

Chem-OrgVinylchlorid-DE-2005

1. Allgemeine Informationen

1.1 Beschreibung

1.2 Referenzen

1.3 Projektspezifika

1.4 Weitere Metadaten

1.5 Technische Kennwerte

2. Inputs/Outputs

3. Umweltaspekte

3.1 Ressourcen

3.2 Luftemissionen

3.3 Gewässereinleitungen

3.4 Abfälle

1. Allgemeine Informationen

1.1 Beschreibung

Herstellung von Monomerem Vinylchlorid (VCM) - entweder durch das thermische Cracken von Dichlorethan (EDC) oder durch die Anlagerung von HCl an Acetylen. Dichlorethan wiederum wird durch direkte Chlorierung oder Oxychlorierung von Ethylen produziert. Da die Herstellung von VCM über die Acetylenroute heute nur noch von untergeordneter Bedeutung ist (siehe unten), wird in dieser Prozeßeinheit lediglich die Verfahrenslinie über die Ethylenroute (Ethylen stellt den Ausgangsstoff des Prozesses dar) betrachtet. Der größte Teil des VCM wird heute in bilanztechnisch geschlossenen Anlagen produziert, die auf folgenden drei Verfahrensstufen beruht:

1. Chlorierung von Ethylen mit Chlor in flüssiger Phase bei niedriger Temperatur zu 1,2-Dichlorethan (EDC), als Katalysator dient FeCl_3
2. Oxychlorierung von Ethylen mit HCl und Sauerstoff (oder Luft) zu EDC bei Temperaturen von 230-315 $^{\circ}\text{C}$ und Drücken von 3-13 bar, als Katalysatoren dienen Metallchloride
3. Pyrolyse von EDC zu VCM unter Abspaltung von HCl bei Temperaturen von 500-600 $^{\circ}\text{C}$ und Drücken von 10-35 bar.

Die Kombination der Verfahrensstufen 1 und 2 erlaubt es, die bei der Pyrolyse entstehende HCl vollständig als Rohstoff für die EDC-Herstellung in Stufe 2 zu verwenden. Die Oxychlorierung kann mit Luft oder mit Sauerstoff durchgeführt werden, wobei heute etwas mehr als ein Drittel der Produktion unter Verwendung von Sauerstoff stattfindet. Das EDC, das in der Chlorierung und Oxychlorierung entsteht, muß vor dem Einsatz in der Pyrolyse durch Destillation gereinigt werden. Als Nebenprodukte der Synthese treten Acetylen, Benzol, verschiedene Chlorkohlenwasserstoffe und Teere auf. Das gebildete VCM wird einer destillativen Reinigung unterworfen.

Die Weltproduktionsmenge an VCM betrug 1985 ca. 13,6 Mio. t (davon Nordamerika ca. 4 Mio. t, Westeuropa ca. 5 Mio. t). Ungefähr 95 % der Weltproduktion wurden zur Herstellung von PVC verwendet. Die jährliche Zuwachsrate der VCM-Produktion wird auf 1 bis 5 % geschätzt. Neue Anlagen sind in Osteuropa, Entwicklungs- und Erdölproduzierenden Ländern geplant oder im Bau (Ullmann 1986). Weltweit wird mehr als 90 % des VCM über die Dichlorethanroute hergestellt (Ethylen ist deutlich preisgünstiger). In der Bundesrepublik arbeitet aber noch eine Anlage mit rund 25 % der Gesamtkapazität (Gesamtproduktion 1987 ca. 1,43 Mio. t VCM), in der die Chlorierung von Ethylen mit dem Acetylenverfahren kombiniert wird (#1). Weitere 25 % der VCM-Produktion werden über Ethylen/Oxychlorierung mit reinem Sauerstoff und die restlichen 50 % über Ethylen/Oxychlorierung mit Luft hergestellt. Bei GEMIS wird nur die VCM-Herstellung über die Ethylenroute mit Sauerstoff bilanziert. Für die Genese der Kennziffern wurden bei GEMIS Daten aus #1 bzw. #2 verwendet. Die dort enthaltenen Werten geben den Stand der Technik Ende der 80er bzw. Anfang der 90er Jahre in der BRD bzw. bei Standorten der Fa. Norsk Hydro wieder.

Allokation: keine

Genese der Daten: Massenbilanz - Für die Erzeugung von 1 t VCM werden 470 kg Ethylen, 580 kg Chlor und 128 kg Sauerstoff eingesetzt. Bei der chemischen Reaktion werden 144 kg Wasser gebildet. Es fallen 34 kg an Nebenprodukten bzw. Reststoffen (Leichtsieder: Chloroform, EDC etc.; Schwertsieder: Trichlorethan, Tetrachlorethan, etc.; teerige Rückstände) an. Die destillierbaren Nebenprodukte werden chlorolytisiert (ca. 19 kg), der Rest (ca. 15 kg, diese werden bei GEMIS als Produktionsabfälle eingestuft) wird verbrannt (#1).

Energiebedarf: Der Energiebedarf zur Herstellung einer Tonne VCM beträgt nach #1 4,98 GJ (0,78 GJ elektrische Energie und 4,20 GJ Energieträger).

Emissionen: Die Oxychlorierung ist bezüglich der PCDD/PCDF-Emissionen (Abgasverbrennung und Reststoffe) die relevanteste Prozeßstufe. Die PCDD/PCDF werden im wesentlichen am Katalysator adsorbiert und entweder über Stäube in die Luft, nach nasser Abscheidung über Katalysatorschlamm als Abfall oder über das Wasser ausgetragen. Zu erwarten sind PCDD/PCDF auch in der Leicht- und Schwertsiederfraktion der Nebenprodukte der integrierten Oxychlorierung. In #2 werden Dioxinmissionen der Vinylchloridproduktion nach einer Studie von Norsk Hydro aufgeführt. Die Dioxinmissionen in die Luft (vermutlich aus der Abgasverbrennung und Nebenproduktverbrennung) werden mit 0,7 TE (ng/kg VCM), Emissionen ins Wasser mit 0,09 TE (ng/kg VCM) und die Emissionen mit dem Produkt mit 0,07 TE (ng/kg VCM) angegeben. Die in der Literatur diskutierten Daten zu PCDD/PCDF-Emissionen aus der PVC- bzw. VCM-Produktion schwanken um mehrere Größenordnungen (Spannbreite für Gesamtemissionen ca. 0,2 - 100 ng/kg PVC bzw. VCM). Die oben aufgeführten Daten liegen im unteren Bereich der diskutierten Spannbreite.

An prozessspezifischen Luftemissionen bei der VCM-Herstellung sind Vinylchlorid und 1,2-Dichlorethan relevant. In #1 werden diese Emissionen berechnet. Es werden für beide Chemikalien Werte von jeweils 2 g/t VCM angegeben. Dabei wurden alle Emissionen aus diffusen Quellen nicht berücksichtigt. Die

Emissionen aus diffusen Quellen dürften bei VCM bedeutender sein. Sie werden nach #1 von Herstellern auf 20 bis 30 t/Jahr geschätzt. Auf der Grundlage des Mittelwertes von 25 t/Jahr und einer Jahresproduktion von 1,43 Mio. t VCM errechnet sich ein Wert von ca. 17 g/t VCM für die diffusen Emissionen. Als Kennziffer für die VCM-Emissionen wurden die Summe aus der diffusen Emission (17 g) und der in #1 berechneten Emission (Vinylchlorid 2 g und 1,2-Dichlorethan 2 g) verwendet. Vinylchlorid und 1,2-Dichlorethan werden bei GEMIS unter NMVOC zusammengefaßt (21 g/t VCM).

Wasser: Für die Herstellung von VCM werden nach #1 insgesamt 293,54 t Wasser/t VCM benötigt. 290 t werden davon als Kühlwasser, 1,0 t als Kesselspeisewasser, 1,64 t als Hochdruckdampf und 0,90 t als Niederdruckdampf verwendet.

Bei der Oxychlorierung entsteht Abwasser als Reaktionswasser, als EDC Waschwasser, aus dem mit der Verbrennungsluft eingebrachten Wasser und als Stripddampfkondensat. Die spezifische Abwassermenge wird mit 0,4 m³/t VCM angegeben (#1). In #2 werden aus einer Studie von Norsk Hydro eine Vielzahl an Luft-, Wasseremissionen und Abfällen aufgeführt. Beispielhaft werden hier die folgenden Abwasserwerte wiedergegeben: CSB5 0,59 kg/t VCM, 0,4 g EDC/t VCM und 0,14 g Cu/t VCM. Es fallen weiterhin ca. 1 kg chemische und biologische Schlämme an.

1.2 Referenzen

#1 Tötsch, W./ Gaensslen, H. 1990: Polyvinylchlorid, zur Umweltrelevanz eines Standardkunstoffs, Köln (Verlag TÜV Rheinland)

#2 Grahl, B. et al. 1995: Ökologievergleich von chlor- und bromhaltigen mit halogenfreien Produkten im Baubereich, im Auftrag des Umweltbundesamtes, Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 10408324

#3 <http://www.gemis.de/de/doc/prc/{4DF698C0-383D-40C1-B125-C2D80D296020}.htm>

1.3 Projektspezifika

gemis

1.4 Weitere Metadaten

Quelle	Öko-Institut
Projekte	
Bearbeitet durch	Öko-Institut
Datensatzprüfung	Review begonnen
Ortsbezug	Deutschland
Zeitbezug	2005

1.5 Technische Kennwerte

Auslastung	5000 h/a
Brenn-/Einsatzstoff	Grundstoffe-Chemie
gesicherte Leistung	100 %
Jahr	2005
Lebensdauer	20 a
Leistung	1 t/h
Nutzungsgrad	172 %
Produkt	Grundstoffe-Chemie



Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente

1.3 Technische Kennwerte (Fortsetzung)

Funktionelle Einheit	1 kg Vinylchlorid (VCM)
----------------------	-------------------------

2. Inputs/Outputs

Inputs - Aufwendungen für den Prozess

<u>Produkt</u>	<u>aus Vorprozess</u>	<u>Menge</u>	<u>Einheit</u>
Chlor	Chem-AnorgChlor-mix-DE-2005	0,58	kg
Elektrizität	EI-KW-Park-DE-2005	780E-9	TJ
Ethylen	Chem-OrgEthylen-DE-2005	0,47	kg
O2 (gasförmig)	Xtra-generischO2 (gasförmig)	0,128	kg
Prozesswärme	Wärme-Prozess-mix-DE-Industrie-2005	3,57E-6	TJ
Wasser (Stoff)	Xtra-generischWasser	294	kg

Outputs

<u>Input</u>	<u>Menge</u>	<u>Einheit</u>
Vinylchlorid (VCM)	1	kg

3. Umweltaspekte

3.1 Ressourcen

<u>Ressource</u>	<u>Menge</u>	<u>Einheit</u>
Abwärme	-7,85E-12	TJ
Atomkraft	3,54E-6	TJ
Biomasse-Anbau	-221E-12	TJ
Biomasse-Anbau	1,33E-6	kg
Biomasse-Reststoffe	283E-9	TJ
Biomasse-Reststoffe	-174E-9	kg
Braunkohle	2,84E-6	TJ
Eisen-Schrott	0,00371	kg
Erdgas	993E-9	TJ
Erdgas	0,000219	kg
Erdöl	8,31E-6	TJ
Erdöl	0,747	kg
Erze	0,00899	kg
Fe-Schrott	54,9E-9	kg
Geothermie	29,5E-12	TJ
Luft	0,129	kg
Mineralien	0,563	kg
Müll	296E-9	TJ
NE-Schrott	904E-9	kg
Sekundärrohstoffe	4,22E-6	kg
Sekundärrohstoffe	-941E-9	TJ
Sonne	8,36E-9	TJ
Steinkohle	2,78E-6	TJ
Wasser	351	kg
Wasserkraft	227E-9	TJ
Wind	186E-9	TJ

Ressourcen (Aggregierte Werte)

<u>Ressource</u>	<u>Menge</u>	<u>Einheit</u>
KEA-andere	-646E-9	TJ
KEA-erneuerbar	704E-9	TJ
KEA-nichterneuerbar	48,3E-6	TJ
KEV-andere	-646E-9	TJ
KEV-erneuerbar	704E-9	TJ

Ressourcen (Aggregierte Werte) (Fortsetzung)

<u>Ressource</u>	<u>Menge</u>	<u>Einheit</u>
KEV-nichterneuerbar	18,5E-6	TJ

3.2 Luftemissionen

<u>Name</u>	<u>direkt</u>	<u>inkl. Vorkette</u>	<u>Einheit</u>
As (Luft)		29,6E-9	kg
Cd (Luft)		49,7E-9	kg
CH4	0	0,00177	kg
CO	0	0,00141	kg
CO2	0	1,99	kg
Cr (Luft)		33,9E-9	kg
H2S	0	16,4E-9	kg
HCl	0	42E-6	kg
HF	0	2,91E-6	kg
HFC-125	0	0	kg
HFC-134	0	0	kg
HFC-134a	0	0	kg
HFC-143	0	0	kg
HFC-143a	0	0	kg
HFC-152a	0	0	kg
HFC-227	0	0	kg
HFC-23	0	0	kg
HFC-236	0	0	kg
HFC-245	0	0	kg
HFC-32	0	0	kg
HFC-43-10mee	0	0	kg
Hg (Luft)		12,8E-9	kg
N2O	0	46,8E-6	kg
NH3	0	2,94E-6	kg
Ni (Luft)		997E-9	kg
NMVOc	21E-6	0,000838	kg
NOx	0	0,00451	kg
PAH (Luft)		76,2E-12	kg
Pb (Luft)		132E-9	kg
PCDD/F (Luft)		121E-15	kg
Perfluoraethan	0	481E-12	kg
Perfluorbutan	0	0	kg

3.2 Luftemissionen (Fortsetzung)

<u>Name</u>	<u>direkt</u>	<u>inkl. Vorkette</u>	<u>Einheit</u>
Perfluorcyclobutan	0	0	kg
Perfluorhexan	0	0	kg
Perfluormethan	0	3,83E-9	kg
Perfluorpentan	0	0	kg
Perfluorpropan	0	0	kg
SF6	0	0	kg
SO2	0	0,00187	kg
Staub	0	0,00032	kg

Luftemissionen (Aggregierte Werte)

<u>Name</u>	<u>direkt</u>	<u>inkl. Vorkette</u>	<u>Einheit</u>
CO2-Äquivalent	0	2,05	kg
SO2-Äquivalent	0	0,00506	kg
TOPP-Äquivalent	21E-6	0,00652	kg

3.3 Gewässereinleitungen

<u>Name</u>	<u>direkt</u>	<u>inkl. Vorkette</u>	<u>Einheit</u>
anorg. Salze	0	0,014	kg
AOX	0	10,2E-9	kg
As (Abwasser)		64,7E-15	kg
BSB5	0	12,2E-6	kg
Cd (Abwasser)		158E-15	kg
Cr (Abwasser)		156E-15	kg
CSB	0,00059	0,000957	kg
Hg (Abwasser)		79E-15	kg
Müll-atomar (hochaktiv)		1,31E-6	kg
N	0	8,09E-6	kg
P	0	138E-9	kg
Pb (Abwasser)		1,03E-12	kg

3.4 Abfälle

<u>Name</u>	<u>direkt</u>	<u>inkl. Vorkette</u>	<u>Einheit</u>
Abraum	0	3,93	kg
Asche	0	0,0349	kg
Klärschlamm	0	0,000675	kg

3.4 Abfälle

<u>Name</u>	<u>direkt</u>	<u>inkl. Vorkette</u>	<u>Einheit</u>
Produktionsabfall	0,001	0,0534	kg
REA-Reststoff	0	0,00883	kg