerlerin tüm kok giderme döngüsünü temsil etmesi için EN 15058 ve örnekleme döneminin uyarlanması gerekir.

(5) Ölçülen değerlerin tüm kok giderme döngüsünü temsil etmesi için EN 13284-1 ve örnekleme döneminin uyarlanması gerekir.

(6) İzleme, atık gazda klor ve/veya klorlu bileşiklerin bulunduğu ve termal arıtmanın uygulandığı yerlerde geçerlidir.

10.2.2 Hava emisyonları

10.2.2.1 Proses fırınlarından/ısıtıcılarından hava emisyonları

MET 3. Proses fırınlarından/ısıtıcılarından çıkan CO ve yanmamış maddelerin Hava emisyonlarını azaltmak için MET, optimize bir yakma sağlamaktır.

Optimize edilmiş yakma; yakma bölgesinde sıcaklık ve kalış süresinin optimizasyonunu, yakıtın ve yakma havasının verimli bir şekilde karıştırılmasını ve yakma kontrolünü içeren ekipmanın iyi tasarımı ve çalışması ile elde edilir. Yakma kontrolü, uygun yakma parametrelerinin (örn. O₂, CO, yakıt / hava oranı ve yanmamış maddeler) sürekli izlenmesine ve otomatik kontrolüne dayanır.

MET 4. Proses fırınlarından / ısıtıcılarından havaya NO_x emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Yakıt seçimi	13.12.3 kısmına bakınız. Bu, genel hidrokarbon dengesini hesaba katarak sıvıdan gazlı yakıtlara geçişi içerir	Sıvı yakıtlardan gaz yakıtlara geçiş, mevcut tesislerde brülörlerin tasarımı nedeniyle kısıtlı olabilir .
b	Kademeli yakma	Kademeli yakma brülörleri, brülörün yakınına hava veya yakıt enjeksiyonunu kademelendirerek daha düşük NO _x emisyonları elde eder. Yakıt veya hava bölünmesi ve böylece pik alev sıcaklığının düşürülmesi ve termal NO _x oluşumunun azaltılması, birinci brülör yanma bölgesindeki oksijen yoğunluğunu azaltır.	Uygulanabilirlik, küçük proses fırınlarının yükseltildiği durumlarda mevcut alan nedeniyle kısıtlı olabilir, bu da kapasiteyi düşürmeden yakıt/hava kademelendirmenin iyileştirilebilirliğini sınırlar . Mevcut EDC parçalayıcılarının özellikleri bakımından uygulanabilirlik, proses fırınının tasarımı ile sınırlı olabilir .
c	Baca gazının devridaimi (harici)	Oksijen içeriğini azaltma ve dolayısıyla alevin sıcaklığını soğutma etkisi nedeniyle, baca gazının bir kısmının taze yakma havasının bir kısmını değiştirmek için yakma odasına devridaimi	Mevcut proses fırınları/ısıtıcılarının tasarımı nedeniyle, uygulanabilirlik kısıtlı olabilir. Mevcut EDC parçalayıcıları için geçerli değildir
d	Baca gazının devridaimi (dahili)	Oksijen içeriğini azaltma ve dolayısıyla alevin sıcaklığını soğutma etkisi nedeniyle, baca gazının bir kısmının taze yakma havasının bir kısmını değiştirmek için yakma odası içerisinde devridaimi	Mevcut proses fırınları / ısıtıcıları için, uygulanabilirlik tasarımları nedeniyle kısıtlanabilir
e	Düşük NO _x brülörü (LNB) veya ultra düşük NO _x brülörü (ULNB)	Bkz.Bölüm 13.12.3	Mevcut proses fırınları/ısıtıcılarının tasarımı nedeniyle, uygulanabilirlik kısıtlı olabilir.
f	İnert seyrelticilerin kullanımı	Alevin sıcaklığını düşürmek için buhar, su, nitrojen gibi 'inert' seyrelticiler kullanılır (yakmadan önce yakıtla önceden karıştırılarak veya doğrudan yakma odasına enjekte edilerek). Buhar enjeksiyonu CO emisyonlarını artırabilir .	Genel olarak uygulanabilir
g	Seçici katalitik indirgeme (SCR)	Bkz.Bölüm 13.12.1	Mevcut proses fırınlarında/ısıtıcılarında uygulanabilirlik, kullanılabilir alan ile sınırlı olabilir.
s	Seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR)	Bkz.Bölüm 13.12.1	Mevcut proses ısıtıcılarına/fırınlarına uygulanabilirlik, sıcaklık penceresi (900-1.050°C) ve reaksiyon için gereken kalma süresi nedeniyle sınırlı olabilir.EDC parçalayıcıları için geçerli değildir

MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES'ler) Tablo 13.1 ve Tablo 13.10'a bakınız.

MET 5. Proses fırınlarından / ısıtıcılarından havaya toz emisyonlarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Yakıt seçimi	13.12.3 kısmına bakınız. Bu, genel hidrokarbon dengesini hesaba katarak sıvıdan gazlı yakıtlara geçişi içerir	Sıvı yakıtlardan gaz yakıtlara geçiş, mevcut tesislerde brülörlerin tasarımı ile kısıtlı olabilir .
b	Sıvı yakıtların atomizasyonu	Sıvı yakıtta damlacık boyutunun azaltılmasında yüksek basınç kullanılması. Mevcut optimal brülör tasarımı, genellikle buhar atomizasyonunu içerir .	Genel olarak uygulanabilir
c	Kumaş, seramik veya metal filtreler.	Bkz.Bölüm 13.12.1	Sadece ne zaman geçerli değil yanma gazlı yakıtlar

MET 6. Proses fırınlarından / ısıtıcılardan havaya SO₂ emisyonlarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya her ikisini kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Yakıt seçimi	13.12.3 kısmına bakınız. Bu, genel hidrokarbon dengesini hesaba katarak sıvıdan gazlı yakıtlara geçişi içerir.	Sıvı yakıtlardan gaz yakıtlara geçiş, mevcut tesislerde brülörlerin tasarımı nedeniyle kısıtlı olabilir .
b	Kistik yıkama	Bkz.Bölüm 13.12.1	Uygulanabilirlik, alan kullanılabilirliği ile sınırlı olabilir

10.2.2.2 SCR veya SNCR kullanımından havaya salınan emisyonlar

MET 7. Seçici katalitik indirgeme (SCR) veya seçici katalitik olmayan indirgemedir (SNCR) kullanılan amonyakın Hava emisyonlarını azaltmak ve NO_x emisyonlarını azaltmak için MET, SCR ve SNCR'nin tasarımının ve işletiminin optimize edilmesidir (örn. optimize NO_x-reaktif oranı, reaktifin homojen dağıtımı ve reaktif damlacıklarının optimize boyutu).

SCR veya SNCR kullanılan bir düşük olefin parçalama fırınından kaynaklanan emisyonlar için MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES'ler): Bkz. Tablo 13.1.

10.2.2.3 Diğer proseslerden/kaynaklardan havaya salınan emisyonlar

13.1.2.3.1 Diğer proseslerden/kaynaklardan emisyonları azaltma teknikleri

MET 8. Nihai atık gaz arıtmasına gönderilen kirleticilerin yükünü azaltmak ve kaynak verimliliğini artırmak için MET, proses çıkış gazı akışları için aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Fazlalık veya ortaya çıkan hidrojenin geri kazanımı ve kullanımı	Fazlalık hidrojenin veya kimyasal reaksiyonlardan üretilen hidrojenin geri kazanılması ve kullanılması (örn. hidrojenleme reaksiyonları için). Hidrojen içeriğini artırmak için basınç salınımlı adsorpsiyon veya membranla ayırma gibi geri kazanım teknikleri kullanılabilir.	Uygulanabilirlik, hidrojen içeriğinin düşük olması veya hidrojen talebi olmaması nedeniyle geri kazanım için enerji talebinin çok fazla olduğu durumlarda kısıtlanabilir.
b	Organik çözücülerin ve tepkimeye girmemiş organik hammaddelerin geri kazanımı ve kullanımı	Sıkıştırma, yoğunlaştırma, kriyojenik yoğunlaştırma, membranla ayırma ve adsorpsiyon gibi geri kazanım teknikleri kullanılabilir. Tekniğin seçimi, diğer maddelerin veya kirletici maddelerin varlığı gibi güvenliğe dair hususlardan etkilenebilir.	Uygulanabilirlik, organik içeriğin düşük olması nedeniyle geri kazanım için enerji talebinin çok fazla olduğu durumlarda kısıtlanabilir.
c	Harcanmış havanın kullanımı	Oksitleme reaksiyonlarından çıkan büyük hacimli harcanmış hava arıtılır ve düşük saflıkta azot olarak kullanılır	Yalnızca düşük saflıktaki azotun proses güvenliğinden ödün verilmeksizin kullanılabileceği durumlarda uygulanabilir.
g	Sonraki işlemlerde kullanılmak üzere ıslak yıkama ile HCl'nin geri kazanımı	Gaz halindeki HCl, yaş yıkayıcı kullanılarak suya emilir, ardından saflaştırma (örn. adsorpsiyon ile) ve/veya yoğunlaştırma (örn. damıtma ile) yapılabilir (teknik açıklamalar için bkz.13.12.1). Bunun sonucunda geri kazanılan HCl kullanılır (örn. asit olarak veya klor üretmek için)	Uygulanabilirlik, HCl yüklerinin düşük olması ile sınırlı olabilir.
e	Sonraki işlemlerde kullanılmak üzere rejeneratif amin yıkama ile H ₂ S'ün geri kazanımı	Rejeneratif amin yıkama, proses çıkış gazı akışlarından ve asitli su sıyırma ünitelerinin asidik çıkış gazlarından H ₂ S'in geri kazanımı için uygulanır. H ₂ S daha sonra, tipik olarak bir rafineride bulunan kükürt geri kazanım ünitesinde element halindeki kükürte dönüştürülür (Claus prosesi).	Yalnızca yakınlarda rafineri varsa uygulanabilir
f	Katıları azaltma teknikleri ve / veya sıvıların süzülmesi	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir

MET 9. Nihai atık gaz arıtmaya gönderilen kirletici yükünü azaltmak ve enerji verimliliğini artırmak için MET, yeterli kalorifik değere sahip proses çıkış gazı akımlarını bir yakma ünitesine göndermektir. MET 8a. ve MET 8b. proses çıkış gazı akışlarının yakma ünitesine gönderilmesine kıyasla önceliklidir.

Uygulanabilirlik

Proses çıkış gazlarının bir yakma ünitesine gönderilmesi, kirletici maddelerin varlığı veya güvenlik nedeniyle kısıtlı olabilir.

MET 10. Organik bileşiklerin havaya salınan kanalizasyon emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını birlikte kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Yoğunlaştırma	Bölüm 13.12.1'e bakın. Teknik genellikle diğer azaltma teknikleriyle birlikte kullanılır.	Genel olarak uygulanabilir
b	Adsorpsiyon	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
c	Yaş yıkama	Bkz.Bölüm 13.12.1	Yalnızca sulu çözeltilerde absorbe edilebilen UOB'ler için geçerlidir
d	Katalitik oksitleyici	Bkz.Bölüm 13.12.1	Uygulanabilirlik, katalizör zehirlerinin varlığı ile kısıtlanabilir
e	Termal oksitleyici	Bölüm 13.12.1'e bakın. Termal oksitleyici yerine, sıvı atık ve atık gazın birlikte işlenmesi için bir yakma fırını kullanılabilir.	Genel olarak uygulanabilir

MET 11. Havaya kanaliz edilmiş toz emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Siklon	Bkz. Bölüm 13.12.1 Teknik, diğer azaltma teknikleriyle birlikte kullanılır.	Genel olarak uygulanabilir
b	Elektrostatik çökteltici	Bkz.Bölüm 13.12.1	Mevcut üniteler için uygulanabilirlik, alan mevcudiyeti veya güvenlik hususları ile sınırlandırılabilir.
c	Kumaş filtre	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
d	İki aşamalı toz filtresi	Bkz.Bölüm 13.12.1	
e	Seramik/metal filtre	Bkz.Bölüm 13.12.1	
f	Islak toz yıkama	Bkz.Bölüm 13.12.1	

MET 12. Kükürt dioksit ve diğer asit gazlarının (örneğin HCl) Hava emisyonlarını azaltmak için MET, yaş yıkamanın kullanımıdır.

Açıklama

Yaş yıkamanın açıklaması için 13.12.1 kısmına bakınız.

13.1.2.3.2 Termal oksitleyiciden kaynaklanan emisyonları azaltma teknikleri

MET 13. Bir termal oksitleyiciden havaya NO_x, CO ve SO₂ emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Hedeflenen temel kirletici	Uygulanabilirlik
a	Yüksek seviyelerdeki NO _x öncüllerinin proses çıkış gazı akışlarından uzaklaştırılması	Termal işlemde önce, örneğin fırçalama, yoğunlaştırma veya adsorpsiyon yoluyla yüksek seviyelerde NO _x öncüllerini çıkarın (mümkünse yeniden kullanmak için).	NO _x	Genel olarak uygulanabilir
b	Takviye yakıtı seçimi	13.12.3kısımına bakınız.	NO _x , SO ₂	Genel olarak uygulanabilir
c	Düşük NO _x 'li brülörler (LNB)	Bkz.Bölüm 13.12.1	NO _x	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, tasarım ve/veya işletimsel kısıtlamalarla sınırlı olabilir.
g	Rejeneratif termal oksitleyici (RTO)	Bkz.Bölüm 13.12.1	NO _x	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, tasarım ve/veya operasyonel kısıtlamalar nedeniyle kısıtlanabilir.
e	Yakma optimizasyonu	CO ve NO _x 'in havaya emisyonlarını en aza indirirken organik bileşiklerin uzaklaştırılmasını en üst düzeye çıkarmak için kullanılan tasarım ve işletim teknikleri (örneğin, sıcaklık ve kalma süresi gibi yanma parametrelerini kontrol ederek)	CO, NO _x	Genel olarak uygulanabilir
f	Seçici katalitik indirgeme (SCR)	Bkz.Bölüm 13.12.1	NO _x	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, alan kullanılabilirliği ile kısıtlanabilir
g	Seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR)	Bkz.Bölüm 13.12.1	NO _x	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, reaksiyon için gereken kalma süresi ile kısıtlanabilir.

13.1.3 Suya deşarjlar

MET 14. Atık su hacmini, uygun bir son arıtmaya (tipik olarak biyolojik arıtma) boşaltılan kirletici yüklerini ve suya deşarjları azaltmak için MET; prosese entegre tekniklerin, kirleticilerin kaynağında azaltılmasına yönelik tekniklerin ve CWW MET sonuçlarında belirtilen atık su envanteri ile sağlanan bilgileri temel alan ön arıtma tekniklerin uygun bir kombinasyonundan oluşan, entegre bir atık su yönetimi ve arıtma stratejisinin uygulanmasıdır.

13.1.4 Kaynak verimliliği

MET 15. Katalizör kullanırken kaynak verimliliğini artırmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama
a	Katalizör seçimi	Katalizör seçiminin aşağıdaki faktörler arasında optimum dengeyi sağlayacak şekilde seçilmesi: - katalizör aktivitesi; - katalizör seçiciliği; - katalizör ömrü (örn. katalizör zehirlerine karşı savunmasızlık); - daha az toksik metal kullanımı.
b	Katalizörün korunması	Katalizörün yukarısında onu zehirlerden korumak için kullanılan teknikler (örneğin ham madde ön arıtması)
c	Proses optimizasyonu	Dönüşüm verimliliği ve katalizör ömrü arasında optimum dengeyi sağlamak için reaktör koşullarının (örn. sıcaklık, basınç) kontrolü
d	Katalizör performansının izlenmesi	Uygun parametreler (örneğin, kısmi oksidasyon reaksiyonları durumunda reaksiyon ısı ve CO ₂ oluşumu) kullanılarak katalizör bozulmasının başlangıcını tespit etmek için dönüşüm verimliliğinin izlenmesi

MET 16. Kaynak verimliliğini artırmak için MET, organik çözücülerin geri kazanımı ve yeniden kullanılmasıdır.

Açıklama

Proseslerde (örn. kimyasal reaksiyonlar) veya işlemlerde (örn. Ekstraksiyon) kullanılan organik çözücüler, uygun teknikler kullanılarak (örn. damıtma veya sıvı faz ayırma) kullanılarak geri kazanılır, gerekirse saflaştırılır (örn. damıtma, adsorpsiyon, sıyırma veya filtreleme kullanılarak) ve prosese veya işleme geri döndürülür. Geri kazanılan ve yeniden kullanılan miktar işleme özeldir.

13.1.5 Kalıntılar

MET 17. Bertaraf için gönderilen atık miktarını önlemek veya mümkün olmadığı durumlarda azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
Atık oluşumunu önleme veya azaltmaya yönelik teknikler			
a	Damıtma sistemlerine inhibitörlerin eklenmesi	Kalıntıların (örneğin, zamlar veya katranlar) oluşumunu önleyen veya azaltan polimerizasyon inhibitörlerinin seçimi (ve dozaj optimizasyonu). Dozaj optimizasyonunda, kalıntılarda daha yüksek bir azot ve/veya kükürt içeriğinin ortaya çıkabileceğinin ve dolayısıyla yakıt olarak kullanımın kısıtlanabileceğinin göz önüne alınması gerekebilir.	Genel olarak uygulanabilir
b	Damıtma sistemlerinde yüksek kaynama noktalı kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi	Sıcaklıkları ve bekleme sürelerini azaltan teknikler (örneğin, basınç düşüşünü ve dolayısıyla sıcaklığı azaltmak için tepsiler yerine paketleme; bunun yerine vakum sıcaklığı düşürmek için atmosferik basınç)	Yalnızca yeni damıtma üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir
Malzemeyi yeniden kullanım veya geri dönüşüm için geri kazanma teknikleri			
c	Malzemenin geri kazanımı (örn. damıtma, parçalama yoluyla)	Malzemeler (yani ham maddeler, ürünler ve yan ürünler) kalıntılardan izolasyon (örn. Damıtma) veya dönüştürme (örn. termal / katalitik çatlama, gazlaştırma, hidrojenasyon)	Yalnızca bu geri kazanılan malzemeler için mevcut kullanımların olduğu durumlarda geçerlidir.
d	Katalizör ve adsorban rejenerasyonu	Katalizörlerin ve adsorbanların, örneğin termal veya kimyasal artıma kullanarak yenilenmesi.	Yenilemenin önemli çapraz medya etkileriyle sonuçlandığı durumlarda uygulanabilirlik kısıtlanabilir.
Enerjiyi geri kazanma teknikleri			
e	Kalıntıların yakıt olarak kullanılması	Bazı organik kalıntılar, örneğin katran, bir yakma ünitesinde yakıt olarak kullanılabilir.	Uygulanabilirlik, kalıntılarda belirli maddelerin mevcudiyeti ile kısıtlanabilir, bu da onları bir yakma ünitesinde kullanım için uygunsuz hale getirir ve bertaraf edilmesini gerektirir.

13.1.6 Normalden farklı çalışma koşulları

MET 18. Ekipman arızalarından kaynaklanan emisyonları önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tüm tekniklerin kullanılmasıdır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Kritik ekipmanın belirlenmesi	Çevrenin korunması için kritik olan ekipman ('kritik ekipman') bir risk değerlendirmesine dayalı olarak tanımlanır (ör. Arıza Modu ve Etki Analizi kullanılarak)	Genel olarak uygulanabilir
b	Kritik ekipman için varlık güvenilirliği programı	Standart çalışma izleme (örn. korozyona karşı) prosedürleri, önleyici bakım, olayların kaydı, ve sürekli geliştirmeleri içerir en üst düzeye çıkarmak için donatım durumunu ve performans yapılandırılmış bir program	Genel olarak uygulanabilir
c	Kritik ekipman için yedek sistemleri	Yedekleme sistemleri, örneğin havalandırma gazı sistemleri, batiment üniteleri oluşturun ve bakımını yapın	Ekipman kullanılabilirliğinin teknik b kullanılarak gösterilebiliyor olması halinde geçerli değildir.

MET 19. Normal çalışma koşulları dışında meydana gelen havaya ve suya deşarjları önlemek veya azaltmak için MET, aşağıdakiler için potansiyel kirlетici salınımları ile orantılı tedbirlerin uygulanmasıdır:

- (i) devreye alma ve devreden çıkarma işlemleri;
- (ii) tesisin düzgün işleyişini etkileyebilecek olanlar da dahil olmak üzere diğer koşullar (örneğin, ünitelerin ve/veya atık gaz arıtma sisteminin düzenli ve olağandışı bakım çalışmaları ve temizlik işlemleri).

10.3 Düşük olefinlerin üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu kısımdaki MET sonuçları, düşük olefinlerin buharla parçalama işlemi kullanılarak üretimi için ve 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

13.1.7. Hava emisyonları

10.3.1.1 Düşük olefin parçalama fırınından hava emisyonları için MET-İES'ler

Tablo 13.1: Bir alt olefin parçalama fırınından havaya NO_x ve NH₃ emisyonları için MET-İES'ler

Parametre	MET-İES'ler ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ (günlük ortalama veya örnekleme periyodu boyunca ortalama) (mg/Nm ³ , hacmen % 3 O ₂ 'de)	
	Yeni fırın	Mevcut fırın
NO _x	60–100	70–200
NH ₃	< 5–15 ⁽⁴⁾	

(1) İki veya daha fazla fırının baca gazlarının ortak bir bacadan boşaltıldığı durumlarda, MET-İES bacadan yapılan birleşik deşarj için geçerlidir.
(2) MET-İES'ler, kok giderme işlemleri için geçerli değildir.
(3) CO için geçerli herhangi bir MET-İES yoktur. Gösterge olarak, CO emisyon seviyesi genellikle günlük ortalama veya örnekleme süresi boyunca ortalama olarak ifade edilen 10–50 mg/Nm³ değerinde olacaktır.
(4) MET-İES yalnızca SCR veya SNCR kullanıldığı durumlarda geçerlidir.

İlgili izleme MET 1 kapsamındadır.

10.3.1.2 Kok giderme işleminden kaynaklanan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

MET 20. Parçalama borularının koksuzlaştırılmasından kaynaklanan toz ve CO emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen koksuzlaştırma sıklığını azaltmaya yönelik aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
Kok giderme sıklığını azaltmaya yönelik teknikler			
a	Kok oluşumunu geciktiren boru malzemeleri	Boruların yüzeyinde bulunan nikel, kok oluşumunu katalize eder. Dolayısıyla daha düşük nikel seviyelerine sahip malzemeler kullanmak veya borunun iç yüzeyini inert bir malzeme ile kaplamak, kok oluşum hızını geciktirebilir.	Yalnızca yeni üniteler veya geniş çaplı tesis yenilemeleri için geçerlidir
b	Hammadde beslemesinin kükürt bileşikleriyle katılanması	Nikel sülfürler kok oluşumunu katalize etmediğinden, halihazırda istenen seviyede bulunmadıklarında kükürt bileşikleriyle beslemeye katkı yapmak, boru yüzeyinin pasifleşmesini teşvik edeceğinden, kok oluşumunu geciktirmeye de yardımcı olabilir.	Genel olarak uygulanabilir
c	Termal koksuzlaştırma işleminin optimizasyonu	Kok giderme işlemini en üst düzeye çıkarmak için kok çözme döngüsü boyunca hava akışı, sıcaklık ve buhar içeriği gibi çalışma koşullarının optimizasyonu	Genel olarak uygulanabilir
Azaltma teknikleri			
d	Islak toz yıkama	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
e	Kuru siklon	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
f	Kok giderme gazının proses fırınında/ısıtıcısında yakılması	Dekarbonizasyon atık gaz akışı, kok partiküllerinin (ve CO) daha fazla yakıldığı dekarbonizasyon sırasında proses fırınından / ısıtıcısından geçirilir.	Mevcut tesisler için uygulanabilirlik, boru tesisatı sistemlerinin tasarımı veya yangın görev kısıtlamaları ile kısıtlanabilir.

10.3.2 Suya deşarjlar

MET 21. Atık su arıtımına deşarj edilen organik bileşikleri ve atık su oluşumunu önlemek veya miktarlarını için MET, hidrokarbonların birincil ayrılama aşamasının söndürme suyundan geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak ve söndürme suyunu seyreltme buharı üretim sisteminde yeniden kullanmaktır.

Açıklama

Teknik, organik ve sulu fazların etkili bir şekilde ayrılmasını sağlamaktan oluşur. Geri kazanılan hidrokarbonlar parçalayıcıya geri dönüştürülür veya diğer kimyasal işlemlerde hammadde olarak kullanılır. Organik geri kazanımı, örneğin buhar veya gazla sıyırma veya ısı deştiirgeci (reboiler) kullanımıyla geliştirilebilir. Arıtılmış söndürme suyu, seyreltme buhar üretim sistemi içinde yeniden kullanılır. Sistemde tuz birikmesini önlemek için, söndürme suyu tahliye akışı, akış aşağı nihai atık su arıtmasına boşaltılır.

MET 22. H₂S'nin ayrışık gazlardan uzaklaştırılmasından kaynaklanan kullanılmış kostik yıkama sıvısından atık su arıtmasına boşaltılan organik yükü azaltmak için MET, sıyırma yöntemini kullanmaktır.

Açıklama

Sıyırmanın açıklaması için 13.12.2 kısmına bakınız. Yıkayıcı sıvılarının sıyırılması, daha sonra yakılan (örneğin parçalayıcı fırınında) gaz halindeki bir akım kullanılarak gerçekleştirilir.

MET 23. Ayrışık gazlardan asit gazlarının uzaklaştırılmasından kaynaklanan kullanılmış kostik yıkama sıvısından atık su arıtımına boşaltılan sülfid miktarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Parçalayıcı beslemesinde düşük kükürtlü hammadde kullanımı	Düşük kükürt içeriğine sahip veya kükürtten arındırılmış hammaddelerin kullanılması	Uygulanabilirlik, kok birikimini azaltmak için kükürt katkılama gereksinimi nedeniyle sınırlı olabilir.
b	Asit gazlarının giderilmesi için amin yıkama kullanımının en üst düzeye çıkarılması	Çatlamış gazların rejeneratif (amin) bir çözücü ile yıkanması, asidik gazların, özellikle de H ₂ S'nin, üzerindeki yükü azaltmak için aşağı akış kostik yıkayıcı	Düşük olefin parçalayıcı, kükürt geri kazanım ünitesinden uzakta bulunuyorsa uygulanamaz. Mevcut tesisler için uygulanabilirlik, kükürt geri kazanım ünitesinin kapasitesi ile sınırlı olabilir.
c	Oksidasyon	Kullanılmış yıkama sıvısında bulunan sülfidlerin, örneğin yüksek basınç ve sıcaklıkta hava (ıslak hava oksidasyonu) veya hidrojen peroksit gibi bir oksitleyici ajan kullanarak sülfatlara oksidasyonu	Genel olarak uygulanabilir

10.4 Aromatiklerin üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu kısımdaki MET sonuçları, benzen, toluen, orto-, meta- ve para-ksilen (yaygın olarak BTX aromatikleri olarak bilinir) üretimi ve buharlı parçalayıcıların piroliz benzini yan ürününden ve katalitik reformatörlerde üretilen reformat/naftadan kaynaklanan sikloheksan için geçerlidir ve 13.1. kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak uygulanır.

10.4.1 Hava emisyonları

MET 24. Nihai atık gaz arıtımına gönderilen proses çıkış gazlarından kaynaklanan organik yükü azaltmak ve kaynak verimliliğini artırmak için MET, MET 8b'nin uygulanması ile organik materyallerin geri kazanılması; veya bunun uygulanabilir olmadığı durumlarda, bu proses atık gazlarından enerjinin geri kazanılmasıdır (ayrıca bkz. MET 9).

MET 25. Hidrojenleme katalizörünü rejenerasyonundan kaynaklanan toz ve organik bileşiklerin Hava emisyonlarını azaltmak için MET, katalizör rejenerasyonu proses çıkış gazını uygun bir arıtma sistemine göndermektir.

Açıklama

Proses çıkış gazı, tozu gidermek üzere yağ veya kuru toz azaltma cihazlarına ve ardından havaya doğrudan emisyonları veya alevlenmeyi önlemek üzere organik bileşikleri çıkarmak için bir yakma ünitesine veya bir termal oksitleyiciye gönderilir. Tek başına kok giderme tamburlarının kullanılması yeterli değildir.

10.4.2 Suya deşarjlar

MET 26. Aromatik ekstraksiyon ünitelerinden atık su arıtımına boşaltılan organik bileşik ve atık su miktarını azaltmak için MET, kuru çözücüler kullanmak veya yağ çözücülerin kullanıldığı durumlarda suyun geri kazanımı ve yeniden kullanımına yönelik kapalı bir sistem kullanmaktır.

MET 27. Atık su hacmini ve atık su arıtımına boşaltılan organik yükü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Susuz vakum oluşturma	Kapalı devre prosedüründe, blöf olarak sadece az miktarda suyun boşaltıldığı mekanik pompalama sistemlerinin kullanılması veya kuru çalışan pompaların kullanılması. Bazı durumlarda, atık su içermeyen vakum üretimi, ürünün mekanik bir vakum pompasında bariyer sıvısı olarak kullanılmasıyla veya üretim sürecinden gelen bir gaz akımının kullanılmasıyla sağlanabilir.	Genel olarak uygulanabilir
b	Sulu atıkların kaynak ayrımı	Aromatiklerin işlendiği tesislerden çıkan atık su, hammaddelerin veya ürünlerin geri kazanılmasını kolaylaştırmak için diğer atık su kaynaklarından ayrılır	Mevcut tesisler için uygulanabilirlik, sahaya özgü drenaj sistemi ile kısıtlı olabilir.
c	Hidrokarbonların geri kazanılmasıyla birlikte sıvı faz ayrımı	Organik ve sulu fazların uygun tasarım ve çalıştırma ile ayrılması (örn. Yeterli ikamet süresi, faz sınırı tespiti ve kontrol) çözülmemiş organik materyalin herhangi bir şekilde sürüklenmesini önlemek için	Genel olarak uygulanabilir
d	Hidrokarbonların geri kazanılmasıyla sıyırma	13.12.2 kısmına bakınız. Sıyırma, ayrı veya birleştirilmiş akışlarda kullanılabilir	Hidrokarbon konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda uygulanabilirlik sınırlı olabilir.
e	Suyun yeniden kullanımı	Bazı atık su akışlarının daha fazla arıtılmasıyla, sıyırma suyu, proses suyu olarak veya kazan besleme suyu olarak kullanılabilir ve diğerlerinin yerine kullanılabilir. su kaynakları	Genel olarak uygulanabilir

10.4.3 Kaynak verimliliği

MET 28. Kaynakların verimli kullanımına yönelik MET, MET8a.'yı uygulayarak dealkilasyon gibi reaksiyonlarda ortak ürün olarak üretilen hidrojenin, kimyasal reaktif veya yakıt olarak kullanımının en üst düzeye çıkarılması veya bunun mümkün olmadığı durumlarda ilgili proses havalandırmalarından enerjinin geri kazanımıdır (bkz. MET 9).

10.4.4 Enerji verimliliği

MET 29. Damıtma kullanılırken enerjiyi verimli kullanmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Damıtma optimizasyonu	Her damıtma kolonu için tepsi sayısı, geri akış oranı, besleme konumu ve ekstraktif damıtma için çözücülerin besleme oranı optimize edilmiştir.	Mevcut ünitelere uygulanabilirliği tasarım, kullanılabilir alan ve/veya işleme dair kısıtlamalar ile sınırlı olabilir.
b	Kolon tepe gaz akımından ısı'nın geri kazanımı	Toluenden ve ksilen damıtma sütunundan gelen yoğunlaşma ısı'nın tesisin başka yerlerine ısı sağlamak için yeniden kullanılması	
c	Tekli ekstraktif damıtma kolonu	Geleneksel bir ekstraksiyonlu damıtma sisteminde, ayırma, iki ayırma adımından oluşan bir sıra gerektirecektir (yani, yan kolonlu veya sıyırıcı ana damıtma kolonu). Tek bir ekstraktif damıtma kolonunda, solventin ayrılması, birinci kolonun kolon kabuğuna dahil edilen daha küçük bir damıtma kolonunda gerçekleştirilir.	Yalnızca yeni tesisler veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir. Uygulanabilirlik, birkaç işlemin tek bir ekipmanda birleştirilmesiyle çalıştırılabilirlik kısıtlanabileceğinden, daha küçük kapasiteli birimler için sınırlandırılabilir.
d	Bölme duvarlı damıtma kolonu	Geleneksel bir damıtma sisteminde, üç bileşenli bir karışımın saf fraksiyonlarına ayrılması, en az iki damıtma sütununun (veya yan sütunlu ana sütunların) doğrudan sıralanmasını gerektirir. Bölme duvar kolonu ile tek parça aparatla ayırma işlemi yapılabilmektedir.	
e	Termal olarak birleştirilmiş damıtma	Damıtma iki kolonda gerçekleştiriliyorsa, her iki kolondaki enerji akışları birleştirilebilir. Birinci kolonun tepesinden çıkan buhar, ikinci kolonun tabanındaki bir ısı eşanjörüne beslenir	Yalnızca yeni tesisler veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir. Uygulanabilirlik, damıtma kolonlarının kurulumuna ve işlem koşullarına, örneğin çalışma basıncına bağlıdır.

10.4.5 Kalıntılar

MET 30. Bertaraf için gönderilen kullanılmış kil miktarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya her ikisini kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Reformat veya piroliz benzininin seçici hidrojenlemesi	Hidrojenasyon yoluyla reformat veya pigazın olefin içeriğini azaltın. Tamamen hidrojenlenmiş ham maddelerle kil işleyiciler daha uzun çalışma döngülerine sahiptir.	Yalnızca yüksek olefin içeriğine sahip hammaddelerin kullanıldığı tesisler için geçerlidir
b	Kil malzeme seçimi	Verilen koşullar için mümkün olduğu kadar uzun ömürlü bir kil kullanın (yani, çalışma döngüsü uzunluğunu artıran yüzey / yapısal özelliklere sahip) veya kil ile aynı işleve sahip olan ancak bunu yapabilen sentetik bir malzeme kullanın. yenilenmek	Genel olarak uygulanabilir

10.5 Etilbenzen ve stiren monomer üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu kısımdaki MET sonuçları, zeolit veya $AlCl_3$ katalizli alkillemeye işlemi kullanılarak etilbenzen üretimi için ve etilbenzen dehidrojenasyonu veya propilen oksit ile ortak üretim yoluyla stiren monomer için geçerlidir ve 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak uygulanır.

10.5.1 Proses seçimi

MET 31. Organik bileşiklerin ve asit gazların Hava emisyonlarının, benzenin etilen ile alkilenmesi sonucu atık su oluşumunu ve bertaraf için gönderilen atıkları önlemede veya miktarlarını azaltmada; yeni tesisler ve geniş çaplı iyileştirmeler için MET, zeolit katalizörlü işlemi kullanmaktır.

10.5.2 Hava emisyonları

MET 32. $AlCl_3$ katalizli etilbenzen üretim sürecinde alkillemeye ünitesinden nihai atık gaz arıtmasına gönderilen HCl yükünü azaltmak için MET, kostik yıkama kullanımıdır.

Açıklama

Kostik yıkamanın açıklaması için 13.12.1 kısmına bakınız.

Uygulanabilirlik

Yalnızca $AlCl_3$ katalizli etilbenzen üretim prosesini kullanan mevcut tesislere uygulanabilir.

MET 33. $AlCl_3$ ile katalize edilmiş etilbenzen üretim prosesinde katalizör değiştirme işlemlerinden nihai atık gaz arıtımına gönderilen toz ve HCl yükünü azaltmak için MET, yaş yıkamanın uygulanması ve ardından harcanan yıkama sıvısının alkillemeye reaktörü sonrasında yıkama suyu olarak kullanılmasıdır.

Açıklama

Yaş yıkamanın açıklaması için 13.12.1 kısmına bakınız

MET 34. SMPO üretim prosesindeki oksidasyon ünitesinden nihai atık gaz arıtımına gönderilen organik yükü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Sıvıları azaltmaya yönelik teknikler sürüklenme	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
b	Yoğunlaştırma	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
c	Adsorpsiyon	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
d	Yıkama	Bölüm 13.12.1'e bakın. Yıkama, reaktöre geri döndürülen etilbenzeni emmek için uygun bir çözücü (örn. soğuk, devridaim edilmiş etilbenzen) ile gerçekleştirilir.	Mevcut tesisler için, yeniden sirküle edilen etilbenzen akışının kullanımı tesis tasarımı ile sınırlandırılabilir.

MET 35. SMPO üretim sürecinde, normal çalışma koşulları dışında (başlatma olayları gibi) asetofenon hidrojenleme ünitesinden havaya organik bileşik emisyonlarını azaltmak için MET, proses çıkış gazını uygun bir arıtma sistemine göndermektir.

10.5.3 Suya deşarjlar

MET 36. Etilbenzen dehidrojenasyonundan kaynaklanan atık su oluşumunu azaltmak ve organik bileşiklerin geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Optimize edilmiş sıvı faz ayrımı	Çözünmemiş organik materyalin herhangi bir şekilde karışmasını önlemek için uygun tasarım ve operasyonla (örneğin, yeterli kalma süresi, faz sınırı tespiti ve kontrol) organik ve sulu fazların ayrılması	Genel olarak uygulanabilir
b	Buharla sıyırma	13.12.2 kısmına bakınız.	Genel olarak uygulanabilir
c	Adsorpsiyon	13.12.2 kısmına bakınız.	Genel olarak uygulanabilir
d	Suyun yeniden kullanımı	Reaksiyondan gelen kondensatlar, buharla sıyırma (bkz. teknik b.) ve adsorpsiyon (bkz. teknik c.) sonrasında proses suyu veya kazan beslemesi olarak kullanılabilir.	Genel olarak uygulanabilir

MET 37. SMPO üretim sürecinde oksidasyon ünitesinden suya organik peroksitlerin emisyonlarını azaltmak ve aşağı akış yönündeki biyolojik atık su arıtma tesisini korumak için MET, organik peroksitler içeren atık suyun diğer atık su akışlarıyla birleştirilmesinden ve nihai biyolojik arıtmaya boşaltımından önce hidroliz yoluyla ön arıtmayı gerçekleştirmektir.

Açıklama

Hidrolizin açıklaması için 13.12.2 kısmına bakınız.

10.5.4 Kaynak verimliliği

MET 38. Organik bileşikleri, hidrojenin geri kazanılmasından önce etilbenzen dehidrojenasyonundan geri kazanmak için (bkz. MET 39) MET aşağıda verilen tekniklerden birini veya her ikisini kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Yoğunlaştırma	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
b	Yıkama	Bölüm 13.12.1'e bakın. Emici, ticari organik çözücülerden (veya etilbenzen bitkilerinden katran) oluşur (bkz. BAT 42b.). UOBs'ler, yıkayıcı likörden sıyrılarak geri kazanılır	

MET 39. Kaynak verimliliğini artırmak için MET, ortak üretilen hidrojenin etilbenzen dehidrojenasyonundan geri kazanımı ve kimyasal bir reaktif olarak kullanılması veya dehidrojenasyon çıkış gazının yakıt olarak yakılmasıdır (örneğin buhar kızdırıcıda).

MET 40. SMPO üretim sürecinde asetofenon hidrojenleme ünitesinin kaynak verimliliğini artırmak için MET, hidrojen fazlalığının en aza indirilmesi veya MET 8a'nın uygulanmasıyla hidrojenin geri dönüştürülmesidir. MET 8a'nın uygulanması mümkün değilse MET, enerji geri kazanımıdır (bkz.MET 9).

10.5.5 Kalıntılar

MET 41. $AlCl_3$ ile katalize edilmiş etilbenzen üretim sürecinde, kullanılmış katalizör nötralizasyonundan bertaraf edilmek üzere gönderilen atık miktarını azaltmak için MET, sıyırma yoluyla artık organik bileşiklerin geri kazanılması ve ardından sulu fazı konsantre ederek kullanışlı bir $AlCl_3$ yan ürünü elde edilmesidir.

Açıklama

Buharla sıyırma öncelikle UOB'leri çıkarmak için kullanılır, ardından harcanan katalizör çözeltisi kullanışlı bir $AlCl_3$ yan ürünü verecek şekilde buharlaştırma yoluyla konsantre edilir. Buhar fazı, prosese geri dönüştürülen bir HCl çözeltisi elde etmek için yoğunlaştırılır.

MET 42. Etilbenzen üretiminde yer alan damıtma ünitesinden atılmak üzere gönderilen atık katran miktarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Malzemenin geri kazanımı (örn. damıtma, parçalama yoluyla)	MET 17'ye bakınız c.	Yalnızca nerede uygulanabilir Bu geri kazanılan malzemeler için kullanılabilir kullanımlar vardır
b	Katranın yıkamada adsorban olarak kullanımı	13.12.1'e bakınız. Katranı, ticari organik çözücüler yerine etilbenzen dehidrojenasyonu ile stiren monomer üretiminde kullanılan temizleyicilerde emici olarak kullanın (bkz. BAT 38b.). Katranın ne ölçüde kullanılabileceği yıkayıcı kapasitesine bağlıdır.	Genel olarak uygulanabilir
c	Katranın yakıt olarak kullanılması	MET 17e.	Genel olarak uygulanabilir

MET 43. Etilbenzen dehidrojenasyonu yoluyla stiren üreten birimlerde kok (hem katalizör zehri hem de atıktır) oluşumunu azaltmak için MET, güvenli ve uygulanabilir olan en düşük basınçta çalışılmasıdır.

MET 44. Propilen oksit ile ortak üretimi de dahil olmak üzere stiren monomer üretiminden bertaraf edilmek üzere gönderilen organik kalıntıların miktarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	İnhibitörlerin eklenmesi. damıtma sistemleri	MET 17a.	Genel olarak uygulanabilir
b	Damıtma sistemlerinde yüksek kaynama noktalı kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi	Bkz. MET 17 b.	Yalnızca yeni damıtma üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir.
c	Kalıntıların yakıt olarak kullanılması	Bkz. MET 17e.	Genel olarak uygulanabilir

10.6 Formaldehit üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu bölümdeki MET sonuçları, 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

10.6.1 Hava emisyonları

MET 45. Formaldehit üretiminden havaya organik bileşik emisyonlarını azaltmak ve enerjiyi verimli kullanmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Atık gaz akışını bir yakma ünitesi	MET 9	Yalnızca aşağıdakiler için geçerlidir: gümüş prosesi
b	Enerji geri kazanımlı katalitik oksitleyici	13.12.1 kısmına bakınız. Enerji buhar olarak geri kazanılır	Yalnızca metal oksit işlemi için geçerlidir. Küçük bağımsız tesislerde enerjinin geri kazanılabilirliği kısıtlı olabilir.
c	Enerji geri kazanımlı termal oksitleyici	13.12.1 kısmına bakınız. Enerji buhar olarak geri kazanılır	Yalnızca gümüş prosesine uygulanabilir

Tablo 13.2: Formaldehit üretiminden havaya TUOB ve formaldehit emisyonları için MET-İES'ler

Parametre	MET-İES (günlük ortalama veya numune alma süresi boyunca ortalama) (mg/Nm ³ , oksijen içeriği için düzeltme olmaksızın)
TUOB	< 5–30 ⁽¹⁾
Formaldehit	2–5

⁽¹⁾ Aralığın alt sınırına, gümüş prosesinde termal oksitleyici kullanılması halinde ulaşılmaktadır.

İlgili izleme MET 2 kapsamındadır.

10.6.2 Suya deşarjlar

MET 46. Atık su oluşumunu (örneğin temizlik, dökülmeler ve yoğunlaşmalardan kaynaklanan) ve daha sonraki atık su arıtımına boşaltılan organik yükü önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya her ikisini kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Suyun yeniden kullanımı	Sulu akışlar (örn. temizlik, dökülmeler ve yoğunlaşmalardan), esas olarak formaldehit ürün konsantrasyonunu ayarlamak amacıyla prosese yeniden sirküle edilir. Suyun yeniden kullanılma derecesi istenen formaldehit konsantrasyonuna bağlıdır	Genel olarak uygulanabilir

b	Kimyasal ön arıtma	Formaldehitin sodyum sülfid ilavesi veya oksitleme gibi yöntemlerle daha az toksik olan diğer maddelere dönüştürülmesi	Yalnızca formaldehit içeriği nedeniyle aşağı akış yönündeki biyolojik atık su arıtımı üzerinde olumsuz etkiye sahip olabilecek atık sular için geçerlidir.

10.6.3 Kalıntılar

MET 47. Bertaraf için gönderilen paraformaldehit içeren atık miktarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Minimizasyonu paraformaldehit üretimi	İyileştirilmiş ısıtma, yalıtım ve akış sirkülasyonu ile paraformaldehit oluşumu en aza indirilir	Genel olarak uygulanabilir
b	Malzeme geri kazanımı	Paraformaldehit, bir formaldehit çözeltisi vermek üzere hidroliz ve depolimerizasyona uğradığı sıcak suda çözülerek geri kazanılır veya doğrudan diğer işlemlerde yeniden kullanılır.	Geri kazanılan paraformaldehitin kontamine olması nedeniyle kullanılamadığı durumlar için geçerli değildir
c	Kalıntıların yakıt olarak kullanılması	Paraformaldehit geri kazanılır ve yakıt olarak kullanılır	Yalnızca teknik-b uygulanamadığında uygulanabilir

10.7 Etilen oksit ve etilen glikol üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu bölümdeki MET sonuçları, 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

10.7.1 Proses seçimi

MET 48. Etilen tüketimini ve havaya organik bileşik ve CO₂ emisyonlarını azaltmada yeni tesisler ve büyük çaplı tesis iyileştirmeleri için MET, etilenin doğrudan etilen okside oksitlenmesi hava yerine oksijen kullanılmasıdır.

10.7.2 Hava emisyonları

MET 49. Etileni ve enerjiyi geri kazanmak ve organik bileşiklerin EO tesisinden Hava emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen her iki tekniği de kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
Organik malzemeyi yeniden kullanım veya geri dönüşüm için geri kazanma teknikleri			
a	Etilenin inert tasfiyesinden geri kazanılması için basınç salınlı adsorpsiyon veya membranlı ayırma kullanımı	Basınç salınlı adsorpsiyon tekniğiyle, hedef gaz (bu durumda etilen) molekülleri yüksek basınçta bir katı (örneğin moleküler elek) üzerine adsorbe edilir ve ardından yeniden kullanılmak veya geri dönüştürülmek üzere daha düşük basınçta ve daha konsantre formda desorbe edilir. Membranlı ayırma için 13.12.1 kısmına bakınız.	Düşük etilen kütle akışı nedeniyle enerji talebinin çok yüksek olması halinde uygulanabilirlik kısıtlı olabilir
Geri kazanım teknikleri			
b	İnert tasfiye akışının yakma ünitesine gönderilmesi	BAT 9'a bakın	Genel olarak uygulanabilir

MET 50. Etilen ve oksijen tüketimini azaltmak ve EO ünitesinden havaya CO₂ emisyonlarını azaltmak için MET, MET 15'teki tekniklerin bir kombinasyonunu ve inhibitörleri kullanmaktır.

Açıklama

Tamamen karbondioksit oksitlenen etilen oranını azaltmak için reaktör beslemesine az miktarlarda organoklor inhibitör (etilklorür veya dikloroetan gibi) eklenmesi. Katalizör performansının izlenmesi için uygun parametreler arasında reaksiyon ısısı ve her bir ton etilen beslemesi başına CO₂ oluşumu yer alır.

MET 51. EO tesisinde kullanılan yıkama ortamından CO₂ desorpsiyonundan havaya organik bileşik emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
Proses entegre teknikler			
a	Kademeli CO ₂ desorpsiyonu	Teknik, karbon dioksiti absorpsiyon ortamından serbest bırakmak için gerekli olan basınçsızlaştırmanın bir yerine iki adımda yürütülmesinden oluşur. Bu, hidrokarbon bakımından zengin bir ilk akışın potansiyel devridaim için izole edilmesini sağlar ve daha ileri arıtma için nispeten temiz bir karbondioksit akışı bırakır.	Yalnızca yeni tesisler veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir
Azaltma teknikleri			
b	Katalitik oksitleyici	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
c	Termal oksitleyici	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir

Tablo 13.3: EO tesisinde kullanılan yıkama ortamındaki CO₂'nin desorpsiyonundan kaynaklanan havaya organik bileşik emisyonları için MET-İES

Parametre	MET-İES
TUOB	1–10 g/t EO üretimi ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾
(1) MET-İES, bir yıl boyunca elde edilen değerlerin ortalaması olarak ifade edilir. (2) Emisyonda önemli miktarda metan içeriği olması durumunda, EN ISO 25140 veya EN ISO 25139'a göre izlenen metan, sonuçtan çıkarılır. (3) Üretilen EO, satış için ve ara ürün olarak üretilen EO'nun toplamı olarak tanımlanır.	

İlgili izleme MET 2 kapsamındadır.

MET 52. Havaya EO emisyonlarını azaltmak için MET, EO içeren atık gaz akışlarında yaş yıkama kullanmaktır.

Açıklama

Yaş yıkamanın açıklaması için 13.12.1kısımına bakınız. EO'nun organik bileşiklerin doğrudan salınımından veya daha fazla azaltılmasından önce atık gaz akışlarından uzaklaştırılması için su ile yıkama.

MET 53. EO geri kazanım ünitesindeki EO absorbanının soğutulmasından havaya organik bileşik emisyonlarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Dolaylı soğutma	Açık soğutma sistemleri yerine dolaylı soğutma sistemlerini (ısı eşanjörlü) kullanın	Yalnızca yeni tesisler veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir
b	EO'nun sıyırma yoluyla tamamen giderilmesi	Tüm EO'ların çıkarıldığından emin olmak için uygun çalışma koşullarını koruyun ve EO sıyırma işleminin çevrimiçi izlemesini kullanın ve normal çalışma koşulları dışındaki zamanlarda EO emisyonlarını önlemek için yeterli koruma sistemleri sağlayın	Yalnızca teknik a uygulanamaz olduğunda uygulanabilir.

10.7.3 Suya deşarjlar

MET 54. Atık su hacmini azaltmak ve ürün saflaştırmadan nihai atık su arıtımına boşaltılan organik yükü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya her ikisini kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	EO tesisinden çıkan tasfiyenin EG tesisinde kullanılması	EO tesisinden gelen temizleme akışları EG işlemine gönderilir ve atık su olarak deşarj edilmez. Tasfiyenin EG işleminde ne ölçüde yeniden kullanılabilceğı, EG ürün kalitesi değerlendirmelerine bağlıdır.	Genel olarak uygulanabilir
b	Damıtma	Damıtma, farklı kaynama noktalarına sahip bileşikler kısmi buharlaştırma ve yeniden yoğunlaştırma yoluyla ayırmak için kullanılan bir tekniktir. Teknik, EO ve EG tesislerinde, glikoller geri kazanmak veya bunların bertarafını sağlamak (örneğin, atık su olarak deşarjları yerine yakma yoluyla) ve suyun kısmi yeniden kullanımını/geri dönüşümünü sağlamak için sulu akımları konsantre etmek için kullanılır.	Yalnızca yeni tesisler veya geniş çaplı tesis yenilemeleri için geçerlidir

10.7.4 Kalıntılar

MET 55. EO ve EG fabrikasından bertaraf edilmek üzere gönderilen organik atık miktarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Hidroлиз reaksiyonunun optimizasyonu	Daha ağır glikollerin daha düşük ortak üretimine ulaşmak ve glikollerin susuzlaştırılması için aşırı enerji talebinden kaçınmak için suyun EO oranının optimizasyonu. Optimum oran, di- ve trietilen glikollerin hedef çıktısına bağlıdır.	Genel olarak uygulanabilir
b	EO tesislerindeki yan ürünlerin kullanılmak üzere ayrılması	EO tesisleri için, EO geri kazanımından sıvı çıkış suyunun susuzlaştırılmasından sonra elde edilen konsantre organik fraksiyon, değerli kısa zincirli glikoller ve daha ağır bir tortu verecek şekilde damıtılır.	Yalnızca yeni tesisler veya geniş çaplı tesis yenilemeleri için geçerlidir
c	EG tesislerindeki yan ürünlerin kullanılmak üzere ayrılması	EG bitkileri için, daha uzun zincirli glikol fraksiyonu ya olduğu gibi kullanılabilir ya da değerli glikoller elde etmek için daha fazla fraksiyonlanabilir.	Genel olarak uygulanabilir

10.8 Fenol üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu kısımdaki MET sonuçları, kümeden fenol üretimi için ve 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

10.8.1 Hava emisyonları

MET 56. Hammaddelerin geri kazanılması ve kümen oksitleme ünitesinden nihai atık gaz arıtmasına gönderilen organik yükü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
Proses entegre teknikler			
a	Sıvıların sürüklenmesini azaltma teknikleri	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
Organik malzemeyi yeniden kullanım için geri kazanma teknikleri			
b	Yoğunlaştırma	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
c	Adsorpsiyon (rejeneratif)	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir

MET 57. Organik bileşiklerin Hava emisyonlarının azaltmak için MET, kümen oksitleme ünitesinden çıkan atık gaz için verilen teknik d'nin uygulanmasıdır. Herhangi diğer ayrı veya birleşik atık gaz akımları için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Atık gaz akışının bir yakma ünitesine gönderilmesi	MET 9'a bakın	Yalnızca atık gazın gaz halindeki yakıt olarak kullanılabilirdiği yerlerde geçerlidir.
b	Adsorpsiyon	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
c	Termal oksitleyici	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
d	Rejeneratif termal oksitleyici (RTO)	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir

Tablo 13.4: Fenol üretiminden havaya TUOB ve benzen emisyonları için MET-İES'ler

Parametre	Kaynak	MET-İES (günlük ortalama veya numune alma süresi boyunca ortalama) (mg/Nm ³ , oksijen içeriği için düzeltme olmaksızın)	Koşullar
Benzen	Kümen oksitleme ünitesi	< 1	MET-AEL, emisyonun 1 g/saat'i aşması durumunda geçerlidir.
TUOK		5–30	—

İlgili izleme MET 2 kapsamındadır.

10.8.2 Suya deşarjlar

MET 58. Oksitleme ünitesinden organik peroksitlerin suya deşarjlarını azaltmak ve gerekirse aşağı akış yönündeki biyolojik atık su arıtma tesisini korumak için MET, organik peroksit içeren atık suların diğer atık su akışlarıyla birleştirilmeden ve nihai biyolojik arıtmaya boşaltılmadan önce hidroliz kullanılarak ön arıtmasının gerçekleştirilmesidir.

Açıklama

Hidrolizin açıklaması için 13.12.2 kısmına bakınız. Atık su (faz ayırmadan sonra esas olarak yoğunlaştırıcılardan ve adsorber rejenerasyonundan) termal olarak (100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve yüksek pH'ta) veya katalitik olarak arıtılarak organik peroksitlerin çevre için olmayan ve biyolojik olarak daha kolay parçalanabilen bileşiklere ayrıştırılması sağlanır.

Tablo 13.5: Peroksit ayrıştırma ünitesinin çıkışında organik peroksitler için MET-İÇPS

Parametre	MET-İÇPS (en az yarım saatlik aralıklarla alınan en az üç nokta örneğinin ortalama değeri)	İlişkili izleme
Kümen hidroperoksit olarak ifade edilen toplam organik peroksitler	< 100 mg/l	EN standardı mevcut değildir. Minimum izleme sıklığı, her gün bir kez ve hidroliz yeterli performans işlem parametrelerini kontrol gösterdiği takdirde yılda dört kez indirgenebilir (örneğin, pH, sıcaklık ve kalma süresi)

MET 59. Yarılama ünitesinden ve damıtma ünitesinden boşaltılan organik yükü ileri atık su arıtımına göndermeden önce azaltmak için MET, ekstraksiyon ve ardından sıyırma yoluyla fenol ve diğer organik bileşikleri (örneğin aseton) geri kazanmaktır.

Açıklama

Fenol içeren atık su akışlarından pH'ın <7'ye ayarlanması, ardından uygun bir çözücü ile ekstraksiyon ve artık çözücüyü ve diğer düşük kaynama noktalı bileşikleri (örneğin aseton) çıkarmak için atık suyun sıyırılmasıyla fenolün geri kazanımı. Arıtma tekniklerinin açıklaması için 13.12.2 kısmına bakınız.

10.8.3 Kalıntılar

MET 60. Fenol saflaştırmadan bertaraf edilmek üzere gönderilen katranı önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya her ikisini kullanmaktır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Malzemenin geri kazanımı (örn. damıtma, parçalama yoluyla)	Genel olarak uygulanabilir
b	Katranın yakıt olarak kullanılması	Bkz. MET 17e. Genel olarak uygulanabilir

10.9 Etanolamin üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu bölümdeki MET sonuçları, 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

10.9.1 Hava emisyonları

MET 61. Havaya amonyak emisyonlarını azaltmak ve sulu etanolamin üretim sürecinden kaynaklanan amonyak tüketimini azaltmak için MET, çok aşamalı bir yaş yıkama sistemi kullanmaktır.

Açıklama

Yaş yıkamanın açıklaması için 13.12.1 kısmına bakınız Reaksiyona girmemiş amonyak, amonyak sıyrıcının çıkış gazından ve ayrıca buharlaştırma ünitesinden yaş yıkama ve ardından amonyak geri dönüşümü ile en az iki aşamada geri kazanılır.

10.9.2 Suya deşarjlar

MET 62. Organik bileşiklerin Hava emisyonlarının ve organik maddelerin vakum sistemlerinden suya deşarjlarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Susuz vakum oluşturma	Kuru çalışan pompaların, örneğin karşıt hareketli pompaların kullanılması	Mevcut tesislere uygulanabilirlik, tasarım ve/veya işletim kısıtlamaları nedeniyle kısıtlanabilir.
b	Çember suyunun yeniden sirküle edildiği su çemberli pompaların kullanılması	Pompanın sızdırmazlık sıvısı olarak kullanılan su, yalnızca küçük tasfiyelerle kapalı bir döngü aracılığıyla pompa gövdesine yeniden sirküle edilir, böylece atık su oluşumu en aza indirilir	Yalnızca teknik-a uygulanamadığında geçerlidir. Trietanolamin damıtma için geçerli değildir
c	Vakum sistemlerinin sulu akışlarının proseste yeniden kullanılması	Su halkalı pompalardan veya buhar ejektörlerinden gelen sulu akımları, organik materyalin geri kazanılması ve suyun yeniden kullanılması için prosese geri verin. Proseste suyun ne ölçüde yeniden kullanılabileceği, prosesin su talebi ile sınırlıdır.	Yalnızca teknik-a uygulanamadığında uygulanabilir
d	Vakum sistemlerinin yukarısında organik bileşiklerin (aminler) yoğunlaşması	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir.

10.9.3 Hammadde tüketimi

MET 63. Etilen oksidi verimli bir şekilde kullanmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Fazla amonyağın kullanımı	Reaksiyon karışımında yüksek seviyede amonyak tutulması, tüm etilen oksidin ürünlere dönüştürülmesini etkili bir şekilde sağlar.	Genel olarak uygulanabilir
b	Reaksiyondaki su içeriğinin optimizasyonu	Su, ürün dağılımını değiştirmeden ve etilen oksitten glikollere önemli yan reaksiyonlar olmadan ana reaksiyonları hızlandırır.	Yalnızca sulu işlem için geçerlidir
c	Proses işletim koşullarının optimizasyonu	Etilen oksidin istenen mono-, di-, trietanolamin karışımına dönüşümünü en üst düzeye çıkarmak için optimum çalışma koşullarını (örneğin sıcaklık, basınç, kalma süresi) belirleyin ve koruyun.	Genel olarak uygulanabilir

10.10 Toluen diizosiyanat (TDI) ve metilen difenil diizosiyanat (MDI) üretimine ilişkin MET sonuçları

Bu kısımdaki MET sonuçları aşağıdakilerin üretimini kapsamaktadır:

- toluenden dinitrotoluen (DNT);
- DNT'den toluen diamin (TDA);
- TDA'dan TDI;
- anilinden metilen difenil diamin (MDA);
- MDA'dan MDI;

ve 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidirler.

10.10.1 Hava emisyonları

MET 64. DNT, TDA ve MDA tesislerinden nihai gaz arıtmaya gönderilen organik bileşik, NO_x, NO_x öncüleri ve SO_x yükünü azaltmak için (bkz. MET 66) MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Yoğunlaştırma	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
b	Yaş yıkama	Bölüm 13.12.1'e bakın. Çoğu durumda, temizleme verimliliği, absorbe edilen kirleticinin kimyasal reaksiyonu ile artırılır (nitrik asidin geri kazanılması ile NOX'in kısmi oksidasyonu, asitlerin kostik solüsyonla uzaklaştırılması, asidik solüsyonlarla aminlerin uzaklaştırılması, kostik solüsyonda anilinin formaldehit ile reaksiyonu)	
c	Termal indirgeme	Bkz.Bölüm 13.12.1	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, alan kullanılabilirliği ile kısıtlanabilir
d	Katalitik indirgeme	Bkz.Bölüm 13.12.1	

MET 65. Nihai atık gaz arıtmasına gönderilen HCl ve fosgen yükünü azaltmak ve kaynak verimliliğini artırmak için MET, TDI ve/veya MDI tesislerinin proses çıkış gaz akışlarından HCl ve fosgenin aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonu kullanılarak geri kazanılmasıdır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	HCl'nin yaş yıkama ile absorpsiyonu	Bkz. MET 8d.	Genel olarak uygulanabilir
b	Fosgenin yıkama yoluyla absorpsiyonu	Bölüm 13.12.1'e bakın. Fazla fosgen, organik bir çözücü kullanılarak emilir ve işleme geri döndürülür.	Genel olarak uygulanabilir
c	HCl/fosgen yoğunlaştırma	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir

MET 66. Organik bileşiklerin (klorlu hidrokarbonlar dahil), HCl'nin ve klorun hava emisyonlarını azaltmak için MET, termal oksitleyici ve ardından kostik yıkama kullanarak birleşik atık gaz akışlarının arıtılmasıdır.

Açıklama

DNT, TDA, TDI, MDA ve MDI tesislerinden çıkan ayrı atık gaz akışları, arıtma için bir veya birkaç atık gaz akışı halinde birleştirilir. (Termal oksitleyici ve yıkama açıklamaları için 13.12.1kısımına bakınız.) Sıvı atık ve atık gazın birlikte arıtılması için, termal oksitleyici yerine bir yakma fırını kullanılabilir. Kostik yıkama, HCl ve klor giderme verimliliğini artırmak için kostik eklenmiş yaş yıkamadır.

Tablo 13.6: TDI/MDI prosesinden havaya salınan TUOB, tetraklorometan, Cl₂, HCl ve PCDD/F emisyonlarına ilişkin MET-İES'ler

Parametre	MET-İES (mg/Nm ³ , oksijen içeriği için düzeltme yok)
TUOB	1–5 ⁽¹⁾ ⁽²⁾
Tetraklorometan	≤ 0,5 g/t MDI üretimi ⁽³⁾ ≤ 0,7 g/t TDI üretimi ⁽³⁾
Cl ₂	< 1 ⁽²⁾ ⁽⁴⁾
HCl	2–10 ⁽²⁾
PCDD/F	0,025–0,08 ng I-TEQ/Nm ³ ⁽²⁾
(1) MET-İES yalnızca akış hızı > 1.000 Nm³/s olan kombine atık gaz akışları için geçerlidir. (2) MET-İES, günlük ortalama veya örnekleme süresi boyunca ortalama olarak ifade edilir. (3) MET-İES, bir yıl boyunca elde edilen değerlerin ortalaması olarak ifade edilir. Üretilen TDI ve/veya MDI, tesisin kapasitesini tanımlamak için kullanılan anlamıyla, kalıntı içermeyen ürünü ifade eder. (4) Numunede 100 mg/Nm³'ün üzerindeki NO_x değerlerinin olması durumunda, MET-İES analitik müdahaleler nedeniyle daha yüksek olabilir ve 3 mg/Nm³'e kadar çıkabilir.	

İlgili izleme MET 2 kapsamındadır.

MET 67. Bir termal oksitleyiciden (bkz. 13.12.1) havaya PCDD/F emisyonlarını azaltmak için, klor ve/veya klorlu bileşikler içeren proses off-gaz akımlarını arıtmada MET, aşağıda verilen teknik a'yı ve gerekli olması halinde ardından teknik b'yi uygulamaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Hızlı söndürme	PCDD/F'nin <i>de novo</i> sentezini önlemek için egzoz gazlarının hızla soğutulması	Genel olarak uygulanabilir
b	Aktif karbon enjeksiyonu	PCDD/F'nin egzoz gazına enjekte edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonla giderilmesi ve ardından toz azaltma	

MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES'ler) Tablo 13.6'yabakınız.

10.10.2 Suya deşarjlar

MET 68. MET, suya deşarjları asgari olarak aşağıda verilen sıklıkta ve EN standartlarına uygun olarak izlemektir. Uygulanabilir EN standartları mevcut değilse, MET eş değeri bilimsel nitelikteki verilerin sunulmasını sağlayan ISO standartlarını veya ulusal ya da diğer uluslararası standartları kullanmaktadır.

Madde/Par ametre	Tesis	Örnekleme noktası	Standart(lar)	Minimum izleme frekansı	... ile ilişkili izleme
TOB	DNT tesisi	Ön arıtma ünitesinin çıkışı	EN 1484	Haftada bir (¹)	MET 70
	MDI ve/veya TDI tesisi	Tesisin çıkışı		Ayda bir	MET 72
Anilin	MDA tesisi	Nihai atık su arıtma çıkışı	Uygulanabilir EN standartı yok	Ayda bir	MET 14
Klorlu çözücüler	MDI ve/veya TDI tesisi		Çeşitli EN standartları mevcuttur (ör. EN ISO 15680)		MET 14

(¹) Kesintili atık su deşarjlarında, minimum izleme sıklığı deşarj başına bir defadır.

MET 69. DNT tesisinden atık su arıtımına boşaltılan nitrit, nitrat ve organik bileşiklerin yükünü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonu kullanılarak hammaddelerin geri kazanılması, atık su hacminin azaltılması ve suyun yeniden kullanılmasıdır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Yüksek konsantrasyonlu nitrik asit kullanımı	Proses verimliliğini artırmak ve atık su hacmini ve kirletici yükünü azaltmak için yüksek konsantrasyonlu HNO ₃ (örneğin yaklaşık % 99'luk) kullanılması	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, tasarım ve / veya operasyonel kısıtlamalarla kısıtlanabilir
b	Kullanılmış asidin optimize edilmiş rejenerasyonu ve geri kazanımı	Nitrolama reaksiyonunda harcanan asidin rejenerasyonunun, buharlaştırma/damıtma, sıyırma ve yoğunlaştırmanın uygun bir kombinasyonunu kullanarak, su ve organik içeriğin de yeniden kullanım için geri kazanılmasını sağlayacak şekilde gerçekleştirilmesi.	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, tasarım ve / veya operasyonel kısıtlamalarla kısıtlanabilir
c	DNT'yi yıkamak için proses suyunun yeniden kullanılması	Kullanılmış asit geri kazanım ünitesinden ve nitrolama ünitesinden gelen proses suyunun DNT'yi yıkamak için yeniden kullanımı	Mevcut birimlere uygulanabilirlik, tasarım ve/veya işletimsel kısıtlamalarla sınırlı olabilir.
g	Proseste ilk yıkama adımından çıkan suyun yeniden kullanılması	Su kullanılarak organik fazdan nitrik ve sülfürik asit çıkarılır. Asitlenmiş su, malzemeleri geri kazanmak için doğrudan yeniden kullanım veya daha fazla işleme için proses	Genel olarak uygulanabilir
e	Suyun çoklu kullanımı ve devridaimi	Yıkama, durulama ve ekipman temizliğinden gelen suyun, örneğin organik fazın karşı akımlı çok aşamalı yıkanmasında yeniden kullanılması	Genel olarak uygulanabilir

MET ile ilişkili atık su hacmi: Bkz. Tablo 13.7.

MET 70. DNT tesisinden ileri atık su arıtmaya boşaltılan biyolojik bozunurluğu zayıf organik bileşiklerin yükünü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya her ikisini kullanarak atık suyun ön arıtmasının yapılmasıdır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Ekstraksiyon	13.12.2 kısmına bakınız.	Genel olarak uygulanabilir
b	Kimyasal oksitleme	13.12.2 kısmına bakınız.	

Tablo 13.7: Ön arıtma ünitesinin çıkışındaki DNT tesisinden ileri atık su arıtımına boşaltımlar için MET-İÇPS'ler

Parametre	MET-İÇPS (bir ay boyunca elde edilen değerlerin ortalaması)
TOB	<1 kg/t DNT üretimi
Spesifik atık su hacmi	< 1 m ³ /t DNT üretimi

TOK ile ilişkili izleme faaliyetleri MET 68 kapsamındadır.

MET 71. TDA tesisindeki atık su oluşumunu azaltmak ve atık su arıtımına gönderilen organik yükü azaltmak için MET, aşağıda verilen teknik a., b. ve c.'nin bir kombinasyonunu ve ardından teknik d.'yi kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Buharlaştırma	13.12.2 kısmına bakınız.	Genel olarak uygulanabilir
b	Sıyırma	13.12.2 kısmına bakınız.	
c	Ekstraksiyon	13.12.2 kısmına bakınız.	
d	Suyun yeniden kullanımı	Suyun (örn. kondensatlardan veya yıkamadan gelen) aynı proseste veya farklı proseslerde (örn. DNT tesisinde) yeniden kullanılması. Suyun mevcut tesislerde yeniden kullanılma derecesi aşağıdakilerle kısıtlanabilir: teknik kısıtlamalar	Genel olarak uygulanabilir

Tablo 13.8: TDA tesisinden atık su arıtımına boşaltımlar için MET-İÇPS'ler

Parametre	MET-İÇPS (bir ay boyunca elde edilen değerlerin ortalaması)
Spesifik atık su hacmi	< 1 m ³ /t TDA üretimi

MET 72. MDI ve/veya TDI tesislerinden nihai atık su arıtımına boşaltılan organik yükü önlemek veya azaltmak için MET, tesisin tasarımını ve işletimini optimize ederek çözümleri geri kazanmak ve suyu yeniden kullanmaktır.

Tablo 13.9: TDI veya MDI tesisinden atık su arıtımına boşaltımlar için MET-İÇPS'ler

Parametre	MET-İÇPS (bir yıl boyunca elde edilen değerlerin ortalaması)
TOB	< 0,5 kg/t ürün (TDI veya MDI) ⁽¹⁾
⁽¹⁾ MET-İÇPS, tesisin kapasitesini tanımlamak için kullanıldığı anlamda, kalıntı içermeyen ürünü ifade eder.	

İlgili izleme MET 68 kapsamındadır.

MET 73. MDA tesisinden ileri arıtmaya boşaltılan organik yükü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini veya birkaçını kullanarak organik materyalin geri kazanılmasıdır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Buharlaştırma	Bölüm 13.12.2'ye bakın. Ekstraksiyonu kolaylaştırmak için kullanılır (bkz. teknik b.)	Genel olarak uygulanabilir
b	Ekstraksiyon	Bölüm 13.12.2'ye bakın. MDA'yı kurtarmak/kaldırmak için kullanılır	Genel olarak uygulanabilir
c	Buharla sıyırma	Bölüm 13.12.2'ye bakın. Anilin ve metanol geri kazanmak/çıkararak için kullanılır	Metanol için uygulanabilirlik, atık su yönetimi ve arıtma stratejisinin bir parçası olarak alternatif seçeneklerin değerlendirilmesine bağlıdır.
d	Damıtma	Bölüm 13.12.2'ye bakın. Anilin ve metanol geri kazanmak/çıkararak için kullanılır	

10.10.3 Kalıntılar

MET 74. TDI tesisinden bertaraf edilmek üzere gönderilen organik kalıntı miktarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktadır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
Atık oluşumunu önleme veya azaltmaya yönelik teknikler			
a	Damıtma sistemlerinde yüksek kaynama noktalı kalıntı oluşumunun en aza indirilmesi	MET 17b.	Yalnızca yeni damıtma üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir.
Organik malzemeyi yeniden kullanım veya geri dönüşüm için geri kazanma teknikleri			
b	Buharlaştırma veya ileri damıtma yoluyla TDI geri kazanımının artırılması	Damıtmadan kalan artıklar ayrıca, içinde bulunan maksimum TDI miktarını geri kazanmak için, örneğin bir ince film buharlaştırıcı veya diğer kısa yollu damıtma birimleri ve ardından bir kurutucu kullanılarak işlenir.	Yalnızca yeni damıtma üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir
c	TDA'nın kimyasal reaksiyonla geri kazanımı	Katranlar, TDA'yı kimyasal reaksiyonla (örn. hidroliz) geri kazanmak üzere işlenir.	Yalnızca yeni tesisler veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir

10.11 Etilen diklorür ve vinil klorür monomer üretimine yönelik olarak MET sonuçları

Bu bölümdeki MET sonuçları, 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

10.11.1 Hava emisyonları

10.11.1.1 EDC parçalama fırınından hava emisyonlarına ilişkin MET-İES

Tablo 13.10: Bir EDC parçalama fırınından havaya NO_x emisyonları için MET İES'ler

Parametre	MET-İES'ler ⁽¹⁾ ⁽²⁾ ⁽³⁾ (günlük ortalama veya örnekleme periyodu boyunca ortalama) (mg/Nm ³ , hacmen % 3 O ₂ 'de)
NO _x	50–100
(1) İki veya daha fazla fırının baca gazları ortak bir bacadan boşaltılır ve BAT-AEL, bacadan birleşik deşarj için geçerlidir. (2) MET-İES'ler, kok giderme işlemleri için geçerli değildir. (3) CO için geçerli herhangi bir MET-İES yoktur. Gösterge olarak, genellikle günlük ortalama veya örnekleme süresi boyunca ortalama olarak ifade edilen CO emisyon seviyesi 5–35 mg/Nm ³ olacaktır.	

İlgili izleme MET 1 kapsamındadır.

10.11.1.2 Diğer kaynaklardan hava emisyonları için teknikler ve MET-İES

MET 75. Nihai atık gaz arıtımına gönderilen organik yükü azaltmak ve hammadde tüketimini azaltmak için MET, aşağıda verilen tüm tekniklerin kullanılmasıdır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
Proses entegre teknikler			
a	Besleme kalitesinin kontrolü	Kalıntı oluşumunu en aza indirmek için yemin kalitesini kontrol edin (örn. etilen; klorun brom içeriği; hidrojen klorürün asetilen içeriği)	Genel olarak uygulanabilir
b	Oksiklorlama için hava yerine oksijen kullanımı		Yalnızca yeni oksiklorinasyon tesislerinde veya majör oksiklorinasyon tesisi iyileştirmeleri
Organik materyali geri kazanma teknikleri			
c	Soğutulmuş su veya soğutucu akışkanlar kullanarak yoğunlaştırma	Kalıntı oluşumunu en aza indirmek için beslemenin kalitesini kontrol edin (örneğin, etilenin propan ve asetilen içeriği; klorun brom içeriği; hidrojen klorürün asetilen içeriği)	Genel olarak uygulanabilir

MET 76. Organik bileşiklerin (halojenli bileşikler dahil), HCl'nin ve Cl₂'nin Hava emisyonlarını azaltmak için MET, EDC ve/veya VCM üretiminden kaynaklanan kombine atık gaz akışlarını bir termal oksitleyici ve ardından iki aşamalı yağ yıkama kullanarak artırmaktır.

Açıklama

Termal oksitleyici, yağ ve kostik yıkama açıklaması için 13.12.1 kısmına bakınız. Termal oksitleme, sıvı atık yakma tesisinde gerçekleştirilebilir. Bu durumda, oksidasyon sıcaklığı, PCDD/F'nin *de novo* sentezini önlemek için egzoz gazlarının daha sonra hızlı bir şekilde soğutulmasıyla birlikte, minimum iki saniyelik bir kalış süresi ile 1100 °C'yi aşar.

Yıkama işlemi iki aşamada gerçekleştirilir: Su ile yağ yıkama ve tipik olarak hidroklorik asidin geri kazanımı, ardından kostik ile yağ yıkama.

Tablo 13.11: EDC/VCM üretiminden havaya salınan TUOB'ler, EDC ve VCM toplamı, Cl₂, HCl ve PCDD/F emisyonlarına ilişkin MEİT-İES'ler

Parametre	MET-İES (günlük ortalama veya örnekleme periyodu boyunca ortalama) (mg/Nm ³ , hacmen %11 O ₂ 'de)
TUOB	0,5–5
EDC ve VCM'nin toplamı	< 1
Cl ₂	< 1–4
HCl	2–10
PCDD/F	0,025–0,08 ng I-TEQ/Nm ³

İlgili izleme MET 2 kapsamındadır.

MET 77. Klor ve/veya klorlu bileşikler içeren proses çıkış gazı akımlarını arıtan termal oksitleyiciden (bkz. 13.12.1) havaya PCDD/F emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen teknik a'yı ve gerekli olması halinde ardından teknik b'yi kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Hızlı söndürme	Egzoz gazlarının hızlı soğutulması PCDD / F'nin <i>de novo</i> sentezini önlemek	Genel olarak uygulanabilir
b	Aktif karbon enjeksiyonu	PCDD / F'nin, egzoz gazına enjekte edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonla giderilmesi, ardından toz azaltma	

MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES'ler) Bkz. Tablo 13.11.

MET 78. Parçalama borularının koksuzlaştırılmasından kaynaklanan toz ve CO emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen kok giderme sıklığını azaltma tekniklerinden birini ve yine aşağıda verilen azaltma tekniklerinden birini veya birkaçını kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
Kok giderme sıklığını azaltmaya yönelik teknikler			
a	Termal dekode etme optimizasyonu	Kok giderme işlemini en üst düzeye çıkarmak için kok çözme döngüsü boyunca hava akışı, sıcaklık ve buhar içeriği gibi çalışma koşullarının optimizasyonu	Genel olarak uygulanabilir
b	Mekanik kok gidermenin optimizasyonu	Toz olarak kok gidermeyi en üst düzeye çıkarmak için mekanik kok çözme (örn. kum püskürtme) optimize edin	Genel olarak uygulanabilir
Azaltma teknikleri			
c	Islak toz yıkama	Bkz.Bölüm 13.12.1	Yalnızca termal kok giderme için geçerlidir
d	Siklon	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
e	Kumaş filtre	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir

10.11.2 Suya deşarjlar

MET 79. MET, suya deşarjları asgari olarak aşağıda verilen sıklıkta ve EN standartlarına uygun olarak izlemektir. Uygulanabilir EN standartları mevcut değilse, MET eş değer bilimsel nitelikteki verilerin sunulmasını sağlayan ISO standartlarını veya ulusal ya da diğer uluslararası standartları kullanmaktır.

Madde/Par ametre	Tesis	Örnekleme noktası	Standart(lar)	Minimum izleme sıklığı	İzleme ile ilişkili
EDC	Tüm tesisler	Atık su sıyırıcı çıkışı	EN ISO 10301	Günde bir	MET 80
VCM					
Bakır	Akışkan yatak tasarımını kullanan oksi- klorlama tesisi	Katıların uzaklaştırılma asına yönelik ön arıtmanın çıkışı	Çeşitli EN standartları mevcuttur; örn. EN ISO 11885, EN ISO 15586, EN ISO 17294-2	Günde bir (¹)	MET 81
PCDD/F			EN standardı yok mevcut	Üç ayda bir	
Toplam askıda katı maddeler (TAKM)			EN 872	Günde bir (¹)	
Bakır	Akışkan yatak kullanan oksi- klorlama tesisi tasarı m	Nihai atık su arıtma çıkışı	Çeşitli EN standartları mevcuttur; örn. EN ISO 11885, EN ISO 15586, EN ISO 17294-2	Ayda bir	MET 14 ve MET 81
EDC	Tüm tesisler		EN ISO 10301	Ayda bir	MET 14 ve MET 80
PCDD/F			Uygulanabilir EN standardı yok	Üç ayda bir	MET 14 ve MET 81

(1) Katıların yeterli performansı varsa, minimum izleme sıklığı ayda bire düşürülebilir.
ve bakır giderimi, diğer parametrelerin sık izlenmesi ile kontrol edilir (örneğin, sürekli bulanıklık ölçümü ile).

MET 80. İleri atık su arıtımına boşaltılan klorlu bileşik yükünü azaltmak ve atık su toplama ve arıtma sisteminden Hava emisyonlarını azaltmak için MET, kaynağa mümkün olduğunca yakın hidroliz ve sıyırma kullanmaktır.

Açıklama

Hidroliz ve sıyırma açıklaması için 13.12.2 kısmına bakınız. Hidroliz, oksiklorlama işleminden çıkan kloral hidratı ayrıştırmak için alkali pH'ta gerçekleştirilir. Bu, daha sonra EDC ve VCM ile birlikte sıyırma yoluyla uzaklaştırılan kloroformun oluşmasıyla sonuçlanır.

MET ile ilişkili çevresel performans seviyeleri (MET-İÇPS'ler): Bkz. Tablo 13.12.

Nihai arıtmanın çıkışından alıcı su kütlesine doğrudan emisyonlar için MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (MET-İES'ler): Bkz. Tablo 13.14.

Tablo 13.12: Atık su sıyırıcının çıkışındaki atık sudaki klorlu hidrokarbonlar için MET-İÇPS'ler

Parametre	MET-İÇPS (bir ay boyunca elde edilen değerlerin ortalaması) ⁽¹⁾
EDC	0,1–0,4 mg/l
VCM	< 0,05 mg/l
(1) Bir ayda elde edilen değerlerin ortalaması, her bir ayda elde edilen değerlerin ortalamalarından hesaplanır. gün (en az yarım saatlik aralıklarla en az üç spot numune alınır).	

İlgili izleme MET 79 kapsamındadır.

MET 81. Oksiklorlama işleminden PCDD/F ve bakırın suya deşarjlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen teknik a'nın veya alternatif olarak teknik c, d ve e'nin uygun bir kombinasyonu ile birlikte teknik b'nin kullanılmasıdır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
Prosesle entegre teknikler			
a	Oksiklorlama için sabit yataklı tasarım	Oksiklorlama reaksiyon tasarımı: sabit yataklı reaktörde, üstten gelen gazlı akımda bulunan katalizör partikülleri azaltılır.	Akışkan yatak tasarımını kullanan mevcut tesisler için geçerli değildir
b	Siklon veya kuru katalizör filtreleme sistemi	Bir siklon veya kuru katalizör filtrasyon sistemi, reaktörden katalizör kayıplarını ve bunların atık suya transferini azaltır.	Yalnızca akışkan yatak tasarımını kullanan tesislere uygulanabilir
Atık su ön arıtma			
c	Kimyasal çökeltme	13.12.2 kısmına bakınız. Kimyasal çökelti çıkarmak için kullanılır çözünmüş bakır	Yalnızca akışkan yatak tasarımını kullanan tesislere uygulanabilir
d	Koagülasyon ve flokülasyon	13.12.2 kısmına bakınız.	Yalnızca akışkan yatak tasarımını kullanan tesislere uygulanabilir
e	Membran filtrasyonu (mikro veya ultrafiltrasyon)	13.12.2 kısmına bakınız.	Yalnızca akışkan yatak tasarımını kullanan tesislere uygulanabilir

Tablo 13.13: Akışkan yatak tasarımı kullanan tesislerde katıların uzaklaştırılması için ön arıtmanın çıkışında oksiklorlama yoluyla EDC üretiminden suya deşarjlar için MET-İÇPS'ler

Parametre	MET-İÇPS (bir yıl boyunca elde edilen değerlerin ortalaması)
Bakır	0,4–0,6 mg/l
PCDD/F	< 0,8 ng I-TEQ/l
Toplam askıda katı madde (TAKM)	10–30 mg/l

İlgili izleme MET 79 kapsamındadır.

Tablo 13.14: EDC üretiminden alıcı su kütlesine bakır, EDC ve PCDD/F'nin doğrudan emisyonları için MET-İES'ler

Parametre	MET-İES (bir yıl boyunca elde edilen değerlerin ortalaması)
Bakır	0,04–0,2 g/t oksiklorlama ile üretilen EDC ⁽¹⁾
EDC	0,01–0,05 g / t saflaştırılan EDC ⁽²⁾ ⁽³⁾
PCDD/F	0,1– 0,3 µg I-TEQ/t oksiklorlama ile üretilen EDC

(1) Aralığın alt sınırı tipik olarak sabit yataklı tasarım kullanıldığında elde edilir.
(2) Bir yıl boyunca elde edilen değerlerin ortalaması, her gün elde edilen değerlerin (en az yarım saatlik aralıklarla alınan en az üç spot numune) ortalamalarından hesaplanır.
(3) Saflaştırılmış EDC, oksiklorlama ve / veya doğrudan klorlama ile üretilen EDC ve geri dönen EDC'nin toplamıdır. VCM üretiminden saflaştırmaya kadar.

İlgili izleme MET 79 kapsamındadır.

10.11.3 Enerji verimliliği

MET 82. Enerjiyi verimli kullanmak için MET, etilenin doğrudan klorlandığı bir kaynatma reaktörü kullanmaktır.

Açıklama

Etilenin doğrudan klorlanması için kaynatma reaktörü sistemindeki reaksiyon tipik olarak 85 °C ile 200 °C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Düşük sıcaklıklı işlemin aksine, reaksiyon ısısının etkili bir şekilde geri kazanılmasına ve yeniden kullanılmasına izin verir (örneğin EDC'nin damıtılması için).

Uygulanabilirlik

Yalnızca yeni doğrudan klorlama tesisleri için geçerlidir.

MET 83. EDC parçalayıcı fırınlarının enerji tüketimini azaltmak için MET, kimyasal dönüşümde ileticilerin kullanılmasıdır.

Açıklama

Klor veya diğer radikal üreten türler gibi ileticiler, çatlama reaksiyonunu güçlendirmek ve reaksiyon sıcaklığını ve dolayısıyla gerekli ısı girdisini azaltmak için kullanılır. İleticiler, prosesin kendisi tarafından oluşturulabilir veya eklenebilir.

10.11.4 Kalıntılar

MET 84. VCM tesislerinden bertaraf edilmek üzere gönderilen kok miktarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin bir kombinasyonunu kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Parçalama işleminde iletici kullanımı	Bkz. MET 83	Genel olarak uygulanabilir
b	EDC parçalamadan gelen gazlı akımın hızla söndürülmesi	EDC parçalamadan gelen gazlı akım, kok oluşumunu azaltmak için bir kulede soğuk EDC ile doğrudan temas yoluyla söndürülür. Bazı durumlarda akım, söndürmeden önce soğuk sıvı EDC beslemesi ile ısı değişimi ile soğutulur.	Genel olarak uygulanabilir
c	EDC beslemesinin ön buharlaştırılması	Yüksek kaynama noktalı kok öncülerini uzaklaştırmak için reaktörün yukarı akışındaki EDC buharlaştırılarak kok oluşumu azaltılır.	Yalnızca yeni tesisler veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir
g	Düz alevli brülörler	Fırında, kraker tüplerinin duvarlarındaki sıcak noktaları azaltan bir tür brülör.	Yalnızca yeni tesisler veya büyük tesis yükseltmeleri için geçerlidir

MET 85. Bertaraf için gönderilen tehlikeli atık miktarını azaltmak ve kaynak verimliliğini artırmak için MET, aşağıda verilen tüm teknikleri kullanmaktır.

Teknik		Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Asetilenin hidrojenlenmesi	EDC parçalama reaksiyonunda HC1 üretilir ve damıtma yoluyla geri kazanılır. Bu HC1 akımında bulunan asetilenin hidrojenasyonu, oksiklorinasyon sırasında istenmeyen bileşiklerin oluşumunu azaltmak için gerçekleştirilir. Hidrojenasyon ünitesinin çıkışında 50 ppmv'nin altındaki asetilen değerleri tavsiye edilir.	Yalnızca yeni tesisler veya geniş çaplı tesis yenilemeleri için geçerlidir
b	Sıvı atıkların yakılmasından HCl'nin geri kazanılması ve yeniden kullanılması	HCl, su veya seyreltilmiş HCl (bkz. Bölüm 13.2.1.1) ile ıslak yıkama ile yakma fırını çıkış gazından geri kazanılır ve yeniden kullanılır (örn., oksiklorinasyon tesisinde).	Genel olarak uygulanabilir
c	Klorlu bileşiklerin kullanılmak üzere izolasyonu	Yan ürünlerin kullanılmak üzere ayrılması ve gerekli olması halinde saflaştırılması (örn. monokloroetan ve/veya 1,1-dikloroetan üretimi için kullanılacak 1,1,2-trikloroetan)	Yalnızca yeni damıtma üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir Uygulanabilirlik, bu bileşikler için mevcut kullanımların olmaması nedeniyle kısıtlanabilir.

10.12 Hidrojen peroksit üretimine yönelik MET sonuçları

Bu bölümdeki MET sonuçları, 13.1 kısmında verilen genel MET sonuçlarına ek olarak geçerlidir.

10.12.1 Hava emisyonları

MET 86. Çözücüleri geri kazanmak ve hidrojenleme ünitesi dışındaki tüm birimlerden havaya organik bileşik emisyonlarını azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin uygun bir kombinasyonunu kullanmaktır. Oksitleme ünitesinde hava kullanılması durumunda bu, asgari olarak teknik d.'nin kullanılmasını içerir. Oksitleme ünitesinde saf oksijen kullanılması durumunda ise, asgari olarak soğutulmuş su ile teknik b.'nin kullanılmasını içerir.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
Prosesle entegre teknikler			
a	Oksitleme prosesinin optimizasyonu	Proses optimizasyonu, çıkış gazı prosesindeki solvent buhar konsantrasyonunu azaltmak için yükseltilmiş oksidasyon basıncını ve azaltılmış oksidasyon sıcaklığını içerir.	Yalnızca yeni oksitleme üniteleri veya büyük ölçekli tesis yenilemeleri için geçerlidir
b	Katıların ve/veya sıvıların sürüklenmesini azaltma teknikleri	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
Çözücüyü yeniden kullanım için geri kazanma teknikleri			
c	Yoğunlaştırma	Bkz.Bölüm 13.12.1	Genel olarak uygulanabilir
d	Adsorpsiyon (rejeneratif)	Bkz.Bölüm 13.12.1	Saf oksijen ile oksidasyondan çıkan gazın işlenmesi için geçerli değildir

Tablo 13.15: Oksitleme ünitesinden havaya TUOB emisyonları için MET-İES'ler

Parametre	MET-İES ⁽¹⁾ (günlük ortalama veya örnekleme süresi boyunca ortalama) ⁽²⁾ (oksijen içeriği için düzeltme yok)
TUOB	5–25 mg/Nm ³ ⁽³⁾
(1) MET-İES, emisyonların 150 g/s değerinin altında olduğu durumlarda geçerli değildir. (2) Adsorpsiyon kullanıldığında, örnekleme periyodu tam bir adsorpsiyon döngüsünü temsil eder. (3) Emisyonda önemli miktarda metan içeriği olması durumunda, EN ISO 25140 veya EN ISO 25139'a göre izlenen metan, sonuçtan çıkarılır.	

İlgili izleme MET 2 kapsamındadır.

MET 87. Devreye alma işlemleri sırasında hidrojenleme ünitesinden havaya salınan organik bileşik emisyonlarını azaltmak için MET, yoğunlaştırma ve/veya adsorpsiyon kullanmaktır.

Açıklama

Yoğunlaştırma ve adsorpsiyonun açıklaması için 13.12.1 kısmına bakınız.

MET 88. Havaya ve suya benzen emisyonlarını önlemek için MET, çalışma çözeltisinde benzen kullanmamaktır.

10.12.2 Suya deşarjlar

MET 89. Atık su hacmini ve atık su arıtımına boşaltılan organik yükü azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerin her ikisini de kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
a	Optimize edilmiş sıvı faz ayrımı	Çözülmemiş organik materyalin herhangi bir şekilde karışmasını önlemek için organik ve sulu fazların uygun tasarım ve işletimle (örneğin yeterli kalma süresi, faz sınırı tespiti ve kontrolü) ayrılması	Genel olarak uygulanabilir
b	Suyun yeniden kullanımı	Suyun yeniden kullanımı, örneğin temizlik veya sıvı faz ayrılması. Suyun proseste yeniden kullanılma derecesi, ürün kalitesiyle ilgili hususlara bağlıdır.	Genel olarak uygulanabilir

MET 90. Biyolojik olarak elimine edilemeyen organik bileşiklerin suya deşarjlarını önlemek veya azaltmak için MET, aşağıda verilen tekniklerden birini kullanmaktır.

	Teknik	Açıklama
a	Adsorpsiyon	Bölüm 13.12.2'ye bakınız . Adsorpsiyon, atık su akışlarını nihai biyolojik arıtmaya göndermeden önce gerçekleştirilir.
b	Atık su yakma	13.12.2 kısmına bakınız.

Uygulanabilirlik

Yalnızca hidrojen peroksit tesisinden çıkan ana organik yükü taşıyan atık su akışlarına ve hidrojen peroksit tesisinden çıkan TOK yükünün biyolojik arıtma yoluyla azaltılmasının %90'ın altında olduğu durumlarda geçerlidir.

10.13 Tekniklerin açıklamaları

10.13.1 Proses çıkış gazı ve atık gaz arıtma teknikleri

Teknik	Açıklama
Adsorpsiyon	Katı bir yüzey (tipik olarak aktif karbon) üzerinde tutularak bir proses çıkış gazından veya atık gaz akışından bileşiklerin çıkarılması için bir teknik. Adsorpsiyon rejeneratif veya rejeneratif olmayabilir (aşağıya bakınız).
Adsorpsiyon (Rejeneratif olmayan)	Rejeneratif olmayan adsorpsiyonda, harcanan adsorban yeniden üretilmez, atılır. Adsorbatın daha sonra yeniden kullanım veya bertaraf için buharla (çoğunlukla yerinde) ve adsorbanın yeniden kullanıldığı adsorpsiyon. Sürekli çalışma için, tipik olarak, biri desorpsiyon modunda olmak üzere ikiden fazla adsorplayıcı paralel olarak çalıştırılır.
Adsorpsiyon (rejeneratif)	Azaltma ekipmanı, bir katalizör yatağında hava veya oksijen ile çıkış gazı veya atık gaz akışı sürecinde yanıcı bileşikler oksitler. Katalizör, termal oksitleyiciye kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha küçük ekipmanda oksidasyona olanak tanır.
Katalitik oksitleyici	NO _x , bir katalizör ve bir indirgeyici gaz varlığında indirgenir. SCR'nin aksine, amonyak ve/veya üre eklenmez.
Katalitik indirgeme	Asitli kirleticilerin bir gaz akımından alkalın bir çözelti kullanılarak yıkama yoluyla uzaklaştırılması.
Kostik fırçalama	Seramik filtre malzemesi. HCl, NO _x , SO _x ve dioksinler gibi asidik bileşiklerin çıkarılacağı durumlarda, filtre malzemesi katalizörlerle donatılır ve reaktiflerin enjeksiyonu gerekli olabilir. Metal filtrelerde yüzey filtrasyonu sinterlenmiş gözenekli metal filtre elemanları ile gerçekleştirilir.
Seramik / metal filtre	Organik ve inorganik bileşiklerin buharlarını, buharların sıvılaşması için sıcaklığını çığ noktasının altına düşürerek bir proses çıkış gazı veya atık gaz akımından uzaklaştırmak için bir teknik. Gereken çalışma sıcaklığı aralığına bağlı olarak, soğutma suyu, soğutulmuş su (sıcaklık tipik olarak 5 °C civarında) veya amonyak veya propan gibi soğutucular gibi farklı yoğunlaşma yöntemleri vardır.
Yoğunlaştırma	Genellikle konik bir oda içinde, merkezkaç kuvvetlerinin verilmesine dayalı olarak bir proses çıkış gazından veya atık gaz akışından tozu çıkarmak için ekipman.
Siklon (kuru veya yaş)	Bir partikül kontrol cihazı, bir proses çıkış gazı veya atık gaz akımı içinde sürüklenen partikülleri toplayıcı plakalar üzerine taşımak için elektrik kuvvetlerini kullanır. Sürüklenen parçacıklara, gaz halindeki iyonların aktığı bir koronadan geçtiklerinde bir elektrik yükü verilir. Akış şeridinin ortasındaki elektrotlar yüksek voltajda tutulur ve parçacıkları toplayıcı duvarlara zorlayan elektrik alanı oluşturur.
Elektrostatik ayırıcı (kuru ya da yaş)	Gazların bir elek veya başka mekanizmalar kullanarak partikülleri uzaklaştırmak için aktığı gözenekli dokuma veya keçeli kumaş. Kumaş filtreler, bir grup halinde bir araya yerleştirilmiş birkaç ayrı kumaş filtre ünitesi ile tabakalar, kartuşlar veya torbalar halinde olabilir.
Kumaş filtre	Atık gaz sıkıştırılır ve organik buharların seçici geçirgenliğine dayanan bir zardan geçirilir. Zenginleştirilmiş permeat, yoğunlaştırma veya adsorpsiyon gibi yöntemlerle geri kazanılabilir veya örneğin katalitik oksidasyon ile azaltılabilir. İşlem, daha yüksek buhar konsantrasyonları için en uygundur. Çoğu durumda, deşarja yetecek kadar düşük konsantrasyon seviyelerine ulaşmak için ek işleme ihtiyaç duyulur.
Membranla ayırma	Yaygın olarak ağ ped filtreleri (örneğin, buğu gidericiler, buğu gidericiler) genellikle rastgele veya belirli bir konfigürasyonda dokunmuş veya örülmüş metalik veya sentetik monofilament malzemeden oluşur. Bir sis filtresi, filtrenin tüm derinliği boyunca gerçekleşen derin yataklı filtreleme olarak çalıştırılır. Katı toz partikülleri doyana kadar filtrede kalır ve yıkama ile temizlenmesi gerekir. Sis filtresi damlacıkları ve/veya aerosoller topladığı zaman, sıvı olarak dışarı akarken filtreyi temizlerler. Mekanik çarpma ile çalışır ve hıza bağlıdır. Bölme açısı ayırıcılar da yaygın olarak sis filtreleri olarak kullanılır.
Sis filtresi	Katı bir yüzey (tipik olarak aktif karbon) üzerinde tutularak bir proses çıkış gazından veya atık gaz akışından bileşiklerin çıkarılması için bir teknik. Adsorpsiyon rejeneratif veya rejeneratif olmayabilir (aşağıya bakınız).

Rejeneratif termal oksitleyici (RTO)	Gelen atık gaz akımının yanma odasına girmeden önce seramik dolgulu bir yatağın içinden geçerek ısıtıldığı özel tipte termal oksitleyici (aşağıya bakınız). Artırılmış sıcak gazlar, bir (veya daha fazla) seramik dolgulu yatak(lar)dan (daha erken bir yanma döngüsünde gelen atık gaz akımı tarafından soğutulan) geçerek bu odadan çıkar. Bu yenden ısıtılmış paketlenmiş yatak daha sonra gelen yeni bir atık gaz akımının ön ısıtılmasıyla yeni bir yanma döngüsüne başlar. Tipik yanma sıcaklığı 800–1 000 °C'dir.
Yıkama	Yıkama veya absorpsiyon, gaz akışındaki kirleticileri sıvı bir solvent, genellikle su ile temas ettirerek uzaklaştırır (bkz. 'Islak yıkama'). Kimyasal bir reaksiyon içerebilir (bkz. 'Kostik yıkama'). Bazı durumlarda, bileşikler çözücülerden geri kazanılabilir.
Seçici katalitik indirgeme	Yaklaşık 300-450 °C'lik bir optimum çalışma sıcaklığında amonyak (genellikle sulu bir çözelti olarak sağlanır) ile reaksiyona sokularak katalitik bir yatakta NOX'in nitrojene indirgenmesi. Katalizörün bir veya daha fazla katmanını uygulanabilir.
Seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR)	Yüksek sıcaklıkta amonyak veya üre ile reaksiyona girerek NOX'in nitrojene indirgenmesi. Çalışma sıcaklığı penceresi 900 °C ile 1 050 °C arasında tutulmalıdır.
Katıları ve / veya sıvıların sürüklenmesini azaltma teknikleri	Gazlı akışlardaki (örneğin, kimyasal işlemlerden, yoğunlaştırıcılardan, damıtma kolonlarından) damlacıkların veya parçacıkların, çökeltme odaları, sis filtreleri, siklonlar ve nakavt tamburları gibi mekanik cihazlar tarafından taşınmasını azaltan teknikler.
Termal oksitleyici	Azaltma ekipmanı, bir yanma odasındaki kendi kendine tutuşma noktasının üzerine hava veya oksijen ile ısıtarak ve yanmasını karbon dioksit ve suya tamamlayacak kadar yüksek bir sıcaklıkta tutarak bir proses çıkış gazı veya atık gaz akışındaki yanıcı bileşikleri oksitler..
Termal azaltma	NOX, oksidasyon işleminin gerçekleştiği ancak düşük oksijen koşulları/oksijen eksikliği altında ek bir yanma odasında indirgeyici gaz varlığında yüksek sıcaklıklarda indirgenir. SNCR'nin aksine, amonyak ve/veya üre eklenmez.
İki aşamalı toz filtresi	Metal bir gazlı bez üzerinde filtrelemek için bir cihaz. Birinci filtrasyon aşamasında bir filtre keki oluşur ve asıl filtrasyon ikinci aşamada gerçekleşir. Filtre üzerindeki basınç düşüşüne bağlı olarak sistem iki aşama arasında geçiş yapar. Filtrelenen tozun uzaklaştırılması için bir mekanizma sisteme entegre edilmiştir.
Yaş yıkama	Yukarıdaki 'yıkama'ya bakın. Kullanılan solventin su veya sulu bir çözelti olduğu durumlarda ovma, örn., HCl'yi azaltmak için kostik ovma. Ayrıca bkz. 'Islak tozla yıkama'.
Islak toz yıkama	Yukarıdaki 'Islak yıkama' bölümüne bakın. Islak toz temizleme, gelen gazı suyla yoğun bir şekilde karıştırarak tozun ayrılmasını ve çoğunlukla merkezkaç kuvveti kullanılarak kaba parçacıkların uzaklaştırılmasını gerektirir. Bunu başarmak için gaz teğetsel olarak içeriye salınır. Kaldırılan katı toz, toz yıkayıcının alt kısmında toplanır.

10.13.2 Atık su arıtma teknikleri

Aşağıda listelenen tekniklerin tümü, suyun yeniden kullanımını/geri dönüşümünü sağlamak için su akışlarını saflaştırmak için de kullanılabilir. Bunların çoğu, organik bileşikler prosesi suyu akışlarından geri kazanmak için de kullanılır.

Teknik	Açıklama
Adsorpsiyon	Bir sıvı (yani atık su) içindeki bileşiklerin (yani kirleticilerin) katı bir yüzey (tipik olarak aktif karbon) üzerinde tutulduğu ayırma yöntemi.
Kimyasal oksitleme	Organik bileşikler, daha az zararlı ve daha kolay biyolojik olarak parçalanabilen bileşiklere dönüştürmek için isteğe bağlı olarak katalizörler veya UV radyasyonu ile desteklenen ozon veya hidrojen peroksit ile oksitlenir.
Koagülasyon ve flokülasyon	Pıhtılaşma ve flokülasyon, askıda katı maddeleri atık sudan ayırır ve genellikle ardışık adımlarla gerçekleştirilir. Pıhtılaşma, askıda katı maddelere zıt yüklere sahip pıhtılaştırıcılar eklenerek gerçekleştirilir. Flokülasyon, polimerler eklenerek gerçekleştirilir, böylece mikroflok partiküllerinin çarpışması, daha büyük topaklar üretmek üzere bağlanmalarına neden olur.
Damıtma	Damıtma, farklı kaynama noktalarına sahip bileşikler kısmi buharlaştırma ve yeniden yoğunlaştırma yoluyla ayırma tekniğidir. Atık su damıtma, düşük kaynama noktalı kirleticilerin atık sudan buhar fazına aktararak uzaklaştırılmasıdır. Damıtma, plakalar veya paketleme malzemeleri ve bir aşağı akış kondansatörü ile donatılmış kolonlarda gerçekleştirilir.
ile donatılmış kolonlarda ve aşağı akış yönüne yerleştirilen bir yoğunlaştırıcıda gerçekleştirilir.Ekstraksiyon	Çözünmüş kirleticiler atık su fazından organik bir çözücüye, örneğin karşı akım kolonlarında veya karıştırıcı-çöktürücü sistemlerinde transfer edilir. Faz ayrılmasından sonra çözücü, örneğin damıtma yoluyla saflaştırılır ve ekstraksiyona geri döndürülür. Kirleticileri içeren ekstrakt bertaraf edilir veya prosese geri döndürülür. Çözücünün atık sudaki kayıpları, uygun ilave arıtma (örn. sıyırma) ile akış aşağısında kontrol edilir.
Buharlaşma	Suyu buhar fazına aktararak daha fazla kullanım, işleme veya bertaraf (örneğin atık su yakma) için yüksek kaynama noktalı maddelerin sulu çözeltilerini konsantre etmek için damıtma kullanımı (yukarıya bakın). Tipik olarak, enerji talebini azaltmak için artan vakumlu çok kademeli ünitelerde gerçekleştirilir. Su buharları yeniden kullanılmak veya atık su olarak deşarj edilmek üzere yoğunlaştırılır.
Filtrasyon	Katıların bir atık su taşıyıcısından gözenekli bir ortamdan geçirilerek ayrılması. Kum filtrasyonu, mikro filtrasyon ve ultrafiltrasyon gibi farklı teknik türlerini içerir.
Yüzdürme	Katı veya sıvı parçacıkların, genellikle hava olmak üzere ince gaz kabarcıklarına bağlanarak atık su fazından ayrıldığı bir işlem. Yüzer parçacıklar su yüzeyinde birikir ve skimerler ile toplanır.
Hidroliz	Organik veya inorganik bileşiklerin su ile reaksiyona girdiği, tipik olarak biyolojik olarak parçalanamayanları biyolojik olarak parçalanabilen veya toksik olmayanları toksik olmayan bileşiklere dönüştürmek için kimyasal bir reaksiyon. Reaksiyonu etkinleştirmek veya güçlendirmek için hidroliz, yükseltilmiş bir sıcaklıkta ve muhtemelen basınçta (termoliz) veya güçlü alkaliler veya asitlerin eklenmesiyle veya bir katalizör kullanılarak gerçekleştirilir.
Yağış	Çözünmüş kirleticilerin (örneğin metal iyonları) eklenen çöktürücülerle reaksiyon yoluyla çözünmeyen bileşiklere dönüştürülmesi. Oluşan katı çöktürmeler daha sonra çöktürme, yüzdürme veya süzme yoluyla ayrılır.
Sedimentasyon	Yerçekimi çöktürme ile asılı parçacıkların ve asılı malzemelerin ayrılması.
Sıyırma	Uçucu bileşikler, sıvının içinden geçirilen gaz halindeki bir faz (örneğin buhar, nitrojen veya hava) ile sulu fazdan çıkarılır ve daha sonra kullanım veya bertaraf için daha sonra geri kazanılır (örneğin yoğunlaşma yoluyla). Sıcaklığı artırmak veya basıncı azaltmak, çıkarma verimliliğini artırabilir.
Atık su yakma	Normal basınç ve 730 °C ile 1 200 °C arasındaki sıcaklıklarda hava ve eşzamanlı su buharlaşması ile organik ve inorganik kirleticilerin oksidasyonu. Atık su yakma, 50 g/l'den fazla KOİ seviyelerinde tipik olarak kendi kendini idame ettirir. Düşük organik yükler durumunda, bir destek/yardımcı yakıt gereklidir.

10.13.3 Yanmadan havaya salınan emisyonları azaltmaya yönelik teknikler

Teknik	Açıklama
Takviye yakıtı seçimi	Düşük potansiyel kirlilik oluşturan bileşikler (örneğin, yakıtta daha düşük kükürt, kül, azot, cıva, flor veya klor içeriği) içeren yakıt kullanımı (destek/yardımcı yakıt dahil).
Düşük NO _x brülörü (LNB) ve ultra düşük NO _x brülörü (ULNB)	Teknik, pik alev sıcaklıklarını düşürme, yanmayı geciktirip tamamlama ve ısı transferini artırma (alevin artan emisyonu) ilkelerine dayanmaktadır. Fırın yanma odasının değiştirilmiş bir tasarımı ile ilişkilendirilebilir. Ultra düşük NO _x brülörleri (ULNB) tasarımı, (hava/yakıt kademelendirmesini ve egzoz/baca gazı devridaimini içerir.

11 SON DEĞERLENDİRMELER VE GELECEKTEKİ ÇALIŞMALARA YÖNELİK ÖNERİLER

İnceleme sürecinin zamanlaması

İnceleme sürecinin temel kilometre taşları aşağıdaki tabloda özetlenmiştir:

Tablo 14.1: Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimi konulu MET-Ref belgesinin incelemesinde önemli kilometre taşları

Temel kilometre taşı	Tarih
TÇG'nin tekrar faaliyete geçirilmesi	12 Şubat 2009
İsteklerin belirtilmesi için çağrı yapılması	27 Ocak 2010
Proje başlangıç toplantısı	13-16 Aralık 2010
Anketlerin hazırlanması	2011 - 2013
Bilgi toplama (12 örnekleyici proses)	Eylül 2012 - Eylül 2013
Revize edilen LVOC MET-Ref'in 1. Taslağı	30 Nisan 2014
1. Taslak yorumlama süresinin sonu (4073 yorum alınmıştır)	4 Temmuz 2014
Hedeflenen ek veri toplama süresinin sonu	4 Temmuz 2014
Son TÇG toplantısı	25-29 Nisan 2016

MET-Ref inceleme sürecinde, çoğu Taslak 1'in (T1) yorum değerlendirme süreci sırasında olmak üzere, dört Üye Devlette (Belçika, Almanya, Hollanda ve İspanya) bulunan toplam 10 LVOC fabrikası ziyaret edilmiştir.

Bilgi kaynakları ve bilgi boşlukları

İnceleme sürecinde kullanılan temel bilgi kaynakları şunlardır:

- bilimsel ve teknik literatür (Ullmann's veya Kirk-Othmer gibi ansiklopediler; belirli prosesler ve ayrıntılar için diğer birçok yayın);
- endüstriden kaynaklanan emisyonlarla ilgili proses tanımları ve araştırmalar (CEFIC);
- çeşitli örnekleyici süreçler için LVOC tesislerinin operatörleri tarafından doldurulmuş anketler;
- Üye Devletlerden alınan ek veriler (AT, CZ, IT, NL, PT, SE ve UK);
- 1. Taslak üzerine yapılmış 4000'den fazla yorum;
- saha ziyaretlerinden elde edilen bilgiler.

Sonuç olarak, 350'den fazla belge yüklenmiş veya bunlardan alıntı yapılmış; bunlardan yaklaşık 200 tanesi revize edilmiş LVOC MET-Ref'te referans alınmıştır.

Genellikle doğrudan sanayiden alınmış olan ve tesise özgü verileri içeren yaklaşık 200 anket, EKÖK Bürosu'na sunulmuştur. Tesis operatörlerinin katılımı, kimyasal sektörlere veya örnekleyici proseslere göre farklılık göstermiştir. Emisyonlar ve tüketime ilişkin verilerle ilgili olarak, sağlanan veriler nitelik ve miktar bakımından heterojen olmuştur. Veri toplama esas olarak örnekleyici süreçlere odaklanmıştır. Bireysel sektör grupları tarafından ayrı ayrı oluşturulan ve bireysel örnekleyici prosesleri konu alan anketler, her durumda parametreler, birimler ve ortalama alma süreleri açısından talep edilen emisyon verilerine göre uyumlaştırılmamıştır. Havaya salınan emisyonların daha küçük kaynakları için, bazen sadece tahminler veya çok az izleme sonucu mevcut idi.

Gizliliğe ilişkin hususlar nedeniyle, maliyetler hakkında hiçbir veri rapor edilmemiştir; LVOC sektöründeki ilgili çevresel faktörler olan hammadde ve enerji tüketimi ile ilgi bildirilen veriler ise son derece azdır.

Bilgi alışverişi sırasında ulaşılan fikir birliği derecesi

Nisan 2016'daki son TÇG toplantısında, MET sonuçlarının çoğu üzerinde yüksek derecede fikir birliğine varılmıştır. Fakat, beşi 2012/119/AB sayılı Komisyon Uygulama Kararının 4.6.2.3.2 kısmında belirtilen koşulları sağlayan 10 hususta görüş ayrılığı olduğu ifade edilmiştir. Bunlar, Tablo 14.2'de özetlenmiştir.

Tablo 14.2: Görüş ayrılıkları

MET sonuçlarında referansı	Konu	TÇG üyeleri	Görüş ayrılığı
Tablo 13.14	Düşük bir olefin parçalayıcı fırından NO _x emisyonları için MET-İES	DE, SE	NO _x emisyonları için MET-İES aralığının üst sınırının 180 mg/Nm ³ e düşürülmesi (günlük ortalama veya örnekleme dönemi boyunca ortalama olarak).
Tablo 13.14	Düşük bir olefin parçalayıcı fırından NO _x emisyonları için MET-İES	AÇB	NO _x emisyonları için MET-İES aralığının alt sınırının 65 mg/Nm ³ e düşürülmesi (günlük ortalama veya örnekleme dönemi boyunca ortalama olarak).
Tablo 13.1 ve Tablo 13.10	Düşük olefin veya EDC parçalama fırından kaynaklanan CO emisyonları için MET-İES'lerin belirlenmesi	BE, DE, SE, AÇB	Göstergesel düzeyler yerine havaya CO emisyonları için MET-İES'lerin belirlenmesi.
13.1. Kısım	Genel: Cıva içeren katalizörlerin kullanılmaması	AÇB	Cıva içeren katalizörlerin kullanımının MET olmadığını belirten bir MET eklenmesi. ⁽¹⁾
Tablo 13.7	TDI/MDI: MET-DNT ve TDA üretiminden kaynaklanan atık su hacmi üzerine AEPL	CEFİC	MET 69a'nın uygulanmadığı DNT tesisleri için, atık su hacmine ilişkin MET-İÇPS aralığının üst sınırının < 1.4 m ³ /t DNT'ye yükseltilmesi.
⁽¹⁾ Sodyum/potasyum metilat/etilat üretimi için amalgam kullanımının, cıva içeren katalizör kullanımı olarak kabul edilmediğine dikkat edilmelidir.			

Forum ile istişare ve müteakiben MET Sonuçlarının resmi olarak benimsenmesi prosedürü

Direktifin 13(3) Maddesi uyarınca Forum, 5 Nisan 2017 tarihli toplantısında Büyük Hacimli Organik Kimyasalların üretimi için Mevcut En İyi Teknikler (MET) referans belgesinin taslağı hakkında görüşünü bildirmiştir.

1. [Forum](#), Komisyon tarafından sunulan Büyük Hacimli Organik Kimyasalların üretimi için Mevcut En İyi Teknikler (MET) referans belgesinin taslağını uygun görmüştür.
2. Forum, yine 5 Nisan 2017 tarihli toplantısında gerçekleştirilen tartışmaları kabul etmiş ve Büyük Hacimli Organik Kimyasalların Üretimi konulu Mevcut En İyi Teknikler (MET) referans belgesi taslağı için önerilen değişikliklerin, [Ek A](#)'da sunuldukları biçimiyle nihai belgeye dahil edilmelerine karar vermiştir.
3. Forum, [Ek B'deki](#) yorumları, Forumun belirli üyelerinin görüşlerini temsil ettiği, ancak Forumda nihai belgeye dahil edilmesine yönelik bir fikir birliğinin bulunmadığı şeklinde yeniden teyit etmiştir.

Bunun sonucunda Komisyon, Büyük Hacimli Organik Kimyasalların üretimi için Mevcut En İyi Teknik (MET) Sonuçlarını belirleyen Komisyon Uygulama Kararı taslağını hazırlarken, EED Madde 13 Forumu'nun görüşünü dikkate almıştır. IED Madde 75

Komite, 28 Haziran 2017 tarihli toplantısında, bu taslak Komisyon Uygulama Kararı hakkında olumlu görüş bildirdi.

Sonuç olarak, Büyük Hacimli Organik Kimyasalların üretimi için Mevcut En İyi Teknik (MET) Sonuçlarını belirleyen 2017/2017 sayılı [Komisyon \(AB\) Uygulama Kararı](#), 21 Kasım 2017 tarihinde kabul edilerek Avrupa Birliği Resmi Gazetesinde yayınlanmıştır (RG L 323, 07.12.2017, s. 1).

Gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler

Yapılan bilgi alışverişi, LVOC MET-Ref belgesinin bir sonraki incelemesinde ele alınması gereken bir dizi hususu ortaya çıkarmıştır. Genel tavsiyeler şunlardır:

- malzeme ve enerji tüketimini ve emisyonları en genel düzeyde (yani LVOC sektörünün tamamı için uygun olduğu durumlarda) azaltmaya yönelik tekniklerin değerlendirilmesi;
- MET'lerin örnekleyici prosesler yerine, birim işlemler ve birim süreçler için tanımlanması ve MET-İÇPS'lerin türetilmesi seçeneklerinin değerlendirilmesi;
- veri toplamanın, bir değerlendirmeye dayalı olarak ilgili olduğu belirlenen ve daha genel MET-Ref'lerde (CWW, WGC, ENE gibi) yeterince kapsamadığı düşünülen konulara odaklanması.

Daha spesifik tavsiyeler ise şunları içerir:

- LVOC tesislerinin hizmetten çıkarılması hakkında bilgi toplanması;
- proses fırınları/ısıtıcıları ile ilgili olarak:
 - EDC parçalayıcılar için inert seyrelticilerin kullanımının uygulanabilirliği hakkında daha fazla bilgi toplanması;
 - NO_x emisyonları ile yakıttaki H₂ içeriği arasındaki korelasyon hakkında daha fazla bilgi toplanması;
 - düşük olefin parçalayıcılar için SCR kullanımı ve elde edilen emisyon seviyeleri hakkında daha fazla bilgi toplanması;
 - daha düşük olefin parçalayıcılar için entegre emisyon yönetimi hakkında daha fazla bilgi toplanması;
- düşük olefin üretimi ile ilgili olarak:
 - kuru siklonların kok giderme performansı hakkında bilgi toplanması ve ayrıca yağ yıkamayla karşılaştırma yapılmasının sağlanması;
 - verilerin nitelik ve nicelik bakımından yetersiz olması nedeniyle, düşük olefin parçalayıcılarının koksuzlaştırılması sırasındaki toz emisyonlarına dair herhangi bir MET-İÇPS belirlenmemiş olduğundan, düşük olefin parçalayıcılarının koksuzlaştırılmasından kaynaklanan toz emisyonları hakkında daha fazla ve daha iyi veri toplanması; düşük olefin koksuzlaştırmadan çıkan toz emisyonlarının izlenmesi; bazı AB Üye Devletlerinde kullanılan hesaplama metotları;
- TDI/MDI üretimi ile ilgili:
 - atık gazlardaki oksijen konsantrasyonu hakkında bilgi toplanması;
 - DNT tesislerinin TOK boşaltımları ve atık su hacimleri hakkında bilgi toplanması;
- EO/EG üretimi ile ilgili olarak:
 - özellikle termal oksitleyicilerin kullanıldığı durumlarda, havaya TUOB emisyonları seviyeleri hakkında bilgi toplanması;
- formaldehit üretimi ile ilgili olarak:
 - termal veya katalitik oksitleyicilerin kullanıldığı durumlarda performans ve oksijen konsantrasyonu hakkında bilgi toplanması;
- fenol üretimi ile ilgili olarak:

- katalitik oksitleyicilerin performansı hakkında bilgi toplanması;
- etilbenzen ve stiren üretimi ile ilgili olarak:
 - hava ve suya deşarjlar hakkında bilgi toplanması;
- EDC/VCM üretimi ile ilgili olarak:
 - atık gazlardaki oksijen konsantrasyonu ve TUOB/MOUOB emisyon seviyeleri hakkında bilgi toplanması;
 - veri eksikliği nedeniyle EDC/VCM parçalayıcılarının koksuzlaştırılması sırasındaki toz emisyonlarına dair bir MET-İÇPS belirlenememiş olduğundan; EDC/VCM parçalayıcılarının koksuzlaştırılmasından kaynaklanan toz emisyonları ve EDC/VCM parçalayıcılarında kullanılan tüm koksuzlaştırma tekniklerinin performansı hakkında bilgi toplanması.

Kimya Sektöründe Ortak Atık Gaz Arıtımı (WGC) MET-Ref'in oluşturulması için aşağıdaki tavsiyelerde bulunulmuştur:

- LVOC MET-Ref'in gözden geçirilmesi için toplanan, termal oksitleyicilerin kullanımından kaynaklanan NO_x emisyonları hakkındaki bilgilerin kullanılması;
- Kimya Sektöründe Ortak Atık Gaz Arıtımı (WGC) MET-Ref'te verilen, LVOC ve diğer kimyasal sektörlere özgü depolamadan kaynaklanan emisyonları ele alma imkanının değerlendirilmesi.

Gelecekteki Ar-Ge çalışmaları için önerilen konular

Komisyon, Araştırma ve Teknolojik Gelişim programları aracılığıyla; temiz teknolojiler, gelişmekte atık su arıtma ve geri dönüşüm teknolojileri ve yönetim stratejileri ile ilgili bir dizi proje başlatmakta ve bunları desteklemektedir. Bahsi geçen projeler, gelecekteki MET-Ref incelemelerine faydalı katkılarda bulunabilir. Bu nedenle okuyucuların, bu belgenin kapsamıyla ilgili araştırma sonuçları hakkında Avrupa EKÖK Bürosunu bilgilendirmeleri rica olunur (ayrıca bkz. bu belgenin Önsözünün beşinci kısmı).

TERİMLER SÖZLÜĞÜ

Bu sözlüğün amacı, bu belgede bulunan bilgilerin anlaşılmasını kolaylaştırmaktır. Bu sözlükteki terimlerin tanımları hukuki tanımlar değildir (bazıları Avrupa mevzuatında verilen tanımlarla örtüşse bile). Okuyucunun belge kapsamındaki ilgili sektördeki kullanımları bağlamında bazı temel terimleri anlamasına yardımcı olmak için verilmişlerdir.

Bu sözlük aşağıdaki bölümlere ayrılmıştır:

- I. ISO ülke kodları
- II. Para birimleri
- III. Birim ön ekleri, sayı ayırıcıları ve gösterimler
- IV. Birimler ve ölçüler
- V. Kimyasal elementler
- VI. Bu belgede sıklıkla kullanılan kimyasal formüller
- VII. Kısaltmalar

I. ISO ülke kodları

ISO kodu	Üye Devlet (¹)
Üye Devletler (*)	
AT	Avusturya
BE	Belçika
CZ	Çek Cumhuriyeti
DE	Almanya
DK	Danimarka
ES	İspanya
FI	Finlandiya
FR	Fransa
HU	Macaristan
IE	İrlanda
IT	İtalya
NL	Hollanda
PL	Polonya
PT	Portekiz
RO	Romanya
SE	İsveç
SK	Slovakya
UK	Birleşik Krallık
Üye olmayan ülkeler	
NO	Norveç
US	Amerika Birleşik Devletleri
(1) Üye Devletlerin protokol sıralaması, coğrafi adlarının orijinal dil (ler) deki alfabetik sıralaması.	

Kod ⁽¹⁾	Ülke/bölge	Para birimi
Üye Devlet para birimleri		
EUR	Euro alanı ⁽²⁾	Euro
GBP	Birleşik Krallık	İngiliz sterlini
Diğer para birimleri		
USD	Amerika Birleşik Devletleri	ABD doları
(1) ISO 4217 kodları. (2) Avusturya, Belçika, Kıbrıs, Estonya, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, İrlanda, İtalya, Letonya, Litvanya, Lüksemburg, Malta, Hollanda, Portekiz, Slovakya, Slovenya ve İspanya'yı içerir.		

III. Birim ön ekleri, sayı ayırıcıları ve gösterimler

Bu belgedeki sayılar, ondalık ayraç olarak “,” ve binlik ayraç olarak “.” karakteri kullanılarak yazılmıştır.

“~” sembolü yaklaşık değeri belirtmek için kullanılan gösterimdir. Aşağıdaki tabloda

sık kullanılan ön ekler verilmiştir:

Sembol	Ön ek	10 ⁿ	Sözcük	Ondalık sayı
G	giga	10 ⁹	Milyar	1.000.000.000
A	mega	10 ⁶	Milyon	1.000.000
k	kilo	10 ³	Bin	1.000
h	hekta	10 ²	Yüz	100
da	deka	10 ¹	On	10
-----	-----	1	Bir	1
d	desi	10 ⁻¹	Onda bir	0,1
c	santi	10 ⁻²	Yüzde bir	0,01
m	mili	10 ⁻³	Binde bir	0,001
μ	mikro	10 ⁻⁶	Milyonda bir	0,000001
n	nano	10 ⁻⁹	Milyarda bir	0,000 000 001

IV. Birimler ve ölçüler

Birim sembolü	Birim adı	Ölçü adı (Ölçü sembolü)	Dönüşüm ve açıklama
atm	normal atmosfer	Basınç (P)	1 atm = 101.325 N/m ²
bar	bar	Basınç (P)	1,013 bar = 100 kPa = 1 atm
barg	bar gösterge basıncı	Akıma göre basınç atmosferik basınç	
°C	derece Celsius, santigrat	Sıcaklık (T)	
cm	santimetre	Uzunluk	
d	gün	Zaman	
db (A) veya dbA	a ağırlıklı desibel	Ses basıncı	
g	gram	Ağırlık	
h	saat	Zaman	
ha	hektar	Alan	1 ha = 10 ⁴ m ²
J	jul	Enerji	
K	Kelvin	Sıcaklık (T)	0°C = 273,15 K
kcal	kilokalori	Enerji	1 kcal = 4,19 kJ
kg	kilogram	Ağırlık	1 kg = 1.000 g
kJ	kilojul	Enerji	1 kJ = 0,24 kcal
kPa	kilopaskal	Basınç	
kPag	kilopaskal gösterge basıncı	Mevcut atmosferik basınca göre basınç	
kWs	kilowatt-saat	Enerji	1 kWs = 3.600 kJ
l	litre	Hacim	
m	metre	Uzunluk	
m ²	metrekare	Alan	
m ³	metreküp	Hacim	
mbar	milibar	Basınç	
mg	miligram	Ağırlık	1 mg = 10 ⁻³ g
d	dakika	Zaman	
MJ	megajoule	Enerji	1 MJ = 1.000 KJ
mm	milimetre	Uzunluk	1 mm = 10 ⁻³ m
MWs	megavat saat	Enerji	
Nm ³	normal metreküp	Hacim	101,325 kPa'da, 273,15 K'de
Pa	Pascal	Basınç	1 Pa = 1 N/m ²
ppm	milyonda parça	Karışımların bileşimi	1 ppm = 10 ⁻⁶
ppmv	hacmen milyonda parça	Karışımların bileşimi	
psi	inç kare başına pound	Basınç	1 psi = 6.894,76 Pa
psig	inç kare ölçer başına pound basınç	Akıma göre basınç atmosferik basınç	
sn	saniye	Zaman	
t	metrik ton	Ağırlık	1 t = 1.000 kg veya 10 ⁶ g
t/yıl	yıllık ton	Kütleli debi Malzeme tüketimi	
TEQ veya I- TEQ	uluslararası toksisite eşdeğerleri (dioksinler ve furanlar)	Toksisite	
hac- % % h/h	hacmen yüzde	Karışımların bileşimi	
H	watt	Güç	1 W = 1 J/sn
Ws	watt-saat	Enerji	1 ws = 3.600 J
ağ. % % a/a	ağırlıkça yüzde	Karışımların bileşimi	
y	yıl	Zaman	

V. Kimyasal elementler

Sembol	Ad
Al	Alüminyum
Bi	Bizmut
Ca	Kalsiyum
Cl	Klor
Cu	Bakır
F	Flor
Fe	Demir
I	İyot
K	Potasyum
N	Azot
Na	Sodyum
Mg	Magnezyum
Mn	Manganez
Mo	Molibden
P	Fosfor
T	Kükürt
Sb	Antimon
Se	Selenyum
Sn	Kalay
Te	Tellür
Ti	Titanyum
V	Vanadyum
Zn	Çinko

VI Bu belgede sıklıkla kullanılan kimyasal formüller

Kimyasal formül	Ad
AlCl_3	Alüminyum (tri) klorür
CH_4	Metan
Ca(OH)_2	Kalsiyum hidroksit
CO_2	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
H_2SO_4	Sülfürik asit
H_2S	Hidrojen sülfid
HCl	Hidrojen klorür
HNO_3	Nitrik asit
H_3PO_4	Fosforik asit
K_2O	Potasyum oksit
KOH	Potasyum hidroksit
MoO_5	Molibden oksit
NaOH	Sodyum hidroksit, Kostik soda olarak da adlandırılır
NaCl	Natrium klorür
N_2	Azot gazı
N_2O	Nitröz oksit
NH_3	Amonyak
NH_4	Amonyum
$\text{NH}_3\text{-N}$	Amonyak (N olarak ifade edilir)
$\text{NH}_4\text{-N}$	Amonyum (N olarak ifade edilir)
$\text{NO}_2\text{-N}$	Nitrit (N olarak ifade edilir)
NO_3^-	Nitrat
$\text{NO}_3\text{-N}$	Nitrat (N olarak ifade edilir)
NO_x	Azot oksit (NO) ve azot dioksit (NO_2) toplamı, NO_2 olarak ifade edilir
O_2	Oksijen gazı
PCDD - PCFF	Poliklorlu dibenzodioksinler ve poliklorlu dibenzofuranlar
SF_6	Kükürt hekzaflorür
SO_x	Kükürt dioksit (SO_2) ve kükürt trioksit (SO_3) toplamı, SO_2 olarak ifade edilir
V_2O_5	Vanadyum (V) oksit

VII Kısaltmalar

Bu belgede yaygın olarak kullanılan kısaltmaların listesi.

Kısaltma	Tanım
ABS	Akrilonitril bütadien stiren
ACP	Asetofenon
AMS	Alfa-metilstiren
AO	Alkilantirakinon oksidasyonu
AOP	Gelişmiş oksidasyon prosesi
AOX	Adsorbe olabilen organik olarak bağlı halojenler
AQ	Alkilantirakinon
ASTM	
MET	Mevcut En İyi Teknikler (EED Madde 3(10)'da tanımlandığı üzere)
MET-İES	MET ile ilişkili emisyon seviyeleri (EED Madde 3(13)'te tanımlandığı üzere)
BOİ	Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
BREF	Mevcut En İyi Teknikler Referans Dokümanı (Madde 3 (11) 'de tanımlandığı gibi) EED)
BTX	Benzen, toluen ve ksilen aromatiklerinin karışımları için toplu terim
CEPIC	Avrupa Kimya Endüstrisi Konseyi (Ticaret Organı)
CEN	Comité Européen de Normalization (Avrupa Standardizasyon Komitesi)
CHP	Kümen hidroperoksit
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
CPI	Koruge plakalı toplayıcı
o-DCB	Orto diklorobenzen
DC	Doğrudan klorlama
DCS	Dağıtık kontrol sistemi
DEA	Dietanolamin (2,2'-iminodietanol)
DEG	Dietilen Glikol
DIN	Deutsches Institut für Normung (Almanya Ulusal Standardizasyon Örgütü)
DMC	Dimetil karbonat
DMDS	Dimetil disülfür
DNT	Dinitrotoluen
DPC	Difenil karbonat
EA	Etanolamin(ler)
EB	Etilbenzen
EBD	Etilbenzen dehidrojenasyonu
EBHP	Etilbenzen hidroperoksit
AK	Avrupa Komisyonu
EDC	Etilen diklorür
EKÖKB	Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol Bürosu
EN	Avrupa Normu veya CEN tarafından benimsenen Avrupa Normlama Standardı
EG	Etilen Glikol
ESD	Emisyon sınır değeri
EMAS	Avrupa Eko-Yönetim ve Denetim Planı (Konsey Yönetmeliği (EC) Hayır 1221/2009)
ÇYS	Çevre Yönetim Sistemi
EO	Etilen oksit
Avrupa-KSTK	Avrupa Kirlenici Salımı ve Taşıma Kaydı
ETBE	Etil tert-bütül eter
AB	Avrupa Birliği
FA	Formaldehit
FCC	Akışkan katalitik parçalama
FID	Alev İyonizasyon Dedektörü
GC	Gaz kromatografisi
HAD	Hidrodealkilasyon
HPU	Hidrojen saflaştırma ünitesi
HTC	Yüksek sıcaklıkta klorlama
EED	Avrupa Parlamentosu ve Konseyi'nin 24 Kasım 2010 tarihli 2010/75/AB sayılı endüstriyel emisyonlar direktifi (entegre kirlilik önleme ve kontrolü (Değişiklik))

Kısaltma	Tanım
IPA	İzopropil alkol
EKÖK	Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrol
EKÖK Direktif	2010/75/AK sayılı Endüstriyel emisyonlar direktifi (EED) ile değiştirilen entegre kirlilik önleme ve kontrol (EKÖK Direktifi) ile ilgili 15 Ocak 2008 tarihli ve 2008/1/EC sayılı Avrupa Parlamentosu ve Konsey Direktifi (EKÖK Direktifi)
ISO	Uluslararası Standardizasyon Örgütü Ayrıca tarafından benimsenen uluslararası standart bu organizasyon
LDAR	Sızıntı tespiti ve onarımı
LO	Düşük olefinler
LPG	Sıvılaştırılmış petrol gazı
LTC	Düşük sıcaklıkta klorlama
α -MBA	α -metilbenzil alkol
MCB	Monoklorobenzen
MDA	Metilen difenil diamin
MDI	Metilen difenil diizosiyanat
MEA	Monoetanolamin (2-aminoetanol)
MEG	Mono Etilen Glikol
MHP	Metil hidroperoksit
MIBK	Metil izobütil keton
MTBE	Metil tert-bütil eter
NAFTA	Kuzey Amerika Serbest Ticaret Bölgesi
NG	Doğalgaz
NIOSH	Ulusal Mesleki Güvenlik ve Sağlık Enstitüsü (ABD Federal ajansı)
MOUOB	Metan olmayan uçucu organik bileşik(ler)
OC	Oksiklorlama
NFÇK	Normalden farklı çalışma koşulları
PAH'lar	Polisiklik aromatik hidrokarbon
PKB'ler	Poliklorlu bifeniller
PEA	Poli-etanolamin(ler)
PEB	Polietilbenzenler
PMDI	Polimerik MDI
PMPPi	Polimerik polifenil izosiyanat
PO	Propilen oksit
PRU	Fenol geri kazanım ünitesi
PSA	Basınç salınlı emici
SCR	Seçici katalitik indirgeme
SM	Stiren monomer
SMPO	stiren monomer ve propilen oksidin ortak üretimi
SNCR	Seçici katalitik olmayan indirgeme
SRU	Kükürt geri kazanım ünitesi
SSH	Buhar kızdırıcı
TDA	Toluen diamin
TDI	Toluen diizosiyanat
TDP	Toluen oransızlaştırma
TEA	Trietanolamin (2,2', 2''-nitilotrietanol)
TEG	Trietilen Glikol
TAKM	Toplam askıda katı madde
TÇG	Teknik Çalışma Grubu. Üye devletlerden, ilgili sektörlerden, çevre korumasını destekleyen sivil toplum kuruluşlarından ve MET-Ref belgelerinin hazırlanması ve gözden geçirilmesi Komisyonu'ndan oluşan uzman grubu
VCM	Vinil klorür monomeri
VDI	Verein Deutscher Ingenieure (Alman Mühendisler Birliği)
UOB	Uçucu organik bileşik(ler)
ÇÇ	Çalışma çözeltisi

REFERENCES

- [1] Chematur, Hydrogen peroxide, Technical brochure, <http://chematur.se/downloads/> , 2008.
- [2] Goor et al., 'Hydrogen peroxide ', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2007.
- [3] Fierro et al., 'Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the anthraquinone process', *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 45, 2006, p. 6962–6984.
- [4] patent EP 1051352 B1, Process for the manufacturing of hydrogen peroxide , 2003.
- [5] Weber et al., 'Chapter 2: Phenols', *Pilato L.: Phenolic Resins: A Century of Progress*, 2010.
- [6] Liptáková et al., 'Preparation of phenol from benzene by one-step reaction', *Applied Catalysis A: General*, Vol. 263, 2004, p. 33–38.
- [7] Lemke et al., 'Selective hydroxylation of benzene to phenol over supported vanadium oxide catalysts', *Applied Catalysis A: General*, Vol. 243, 2002, pp. 41-51.
- [8] Weber et al, 'Phenol', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.
- [9] Schmidt, 'Industrial catalytic processes—phenol production', *Applied Catalysis A: General*, Vol. 2005, No 280, 2005, pp. 89-103.
- [10] Zakoshansky, 'Phenol Process Celebrates Its 60th Anniversary: The Role of Chemical Principles in Technological Breakthroughs', *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 79, No 10, 2009, pp. 2244-2266.
- [11] Zakoshansky, 'The Cumene Process for Phenol–Acetone Production', *Petroleum Chemistry*, Vol. 47, No 4, 2007, pp. 273-284.
- [12] US EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of benzene*, United States Environmental Protection Agency, EPA-454/R-98-011, June, 1998.
- [13] Eni-polimeri, *Phenol and acetone. Proprietary process technology*, Polimeri Europa SpA, Technical brochure, 2009.
- [14] IPP, *Phenol Acetone Plant*, International Process Plants, Technical brochure, 2009.
- [15] ECVM, *Environmental report 2000*, The European Council of Vinyl Manufacturers, Technical report, 2000.
- [16] Uhde.ThyssenKrupp, *Vinyl chloride and polyvinyl chloride*, Uhde ThyssenKrupp, Technical brochure, 2011.
- [17] Rossberg, 'Chlorinated Hydrocarbons, ', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2006.
- [18] Cowfer et al., 'Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology: vinyl chloride', , 2006.
- [19] OSPAR, *Ospar decision 98/4: EDL on VCM and EDC*, OSPAR Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic, 1998.
- [20] Frauenkron et al., 'Ethanolamines and Propanolamines', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [21] CEFIC, *Ethanolamines CEFIC BAT Reference Document*, CEFIC Ethanolamines Sector group, Input for illustrative chapter, 2011.
- [22] Zahedi et al., 'Simulation and Optimization of ethanolamine production plant.', *Korean J. Chemical Engineering*, Vol. 26, No 6, 2009, pp. 1504-1511.
- [23] Tsuneki, 'Development of Diethanolamine Selective Production Process using shape-selective zeolite catalyst', *Catal Surv Asia*, Vol. 14, 2010, pp. 116-123.
- [24] Fässler et al., 'Cost-Efficient Production of Ethanolamines', *Sulzer Technical Review*, Vol. 3, No 2008, 2008.
- [25] Ruehl et al., Design of a system of Ethanolamine reactors, <http://www.owl.net.rice.edu/~ceng403/etham97.html> , 2010.
- [26] Cheremisinoff, 'Handbook of Air Pollution Prevention and Control', *Butterworth Heinemann*, Vol. 978-0-7506-7499-7, 2002, pp. 86-111.

- [27] Step, 'High-temperature method for coke burn-out in tubular pyrolysis furnaces', *Chemistry and Technology of Fuels and Oils (translated from Khimiy i Tekhnologiya Topliv i Masel)*, Vol. 2, No 6, 1966, pp. 417-418 .
- [28] Ren et al., 'Steam Cracking and Methane to Olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs', *Energy*, Vol. 33, 2008, pp. 817-833.
- [29] Gelbein, *Production of TDI from toluene diamine and dimethyl carbonate*, PEP Review 2006-14, December, 2006.
- [30] US EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of chlorobenzenes*, 1994.
- [31] Six et al., 'Isocyanates, Organic', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [32] WorldBank-IFC, *Environmental, Health and Safety Guidelines for Large Volume Petroleum-based Organic Chemicals Manufacturing*, IFC-International Finance Corporation, 2007.
- [33] Bayer, Press release Hg free catalyst , 2012.
- [34] Vetter, *A safer route to MDI: An assessment of a phosgene free manufacturing process*, University of Groningen, Report Beta 2010-5, 2010.
- [35] Centi et al., *Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples*, Wiley-VCH, October, 2009.
- [36] FMC-foret, COD to BOD (Technical bulletin) , 2009.
- [37] FMC-foret, Oxidación en el medio (Technical bulletin) , 2009.
- [38] PT, *MDI permit Estarreja (PT)*, Portuguese Environmental Agency, 2012.
- [39] Edens et al., 'Alkanolamines from olefin oxides and ammonia', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2009.
- [40] US EPA, *Locating and estimating air emissions from sources of EO*, 1986.
- [41] CEFIC, *Ethylene oxide/Ethylene Glycols LVOC Bref: Chapter 9*, CEFIC input to the illustrative chapter, 2010.
- [42] Reuss et al., 'Formaldehyde', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [43] Trent, 'Propylene Oxide', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2001.
- [44] Kahlich et al., 'Propylene Oxide', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [45] patent US 20040031763 A1 , Peroxide impurities removal , 2004.
- [46] patent US 4066706 A , Preparation of ethylbenzene hydroperoxide , 1978.
- [47] Gallego et al., 'The use of wet oxidation and Powder Activated Carbon Treatment for Propylene Oxide/Styrene Monomer industrial waste water', *Presented at: CHISA 2002, Praha, The Czech Republic, August 25-29.*, 2002.
- [48] patent US 3988353 A, Preferential removal of metallic catalyst from epoxidation effluent , 1976.
- [49] Foret-Deisa, Wet oxidation with hydrogen peroxide : A novel and effective way to highly increase biodegradability and reduce COD of waste water effluents , 2006.
- [50] Meissner, Nitroaromatics - DNT, <http://www.josefmeissner.com/en/processes-products/nitroaromatics> , 2014.
- [51] Welch et al., 'Ethylbenzene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [52] Nijhuis et al., 'The Production of Propene Oxide Catalytic Processes and Recent Developments', *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, 2006, pp. 3447-3459.
- [53] DÜZENLİ, *Development of sol-gel catalyst by use of fast combinatorial synthesis and high throughput testing techniques for catalytic oxidation of propylene to propylene oxide*, PhD Thesis, 2010.
- [54] Sainz-Pardo, *Incorporación de titanio y molibdeno en materiales meso estructurados para su aplicación en procesos de epoxidación de olefinas*, Tesis doctoral, 2007.
- [55] US EPA, *Locating and estimating air emission from sources of styrene*, US EPA, 1993.
- [56] Vora et al., 'Alkylation', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2003.

- [57] Netzer, 'Integrate EB production with olefin plants', *Hydrocarbon Processing*, Vol. MAY, 1999, p. 77–88.
- [58] Aspen, *Production of ethylbenzene from benzene and ethylene by liquid-phase alkylation using zeolite catalysts*, Aspen Model Documentation, SRI Consulting, 1999.
- [59] CBI/UOP, *Ethylbenzene (EBOne) / Styrene monomer*, CBI/UOP, Technical brochure, 2016.
- [60] Chen et al., 'Styrene', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2006.
- [61] Woodle, 'Styrene', *Encyclopaedia of chemical processing*, Taylor & Francis, 2006.
- [62] Nexant, PERP Program - Styrene/Ethylbenzene, <http://database.thinking.nexant.com/reports/index.cfm?catID=2> , 2009.
- [63] James et al., 'Styrene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [64] patent US 5461179 A, Regeneration and stabilization of dehydrogenation catalysts , 1995.
- [65] patent US 2010111785 A1, EB/SM splitter heat recovery , 2011.
- [66] patent US 2002015670 A1, Flameless combustor process heater , 2002.
- [67] CEFIC, Cost impression for reducing NO_x in Olefins cracking furnaces , 2013.
- [68] Ren et al., 'Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes', *Energy*, Vol. 31, 2006, pp. 425-451.
- [69] Mafi et al., 'Exergy analysis of multistage cascade low temperature refrigeration systems used in olefin plants', *International journal of refrigeration*, Vol. 32, 2009, p. 279–294.
- [70] Zimmermann et al., 'Ethylene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2009.
- [71] Grub et al., 'Butadiene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [72] MIGA, 'Environmental guidelines for petrochemicals manufacturing', 2000.
- [73] Siemens, *Process analytics in ethylene production plants*, Siemens AG, Technical brochure, www.siemens.com/processanalytics, 2007.
- [74] Ren, 'Energy Efficiency and Innovative Emerging Technologies for Olefin Production', *European Conference on Energy Efficiency in IPPC-Installations*, Vienna, Austria, October 21-22, 2004.
- [75] Shore et al., 'Tuning Industrial boilers', , 1977.
- [76] Walker et al., *Analysis of NO_x Reduction Techniques on an Ethylene Cracking Furnace*, Technical report, AM-04-41 , 2004.
- [77] Manley, 'Thermodynamically efficient distillation: ethylene recovery', *Latin American Applied Research*, Vol. 28, 1998, pp. 1-6.
- [78] CEFIC, *SteamCrackers (European Ethylene Producers Committee)-presentation*, 2013.
- [79] Kaiser, *BATREF (Lower olefins cracker data analysis)*, Presentation given to EIPPCB by prof. Kaiser at meeting in Seville, October, 2013.
- [80] Lemme, 'Petrochemical Furnaces', *Selas-Linde GmbH, Munich*, September 14, 2011.
- [81] InterEnerStat, 'Harmonisation of Definitions of Energy Products and Flows, Final definitions, Part 2: Products', *InterEnerStat (IEA)*, Paris, 9 December 2010, 2010.
- [82] Brayden et al., 'Improve Steam Cracking Furnace Productivity and Emissions Control through Filtration and Coalescence', *Presented at the American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Spring National Meeting, Ethylene Producers' Conference (EPC) Orlando, Florida, April 23 – 27*, Vol. GDS138, 2006.
- [83] CEFIC, *Competitiveness of the EU chemical industry, a key sector in the Refining Value Chain*, Second meeting of the EU Refining Forum 27 November 2013, Brussels, CEFIC (José Mosquera, Director Industrial Policy), 2013.
- [84] US DoE, *Energy and Environmental Profile of the U.S. Chemical Industry*, prepared by Energetics Inc. for Office of Industrial Technologies, US Department of Energy, May, 2000.

- [85] Rentz et al., *Technical background document for the actualisation and assessment of UN/ECE protocols related to the abatement of the transboundary transport of VOCs from stationary sources*, French-German Institute for Environmental Research (DFIU/IFARE) University of Karlsruhe, Germany Karlsruhe, September, 1999.
- [86] UBA-Austria, Formaldehyde , 1999.
- [87] Maxwell, 'Ethanolamines and Secondary Products', *Synthetic Nitrogen Products*, 2004, pp. 317-324.
- [88] Wallace, 'Phenol', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2005.
- [89] COM, *Revised Final draft of the JRC Reference Report on Monitoring of Emissions to Air and Water from IED installations (ROM REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2017.
- [90] Rebsdats et al., 'Ethylene Oxide', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [91] El Morsy, 'Conceptual Design Approach For Treating High Strength Phenol And Formalin Wastewater', *Seventh International Water Technology Conference IWTC7 Egypt 1-3 April 2003*, p. 129-143, 2003.
- [92] Sikdar et al., 'On developing cleaner organic unit processes', *Journal of Cleaner Production*, Vol. 6, No 3-4, 1998, pp. 253-259.
- [93] InfoMil, *Dutch Notes on BAT for the Large Volume Organic Chemical Industry*, Information Centre for Environmental Licensing, The Hague, 2000.
- [94] CEFIC, *Ethylene oxide / ethylene glycols Process BREF: Chapter 4 Candidate BAT*, CEFIC input to the illustrative chapter, 2000.
- [95] Swedish EPA, *Illustrative processes in Sweden* , 2000.
- [96] UNEP, *Minamata Convention on Mercury*, 2013.
- [97] COM, *Proposal for a regulation of the European Parliament and of the Council on mercury, and repealing Regulation (EC) No 1102/2008 (COM(2016) 39 final)*, 2016.
- [98] Centi et al., 'Accounting for chemical sustainability; in Cavani F., Centi G., Perathoner S., Trifiró F., *Sustainable Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples* ', *Sustainable Chemistry: Principles, Tools and Industrial*, 2009.
- [99] Dreher et al., 'Chloroethanes and Chloroethylenes', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [100] Gunardson , *Industrial Gases in Petrochemical processing: Chemical Industries*, CRC Press, 1997.
- [101] Khoo , 'VCM', *ICIS chemical business*, Vol. June 17-23, 2013, p. 35.
- [102] Iwanaga et al., 'The development of improved hydrogen chloride oxidation process', *translated from Sumitomo Kagaku (Sumitomo Chemicals Co)*, Vol. 2004-I, 2004.
- [103] Nexant Inc, *Coal to MEG – Changing the Rules of the Game*, Technical report - Prospectus, May, 2011.
- [104] Naqvi, *Coal-based MEG Production by Ube Process*, https://chemical.ihs.com/PEP/Public/Reports/Phase_2013/RW2013-09/ , 2013.
- [105] Shell, *Diphenyl Carbonate (DPC)*, Shell Projects & Technology - Technical brochure, 2011.
- [106] Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley & Sons, 2014.
- [107] Chemetics , *Spent Acid from Nitration of Toluene*, http://www.jacobs.com/uploadedFiles/wwwjacobscom/20_Learn_About_Us/25_Products/252_Chemetics/Spent%20Acid%20from%20Nitration%20of%20Toluene.pdf , 2013.
- [108] PLINKE, *NOX-Absorption*, <http://www.plinke.de/noxabsorption.html?&L=1> , 2012.
- [109] Wikipedia, *MDI*, https://en.wikipedia.org/wiki/Methylene_diphenyl_diisocyanate , 2016.
- [110] Dugal, 'Nitrobenzene and Nitrotoluenes', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2005.

- [111] patent WO 2015189235 A1 , Method and apparatus for denoxing waste gases from nitration , 2015.
- [112] Booth , 'Nitro Compounds, Aromatic', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [113] Cartolano, 'Toluenediamine', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2005.
- [114] Shell, Shell Showcases Emerging Technologies, Chemical Processing, <http://www.chemicalprocessing.com/articles/2009/236/>, November 18, , 2009.
- [115] Orlen , Orlen Annual report (EO capacities), http://raportroczny.orlen.pl/report_en_markets_poland_petrochemicals_2012 , 2012.
- [116] CEFIC, Ethylene Oxide / Ethylene Glycols Process BREF: Chapter 3 (for LVOC BREF 2003) , 2000.
- [117] Pérez Ferrández, *Alternatives for the Production of Propene Oxide*, Technical University Eindhoven, Eindhoven, 2015.
- [118] García-Serna et al., 'Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: targets, reactors and guidelines for operational conditions', *Green Chemistry*, Vol. 16, 2014, pp. 2320-2343.
- [119] KIT, KIT Offer 584: Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide, Karlsruhe Institute of Technology, <https://www.kit-technology.de/en/technology-proposals/details/584/> , 2015.
- [120] Meehan et al., 'Phenol', *ICIS Chemical Business*, Vol. July 30-August 12, 2012, p. 34.
- [121] Weber, 'Erfahrungen mit der Adsorption für die Abgasreinigung in Großanlagen', *Umweltpraxis*, Vol. 9, 2003, pp. 35-36.
- [122] Rieche, 'Ueber Monooxy-dialkylperoxyde', , Vol. 63, 1930, pp. 2642-2652.
- [123] Weber et al., 'Acetone', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2014.
- [124] Liu, 'First Asia Profile: Phenol', *ICIS Chemical Business*, Vol. 18.-24. February, 2013, p. 35.
- [125] Greener Industry, Phenol: New Developments, <http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/9PhenolNewDev.htm> , 2015.
- [126] ECVM, *Oxychlorination technology comparison*, CEFIC - ECVM input to the illustrative chapter, 2013.
- [127] Lippert , 'New Raw Material Sources in the Chemical Industry', *GDCH-Kolloquium Ortsverband Marl-Recklinghausen*, 2009, Gelsenkirchen (DE).
- [128] Petrochemicals Europe, Facts and Figures: Crackers capacities, <http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/facts-and-figures/capacity-and-production-data.html> , 2016.
- [129] CEFIC, *Aromatics Processing: Information for LVOC Aromatics BREF*, CEFIC Aromatic Sector Group input to the illustrative chapter, 2015.
- [130] EC VOC Task Force, *Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC) from stationary sources and possibilities of their control.*, 1990.
- [131] Medevoort et al., *Removal of methylene dianiline from process waste water with aniline by pertraction*, TNO, Huntsman Inc, Technical report, 2012.
- [132] Gail et al., 'Cyano compounds, inorganic', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2011.
- [133] patent US 7988942 B2 , Method and system for concentrating waste sulphuric acids from nitration processes , 2011.
- [134] patent DE 102004005913 A1, Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol , 2004.
- [135] ICIS, Chemical profile: TDI, <http://www.icis.com/resources/news/2008/01/21/9093901/chemical-profile-tdi/> , 2008.
- [136] Neelis et al., *Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Petrochemical Industry (An ENERGY STAR® Guide for Energy and Plant Managers)*, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, LBNL-964E, June, 2008.

- [137] Yang et al., 'Review (Special Column on New Porous Catalytic Materials): Advances in development and industrial applications of ethylbenzene processes', *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 37, 2016, pp. 16-26.
- [138] Mellor, 'ICIS Europe Chemical Profile: Styrene', *ICIS Chemical Business*, Vol. 21-27 October, 2013, p. 34.
- [139] Perego et al., 'Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes', *Catalysis Today*, Vol. 73, 2002, pp. 3-22.
- [140] patent US 3848012 A, Alkylation process , 1974.
- [141] patent W O9116285 A1, Turbulent flow process and monoalkyl aromatic production , 1991.
- [142] Weissermel et al., 'Ethylbenzene', *Industrial Organic Chemistry 3rd Edition*, 2008, pp. 336-338.
- [143] Reddy et al., 'Friedel-Crafts Reactions', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2013.
- [144] Campbell, 'The use of by-product AlCl₃ from ethylbenzene plant to treat potable or process water', *Industrial and laboratory alkylations*, American Chemical Society, 1977,, Vol. Chapter 22,, 1977, p. pp 306 – 370.
- [145] Röper et al., 'Acylation and Alkylation', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.
- [146] patent WO 2007081923 A2, Zeolitic transalkylation with aluminum chloride alkylation , 2007.
- [147] Čejka et al., 'Zeolites and Other Micro- and Mesoporous Molecular Sieves', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2010.
- [148] Argyle et al., 'Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review', *Catalysts*, Vol. 5, 2015, pp. 124-269.
- [149] Flego et al., 'Zeolite Beta as a catalyst for alkylation of benzene with ethylene: a deactivation study', *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 126, 1999, p. 461–464.
- [150] patent WO 2005042159 A1, Alkylation and catalyst regenerative process , 2015.
- [151] patent EP 1068898 B1, Process for the regeneration of zeolitic catalysts used in (trans)alkylation , 2004.
- [152] patent US 20080029437, Olefin upgrading process with guard bed regeneration , 2008.
- [153] patent WO 2008148707 A, Regeneration and stabilization of dehydration catalyst , 2008.
- [154] patent JPH1171305, Preparation of ethylbenzene with AlCl₃ Friedel-Crafts catalyst , 1999.
- [155] patent US 005600048 A, Continuous process for preparing ethylbenzene using liquid phase alkylation and vapor phase transalkylation , 1997.
- [156] patent US 6677496 B2, Process for the coproduction of benzene from refinery sources and ethylene by steam cracking , 2004.
- [157] Yoon et al., 'Heat integration analysis for an industrial ethylbenzene plant using pinch analysis', *Applied Thermal Engineering*, Vol. 27, 2007, p. 886–893.
- [158] Song et al., 'Coke burning behavior of a catalyst of ZSM-5/ZSM-11 co-crystallized zeolite in the alkylation of benzene with FCC off-gas to ethylbenzene', *Fuel Processing Technology*, Vol. 87, 2006, p. 297–302.
- [159] Martínez et al., 'Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes', *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 255, 2011, p. 1558–1580.
- [160] Siefert, 'Polyaluminum Chlorides', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [161] Nederlof, *Catalytic dehydrogenations of ethylbenzene to styrene*, Dissertation, 2012.
- [162] Batista et al., 'Ethylbenzene to chemicals: Catalytic conversion of ethylbenzene into styrene over metal-containing MCM-41

- [163] Gerberich et al., 'Formaldehyde', *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2013.
- [164] Magnusson, 'Formox and Formaldehyde market update – A turbo in the future?', *16th IMPCA 2013 Asian Methanol Conference, Singapore, November, 2013*, Singapore.
- [165] Bahmanpour et al., 'Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes', *Rev Chem Eng*, Vol. 30, No 6, 2014, p. 583–604.
- [166] Schulte et al., 'H₂O₂/O₃, H₂O₂/UV and H₂O₂/Fe²⁺ Processes For The Oxidation Of Hazardous Wastes', *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, Vol. 17, No 2, 1995, pp. 119-134.
- [167] Qian et al., 'Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts', *Applied Catalysis A: General*, Vol. 238, 2003, p. 211–222.
- [168] Nakata et al., 'High-Yield Electrochemical Production of Formaldehyde from CO₂ and Seawater', *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 53, 2014, p. 871–874.
- [169] Bahmanpour et al., 'Formaldehyde production via hydrogenation of carbon monoxide in the aqueous phase', *Green Chem.*, Vol. 17, No 6, 2015, pp. 3500-3507.
- [170] Karrs et al., 'Cracking Heater Convection Retrofit with Integral SCR', *2008 Spring Meeting & 4th Global Congress on Process Safety - The 20th Ethylene Producers' Conference*, 2008.
- [171] De Haan et al., 'Performance, Maintenance and Environmental Benefits of An Integral SCR', *2012 Spring Meeting & 8th Global Congress on Process Safety - The 24th Ethylene Producers' Conference*, 2012.
- [172] Guo et al., 'Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry', *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 43, 2014, p. 3480.
- [173] Gravley et al., UltraCat - Catalytic Ceramic Filter Systems, Tri-Mer Corporation, http://www.mcilvainecompany.com/Universal_Power/Subscriber/PowerDescriptionLinks/Rod%20Gravley%20-%20Tri-Mer%20-%2009-27-13.pdf , 2013.
- [174] Billemeier , State of The Art Controls For Particulate, SO₂ , SO₃ and NO_x, DuPont Belco Technologies Corporation, http://www.marama.org/calendar/events/presentations/2008_08ControlTech/Billemeier_ControlTech08.pdf , 2008.
- [175] Merichem Comp, Fiber Film, <http://www.merichem.com/company/technologies/fiber-film> , 2015.
- [176] ThyssenKrupp Uhde, *Aromatics*, Technical brochure, <http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com>, 2016.
- [177] Yildirim et al., 'Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities (Review)', *Separation and Purification Technology*, Vol. 80, 2011, p. 403–417.
- [178] CEFIC, The European Chemical Industry Facts and Figures Report 2016's data, <http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/> , 2016.
- [179] CITEPA, 'Workshop on best available techniques for the chemistry industry in Europe', *Workshop on best available techniques for the chemistry industry in*, 1997, Paris.
- [180] EC DGXI, *Technico-Economic Study on the Reduction Methods, Based on BAT of Industrial Emissions (Air, Water, Wastes) from the Basic Petrochemical Industry*, EC DG XI, 1993.
- [181] CEFIC, *Acrylonitrile Process BREF : Chapter 3 Present consumption / emission levels*, CEFIC input to the illustrative chapter, 2000.
- [182] TWG, Comments to Draft 1 of the revised LVOC BREF , 2014.
- [183] US EPA, *Energy Use and Energy Intensity of the U.S. Chemical Industry*, Energy Analysis Department, Environmental Energy Technologies Division, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory - for US EPA, LBNL-44314 , 2004.
- [184] CEFIC, Styrene Monomer: Environmental, Health & Safety Guidelines - Styrene Producers Association - EHS Guidelines, <http://www.styrenemonomer.org/2.3.html> , 2016.

- [185] Wikipedia, Styrene,
https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene#/media/File:Styrol_synthesis.svg , 2016.
- [186] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW BREF)*, European Commission - JRC IPTS EIPPCB, 2016.
- [187] COM, *Final Draft of the Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (LCP BREF)*, European Commission - JRC IPTS EIPPCB, 2016.
- [188] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas (REF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2015.
- [189] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production (IS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2013.
- [190] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Large Volume Organic Chemicals Industry (LVOC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [191] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Emissions from Storage (EFS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [192] TK - Vinnolith, Vinyl chloride and polyvinyl chloride (Technical brochure, section 2. The Vinnolith VCM process), <https://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com> , 2013.
- [193] Evonik, *Hydrogen Peroxide VOC control*, Presentation at the site visit (R. Jahn, Evonik), 2015.
- [194] ECVI, Illustrative process flow schemes (EDC/VCM plants) , 2014.
- [195] CEFIC, LVOC BREF - Proposed content of thumbnails , 2011.
- [196] ISOPA, *ISOPA Presentation TDI*, ISOPA - Shah Parakadavil, BASF (presentation at BASF Antwerpen site visit), 2014.
- [197] Dekkers, Comments from Dutch TWG member to first draft , 2000.
- [198] UBA DE, *Contribution to the first review of the CWW BREF: Thermal regenerative waste-gas incineration plant*, Umweltbundesamt (German Federal Environment Agency), 2009.
- [199] Nickel, The Phillips Triolefin Process and OCT - The Propylene Story, article from Arabian Oil And Gas, <http://allthingsmetathesis.com/the-phillips-triolefin-process-and-oct-%E2%80%93-the-propylene-story/> , 2010.
- [200] CBI, Olefin Conversion Technology, <http://www.cbi.com/getattachment/0cab5fa3-9956-43c8-9ee0-2acab746d9cd/Olefins-Conversion-Technology.aspx> , 2014.
- [201] Solvay, *Hydrogen peroxide MSDS*, Safety and Handling - Technical Data Sheet, Solvay Chemicals, 2006.
- [202] Aksela et al., Regeneration of a working solution in a hydrogen peroxide production process (patent WO 01/66461 A1) , 2006.
- [203] AkzoNobel, *Certified Environmental Product Declaration (EDP) for hydrogen peroxide*, AkzoNobel, Technical brochure, 2008.
- [204] COM, Regulation (EU) 2017/852 of the European parliament and of the Council of 17 May 2017 on mercury, and repealing Regulation (EC) No 1102/2008 , 2017.
- [205] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Organic Fine Chemicals (OFC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [206] ICIS, Shell advances denox tech;
<https://www.icis.com/resources/news/1995/01/11/26606/shell-advances-denox-tech/> , 2017.
- [207] CRI, Shell DeNOx System, Technical brochure; http://s03.static-shell.com/content/dam/shell-new/local/business/cri-catalyst/downloads/pdf/denox_s_096_2013_final.pdf , 2017.
- [208] Brundrett et al., 'Application and Operation of the Shell Low Temperature SCR Technology on Ethylene Cracker Furnaces', *2001 AIChE Spring National Meeting – 13th Annual Ethylene Producers Conference*, 2001.

- [209] Nita et al., *Bio-economy and sustainability: a potential contribution to the Bio-economy Observatory*, JRC77968, EUR 25743 EN, doi:10.2788/78614, 2013.

Europe Direct, Avrupa Birliği ile ilgili sorularınıza yanıt bulmanıza yardımcı olan bir hizmettir.

Ücretsiz telefon numarası (*):

00 800 6 7 8 9 10 11

(*) Verilen bilgiler ve çoğu aramada olduğu gibi ücretsizdir (ancak bazı operatörler, telefon kabinleri veya oteller ücretlendirme uygulayabilir).

Avrupa Birliği hakkında daha fazla bilgi internette mevcuttur (<http://europa.eu>).

AB YAYINLARINA ULAŞMAK İÇİN

Ücretsiz yayınlar:

- Bir kopya:
EU Bookshop üzerinden (<http://bookshop.europa.eu>);
- birden fazla kopya veya poster/harita:
Avrupa Birliği temsilcilerinden (http://ec.europa.eu/represent_en.htm); AB üyesi olmayan ülkelerin delegasyonlarından (http://eeas.europa.eu/delegations/index_en.htm); Europe Direct hizmeti ile iletişime geçerek (http://europa.eu/europedirect/index_en.htm) veya 00 800 6 7 8 9 10 11'i arayarak (AB için ücretsiz telefon numarası) (*).

(*) Verilen bilgiler ve çoğu aramada olduğu gibi ücretsizdir (ancak bazı operatörler, telefon kabinleri veya oteller ücretlendirme uygulayabilir).

Ücretli yayınlar:

- EU Bookshop üzerinden (<http://bookshop.europa.eu>).

JRC'nin Misyonu

Avrupa Komisyonu'nun bilim ve bilgi hizmeti olarak, Ortak Araştırma Merkezinin misyonu, AB politikalarını tüm politika döngüsü boyunca bağımsız kanıtlarla desteklemektir.

AB Bilim Merkezi

+ c. er ropa, e u/jrc



@EU_ScienceHub



EU Science Hub - Joint Research Centre



Joint Research Centre



EU Science Hub

