

Styreen in de industrie

1 inhoudsopgave

- 1 inhoudsopgave

- 2 inleiding

- 3 Styreen
 - 3.1 introductie
 - 3.2 chemische eigenschappen
 - 3.3 zelfde soorten monomeren
 - 3.4 risico's voor de gezondheid

- 4 styreen in de chemische productie
 - 4.1 productie
 - 4.2 transport en opslag

- 5 meten en luchtbehandeling
 - 5.1 regelgeving
 - 5.2 mens en milieu
 - 5.3 metingen

- 6 biozuivering

- 7 praktische toepassing in industrie

- 8 voorbeeld practica

- 9 bronnenlijst

„Gevaar voor milieuramp voorbij”

Gezonken tanker voor Franse kust lekt styreen

Van onze buitenlandredactie

CHERBOURG – Alle Franse marineschepen hebben zich gisteren rond het middaguur teruggetrokken uit de directe omgeving van de plaats waar de Italiaanse gastanker Ievoli Sun dinsdag is gezonken. Dat gebeurde nadat op de Franse mijnenjager Céphée een enorme stank werd geconstateerd, waarschijnlijk veroorzaakt door lekkend styreen uit de gezonken gastanker.

Op de Céphée trok de bemanning onmiddellijk gaspakken aan en zette maskers op. De Franse waterpolitie heeft schepen gewaarschuwd zeker 6 kilometer van de gezonken tanker vandaan te blijven. „We weten niet wat er precies kan gebeuren en gezien de weersomstandigheden kunnen we ook weinig anders uitrichten dan het wrak te laten lekken. Wel houden we alle scheepvaart uit de buurt”, aldus vice-admiraal Jean-François Chocart van de maritieme prefectuur in Cherbourg.

De Céphée had even eerder met zijn sonar nog de precieze plaats gevonden waar de Ievoli Sun nu op 70 meter diepte op de zeebodem ligt, waarschijnlijk op zijn linkerflank, maar ongebroken. Onbekend is of er scheuren in de scheepshuid zitten.

Directeur Christian Balmes van Shell Frankrijk heeft bevestigd dat het schip lekt. Volgens hem gaat het evenwel om een klein lek zonder al te veel gevolgen. Shell Chemical, eigenaar van de 4000 ton styreen in de vergane tanker, is „bereid zijn verantwoordelijkheden te nemen, als die er zijn”, aldus Balmes. Shell zal dan alle financiële gevolgen van de ramp voor zijn rekening nemen.

Wetenschappers hebben monsters genomen van de zee en de lucht om te bepalen hoe groot het gevaar is voor het milieu. Vanuit de lucht zijn drie glinsterende sporen gezien van 200 tot 300 meter breed en in totaal 9 kilometer lang, die wijzen op lekkage. Vanaf een ander marineschip zijn daarvan monsters genomen voor nader onderzoek. De Franse regering heeft voorts het nationale agentschap voor voedselveiligheid, AFSA, gevraagd of er gevaar is voor vis en schelpdieren die er voorkomen. In de onmiddellijke omgeving geldt vooralsnog een visverbod.

De kustwacht in Frankrijk heeft de lading van de gezonken tanker op grond van internationale afspraken doorgegeven aan de kustwachten van nabijgelegen landen. Op de lijst zoals die bij de kustwacht in Nederland en bij Rijkswaterstaat is binnengekomen, staan ongeveer 4000 ton styreen, zo'n 1000 ton ethyl-methylketon en plusminus 1000 ton isopropyl-alcohol.

Het grootste gevaar voor het milieu lijkt geweken, vertelde president Chirac na afloop van een bezoek aan Cherbourg. Hij drong er nog eens op aan dat er strengere regels voor de scheepvaart komen voor het einde van het jaar, dat wil zeggen nog tijdens het Franse voorzitterschap van de Europese Unie.

Vorig jaar, na de ramp met de Erika die de Bretonse kusten tot op de dag van vandaag vervuult, had de Franse regering al toegezegd zich daarvoor in te spannen.

In Frankrijk neemt het protest toe tegen maatschappijen die uit financiële overwegingen goedkope 'roestbakken' inhuren om hun soms gevaarlijke lading te vervoeren. Met name de Bretonse en Normandische wateren en kusten zijn daar sinds 1979 geregeld de dupe van geworden. Elke dag varen zo'n 630 schepen door het Kanaal, waarvan er honderd niet of nauwelijks zeewaardig zijn: gemiddeld één gevaarlijk schip per kwartier.

3 Styreen

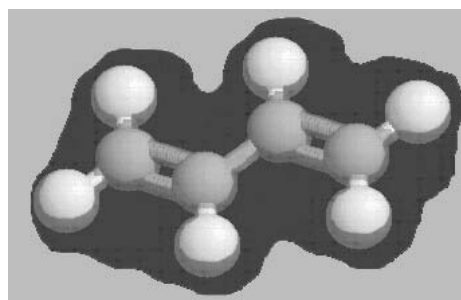
3.1 Introductie

Styreen is ook wel bekend als: fenylethyleen, vinylbenzeen of styrol, is een belangrijke onverzadigde aromatische monomeer in de industrie. Het komt in de natuur voor in kleine proporties en dan vooral in planten en voedsel. In de 19^e eeuw is styreen voor het eerst geïsoleerd uit natuurlijke stoffen. Het is aangetroffen in onder andere kaneel, koffiebonen, pinda's en ook is het gevonden in teer.

De ontwikkeling van commerciële processen voor het produceren van styreen vond plaats in 1930 en is gebaseerd op het onttrekken van water aan ethylbenzeen.

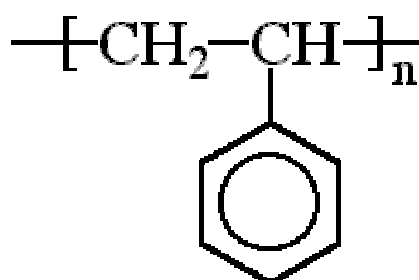
De behoefte aan synthetisch styreen groeide door de behoefte aan butadiëen rubber tijdens de 2^e wereldoorlog. butadiëen rubber is een verbinding van styreen en butadiëen(butaan met 2 dubbele bindingen, zie figuur 1). Na 1946 nam de capaciteit voor massaproductie toe waarbij een zuivere monomeer kon worden geproduceerd. Deze monomeer vormde een stabiel zuiver kleurloze en goedkope polymeer. In vreedstijd nam het gebruik van dit plastic enorm toe en nu is nog steeds een van de goedkoopste plastics.

De monomeer styreen is een vloeistof waar men makkelijk en veilig mee kan werken. De activiteit van de vinylgroep zorgt ervoor dat styreen makkelijk (co-) polimeriseert. De vinylgroep is de $\sim\text{CH}_2\text{-CH}\sim$ groep(zie figuur 2). Toen de benodigde technologie vrijkwam door verlopen patenten veranderde styreen zeer snel in een chemisch massa product.



1,3-butadiëen

fig. 1



Structuurformule van styreen polymeer fig. 2

3.2 Chemische Eigenschappen

De belangrijkste reacties van styreen zijn polymerisatie tot polystyreen, maar het is ook de co-polymerisatie met andere monomeren. De co-polymerisatie met butadieen die Buna Synthetisch rubber geeft, is de reactie die leidde tot de ontwikkeling van de styreen industrie.

Oxidatie van styreen in de lucht is van essentieel belang. De reactie leidt tot veel peroxides, door de aanwezigheid van vrije radicalen. Styreen kan ook oxideren met andere moleculen onder andere: benzaldehyde, formaldehyde en carbonzuren.

Polystyreen kan een additiereactie ondergaan aan beide kanten van de ketting en een substitutiereactie in de ring. Behandeling met bromide radicalen in koude omgeving geeft additie, wat leidt tot styreen-dibromide. Dit kristalliseert goed en wordt gebruikt om aan te tonen hoeveel styreen er in oplossing is.

.....

3.3 Zelfde soort monomeren

De ring en de zijketen van styreen kunnen worden vervangen door vele verschillende andere moleculen; alleen de volgende andere stoffen hebben commerciële interesse gewekt: vinyltolueen, divinylbenzeen, α -methylstyreen, chlorostyreen en vinylbenzyl chloride.

3.3.1 Vinyltolueen

Vinyltolueen (VT), p-methylstyreen (PMS), $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$, is een speciale monomeer, omdat het dezelfde eigenschappen heeft als styreen. Het is commercieel te verkrijgen als twee verschillende soort isomeren, namelijk meta- en para-isomeren. Vele jaren bestond de mix voor 68% uit meta-Vinyltoluene en 32% para p-Methylstyreen en was alleen als isomeer verkrijgbaar. De VT mix is oorspronkelijk ontwikkeld om te kunnen concurreren met styreen, met het idee dat de toluene groep een voordeel had op de benzeengroep. Hoe dan ook benzeen bleef goedkoop en beschikbaar en VT was duurder om te produceren dan styreen. Dus bleef er weinig markt over voor de VT mix. Het voordeel van de para specifieke productie tot ethyltoluene door gebruik van zeolieten technologie heeft het mogelijk gemaakt om 97% PMS te kunnen scheiden van de originele VT mix.

De reactiviteit van VT is hetzelfde als die van styreen, dus het ondergaat zowel homopolymerisatie als copolymerisatie. Homopolymerisatie houdt in dat het reageert met dezelfde monomeer, bij copolymerisatie is het met verschillende monomeren. Polymerisatie kan opgang gebracht worden doormiddel van toevoegen van: een sterk zuur, peroxides, perchloraten (ClO_3) of hypochlorieten. Het reageert ook met zuurstof en halogenen op dezelfde manier als styreen, maar juist door de extra zijketen, worden sommige chemische en stoffen die gevormd zijn veel complexer.

De onttrekking van water aan ethyltoluene, zodat vinyltoluene wordt gevormd, is hetzelfde proces als het onttrekken van water aan ethylbenzeen zodat styreen ontstaat. Dit gebeurt door super hete stoom en een gangbare katalysator (FeCl_3) te gebruiken. Destillatie moet gebeuren in vacuüm en op ene geschikte temperatuur, onder de 10°C , bovendien is hydroquinon gewenst om polymerisatie zoveel mogelijk tegen te gaan. Ook wordt de monomeer bewaard onder de 10°C bovendien, wordt er 12mg/kg TBC toegevoegd tijdens opslag en transport.

3.3.2 Divinylbenzeen

Divinylbenzeen (DVB) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ De commerciële monomeer is een mix van m- en p-DVB (2,25: 1) verdund met ethylvinylbenzeen. De methode van het fabriceren is precies gelijk aan die van Styreen: endothermische dehydrogenatie van een isomeer van ethylbenzeen (2-ethylbenzeen) en de zijstroom 1,3-diethylbenzeen. Endothermische dehydrogenatie, de onttrekking van water met behulp van warmte toevoer. Diethylbenzeen wordt verneveld en daarna gemengd met 600°C stoom zo ontstaat divinylbenzeen. Alle gereageerd en niet gereageerde stoffen worden nu gescheiden door destillatie in vacuüm en toegevoegde polymerisatie remmer.

Divinylbenzeen is een nog reactievere stof dan styreen en kan bovendien met veel meer verschillende monomeren copolymeriseren. Door de 2 vinyl groepen, worden de uiteindelijke polymeren kruisend aan elkaar verbonden. Kruislingse verbinding verbetert de levensduur, zorgt voor hogere temperatuur weerstand DVB is gelijk aan het styreen monomeer wat betreft giftigheid. De MAC waarde van Divinylbenzeen ligt op $53\text{mg}/\text{m}^3$

3.3.3 α -Methylstyreen

α -Methylstyreen (AMS) $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ is een monomeer die veel minder snel en gemakkelijk polymeriseerd als styreen zelf. Het kan geproduceerd worden door onttrekking van water aan isopropylbenzeen. Maar het komt ook als bijproduct vrij, bij de productie van aceton en fenol. De belangrijkste bron van AMS is als bijproduct uit de aceton productie.

AMS reageert net zo heftig als styreen zelf bij (co-)polymerisatie. Hoe dan ook de reactie met een α -methylgroep op zijketen geeft een hele andere chemische reactiviteit, deze monomeer polymeriseert niet zo gemakkelijk. Zo is de monomeer van deze stof vele malen stabielere dan die van styreen en andere vinyl-verbindingen. Ook α -methylstyreen heeft een MAC waarde in de buurt van 265mg/m^3 . AMS heeft een hoger ontbrandingspunt dan styreen en het polymeriseert minder snel tijdens opslag. Het vormt langzaam polymeren van een klein moleculaire massa, nadat zuurstof en een inhibitor zijn onttrokken. De polymeer die wordt gevormd, is een doorzichtige vloeistof. AMS waar de zuurstof en/of inhibitor niet aan zijn onttrokken, voor de opslag, oxideert langzaam tot: aceton, aldehydes en peroxides. Deze kunnen de polymerisatie snelheid beïnvloeden.

Homopolymeren van AMS worden gebruikt in wax en verf. De monomeer wordt ook wel gebruikt om een co-polymeer te vormen met methyl-metacrylaat. De co-polymeer heeft een zeer hoge verbrandingstemperatuur en wordt gebruikt in de voedselindustrie.

3.3.4 Chloorstyreen

Er zijn twee soorten chloorstyreen, ortho-chloorstyreen en para-chloorstyreen, deze soorten zijn zeer reactieve monomeren en ze worden maar in kleine hoeveelheden geproduceerd. De para-isomeer heeft een kookpunt van 192°C en een verbrandingstemperatuur van 60°C . Chloorstyreen is veel reactiever dan styreen en polymeriseert veel makkelijker. Om het op te slaan en te transporteren wordt een inhibitor toegevoegd.

De monomeer kan worden gemaakt door een oxidatie van ortho- of para-chloorethylbenzeen in een oplossing met alcohol gevolgd door onttrekking van water aan de oplossing. Het is mogelijk om een zuiver monomeer para- / ortho-chloorstyreen of een mix van beiden te produceren.

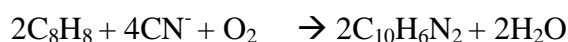
Echte toxicologische data voor chloorstyreen zijn nog steeds niet beschikbaar, maar er wordt aangenomen dat deze gelijk is aan die van styreen, 265mg/m^3 . Chloorstyreen wordt gebruikt in vuurbestendig polyester.

	VT	PMS	DVB	AMS	VBC
Molmassa	118,18	118,18	130,191	118,18	152,62
ontbrandings temperatuur	52,8	52,8	65,6	57,8	104,4
polymerisatie enthalpie KJ/mol	-70	-70		-39,75	(195) -0,42
veradigingspunt (25) g/mL	0,89	0,89	0,91	0,91	
oplosbaarheid in water	0,009%	0,009%	0,005%	0,056%	0,0007%
Zelfontbranding	575	575			610-620

3.4 Risico's voor de gezondheid

Als we kijken naar de grote volumes styreen die geproduceerd en wereldwijd (met name Azië, Europa en V.S.) verspreid worden, komt dit door de grote toepassingsmogelijkheden. Het gaat hier vooral over de vorm in polymeer en dan met name voedselverpakkingen. Er is veel onderzoek gedaan en een grote hoeveelheid literatuur geschreven op gebied van giftigheid.

Styreen is redelijk giftig. De MAC waarde van styreen is op dit moment een punt van discussie. De meeste mensen vinden dat deze te hoog is, hij staat nu op 500mg/kg. Onderzoekers willen deze MAC waarde drastisch verlagen, ze zijn al aan het discussiëren over een MAC waarde van 50mg/kg. Dood na acute blootstelling aan Styreen is nog niet bekend. Styreen irriteert op de huid, vooral wanneer kleding met Styreen is besmet. Styreen damp heeft bij hoge concentraties een irriterend effect op de ogen en slijmvliezen van mensen en dieren. Ze hebben mensen geobserveerd en dit heeft uitgewezen, dat er geen irritatie optreedt bij concentraties van 100mg/kg lucht. Maar kleine hoeveelheden Styreen in een werkplaats samen met een halogeen kan onder invloed van zonlicht traangas($C_{10}H_5N_2Cl$) vormen.



Styreen kan effect hebben op het centrale zenuwstelsel, hierbij ontstaat vermoeidheid en hoofdpijn. Bij een hoog niveau van blootstelling kan bewusteloosheid optreden. Verschijnselen van aantasting van het centrale zenuwstelsel, is beschreven bij vrijwillige tests en arbeiders die blootgesteld hebben gestaan aan concentraties van 375-800mg/kg. Een vermindering van het gehoor en visuele coördinatie, zijn al aangetoond bij een blootstelling van 100mg/kg. Hoewel bij 50mg/kg ook al sommige van deze effecten werden aangetoond. De symptomen van bewusteloosheid zijn al geconstateerd bij arbeiders die bloot hebben gestaan aan concentraties van 50-100mg/kg.

Styreen vormt, in de vorm van styreen -7,8-oxide, [amandelzuur], dit zuur kan worden aangetoond in urine.

Reactievergelijking van styreen -7,8 oxide tot amandelzuur

Dit zuur wordt gevormd bij styreen concentraties van 100mg/kg dit komt overeen met 420mg/m³ lucht. De styreen concentratie in bloed geeft echter een reëler beeld van blootstelling, dan het zuur in de urine of de ingeademde lucht.

De muis blijkt een zeer gevoelige soort te zijn in onderzoek naar styreen en blootstelling daaraan. Muizen hebben klaarblijkelijk een grotere capaciteit om styreen-7,8-oxide te vormen, dan ratten of mensen.

De International Agency for Cancer Research beoordeelde styreen in 1987 als een mogelijke kankerverwekkende stof. Dit gebeurde op dezelfde tijd, dat styreen als niet kankerverwekkende stof werd aangegeven. Deze beoordeling heeft geleid tot een nieuwe wetgeving, in sommige landen en verschillende staten van de V.S. werd styreen opgenomen in een lijst van kankerverwekkende stoffen.

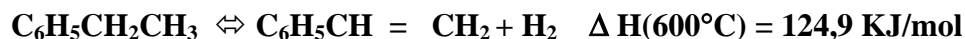
4 Styreen in de Chemische industrie

4.1 Productie

De productie van styreen is wereldwijd en bestaat al meer dan 50 jaar. Hoe dan ook nieuwe variaties op bestaande processen zijn er constant en nieuwe bedrijven bouwen fabrieken en kopen oude over. De bron voor alle commerciële productie van styreen is nog steeds ethylbenzeen. Dit is omgezet tot een halffabrikaat van styreen dat nog afgewekt moet worden tot het zuivere product.

Directe onttrekking van water aan ethylbenzeen om styreen te maken telt 85% van de totale productie. De reactie wordt uitgevoerd door stoom over een katalysator, deze bestaat enkel uit ijzeroxide. De reactie is endotherm en kan ook adiabatisch of isotherm volbracht worden. Beide methodes worden in de industrie gebruikt.

De belangrijkste reactie is de omgekeerde endotherme omzetting van ethylbenzeen tot styreen en waterstof.

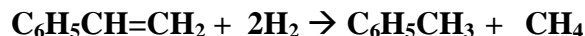


Deze reactie staat weinig warmte af en heeft met katalysator een hoge opbrengst. Als het een omkeerbare reactie in gasfase is, wordt er 2 mol geproduceerd uit 1 mol start materie. Een lage druk zorgt voor een beter verloop van de reactie.

Vergelijkbare reacties zijn: het kraken van ethylbenzeen tot benzeen en ook tot koolstof. Benzeen is een component van benzine, de huidige prijzen maken benzine een aantrekkelijke stof om te produceren. Echter de koolstof die ontstaat, vergiftigt de katalysator.



Styreen reageert met een katalysator tot toluen:



Het probleem met koolstofproductie is dat koolstof de katalysator vergiftigt.

Typische omstandigheden in de commerciële reactors zijn: ca. 620°C en een zo laag mogelijke druk, dit omdat het voor bedrijven goedkoper is. De totale opbrengst hangt af van de relatieve hoeveelheid omzetting naar styreen en de energie die nodig is voor het kraken van beide producten. Op het evenwicht gevormd in deze omstandigheden, de omkeerbare reactie levert 80% omzetting van ethylbenzeen op. Echter de tijd en temperatuur die nodig zijn om een evenwicht te bereiken zijn aanleiding voor bedrijven om te werken met een omzettingshoeveelheid van 50-70%.

Het onttrekken van water aan ethylbenzeen wordt uitgevoerd in aanwezigheid van stoom, dat een drievoudige rol heeft:

1. Het verlaagt de partiële druk van ethylbenzeen, verschuift het evenwicht richting styreen en minimaliseert het warmte verlies.
2. Het geeft de benodigde warmte voor de reactie.
3. Het maakt de katalysator schoon door te reageren met koolstof, er ontstaat koolstofdioxide en waterstof.

Veel katalysatoren zijn voorgeschreven voor deze reactie. Een katalysator, shell 105, domineerde de markt voor vele jaren. Het was de eerste die potas(K_2CO_3) kon insluiten als een promotor voor de water-gas reactie.

Meer dan 75% van alle werkende styreen fabrieken gebruikt de dehydratie reactie adiabatisch in veel reactoren. Dit wil zeggen dat de stof die gedehydrogeneerd moet worden, verneveld wordt. De benodigde warmte voor de reactie wordt op elke trap van de reactor toegevoegd. Door injectie van super hete stoom of door indirecte warmte overdracht.

Nieuwe ethylbenzeen wordt gemixt met gerecycled ethylbenzeen en verdampt. Stoom moet worden toegevoegd om te voorkomen dat ethylbenzeen cocaïne vormt. Deze stroom is verder verwarmt door warmte transport. Superhete stoom wordt toegevoegd om het systeem op reactie temperatuur te krijgen. De adiabatische reactie verlaagd de temperatuur, zodat de uitgaande stroom is herverwarmd voor de overgang naar de tweede reactor. De omzetting van ethylbenzeen kan verschillen per systeem, maar is meestal 35% in de eerste reactor en 65% aan het eind van de reactie. De reactoren draaien op de laagste druk die veilig en uitvoerbaar is. Sommige eenheden werken onder vacuüm terwijl andere werken met een lage positieve druk.

Een andere manier om styreen te maken die heel veel is onderzocht, begint met de Diels – Alder dimerisatie van 1,3butadien tot 4-vinylcyclohexeen-1. De Diels-Alder reactie is een reactie waarbij 4 koolstof atomen en 2 koolstof atomen in een cycloadditie een cyclo hexaan vormen. Deze reactie is exotherm en kan worden volbracht met een temperatuur van $140^\circ C$ en een druk van 4Mpa. Deze productie is economisch niet aantrekkelijk, maar beschikbaarheid en de prijs van butadiëen in de toekomst, kan het nog aantrekkelijk maken.

Er zijn vele pogingen geweest om styreen uit toluene te produceren. Toluene is genoeg beschikbaar, is normaal gesproken op zijn minst 15% goedkoper dan benzeen. Bovendien is het niet zo giftig. Hoe dan ook geen proces is commercieel aantrekkelijk geworden. Monsanto werkte aan een proces om styreen te maken uit de oxidatie van lucht met toluene. Het idee kreeg veel interesse, maar het project werd beëindigd.

4.2 Transport en Opslag

Styreen is een brandbare en erg actieve stof. Het heeft een brandpunt van $31^\circ C$. Als styreen polymeriseert. dan is dit een exotherme reactie, waarbij 70 kiljoule per mol vrij komt. Dit feit zorgt er voor, dat als styreen ongecontroleerd gaat polymeriseren in een container er een temperatuur van $300^\circ C$ ontstaat en bovendien ontstaat er dan ook een hoge druk in de container. Verder kunnen we vertellen dat Styreen al meer dan 50 jaar op grote schaal in de kunststofproductie wordt gebruikt. Mocht een transport middel of opslag plaats van styreen lekken dan is dit makkelijk te ontdekken, dit door de typische styreen lucht die men al ruikt bij 5mg in 1 kilogram lucht. Om te voorkomen dat

styreen tijdens de opslag gaat polymeriseren wordt vaak 4-tert-butylcatechol (TBC) gebruikt, soms ook Hydroquinon, maar dit is niet zo effectief. Styreen kan met een verhouding van 5 mg TBC per kg Styreen 6 maanden lang op een temperatuur van 20°C bewaard worden, dit valt terug tot 3 maanden bij 30°C. Hiernaast moet er ook zuurstof aanwezig zijn in de opslag plaats om de werking van de inhibitor te verbeteren.

Styreen in opslag is vaak opgevuld met een edelgas; wat gedeeltelijk oplosbaar is in de monomeer. De opslag van deze gassen moet volgens strenge regels gebeuren. Wanneer het zuurstof gehalte lager is dan 8 vol% in het edelgas, dan is de mogelijkheid van een explosie het geringst.

De opslag en transport containers van styreen zijn van standaard staal (een mengsel van ijzer met 8 massa% koolstof) of Aluminium. Want roest gedraagt zich als katalysator voor de polymerisatie van styreen. Dus zinkblokken zijn vereist, dit is om oxidatie van staal tegen te gaan, voor opslagsilo's. Koperen fittingen moeten worden vermeden, want deze kunnen leiden tot een verkleuring van Styreen. Het opslaan in een vrachtschip, mag niet in een warm compartiment.

5 meten en luchtbehandeling

5.1 regelgeving

In het arbeidsomstandighedenbesluit (Arbobesluit) is de registratie vastgelegd van de mogelijke blootstelling van werknemers aan stoffen die op het werk worden gebruikt en die een gevaar voor de gezondheid kunnen opleveren. De beoordeling hiervan is een vast onderdeel van de verplichte risico-inventarisatie en -evaluatie die een werkgever in zijn bedrijf moet uitvoeren. In grote lijnen komt de voorgeschreven systematiek er op neer, dat de aard, duur en mate van blootstelling van werknemers aan een stof dient te worden vastgesteld. Tevens moet worden getoetst of de betreffende blootstelling leidt tot schade aan de gezondheid.

MAC-waarden

Een grenswaarde is een geschikt instrument om vast te stellen of werknemers blootstaan aan een schadelijke concentratie van een stof. Voor dit doel heeft de overheid luchtgrenswaarden vastgesteld, de zogenaamde MAC waarden (maximaal aanvaardbare concentraties)

MAC waarden bevorderen niet alleen de veiligheid van de werknemer binnen zijn werkomgeving, maar dragen ook bij aan een schoner milieu. Door het vaststellen van maximale grenzen, wordt de uitstoot van gevaarlijke stoffen beperkt. Wat dan ook weer ten goede komt aan de mens.

Maatregelen

Overschrijding van de grenswaarden of een grote kans dat dit optreedt, is een reden om gerichte maatregelen te nemen. Het gevaar moet zo dicht mogelijk bij de bron worden bestreden. Daarmee wordt de beste oplossing van het probleem bereikt. Met de MAC view® is het mogelijk deze omstandigheden te meten en vast te leggen. Hierdoor is men altijd in staat haar werknemers en de Arbodienst inzicht te geven in de omstandigheden van de werkomgeving.

5.2 mens en milieu

Het is bekend dat organische oplosmiddelen “neurotische” (giftige) eigenschappen bezitten. Ze kunnen het zenuwstelsel aantasten. Deze schadelijke werking kan tot ernstige klachten leiden, die een grote belasting vormen voor de werknemer en zijn sociale omgeving: het Organisch Psycho Syndroom (OPS).

Het feit dat werknemers gevaar lopen, is voldoende reden om blootstelling zoveel mogelijk te voorkomen. Uiteindelijk is niet alleen de weknemer daar goed mee, maar ook de werkgever is gebaat bij een “gezond” bedrijf.

In Nederland komen zo’n half miljoen mensen door hun beroep in aanraking met organische oplosmiddelen. Veel van deze stoffen hebben een MACwaarde (maximaal aanvaarde concentratie).

Deze grenswaarden zijn goede instrumenten om gezonde arbeidsomstandigheden voor werknemers te bewerkstelligen.

Toch worden de laatste jaren steeds meer ziektegevallen gemeld (zo’n 100 à 200 per jaar in Nederland) waarvan bepaalde gezondheidsklachten in verband worden gebracht met blootstelling aan organische oplosmiddelen. Voorbeelden van klachten zijn: verminderde aandacht, slecht kunnen onthouden, niet meer logisch kunnen denken, waarnemingsstoornissen, bewustzijnsverstoring, slecht kunnen rekenen, niet meer kunnen samenvatten. Allen vallen onder één gemeenschappelijke noemer: verwardheid. De laatste tijd is duidelijk geworden dat blootstelling aan organische oplosmiddelen ook bij lagere concentraties dan de MACwaarde kan leiden tot OPS.

OPS is een verzamelnaam voor een aantal psychische aandoeningen met bovengenoemde symptomen waarbij het centraal zenuwstelsel verstoord is. De verschijnselen worden veroorzaakt doordat de hersenen niet meer goed functioneren.

Het is moeilijk om een beeld te krijgen van de omvang van het probleem omdat in Nederland OPS nog niet als beroepsziekte wordt erkend. Diverse instanties ijveren daar inmiddels voor. In Denemarken, waar OPS wel die status heeft, kregen tussen 1976 en 1992 4500 werknemers op basis van OPS een uitkering wegens arbeidsongeschiktheid. De Nederlandse beroepsbevolking is ruim twee maal zo groot als de Deense, zodat een voorzichtige schatting voor Nederland betekent dat in de laatste 25 jaar 10-15.000 mensen blijvende schade hebben opgelopen door het werken met organische oplosmiddelen.

Risico-inventarisatie en –evaluatie

De basis voor goede arbeidsomstandigheden in een bedrijf wordt gelegd door de risico-inventarisatie en –evaluatie. Daarmee worden gevaren die aan het werk zijn verbonden overzichtelijk weergegeven. Het is namelijk belangrijk te weten met welke stoffen en concentraties er wordt gewerkt.

Deze concentraties moeten door metingen of een onderbouwde schatting worden vastgesteld. De uitkomsten van deze metingen worden daarom uiteindelijk met de vastgestelde grenswaarden (MAC-waarden) vergeleken. Er zijn voorbeelden bekend waarbij bedrijven fikse schadevergoedingen hebben moeten uitkeren, nadat was aangetoond dat werknemers arbeidsongeschikt raakten door het in gebreke blijven van werkgevers.

Deze metingen en registraties kun je heel goed doen met behulp van de MAC view®. Met dit apparaat is het ook heel goed mogelijk schadelijke uitstoot te meten hierdoor kunnen maatregelen genomen worden om de uitstoot van schadelijke stoffen beperken. Dit komt het milieu weer ten goede.

5.3 Metingen

Het meten van vervuiling in de lucht is begonnen met het meten van vaste deeltjes in de lucht. Dit gebeurde met behulp van een infrarood laser en een verwarmingselement. De lucht komt hierbij binnen door een rooster in de onderkant van de sensor. Door het verwarmingselement steeg de lucht met de deeltjes langs de infrarood bundel op. De lichtsensor mat het aantal passerende deeltjes. Hierdoor werd de vervuiling weergegeven in parts per million (ppm). Dit was de allereerste sensor die luchtvervuiling kon meten.

Tegenwoordig bestaan er meer dan 80 sensoren, die allemaal instaat zijn om een specifieke stof aan te tonen. Het grootste gedeelte van deze sensoren bestaat uit metaaloxide sensoren.



Voorbeeld van een explosie veilige sensor figuur 3

Door de vervuilende stoffen in de lucht hebben alle oxides een eigen weerstand en geleiding. Uit deze eigenschappen kan men concentraties en aanwezige stoffen aantonen.

Sensoren die we in de toekomst kunnen verwachten zijn de zogenaamde biosensoren. Deze kunnen bijvoorbeeld van toepassing zijn in de tandheelkundige sector. Hierbij kan de tandarts met behulp van de sensor gebreken aantonen die met het blote oog niet goed te zien zijn. Stoffen die bij tandbederf vrijkomen worden door de sensor op gemerkt, voordat het gaatje of tandbederf zichtbaar wordt.

Metingen van deze sensoren worden omgezet in digitale signalen, die zowel cijfers kunnen tonen als zuiveringsapparatuur kunnen aansturen. Op deze manier is het mogelijk om de concentraties stoffen in de lucht cijfermatig weer te geven. Ook is een toepassing mogelijk om afhankelijk van deze concentraties de zuiveringsapparatuur automatisch harder of zachter te laten draaien. Door deze digitale metingen kan men een zeer uitgebreid en nauwkeurig logboek bijhouden met daarin alle relevante gegevens.

6 biologische zuivering

Een biofilter installatie werkt volgens het principe van opgeloste stoffen. Zoals de aarde zelf ook vervuild oppervlakte water zuivert, zo zuivert een biofilter ook het water. Het voorbeeld dat wij hier gebruiken is gebouwd bij "General Electric Plastics" in Bergen op Zoom. De filter zuivert eigenlijk vervuild water, maar door een slimme toepassing is het mogelijk om ook uit vervuilde lucht, de gassen uitstoot te filteren. Dit wordt gedaan door het mengen van water nevel en vervuilde lucht. Zo binden veel deeltjes zich aan het water. Wat op deze manier op de compost bedden gesproeid kan worden.

In eerste instantie wordt er door een dikke pijpleiding afval gas afgevoerd, dit wordt in deze grote uitlaat gemeten. Hierdoor weet men hoeveel en welke vervuilende stoffen er in het gas mengsel zitten. Deze vervuiling wordt geregistreerd en de bevochtiging wordt er op afgesteld. De bevochtiging is niks anders dan stoom dat op dit vervuilde gas wordt geblazen.

Het gasmengsel wat nu ook veel waterdamp bevat koelt direct af hierdoor komen veel vervuilde stoffen in het inmiddels gecondenseerde water terecht. De lucht is nu al voor een groot gedeelte gezuiverd. De overige zuivering kan niet gedaan worden met biologische zuivering, maar wel met een koolstoffilter.

Vanaf nu bestaat de biologische filtering van een gasmengsel nog maar uit de biologische filtering van vervuild water. Dit gebeurt doordat men in een 5 meter hoog gebouw aan het plafond een heleboel sproeiers heeft hangen. Deze sproeiers vernevelen het vervuilde water over een compost laag. Deze laag is 17 bij 17 meter en heeft een dikte van 1,25 meter. In deze kunstmatige aardbodem worden voor zowel de grond als de bacteriën en andere levenden organismen veel stoffen uit het water gehaald. Het water druppelt nu langzaam naar door het hele compostbed heen en valt vervolgens op het 2^e bed. Het 2^e bed is identiek aan het 1^e, alleen een stuk minder vervuild. Ook de lucht wordt door deze bedden heen gepompt onder druk, zodat deze voor het grootste gedeelte toch biologisch gezuiverd is.

Nu is de biologische zuivering eigenlijk helemaal klaar, zowel de vervuiling in de lucht als in het water worden nu nog één keer gemeten. En zijn ze goed gezuiverd, dan wordt het water afgevoerd, om opnieuw gebruikt te worden en de gezuiverde lucht gaat via een schoorsteen omhoog.

Verwijderings rendement biofilter

Stof	Rendement (%)
Tolueen	74
Styreen	100
DBA	100
overige	83
totale	87

7 Praktische toepassing in industrie

We hebben een rondleiding gehad bij “van der Bijl”, dit is een polyesterverwerkend bedrijf in Dinteloord. In dit bedrijf verbruiken ze Styreen tot vorming van een glasvezel polyester om verschillende producten te maken.

Bij dit proces komen veel chemische oplosmiddelen vrij, waardoor zij een luchtbehandeling systeem hebben laten installeren. In de productiehal van dit bedrijf zijn twee sensoren aanwezig, die via internet alle gegevens in een database zetten en tevens automatisch de luchtcirculatie kunnen aansturen.

Het gemiddelde van de sensoren wordt geregistreerd en gebruikt. Dit komt omdat de ene sensor boven een spuitcabine hangt, waar de emissie hoog is. De ander hing aan de achterwand bij de drogende producten, hier was de emissie minder hoog. Het voordeel bij deze oplosmiddelen is dat je ze nog zelf ruikt, maar in andere gevallen is men aangewezen op sensoren.

In de hal stond een grote kast, hierin bevond zich alle verwerkingsapparatuur van de sensoren die staan ingeschakeld op de ventilatoren. Mocht de concentratie te hoog worden dan werd er meer schone lucht de hal ingeblazen en meer vervuilde lucht afgevoerd.

De afvoerschacht bevond zich op de grond, omdat Styreen zwaarder is dan lucht. Op het dak bevonden zich vier enorme schoorstenen. Deze zijn uitgerust met warmte wisselaars, dit is vanuit economisch oogpunt om energie te besparen.

Van der Bijl heeft dit systeem laten installeren om twee redenen. De eerste is de wettelijk verplichting om inzicht te kunnen geven in de werkomstandigheden. Op een dag van acht uur mag er gemiddeld niet meer dan 25 ppm gemeten worden, voor een gezonde werkomgeving.

De tweede reden heeft met besparing te maken. Door de metingen is het mogelijk dat de ventilatie wordt gestuurd. Hierdoor hoeft deze ventilatie niet constant op honderd procent van zijn vermogen te draaien. Dit is een zeer grote besparing qua energiekosten, denk hierbij aan enkele duizenden euro's per jaar.

8 Practicum profielwerkstuk

Stappenplan om styreen te maken:

Stap 1:

2-fenylethanol verwarmen in aanwezigheid van $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$ of $\text{K}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (onder invloed van NaOH/KOH) \Rightarrow $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Stap 2:

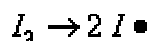
Water en vervolgens styreen kunnen uit het reactiemengsel worden gedestilleerd. De destillatie vindt plaats op een temperatuur van 100°C , zodat het water verdampt en de styreen met een kooktraject tot 145°C achterblijft. Vang water op in een kolkje met een beetje hydroquinon om polymerisatie van je styreen tegen te gaan.

Als extra deel:

De gemaakte styreen laten polymeriseren tot vorming van polystyreen.

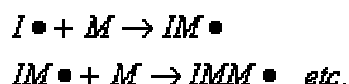
Stap 1:

Een initiator I_2 wordt toegevoegd aan een emulsie van water en styreen. Deze splitst in twee radicalen die de polymerisatie starten:



Stap 2:

De tweede stap is een propagatie: radicaaldeeltjes zullen door middel van de dubbele band van styreen een keten vormen:



Stap 3:

De laatste stap is een terminatie: hierdoor wordt de reactie beëindigd. Een radicaal botst met een ander radicaal:



Andere polymerisatiereactie:

Doel:

Door polymerisatie een kunststof bereiden van styreen tot polystyreen.

Bij deze proef maken we ook een onderscheid tussen een bereiding met een initiator of met een katalysator.

Benodigheden:

Exp 1: 8 ml styreen

2 cm benzoylperoxide (initiator)

Exp 2: 2 ml styreen

Enkele FeCl₃- kristallen (katalysator)

Werkwijze:

Exp 1: Men brengt in een proefbuis 8 ml van het monomeer styreen. Hierbij voeg je ± 2cm benzoylperoxide als initiator – deze neemt deel aan de reactie -. Dit proefbuisje brengt men dan 10 à 20 minuten in een warm waterbad van rond de 95 °C.

9 bronnenlijst

literatuur

- R.H. Boundy, R.F. Boyer: *styrene, it's Polymers, Copolymers and Derivatives*, Reinhold publ. Co. New York 1952; reprinted by Hafner Publishing Corp., Darien, Conn., 1970
- K.E. Coulter, H. Kehle, B.F. Hiscock in E.C. Leonard: *High Polymers*, Wiley-Interscience, New York, vol 14
- Shell Chemical, Technical Bulletin on Shell 005, Shell 105 Dehydrogenation Catalysts, 78:14 Houston, Texas 1978
- *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 4th ed., 22, 298
- Phillips, US 4 117 025, 1978 (T. C. Liebert, W. A. McClintock)
- Phillips, US 3 377 397, 1968 (P. L. Maxfiel)
- Phillips, US 4 144 278, 1979 (D.J. Strope)
- BASF, US 3 903 185, 1975(H. –H. Vogel, H. –M. Weitz, E. Lorenz, R. Platz)
- Monsanto, US 3 965 206, 1976 (H. W. Scheeline, J. J. L. Ma)
- Monsanto, US 4 140 726, 1979 (M. L. Unland, G. E. Barker)
- R. Kuhn, K. Birett: *Merkblätter gefährliche Arbeitsstoffe*, Blatt Nr. S 25, Verlag Moderne Industrie, München 1978
- Chem systems, Styrene/Ethylbenzene 91-9, Tarrytown, New York, 1992
- R. L. Zielhuis *et al.* : *14th Int. Congr. Occup. Health*, Madrid, 3, 1992
- C. P. Carpenter *et al.*, *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 26(1944) no. 3, 68.
- H. Harkonen, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 40 (1977) 231.

Personen

- Emiel Streng, *Airview systems*, Bergen op Zoom
- Wim Wiellaard, *Airview systems*, Bergen op Zoom
- Hans van Linschoten, *General Electric Plastics*, Bergen op Zoom
- Van der Bijl, *polyester verwerkende industrie*, Dinteloord