

JRC SCIENCE AND POLICY REPORTS

Merkblatt über die Besten Verfügbaren Techniken (BVT) für das Raffinieren von Mineralöl und Gas

*Richtlinie über Industrieemissionen 2010/75/EU
(Integrierte Vermeidung und Verminderung von
Umweltverschmutzung)*

Pascal Barthe, Michel Chaugny, Serge Roudier,
Luis Delgado Sancho

2015



Mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Sprache

Übersetzung veröffentlicht November 2017

Das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit und die 16 Bundesländer haben eine Verwaltungsvereinbarung geschlossen, um gemeinsam eine auszugsweise Übersetzung der BVT-Merkblätter ins Deutsche zu organisieren und zu finanzieren, die im Rahmen des Informationsaustausches nach Artikel 13 (3) der Richtlinie 2010/75/EU über Industrieemissionen erarbeitet werden. Die Vereinbarung ist bereits für die Vorgängerrichtlinie (IVU-Richtlinie) am 10.1.2003 in Kraft getreten. Von den BVT-Merkblättern sollen die für die Genehmigungsbehörden wesentlichen Kapitel übersetzt werden.

Als Nationale Koordinierungsstelle für die BVT-Arbeiten wurde das Umweltbundesamt (UBA) mit der Organisation und fachlichen Begleitung dieser Übersetzungsarbeiten beauftragt. Das Kapitel des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „Raffinieren von Mineralöl und Gas“, in denen die Besten Verfügbaren Techniken beschrieben sind (*Kapitel 4*), wurde im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt.

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

Für das Kapitel 5 (Schlussfolgerungen für das Raffinieren von Mineralöl und Gas) hat der Sprachendienst der Europäischen Kommission die offizielle Übersetzung angefertigt. Wie in Artikel 13 (5) der Richtlinie 2010/75/EU dargelegt, wurde am 9. Oktober 2014 der Durchführungsbeschluss (2014/738/EU) über die BVT-Schlussfolgerungen, wie sie hier in Kapitel 5 enthalten sind, angenommen und am 28. Oktober 2014 im Amtsblatt der Europäischen Union veröffentlicht.

Diese deutschen Übersetzungen stellen keine rechtsverbindliche Übersetzung des englischen Originaltextes dar. Bei Zweifelsfragen muss deshalb immer auf die von der Kommission veröffentlichte englischsprachige Version zurückgegriffen werden. Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (<http://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaft-konsum/beste-verfuegbare-techniken/sevilla-prozess/bvt-download-bereich>) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

SprachenService Theobald
Praunheimerweg 127
60439 Frankfurt am Main
E-Mail: heidrun.theobald@t-online.de

This document is one from the series of foreseen documents listed below (at the time of writing, not all documents have been drafted):

Reference Document on Best Available Techniques	Code
Ceramic Manufacturing Industry	CER
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Emissions from Storage	EFS
Energy Efficiency	ENE
Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Food, Drink and Milk Industries	FDM
Industrial Cooling Systems	ICS
Intensive Rearing of Poultry and Pigs	IRPP
Iron and Steel Production	IS
Large Combustion Plants	LCP
Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers	LVIC-AAF
Large Volume Inorganic Chemicals – Solids and Others Industry	LVIC-S
Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Management of Tailings and Waste-rock in Mining Activities	MTWR
Manufacture of Glass	GLS
Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
Non-Ferrous Metals Industries	NFM
Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide	CLM
Production of Chlor-Alkali	CAK
Production of Polymers	POL
Production of Pulp, Paper and Board	PP
Production of Speciality Inorganic Chemicals	SIC
<i>Refining of Mineral Oil and Gas</i>	REF
Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Smitheries and Foundries Industry	SF
Surface Treatment of Metals and Plastics	STM
Surface Treatment Using Organic Solvents	STS
Tanning of Hides and Skins	TAN
Textiles Industry	TXT
Waste Incineration	WI
Waste Treatment	WT
Wood and Wood Products Preservation with Chemicals	WPC
Wood-based Panels Production	WBP
Reference Document	
Economics and Cross-media Effects	ECM
General Principles of Monitoring	MON

Electronic versions of draft and finalised documents are publicly available and can be downloaded from <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

PREFACE

1. Status of this document

Unless otherwise stated, references to ‘the Directive’ in this document refer to Directive 2010/75/EU of the European Parliament and the Council on industrial emissions (integrated pollution prevention and control) (Recast).

The original best available techniques (BAT) reference document (BREF) for the Refining of Mineral Oil and Gas (REF) was adopted by the European Commission in 2003. This document is the result of a review of that BREF. The review commenced in January 2008.

This BAT reference document for the Refining of Mineral Oil and Gas forms part of a series presenting the results of an exchange of information between EU Member States, the industries concerned, non-governmental organisations promoting environmental protection and the Commission, to draw up, review, and where necessary, update BAT reference documents as required by Article 13(1) of the Directive. This document is published by the European Commission pursuant to Article 13(6) of the Directive.

As set out in Article 13(5) of the Directive, the Commission Implementing Decision 2014/738/EU on the BAT conclusions contained in Chapter 5 was adopted on 9 October 2014 and published on 28 October 2014¹.

2. Participants in the information exchange

As required in Article 13(3) of the Directive, the Commission has established a forum to promote the exchange of information, which is composed of representatives from Member States, the industries concerned and non-governmental organisations promoting environmental protection (Commission Decision of 16 May 2011 establishing a forum for the exchange of information pursuant to Article 13 of the Directive 2010/75/EU on industrial emissions (2011/C 146/03), OJ C 146, 17.05.2011, p.3).

Forum members have nominated technical experts constituting the technical working group (TWG) that was the main source of information for drafting this document. The work of the TWG was led by the European IPPC Bureau (of the Commission’s Joint Research Centre).

3. Structure and contents of this document

Chapters 1 and 2 provide general information on the **Refining of Mineral Oil and Gas** and on the industrial processes and techniques used within this sector.

Chapter 3 provides data and information concerning the environmental performance of installations within the sector, and in operation at the time of writing, in terms of current emissions, consumption and nature of raw materials, water consumption, use of energy and the generation of waste.

Chapter 4 describes in more detail the techniques to prevent or, where this is not practicable, to reduce the environmental impact of installations in this sector that were considered in determining the BAT. This information includes, where relevant, the environmental performance levels (e.g. emission and consumption levels) which can be achieved by using the techniques, the associated monitoring and the costs and the cross-media issues associated with the techniques.

¹ OJ L 307, 28.10.2014, p. 38.

Chapter 5 presents the BAT conclusions as defined in Article 3(12) of the Directive.

Chapter 6 presents information on ‘emerging techniques’ as defined in Article 3(14) of the Directive.

Concluding remarks and recommendations for future work are presented in Chapter 7.

4. Information sources and the derivation of BAT

This document is based on information collected from a number of sources, in particular through the TWG that was established specifically for the exchange of information under Article 13 of the Directive. The information has been collated and assessed by the European IPPC Bureau (of the Commission's Joint Research Centre) who led the work on determining BAT, guided by the principles of technical expertise, transparency and neutrality. The work of the TWG and all other contributors is gratefully acknowledged.

The BAT conclusions have been established through an iterative process involving the following steps:

- identification of the key environmental issues for the sector;
- examination of the techniques most relevant to address these key issues;
- identification of the best environmental performance levels, on the basis of the available data in the European Union and worldwide;
- examination of the conditions under which these environmental performance levels were achieved, such as costs, cross-media effects, and the main driving forces involved in the implementation of the techniques;
- selection of the best available techniques (BAT), their associated emission levels (and other environmental performance levels) and the associated monitoring for this sector according to Article 3(10) of, and Annex III to, the Directive.

Expert judgement by the European IPPC Bureau and the TWG has played a key role in each of these steps and in the way in which the information is presented here.

Where available, economic data have been given together with the descriptions of the techniques presented in Chapter 4. These data give a rough indication of the magnitude of the costs and benefits. However, the actual costs and benefits of applying a technique may depend strongly on the specific situation of the installation concerned, which cannot be evaluated fully in this document. In the absence of data concerning costs, conclusions on the economic viability of techniques are drawn from observations on existing installations.

5. Review of BAT reference documents (BREFs)

BAT is a dynamic concept and so the review of BREFs is a continuing process. For example, new measures and techniques may emerge, science and technologies are continuously developing and new or emerging processes are being successfully introduced into the industries. In order to reflect such changes and their consequences for BAT, this document will be periodically reviewed and, if necessary, updated accordingly.

6. Contact information

All comments and suggestions should be made to the European IPPC Bureau at the Institute for Prospective Technological Studies at the following address:

European Commission
JRC Institute for Prospective Technological Studies
European IPPC Bureau
Edificio Expo
c/ Inca Garcilaso, 3
E-41092 Seville, Spain
Telephone: +34 95 4488 284
Fax: +34 95 4488 426
E-mail: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu
Internet: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

**Best Available Techniques Reference Document for the
Refining of Mineral Oil and Gas**

PREFACE.....	I
SCOPE	XXXI
1 GENERAL INFORMATION	1
1.1 THE PURPOSE OF REFINERIES.....	1
1.2 REFINERY SECTOR IN THE EU.....	2
1.2.1 General	2
1.2.1.1 Oil refining.....	2
1.2.1.2 Natural gas refining.....	3
1.2.2 Feedstock.....	3
1.2.2.1 Crude oil feedstock	3
1.2.2.2 Biofuels feedstock growth.....	5
1.2.2.3 Natural gas feedstock	8
1.2.3 European refining capacity.....	9
1.2.3.1 European oil refining capacity	9
1.2.3.2 European natural gas refining capacity	11
1.2.4 Product market	15
1.2.4.1 Petroleum products.....	15
1.2.4.2 Natural gas	18
1.3 EUROPEAN REFINERIES	21
1.3.1 Oil refineries.....	21
1.3.2 Gas refineries	21
1.3.3 Technical characteristics of European refineries.....	24
1.3.4 Employment in the European refinery sector.....	27
1.4 MAIN ENVIRONMENTAL ISSUES IN THE REFINING SECTOR	28
1.4.1 Emissions to the atmosphere	28
1.4.2 Emissions to water	30
1.4.3 Waste generation.....	33
1.4.4 Soil and groundwater contamination.....	34
1.4.5 Other environmental issues	34
2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES	36
2.1 GENERAL OVERVIEW OF REFINERY PROCESSES.....	37
2.2 ALKYLATION	41
2.3 BASE OIL PRODUCTION	44
2.4 BITUMEN PRODUCTION.....	49
2.5 CATALYTIC CRACKING	51
2.6 CATALYTIC REFORMING	55
2.7 COKING PROCESSES	58
2.8 COOLING SYSTEMS	61
2.9 DESALTING	63

2.10	ENERGY SYSTEM	65
2.11	ETHERIFICATION	72
2.12	GAS SEPARATION PROCESSES.....	75
2.13	HYDROGEN-CONSUMING PROCESSES.....	77
2.14	HYDROGEN PRODUCTION	87
2.15	INTEGRATED REFINERY MANAGEMENT.....	91
2.16	ISOMERISATION	93
2.17	NATURAL GAS PLANTS	95
2.18	POLYMERISATION.....	98
2.19	PRIMARY DISTILLATION UNITS.....	100
2.20	PRODUCT TREATMENTS.....	103
2.21	STORAGE AND HANDLING OF REFINERY MATERIALS	106
2.22	VISBREAKING AND OTHER THERMAL CONVERSIONS	109
2.22.1	Visbreaking.....	109
2.22.2	Thermal gas oil unit	110
2.23	NEW HIGH CONVERSION TECHNIQUES.....	111
2.24	TECHNIQUES FOR THE ELIMINATION AND THE VALORISATION OF EXTERNAL WASTE USED AS A SECONDARY RAW MATERIAL	112
2.25	TECHNIQUES FOR THE ABATEMENT OF EMISSIONS	114
3	CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS.....	117
3.1	CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS IN REFINERIES AS A WHOLE	118
3.1.1	Present consumption levels in refineries.....	119
3.1.1.1	Energy.....	119
3.1.1.2	Water	124
3.1.2	Emissions to air.....	127
3.1.2.1	Carbon dioxide emissions	127
3.1.2.2	Nitrogen oxides emissions	128
3.1.2.3	Particulate emissions	132
3.1.2.4	Sulphur oxides emissions	133
3.1.2.5	Volatile organic compounds emissions	141
3.1.2.6	Other emissions to air	144
3.1.2.7	Expression of full or partial site air emissions using ‘bubbles’	145
3.1.3	Emissions to water.....	151
3.2	ALKYLATION	158
3.3	BASE OIL PRODUCTION.....	160
3.3.1	Deasphalting	160
3.3.2	Aromatic extraction	161
3.3.3	High-pressure hydrogenation unit.....	161
3.3.4	Solvent dewaxing.....	161
3.3.5	Hydrofinishing	162
3.4	BITUMEN PRODUCTION	163
3.5	CATALYTIC CRACKING.....	164
3.5.1	Consumption.....	164

3.5.2	Emissions	164
3.5.2.1	Air emissions.....	164
3.5.2.2	Waste water emissions	170
3.5.2.3	Solid wastes.....	170
3.6	CATALYTIC REFORMING	171
3.7	COKING PROCESSES	173
3.8	COOLING SYSTEMS	175
3.9	DESALTING	177
3.10	ENERGY SYSTEM.....	179
3.10.1	Energy management.....	179
3.10.2	Energy capacity and consumption.....	180
3.10.3	Emissions	182
3.10.3.1	Air emissions.....	182
3.10.3.2	Waste water.....	188
3.10.3.3	Solid wastes generated	189
3.11	ETHERIFICATION.....	190
3.12	GAS SEPARATION PROCESSES	191
3.13	HYDROGEN-CONSUMING PROCESSES	192
3.13.1	Hydrotreatment.....	192
3.13.2	Hydrocracking.....	195
3.14	HYDROGEN PRODUCTION	196
3.15	INTEGRATED REFINERY MANAGEMENT.....	199
3.16	ISOMERISATION	201
3.17	NATURAL GAS PLANTS	203
3.18	POLYMERISATION	206
3.19	PRIMARY DISTILLATION UNITS	207
3.20	PRODUCT TREATMENTS	209
3.21	STORAGE AND HANDLING OF REFINERY MATERIALS	211
3.22	VISBREAKING AND OTHER THERMAL CONVERSIONS.....	214
3.22.1	Visbreaking	214
3.22.2	Thermal gas oil units (TGU)	215
3.23	EMISSIONS FROM WASTE GAS TREATMENT TECHNIQUES	216
3.23.1	Sour gas treatments	216
3.23.2	Sulphur recovery units (SRU)	216
3.23.3	Flares.....	217
3.24	EMISSIONS FROM WASTE WATER TREATMENT TECHNIQUES	219
3.25	WASTE GENERATION	222
3.26	MONITORING	224
3.26.1	Monitoring of emissions to air	224
3.26.1.1	Sulphur monitoring	225
3.26.1.2	Emissions from combustion processes.....	225
3.26.1.3	Diffuse VOC monitoring.....	226
3.26.1.4	Odour monitoring.....	235

3.26.1.4.1	Dynamic olfactometry with human assessors	236
3.26.1.4.2	Odour surveys by a committee of residents	237
3.26.2	Monitoring of releases to water	240
3.26.3	Monitoring solid wastes.....	240
3.26.4	Soil and groundwater monitoring	241
4	FÜR DIE BESTIMMUNG DER BVT IN BETRACHT KOMMENDE TECHNIKEN	243
4.1	ALLGEMEINER ÜBERBLICK	245
4.2	ALKYLIERUNG.....	246
4.2.1	HF-Alkylierung.....	246
4.2.2	Schwefelsäure-Alkylierung	248
4.2.3	Vorbehandlung des Einsatzguts durch selektive Hydrierung oder Isomerisierung	250
4.3	GRUNDÖLHERSTELLUNG.....	251
4.3.1	Mehrstufiges Extraktionsverfahren.....	251
4.3.2	Umrüstung einer Solventextraktionsanlage von Furfural oder Phenol auf NMP.....	253
4.3.3	Rückgewinnung der Lösemittel aus der Entparaffinierung	256
4.3.4	Paraffinnachbehandlung	257
4.3.5	Lösemittellagerung und Benchmarking.....	258
4.3.6	Behandlung des schwefelhaltigen Abgases aus der Hydrierung	258
4.3.7	Strippen des Abwassers aus der Aromatenextraktion.....	259
4.3.8	Energieeinsatz und Wärmeintegration.....	259
4.3.9	Katalytische Hydrierverfahren.....	260
4.3.10	Optimierte Anlagen auf Lösemittelbasis mit niedrigerem Lösemittelaustritt..	261
4.4	BITUMENHERSTELLUNG	263
4.4.1	Lagerung von Bitumenprodukten	263
4.4.2	Maßnahmen zur Minderung von Emissionen in die Luft	264
4.4.2.1	Behandlung der Kopfdämpfe.....	264
4.4.2.2	Rückgewinnung des Wärmehalts unkondensierbarer Produkte und Kondensate	264
4.4.2.3	Behandlung von Abgasen aus der Lagerung und dem Umschlag von Bitumenprodukten	265
4.4.2.4	Schwefeldioxidminderung und Schwefelrückgewinnungsanlagen.....	266
4.4.3	Vorbehandlung von Abwasser	266
4.4.4	Heißölsystem	266
4.5	KATALYTISCHES KRACKEN (FCC)	267
4.5.1	Hydrotreatment des FCC-Einsatzguts.....	267
4.5.2	Abhitzeessel und Expander zur Energierückgewinnung aus dem FCC- Regeneratorrauchgas.....	272
4.5.3	Katalysatorwahl	273
4.5.4	Maßnahmen zur Minderung von NO _x -Emissionen.....	275
4.5.4.1	Selektive katalytische Reduktion (SCR).....	276
4.5.4.2	Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR).....	280
4.5.4.3	Low-NO _x -CO-Oxidationspromotor.....	284
4.5.4.4	Spezialadditive zur NO _x -Minderung.....	286

4.5.4.5	Niedertemperaturoxidation (SNERT-Verfahren /LoTO _x -Technologie)	290
4.5.4.6	Prozessoptimierung	292
4.5.5	Maßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen	293
4.5.5.1	Tertiärzyklone	293
4.5.5.2	Elektrofilter (EGR).....	295
4.5.5.3	Sonstige Staubabscheider.....	302
4.5.6	Maßnahmen zur Minderung von SO _x -Emissionen.....	304
4.5.6.1	DeSO _x -Katalysatoradditive.....	304
4.5.6.2	Nasswäsche	313
4.5.6.3	Trocken- und Halbtrockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung	318
4.5.6.4	Meerwasserwäsche.....	319
4.5.7	Leistung von Emissionsminderungstechniken in FCC-Anlagen und Emissionsschwankungen.....	320
4.5.8	Maßnahmen zum Abfallmanagement	325
4.6	KATALYTISCHES REFORMIEREN.....	326
4.6.1	Verringerung und/oder Substitution des eingesetzten Katalysatorpromotors (Chlorvorläufersubstanz).....	326
4.6.2	Reinigung des Regeneratorrauchgases	326
4.6.3	Elektrofilter zur Entstaubung des Regeneratorrauchgases	327
4.6.4	Minderung von PCDD/F-Emissionen aus katalytischen Reforming-Anlagen	328
4.7	VERKOKUNG.....	330
4.7.1	Maßnahmen zur Minderung von Emissionen aus dem Delayed Coking-Verfahren.....	330
4.7.2	Maßnahmen zur Minderung von Emissionen aus dem Fluid Coking-Verfahren.....	331
4.7.3	Maßnahmen zur Minderung von Emissionen aus dem Kalzinierprozess	333
4.7.4	Flexicoking.....	336
4.7.5	Verwendung von ölhaltigen Schlämmen und/oder Abfällen als Cokereinsatz	337
4.7.6	Wassereinsatz beim kombinierten Schneid- und Kühlvorgang.....	338
4.7.7	Koksumschlag und -lagerung	340
4.7.8	Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen	341
4.7.8.1	Minderung staubförmiger Emissionen bei Verkokungsprozessen	341
4.7.8.2	Maßnahmen zur Minderung von SO ₂ -Emissionen.....	342
4.7.8.3	Maßnahmen zur Minderung von NO _x -Emissionen	343
4.7.8.4	Koksgasreinigung.....	343
4.7.9	Maßnahmen zur Minimierung von Einleitungen in Gewässer	344
4.7.9.1	Abwasserbehandlung	345
4.7.9.2	Abscheidung von Öl/Koksstaub aus dem Koksschneidwasser	345
4.7.10	Maßnahmen zur Minderung der Bodenverschmutzung	345
4.7.10.1	Verminderung und Verwertung des Koksstaubs	345
4.8	KÜHLEN	347
4.8.1	Trennung von Kühl- und Prozessabwässern	347
4.8.2	Luftkühlung.....	348
4.8.3	Vermeidung von Ölleckagen ins Kühlwasser	348
4.9	ENTSALZUNG	350
4.9.1	Gute Entsalzungspraktiken.....	350

4.9.2	Verbesserung der Öl/Wasser-Trennung vor Ableitung in die Abwasserbehandlungsanlage	350
4.9.3	Verbesserung der Feststoffabtrennung aus der Wasser/Ölphase	351
4.9.4	Wiederverwendung von Abwässern im Entsalzer	352
4.9.5	Strippen des Entsalzerabwassers.....	353
4.10	ENERGIESYSTEM	355
4.10.1	Energiemanagement.....	356
4.10.1.1	Energieeffizienzmanagement.....	356
4.10.1.1.1	Verbesserung der Energieeffizienz	356
4.10.1.2	Wärmeintegration/-rückgewinnung	358
4.10.1.2.1	Konstruktive Maßnahmen.....	358
4.10.1.2.2	Prozessführung und Instandhaltungsmaßnahmen	359
4.10.1.2.2.1	Dampfmanagement und Reduzierung des Dampfverbrauchs	359
4.10.1.2.2.2	Sonstige Techniken.....	361
4.10.2	Raffineriebrennstoffe: Brennstoffarten und Aufbereitung.....	361
4.10.2.1	Vermehrter Einsatz gasförmiger Brennstoffe	361
4.10.2.2	Aufbereitung von Raffinerieheizgas	366
4.10.2.3	Hydrotreatment von flüssigen Raffineriebrennstoffen.....	367
4.10.3	Energieerzeugungsverfahren	369
4.10.3.1	Prozessöfen und Kessel	369
4.10.3.2	Gasturbinen.....	373
4.10.3.3	Kraft-Wärmekopplungsanlagen (KWK).....	376
4.10.3.4	Schweröl- oder Koksvergasung (IGCC).....	377
4.10.3.5	Wirbelschichtdampferzeuger	379
4.10.4	Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO _x -Minderung	379
4.10.4.1	Low-NO _x - und Ultra-low-NO _x -Brenner	380
4.10.4.2	NO _x -arme Trockenbrennkammern.....	387
4.10.4.3	Rauchgasrezirkulation	388
4.10.4.4	Einspritzen von Verdünnungsmitteln	388
4.10.4.5	Gestufte Verbrennung.....	390
4.10.4.6	Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR).....	390
4.10.4.7	Selektive katalytische Reduktion (SCR).....	395
4.10.4.8	Niedertemperatur-Oxidation.....	399
4.10.4.9	Katalytische Reduktion von CO und NO _x	400
4.10.5	Maßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen.....	402
4.10.5.1	Umstellung auf feststoffarme Brennstoffe	402
4.10.5.2	Dampferstäubung von Flüssigbrennstoffen	403
4.10.5.3	Elektrofilter (EGR)	403
4.10.6	Maßnahmen zur Minderung von SO _x -Emissionen	404
4.10.6.1	Additivzugabe zum Brennstoff.....	404
4.10.6.2	Rauchgasentschwefelungsverfahren	405
4.10.7	Leistung von Emissionsminderungstechniken für Feuerungsanlagen und Emissionsschwankungen	406
4.11	VERETHERUNG	414
4.11.1	Katalytische Destillation.....	414
4.11.2	Vermeidung von Schockbelastungen der biologischen Abwasserbehandlungsanlage	415
4.11.3	Vermeidung von Leckagen wasserlöslicher Verbindungen.....	415
4.12	GASTRENNVERFAHREN	416

4.12.1	Minimierung diffuser Emissionen.....	416
4.12.2	Vermeidung von Emissionen bei der LPG-Odorierung	417
4.13	WASSERSTOFF VERBRAUCHENDE VERFAHREN	418
4.13.1	Hydrierende Entschwefelungsverfahren	418
4.13.2	Katalytische Destillation	419
4.13.3	On-Stream-Katalysator austausch bei der Verarbeitung von Einsatzstoffen mit hohem Metallgehalt	420
4.13.4	Hydrierung niedrigmolekularer Diene	420
4.14	WASSERSTOFFERZEUGUNG	422
4.14.1	Dampfreformierung.....	422
4.14.2	Wärmeaustausch-Reforming (WTR)- Verfahren	424
4.14.3	Partielle Oxidation.....	425
4.14.4	Wasserstoffreinigung	427
4.15	INTEGRIERTES RAFFINERIEMANAGEMENT	429
4.15.1	Instrumente des Umweltmanagement	429
4.15.1.1	Umweltmanagementsystem	429
4.15.1.2	Maßnahmen zur Energieeinsparung	431
4.15.2	Produktionsplanung und -steuerung.....	432
4.15.3	Sicherheitsmanagement.....	433
4.15.4	Wassermanagement.....	433
4.15.4.1	Integrierte Wasserwirtschaft (IWW)	433
4.15.4.2	Abwasser- und Entwässerungssystem.....	435
4.15.4.3	Niederschlagswasser	437
4.15.4.4	Ballastwasser.....	438
4.15.4.5	Löschwasser	438
4.15.4.6	Management im Hinblick auf prioritäre Stoffen	438
4.15.5	Integriertes Emissionsmanagement – "Glockenkonzept"	441
4.15.6	Emissionsmanagement unter Berücksichtigung ungünstiger meteorologischer Bedingungen	447
4.16	ISOMERISIERUNG	450
4.16.1	Isomerisierungsverfahren mit hochaktivem chloridunterstütztem Katalysator.....	450
4.16.2	Isomerisierungsverfahren mit Zeolithkatalysator	450
4.17	ERDGASANLAGEN	452
4.17.1	Erdgassüßung mittels Aminwäsche	452
4.17.2	Schwefelrückgewinnungsanlage	453
4.17.3	Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen.....	453
4.17.4	Maßnahmen zur Minderung von NO _x -Emissionen	453
4.17.5	Maßnahmen zur Minderung von Einleitungen in Gewässer	453
4.17.6	Maßnahmen zur Minderung des Abfallanfalls	454
4.18	POLYMERISATION	455
4.18.1	Emissionsminderung und Katalysatoreinsatz im Prozess	455
4.18.2	Katalysatormanagement und -verwertung.....	456
4.19	PRIMÄRDESTILLATIONSANLAGEN	457
4.19.1	Progressive Destillationsanlage.....	457
4.19.2	Wärmeintegration der Teilanlagen der atmosphärischen Destillationsanlage	459

4.19.3	Wärmeintegration der Teilanlagen der Vakuumdestillations-anlage.....	460
4.19.4	Einsatz von Vakuumpumpen und Oberflächenkondensatoren	461
4.19.5	Absenken des Vakuums in der Vakuumdestillationsanlage	462
4.19.6	Behandlung von unkondensierbaren Gasen aus den Kondensatoren des Dampfstrahlaggregats	462
4.19.7	Abwasserbehandlung und –wiederverwendung	463
4.19.8	Sonstige Maßnahmen für die atmosphärische Destillationsanlage.....	464
4.20	PRODUKTRAFFINATION	465
4.20.1	Kaskadenführung von Laugen	465
4.20.2	Ablaugen-Management.....	466
4.20.3	Nachverbrennung geruchsbeladener Abluft aus dem Süßungsprozess.....	467
4.20.4	Hydrotreating anstelle von Bleicherdefiltrierung	467
4.20.5	Katalytische Entparaffinierung.....	468
4.21	LAGERUNG UND UMSCHLAG VON STOFFEN	470
4.21.1	Unterirdische Kavernenspeicher	470
4.21.2	Festdachtanks mit Schwimmdecke	470
4.21.3	Festdachtanks	472
4.21.4	Schwimmdachtanks	473
4.21.5	Druckbehälter.....	476
4.21.6	Dichtungssysteme für Schwimmdachtanks	476
4.21.7	Lagerungsstrategie	478
4.21.8	Vermeidung von Leckagen aus Tankböden.....	478
4.21.8.1	Tankdoppelböden	479
4.21.8.2	Flüssigkeitsundurchlässige Schutzauskleidung	480
4.21.8.3	Leckageüberwachung	482
4.21.8.4	Kathodischer Korrosionsschutz	483
4.21.9	Auffangräume für Tanklager	483
4.21.10	Verminderung von Tankbodenrückständen	484
4.21.11	Tankreinigungsverfahren	484
4.21.12	Farbanstrich der Lagertanks.....	486
4.21.13	Sonstige gute Lagerungspraktiken.....	487
4.21.14	Inline-Blending	489
4.21.15	Diskontinuierliche Mischanlagen	490
4.21.16	Gaspending bei Befüllungs- und Entleerungsvorgängen	490
4.21.17	Maßnahmen bei der Untenbefüllung	491
4.21.18	Versiegelte Oberflächen	491
4.22	VISBREAKING UND SONSTIGE THERMISCHE UMWANDLUNGS-VERFAHREN	493
4.22.1	Visbreaking.....	493
4.22.1.1	Hydrovisbreaking	493
4.22.1.2	Soaker-Visbreaker	493
4.22.2	Thermisches Gasölverfahren	494
4.22.3	Sauergas- und Abwasserbehandlung	495
4.22.4	Verminderung der Koksbildung in Visbreakern.....	495
4.23	ABGASMINIMIERUNG UND -BEHANDLUNG.....	496

4.23.1	Maßnahmen zur Minderung von CO-Emissionen.....	496
4.23.2	Möglichkeiten zur Minderung von CO ₂ -Emissionen	496
4.23.3	Maßnahmen zur Minderung von NO _x -Emissionen	497
4.23.3.1	Niedertemperatur-Entstickungsverfahren	498
4.23.3.2	Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)	499
4.23.3.3	Selektive katalytische Reduktion (SCR)	501
4.23.4	Staubförmige Emissionen	504
4.23.4.1	Zyklonabscheider	504
4.23.4.2	Elektrofilter (EGR).....	505
4.23.4.3	Filternde Abscheider	506
4.23.4.4	Nassabscheider	507
4.23.4.5	Sonstige Nassverfahren	509
4.23.4.6	Kombination verschiedener Staubabscheidertypen.....	509
4.23.5	Schwefelrückgewinnungs- und Entschwefelungsverfahren.....	510
4.23.5.1	Aminwäsche	511
4.23.5.2	Schwefelrückgewinnungsanlagen (SRG).....	514
4.23.5.2.1	Erhöhung des Schwefelrückgewinnungsgrads im Claus-Prozess	514
4.23.5.2.2	Claus-Tailgasbehandlung (TGB).....	518
4.23.5.2.2.1	Direktoxidation zu Schwefel	519
4.23.5.2.2.2	Weiterführung der Claus-Reaktion.....	519
4.23.5.2.2.3	Reduktion zu H ₂ S und Schwefelrückgewinnung aus H ₂ S	520
4.23.5.2.2.4	Oxidation zu SO ₂ und Schwefelrückgewinnung aus SO ₂	521
4.23.5.2.3	Nasswaschverfahren zur Behandlung von SRG-Abgas	529
4.23.5.2.4	Schwefelentgasung	530
4.23.5.3	Abscheidung von Schwefelwasserstoff und leichtflüchtigen Mercaptanen	531
4.23.5.4	Maßnahmen zur Minderung von Schwefeldioxidemissionen	531
4.23.5.5	Schwefelrückgewinnungsleistung und Leistungsschwankungen von Schwefelrückgewinnungsanlagen	540
4.23.6	Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen.....	543
4.23.6.1	Techniken zur Vermeidung, Erkennung und Minderung diffuser VOC- Emissionen	543
4.23.6.1.1	Techniken zur Vermeidung/Verminderung von VOC-Emissionen im Rahmen der verfahrens- und anlagentechnischen Auslegung	543
4.23.6.1.2	Techniken zur Vermeidung/Verminderung von VOC-Emissionen im Rahmen der Anlagenmontage und Inbetriebnahme	545
4.23.6.1.3	Anwendung eines Programms zur Vermeidung, Erkennung und Verminderung diffuser Emissionen.....	546
4.23.6.2	Dämpferückgewinnungsanlagen	549
4.23.6.3	Dämpfebeseitigung	559
4.23.7	Fackeln	562
4.23.8	Kombiniertes SNO _x -Verfahren zur Minderung von Luftemissionen	569
4.23.9	Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Geruchsemissionen ...	573
4.24	ABWASSERBEHANDLUNG	575
4.24.1	Raffinerieabwassermanagement.....	578
4.24.2	Sauerwasserstripper (SWS).....	580
4.24.3	Kohlenwasserstoffabscheidung/-rückgewinnung aus Abwasser.....	585
4.24.4	Abschließende Abwasserbehandlung.....	587
4.24.4.1	1. Stufe – Ölabscheidung	587
4.24.4.2	2. Stufe – Weitergehende Öl/Wasser/Feststofftrennung	591
4.24.4.3	3. Stufe – Biologische Behandlung	593
4.24.5	Weitergehende Behandlung	599

4.24.6	Globale Leistung von Raffinerieabwasserbehandlungsanlagen	600
4.24.7	Minderung von Geruchsemissionen	614
4.24.7.1	Minderung von Geruchsemissionen aus der Abwasserbehandlung	614
4.24.7.2	Reduzierung von Geruchsemissionen aus Abwasserpufferbecken	615
4.25	ABFALLMANAGEMENT	617
4.25.1	Einführung eines Abfallmanagementprogramms	617
4.25.2	Schlammmanagement und -behandlung	618
4.25.3	Management von verbrauchtem festem Katalysator	621
4.25.3.1	Verringerung und Wiederverwendung von Katalysatorstaub	623
4.25.3.2	Katalysatorabscheidung aus dem Rückstandsöl	624
4.25.4	Verwertung und Wiederverwendung von Abfallstoffen	624
4.25.4.1	Behandlung von schweren Rückständen	624
4.25.4.2	Optimierung der Ölrückgewinnung aus ölhaltigen Schlämmen	625
4.25.4.3	Regenerierung oder Substitution von Filtertonen	625
4.25.4.4	Rückführung nicht spezifikationsgerechter Produkte in den Prozess	625
4.25.4.5	Abfallverwertung /-recycling außerhalb der Raffinerie	626
4.25.4.6	Verwertung von Altschmierstoffen	627
4.25.4.7	Recycling von Laborproben	627
4.25.5	Biologische Abfallbehandlung	627
4.25.6	Abfalllagerung	628
5	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DAS RAFFINIEREN VON MINERALÖL UND GAS	629
	ANWENDUNGSBEREICH	629
	ALLGEMEINE ERWÄGUNGEN	631
	Mittelungszeiträume und Referenzbedingungen für Emissionen in die Luft	631
	Umrechnung der Emissionskonzentration in Referenz-Sauerstoffgehalt	631
	Mittelungszeiträume und Referenzbedingungen für Emissionen in Gewässer	632
	BEGRIFFSBESTIMMUNGEN	633
5.1	ALLGEMEINE BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DAS RAFFINIEREN VON MINERALÖL UND GAS	635
5.1.1	Umweltmanagementsysteme	635
5.1.2	Energieeffizienz	636
5.1.3	Lagerung und Umschlag von Feststoffen	636
5.1.4	Überwachung der Emissionen in die Luft und der maßgeblichen Prozessparameter	637
5.1.5	Betrieb von Abgasbehandlungssystemen	638
5.1.6	Überwachung von Emissionen in Gewässer	639
5.1.7	Emissionen in Gewässer	640
5.1.8	Abfallaufkommen und Abfallwirtschaft	642
5.1.9	Lärmemissionen	642
5.1.10	BVT-Schlussfolgerungen für das integrierte Raffineriemanagement	643
5.2	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN ALKYLIERUNGSPROZESS	644
5.2.1	HF-Alkylierungsprozess	644
5.2.2	Schwefelsäure-Alkylierungsprozess	644
5.3	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR GRUNDÖLHERSTELLUNGSPROZESSE	645

5.4	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN BITUMENHERSTELLUNGSPROZESS	646
5.5	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN FCC-PROZESS	647
5.6	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DAS KATALYTISCHE REFORMIEREN	652
5.7	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN VERKOKUNGSPROZESS	653
5.8	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN ENTSALZUNGSPROZESS.....	655
5.9	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE FEUERUNGSANLAGEN	656
5.10	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN VERETHERUNGSPROZESS	664
5.11	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN ISOMERISATIONSPROZESS	664
5.12	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ERDGASRAFFINERIE	664
5.13	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN DESTILLATIONSPROZESS.....	665
5.14	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DEN PRODUKTRAFFINATIONSPROZESS	665
5.15	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR LAGER- UND UMSCHLAGPROZESSE.....	666
5.16	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR VISBREAKING UND ANDERE THERMISCHE PROZESSE.....	668
5.17	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ABGASENTSCHWEFELUNG	669
5.18	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR FACKELANLAGEN	670
5.19	BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DAS INTEGRIERTE EMISSIONSMANAGEMENT ...	671
5.20	BESCHREIBUNG VON TECHNIKEN ZUR VERMEIDUNG UND STEUERUNG DER EMISSIONEN IN DIE LUFT	675
5.20.1	Staub.....	675
5.20.2	Stickstoffoxide (NO _x).....	676
5.20.3	Schwefeloxide (SO _x).....	677
5.20.4	Kombinierte Techniken (SO _x , NO _x und Staub).....	678
5.20.5	Kohlenstoffmonoxid (CO)	678
5.20.6	Flüchtige organische Verbindungen (VOC).....	680
5.20.7	Andere Techniken	682
5.21	BESCHREIBUNG VON TECHNIKEN ZUR VERMEIDUNG UND STEUERUNG VON EMISSIONEN IN GEWÄSSER.....	683
5.21.1	Abwasservorbehandlung	683
5.21.2	Abwasserbehandlung	683
6	EMERGING TECHNIQUES	685
6.1	REFINERY ACTIVITIES OVERVIEW.....	685
6.2	ALKYLATION	686
6.2.1	Alkylation of paraffins	686
6.2.1.1	Sulphuric acid process.....	686
6.2.1.2	Hydrofluoric acid (HF) process.....	686
6.2.1.3	Solid-acid technology.....	686
6.2.1.4	Ionic liquids (IL)	690
6.2.2	Alkylation aiming to reduce benzene content in gasoline.....	690
6.3	BASE OIL PRODUCTION	691
6.4	CATALYTIC CRACKING	692
6.5	CATALYTIC REFORMING	693

6.6	COKING	694
6.7	ENERGY SYSTEM	695
6.8	ETHERIFICATION	696
6.9	HYDROGEN PRODUCTION	697
6.10	HYDROGEN-CONSUMING PROCESSES	698
6.11	HYDROCRACKING	700
6.12	ISOMERISATION	701
6.13	PRIMARY DISTILLATION	702
6.14	PRODUCT TREATMENTS.....	703
6.15	WASTE GAS TREATMENTS	704
6.16	WASTE WATER TREATMENT.....	706
7	CONCLUDING REMARKS AND RECOMMENDATIONS FOR FUTURE WORK	707
8	ANNEXES	711
8.1	REFINERY CONFIGURATIONS.....	711
8.1.1	Configuration 1: hydroskimming + isomerisation unit.....	712
8.1.2	Configuration 2: catalytic cracker configuration	713
8.1.3	Configuration 3: hydrocracker configuration	714
8.1.4	Configuration 4: complex refinery with hydroconversion and IGCC	715
8.2	REFINERY FEEDSTOCK, INTERMEDIATES AND PRODUCTS.....	717
8.2.1	Crude oil	717
8.2.2	Refinery intermediates and products	719
8.3	COST-EFFECTIVENESS OF IMPLEMENTATION OF SOME TECHNIQUES	722
8.3.1	Basic concepts for cost-effectiveness analysis	722
8.3.2	Basic hypothesis and assumptions used in the REF BREF for economics.....	722
8.4	DESCRIPTION OF ZEOLITES	723
8.5	SOIL AND GROUNDWATER MONITORING – AN EXAMPLE.....	724
8.6	AIR EMISSIONS – THE 'BUBBLE APPROACH': A METHODOLOGY.....	729
8.6.1	APPENDIX A ON 'GOOD PRACTICES' FOR THE IDENTIFICATION AND MAPPING OF ALL INCLUDED SOURCES.....	731
8.6.2	APPENDIX B ON VOLUMETRIC GAS ESTIMATION.....	732
8.6.3	APPENDIX C ON MASS/LOAD EMISSION ESTIMATION	743
8.6.4	APPENDIX D BUBBLE MONITORING	744
	GLOSSAR.....	745
I.	ISO-LÄNDERSCHLÜSSEL	745
II.	WÄHRUNGSEINHEITEN	746
III.	PRÄFIXE VON MAßEINHEITEN	746
IV.	MAßEINHEITEN.....	747
V.	CHEMISCHE ELEMENTE.....	749
VI.	HÄUFIG VERWENDETE CHEMISCHE FORMELZEICHEN.....	750

VII. ABKÜRZUNGEN UND BEGRIFFSFESTLEGUNGEN	751
REFERENCES	757

List of Figures

Figure 1.1:	Refinery sulphur balance trend up to 2010	5
Figure 1.2:	Percentage of biofuel blend	5
Figure 1.3:	World bioethanol fuel production	7
Figure 1.4:	World biodiesel fuel production (European Biodiesel Board, EU Barometer, Biofuels Global Potentials 2007)	7
Figure 1.5:	Global oil refining throughputs	10
Figure 1.6:	Major gasoline and diesel trade to and from the EU	16
Figure 1.7:	Geographical distribution of the European refineries	22
Figure 1.8:	Capacity of the various processes in the EU-27 refineries (O&GJ 2011)	26
Figure 1.9:	Nelson complexity index dispersion for some European refineries per country	27
Figure 1.10:	Distribution of refineries in the EU+ according to the Nelson complexity index	27
Figure 2.1:	General scheme of a complex oil refinery	39
Figure 2.2:	Simplified process flow scheme for a HF alkylation unit	42
Figure 2.3:	Simplified process flow scheme for sulphuric acid alkylation	43
Figure 2.4:	Block scheme of a lubricating oil manufacturing plant with a combination of process options units	46
Figure 2.5:	Simplified process flow scheme of a bitumen blowing unit	50
Figure 2.6:	Simplified process flow scheme for a fluid catalytic cracker	54
Figure 2.7:	Simplified process flow scheme for a continuous catalytic reformer	56
Figure 2.8:	Simplified process flow scheme for a delayed coking unit	59
Figure 2.9:	Simplified process flow scheme for a flexicoker	60
Figure 2.10:	Simplified diagrams of the cooling systems used in refineries	61
Figure 2.11:	Simplified flow diagram of a crude desalter	64
Figure 2.12:	Simplified flow diagram of a fuel gas system	66
Figure 2.13:	Simplified flow diagram of a heavy fuel oil system	67
Figure 2.14:	Block flow scheme for an IGCC process	69
Figure 2.15:	Typical layout of a boiler feed water preparation unit and a steam boiler	71
Figure 2.16:	Simplified process flow scheme of a MTBE production process	73
Figure 2.17:	Simplified process flow scheme of TAME production	74
Figure 2.18:	Simplified process flow scheme for a part of a gas plant	75
Figure 2.19:	Simplified process flow scheme of a distillate hydrodesulphurisation unit	81
Figure 2.20:	Simplified process flow scheme of a hydrocracker (single-stage with recycling)	85
Figure 2.21:	Simplified process flow scheme of a hydroconversion process (moving bed)	86
Figure 2.22:	The four main steps of H ₂ production by steam methane reforming	88
Figure 2.23:	Simplified process flow scheme of an isomerisation unit	93
Figure 2.24:	General block diagram of a natural gas plant	96
Figure 2.25:	Condensate separation in a natural gas plant	97
Figure 2.26:	Gas dehydration in a natural gas plant	97
Figure 2.27:	Simplified scheme of a polymerisation unit	98
Figure 2.28:	Simplified process flow diagram of a crude distillation unit	101
Figure 2.29:	Simplified process flow scheme of a high vacuum distillation unit	102
Figure 2.30:	Simplified process flow diagram of the mercaptan oxidation extraction process	104
Figure 2.31:	Simplified process flow diagram of the caustic cascading system (mercaptan oxidation extraction and sweetening)	105
Figure 2.32:	Examples of some types of storage tanks	107
Figure 2.33:	Simplified process flow scheme for a visbreaking unit	110
Figure 2.34:	Simplified process of a thermal gas oil unit	110
Figure 3.1:	Example of specific emissions and consumption in European refineries	120
Figure 3.2:	Estimated primary energy consumption distributed by refining process in the US	121
Figure 3.3:	Specific energy consumption compared to CO ₂ emissions and site complexity for a sample of EU refineries	123
Figure 3.4:	Use of gaseous fuels and emitted part of sulphur input for a sample of EU refineries sorted by ascending order of specific energy consumption	123
Figure 3.5:	Specific water usage data for a selection of European refineries	124
Figure 3.6:	Specific water consumption breakdown for a sample of European refineries	127
Figure 3.7:	Respective weights of the main NO _x -contributing processes for 12 European refineries not operating a FCC unit as a function of their specific emissions (g/t of feed)	129
Figure 3.8:	Respective weights of the main NO _x -contributing processes for 24 European refineries operating a FCC unit as a function of their specific emissions (g/t of feed)	129

Figure 3.9:	Influence of the configuration, complexity and specific energy consumption on NO _x emissions	130
Figure 3.10:	Influence of the gaseous fuels used for energy supply on the site NO _x emissions	130
Figure 3.11:	Average sulphur output distribution from a sample of European refineries	133
Figure 3.12:	Respective weight of main SO ₂ -contributing processes for 12 European refineries not operating a FCC unit as a function of their sulphur emitted/input ratio	139
Figure 3.13:	Respective weight of main SO ₂ -contributing processes for 24 European refineries operating a FCC as a function of their sulphur emitted/input ratio	139
Figure 3.14:	Influence of the configuration, complexity and crude quality on SO ₂ emissions	140
Figure 3.15:	Influence of the gaseous fuels used for energy supply on the site SO ₂ emissions	141
Figure 3.16:	VOC specific emission range and breakdown for 39 European refineries	143
Figure 3.17:	Equivalent concentration of the NO _x emissions from the whole energy system, FCC and SRU units of 25 European refineries	148
Figure 3.18:	Equivalent concentration of the NO _x emissions from the whole energy system and the FCC unit of 30 European refineries	148
Figure 3.19:	Equivalent concentration of the SO ₂ emissions from the whole energy system and the FCC and SRU unit of 30 European refineries	149
Figure 3.20:	Distribution of COD emissions for a sample of 36 European refineries	156
Figure 3.21:	Distribution of BOD ₅ emissions for a sample of 29 European refineries	156
Figure 3.22:	Distribution of TOC emissions for a sample of 21 European refineries	156
Figure 3.23:	Distribution of suspended solid emissions for a sample of 34 European refineries	157
Figure 3.24:	Distribution of annual average concentrations of nitrogen compound discharges for a sample of 26 European refineries	157
Figure 3.25:	Distribution of specific emissions of nitrogen compounds for a sample of 27 European refineries	157
Figure 3.26:	NO _x yearly average concentration from a sample of 21 European FCC units	167
Figure 3.27:	PM yearly average concentration from a sample of 20 European FCC units	168
Figure 3.28:	SO ₂ yearly average concentrations from a sample of European FCC units	169
Figure 3.29:	Energy Intensity Index and specific energy consumption for 41 EU refineries	180
Figure 3.30:	Sulphur and nitrogen contents in HFO (vacuum residues) according to their geographical origin	182
Figure 3.31:	Large combustion plants in refineries' 2009 reporting of Member States to the Commission	184
Figure 3.32:	Emissions to air from LCP in refineries: loads and associated concentrations	184
Figure 3.33:	Distribution of NO _x yearly average equivalent concentrations from the energy system of a sample of European refineries	186
Figure 3.34:	Distribution of SO ₂ yearly average equivalent concentrations from the energy system of a sample of European refineries	188
Figure 3.35:	Petroleum coke commercial process	197
Figure 3.36:	Sulphur recovery yield range of SRUs operated in a sample of 47 European sites	217
Figure 3.37:	Leak concentration measurement	228
Figure 3.38:	Bagging of a leaking valve	228
Figure 3.39:	An OGI video camera	229
Figure 3.40:	Typical visualisation of gas leak	229
Figure 3.41:	Scheme of the DIAL process	229
Figure 3.42:	Typical DIAL concentration map obtained with DIAL measuring system	231
Figure 3.43:	Overall shape of alkane emissions from an oil refinery as measured with SOF (the white arrow indicates the wind direction)	232
Figure 3.44:	Detection of high leaking storages within a refinery tank farm using SOF	232
Figure 3.45:	References used in a methodology for odour profile identification	238
Figure 3.46:	Olfactory profile of the ExxonMobil refinery in Port-Jérôme (France)	239
Abbildung 4.1:	Schwefelgehalt des FCC-Einsatzes und SO ₂ -Emissionen nach Hydrotreatment des FCC-Einsatzes	269
Abbildung 4.2:	SO ₂ -Emissionen im Monatsmittel nach Hydrotreatment des FCC-Einsatzes	269
Abbildung 4.3:	Abhitzekessel und Expander zur Energierückgewinnung aus dem FCC-Regeneratorrauchgas	272
Abbildung 4.4:	Typischer Aufbau eines abriebfesten Katalysators für FCC-Anwendungen	274
Abbildung 4.5:	Einfluss eines abriebfesten Katalysators auf die Staubemissionen (mg/Nm ³) nach einer Betriebszeit von 100 Tagen	275
Abbildung 4.6:	NO _x -Minderungsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur am SCR-Reaktoreintritt am Beispiel einer FCC-Anlage in Europa	278
Abbildung 4.7:	Luftemissionen einer mit SNCR-Technik ausgestatteten FCC-Anlage in einer deutschen Raffinerie	281

Abbildung 4.8: Vereinfachter Chemismus der NO _x -Bildung in FCC-Anlagen	284
Abbildung 4.9: Erreichte NO _x -Minderungsgrade mit dem Einsatz von Additiven in FCC-Anlagen.....	287
Abbildung 4.10: NO _x -Emissionen einer FCC-Anlage mit Vollverbrennung als Funktion des Sauerstoffüberschusses für unterschiedliche Katalysator-Additivkombinationen	288
Abbildung 4.11: Erzielte NO _x -Minderung mit einem DeNO _x -Additiv in einer FCC-Anlage mit Vollverbrennung	289
Abbildung 4.12: Erste Ergebnisse aus dem großtechnischen Betrieb einer SNERT/LoTO _x - Systems in einer FCC-Anlage in Texas, USA – 2007	291
Abbildung 4.13: Schema eines Tertiärzyklons auf Basis Multidrallrohrtechnologie	294
Abbildung 4.14: Im Tagesmittel erreichte Reingasstaubgehalte in einer FCC-Anlage mit Elektrofilter in Deutschland	297
Abbildung 4.15: Im Tagesmittel erreichte Reingasstaubgehalte in einer FCC-Anlage mit Elektrofilter in Deutschland	298
Abbildung 4.16: Staubemissionen (isokinetische Probenahme) einer FCC-Anlage mit Elektrofilter (TWG-Fragebogen Nr. 18)	298
Abbildung 4.17: Verteilung der kontinuierlich gemessenen Staubemissionswerte in einer FCC- Anlage mit Elektrofilter in Deutschland (Tagesmittelwerte).....	299
Abbildung 4.18: Differenzdruckverlauf und Entstaubungsleistung eines Sintermetallfilters zur Tertiärentstaubung in einer FCC-Anlage	303
Abbildung 4.19: Einfluss von DeSO _x -Additiven in einer FCC-Anlage mit Teilverbrennung bei einem gegebenen Ausgangskonzentrationsprofil	306
Abbildung 4.20: Minderungsleistung eines DeSO _x -Additivs bei einem Schwefelgehalt des FCC- Einsatzes von 1,6 %	307
Abbildung 4.21: Minderungsleistung eines DeSO _x -Additivs bei einem Schwefelgehalt des FCC- Einsatzes von 0,5 %	307
Abbildung 4.22: Erreichte SO ₂ -Emissionsminderung mit DeSO _x -Additiven in einer FCC- Anlage in Frankreich	308
Abbildung 4.23: Spezifische Kosten von FCC-Entschwefelungsadditiven in Abhängigkeit vom angestrebten SO _x -Minderungsgrad	310
Abbildung 4.24: Wirtschaftlichkeit von DeSO _x -Additiven für FCC Anlagen — allgemeiner Kostenüberblick	310
Abbildung 4.25: Tagesschwankungen der SO ₂ Emissionen aus FCC-Anlagen – Standorte 1 und YZ	322
Abbildung 4.26: Tagesschwankungen der SO ₂ -Emissionen aus FCC-Anlagen – Standorte G und XY	323
Abbildung 4.27: Tagesschwankungen der Staubemissionen aus FCC-Anlagen – Standorte XY und S	324
Abbildung 4.28: Tagesschwankungen der NO _x Emissionen aus FCC-Anlagen – Standorte G und N	325
Abbildung 4.29: Schwankungen der Luftemissionen am Beispiel von zwei Kalzinierern (Drehrohröfen) mit gemeinsamem Kamin.....	335
Abbildung 4.30: Koksgasbehandlung	344
Abbildung 4.31: NO _x -Emissionen in Abhängigkeit von der Raffinerieheizgas- zusammensetzung (nur für bestehende Anlagen)	363
Abbildung 4.32: Spezifische NO _x - und SO ₂ -Emissionen in Abhängigkeit vom Anteil gasförmiger Brennstoffe am Brennstoffmix am Beispiel ausgewählter europäischer Raffinerien	364
Abbildung 4.33: Anteil gasförmiger Brennstoffe und Flüssigbrennstoff-Schwefelgehalt im Jahr 2008 (TWG-Datenerhebung)	365
Abbildung 4.34: NO _x -Emissionen in Anhängigkeit vom Gehalt an brennstoffgebundenem NO bei Verfeuerung von Raffinerieflüssigbrennstoffen	368
Abbildung 4.35: NO _x -Emissionen in Abhängigkeit von der Verbrennungsluft vorwärmtemperatur bei Heizgasfeuerung (nur für bestehende Anlagen).....	371
Abbildung 4.36: Tagesschwankungen der Luftemissionen einer Gasturbine bei Einsatz von drei Brennstoffen (Beispiel aus Raffinerie J-GT A-170 MW).....	374
Abbildung 4.37: Einfluss der Dampfeinspritzung auf die NO _x -Emissionen einer Gasturbine bei Verfeuerung eines Gemischs aus Erdgas und 75 % Raffinerieheizgas	375
Abbildung 4.38: Berichtete NO _x -Minderungsleistung für Low-NO _x -Brenner in gas- und mischbefeuerten Feuerungsanlagen (Daten aus Tabelle 4.46).....	383
Abbildung 4.39: Schema des katalytischen Reaktorsystems.....	400
Abbildung 4.40: H ₂ /CO-Verhältnis der in Raffinerien eingesetzten Wasserstofferzeugungsverfahren	422
Abbildung 4.41: Kontinuierliche Verbesserung im Rahmen eines UMS.....	429
Abbildung 4.42: IWW-Konzept am Beispiel einer Raffineriekonfiguration mit FCC-Anlage (10 Mt/a)	434
Abbildung 4.43: Blockschema einer optimierten Wasser-/Abwasserführung in der Raffinerie	437

Abbildung 4.44: Der virtuelle Kamin beim Glockenkonzept	441
Abbildung 4.45: Ablaufdiagramm des antizipativen Emissionsmanagementsystems der Total Raffinerie Donges	448
Abbildung 4.46: Ablaufschema des in der Esso Raffinerie Notre-Dame-de-Gravenchon eingesetzten Emissionsmanagementsystems zur Berücksichtigung ungünstiger meteorologischer Bedingungen	449
Abbildung 4.47: Verfahrensschema einer progressiven Destillationsanlage	457
Abbildung 4.48: Beispiel eines Schwimmdachtanks	474
Abbildung 4.49: Beispiel einer Mehrfachabdichtung für Schwimmdachtanks in einer deutschen Raffinerie	477
Abbildung 4.50: Vereinfachtes Schema einer Inline-Blendinganlage für Gasöle (Dieselkraftstoff und Heizöl)	489
Abbildung 4.51: Trennkurve eines Nassabscheiders	508
Abbildung 4.52: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Aminwäsche	511
Abbildung 4.53: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Schwefelrückgewinnungsanlage (Claus-Prozess)	515
Abbildung 4.54: Vereinfachtes Verfahrensschema einer SCOT-Anlage	521
Abbildung 4.55: Verfahrensschema des regenerativen Cansolv-Waschverfahrens	533
Abbildung 4.56: Vereinfachtes Fließschema des regenerativen Labsorb-Waschverfahrens	534
Abbildung 4.57: Tagesschwankungen des Schwefelrückgewinnungsgrads einer zweisträngigen SRG mit SuperClaus-Anlage zur Tailgasbehandlung (Datensatz 8)	541
Abbildung 4.58: Tagesschwankungen des Schwefelrückgewinnungsgrads und der SO ₂ -Reingaskonzentration einer dreisträngigen SRG mit zweistufiger Tailgasbehandlung auf Basis Aminwäsche (SCOT) (Datensatz 12)	542
Abbildung 4.59: Prinzipschema der adsorptiven Dämpferückgewinnung	551
Abbildung 4.60: Prinzipschema der Dämpferückgewinnung mit dem Membrantrennverfahren	551
Abbildung 4.61: Prinzipschema einer Dämpferückgewinnungsanlage	552
Abbildung 4.62: Monatsschwankungen der Luftemissionen einer Dämpferückgewinnungsanlage (Datensatz 12)	554
Abbildung 4.63: Tagesschwankungen der Luftemissionen von zwei Dämpferückgewinnungsanlagen (Datensätze 8 und 9)	555
Abbildung 4.64: Investitionskosten für verschiedene Dämpferückgewinnungsverfahren und die thermische Verbrennung (2001)	557
Abbildung 4.65: Prinzipschema einer Fackelanlage	562
Abbildung 4.66: Verfahrensfleißbild der SNO _x -Anlage in Gela	570
Abbildung 4.67: Verfahrensschema einer typischen Raffinerie-Abwasserbehandlungsanlage	577
Abbildung 4.68: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Sauerwasserstrippanlage (SWS)	581
Abbildung 4.69: Schema eines typischen API-Abscheiders	588
Abbildung 4.70: Schema eines Parallelplattenabscheiders	589
Abbildung 4.71: Hemmwirkung von HNO ₂ und NH ₃ auf Nitrosomonas and Nitrobacter	595
Abbildung 4.72: Tagesschwankungen der CSB-Konzentrationen an Raffineriestandort (FR-01)	604
Abbildung 4.73: Monatsschwankungen der CSB-Konzentrationen an Raffineriestandort (FR-02)	605
Abbildung 4.74: Bewertung der Tagesschwankungen der CSB-Konzentrationen	608
Abbildung 4.75: Bewertung der Tagesschwankungen der TSS-Konzentrationen	608
Abbildung 4.76: Bewertung der Tagesschwankungen des Kohlenwasserstoffindex	609
Abbildung 4.77: Beispiel eines Datensatzes zu CSB-Konzentrationen über einen Zeitraum von drei Jahren (Standort 18)	609
Abbildung 4.78: Beispiel eines Datensatzes zu TSS-Konzentrationen über einen Zeitraum von drei Jahren (Standort 18)	610
Abbildung 4.79: Jahresschwankungen der CSB-Konzentrationen	611
Abbildung 4.80: Erreichte Jahreswerte und Tagesschwankungen der CSB-Konzentrationen	611
Abbildung 4.81: Jahresschwankungen der TSS-Konzentrationen	612
Abbildung 4.82: Erreichte Jahreswerte und Tagesschwankungen der TSS-Konzentrationen	612
Abbildung 4.83: Jahresschwankungen des Kohlenwasserstoff-Index	613
Abbildung 4.84: Erreichte Jahreswerte und Tagesschwankungen des Kohlenwasserstoff-Index	613
Abbildung 4.85: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Schlammmentwässerungs- und Verbrennungsanlage	620
Figure 6.1: Simplified block diagram of the AlkyClean solid-acid alkylation process	687
Figure 6.2: Simplified reaction/regeneration scheme of the AlkyClean solid-acid alkylation process	687
Figure 6.3: Status of main biofuels technologies	701
Figure 8.1: Scheme 1: Hydroskimming and isomerisation unit	712
Figure 8.2: Scheme 2: Catalytic cracker configuration	714
Figure 8.3: Scheme 3: Hydrocracker configuration	715

Figure 8.4:	Scheme 4: Complex refinery with hydroconversion and IGCC	716
Figure 8.5:	Example of a monitoring network in a case of groundwater pollution	724
Figure 8.6:	Main steps for the implementation of a groundwater monitoring system.....	725
Figure 8.7:	Good practice to determine the flow direction.....	726
Figure 8.8:	Example of DNAPL plume migration in groundwater	726
Figure 8.9:	Example of groundwater levels map indicating the flow direction and sense (kriging interpolation)	727
Figure 8.10:	Fluid catalytic cracking (FCC) simplified diagram	740

List of Tables

Table 1.1:	Crude oil reserves and consumption per geographical region (1999 – 2012)	4
Table 1.2:	Biofuels consumption for transport by country (2009 - tonnes of oil equivalent).....	6
Table 1.3:	Proven reserves of natural gas (2012)	9
Table 1.4:	Worldwide gas production (1999 – 2012).....	11
Table 1.5:	Worldwide gas consumption (1999 – 2012)	12
Table 1.6:	EU+ capacity for mineral oil refining	13
Table 1.7:	Product group consumption per region – Evolution from 2002 to 2012	15
Table 1.8:	Worldwide import/export of products (2009 – 2012)	16
Table 1.9:	Evolution of mineral oil product specifications	17
Table 1.10:	Natural gas imports in 2009	18
Table 1.11:	Estimated technically recoverable shale gas resources in 32 countries.....	20
Table 1.12:	Percentage of refineries built during different time periods in the EU-27	21
Table 1.13:	Refining configurations as a percentage of crude distillation	24
Table 1.14:	Number of type of processes per country.....	25
Table 1.15:	Contribution of oil refining to the EU-27 air emissions (2007 – 2009)	28
Table 1.16:	Main air pollutants and their main sources emitted by refineries.....	29
Table 1.17:	Main water pollutants (parameters) generated by refineries	32
Table 1.18:	Evolution of some water pollutants released from refineries	32
Table 1.19:	Main solid wastes generated by refineries.....	33
Table 1.20:	Waste generation declaration	34
Table 2.1:	Refinery units and their main products	40
Table 2.2:	Metal content of residual oil.....	67
Table 2.3:	Feedstocks, desired products and process objectives of hydrotreatments	79
Table 2.4:	Feedstocks and desired products of hydrocracking processes.....	79
Table 2.5:	Revamping process examples from 500 ppm to 30 ppm sulphur	82
Table 2.6:	Revamping process examples from 30 ppm to 10 ppm sulphur.....	82
Table 2.7:	Examples of processes for deep gas oil and naphtha desulphurisation	83
Table 2.8:	Typical hydrotreating operating conditions.....	83
Table 2.9:	Typical hydrocracker operating conditions	85
Table 2.10:	Main chemical reactions occurring in hydrogen production processes.....	87
Table 2.11:	Example of composition of petroleum coke used and the composition of the syngas produced in an oxygen-blown fluidised bed gasification process	89
Table 2.12:	Conversion techniques grouped by feed and chemical engineering approach	111
Table 2.13:	Examples of recent improvements made by several conversion techniques	111
Table 2.14:	Re-refining waste oil in Europe.....	113
Table 3.1:	Environmental accounts of refinery processes	119
Table 3.2:	Specific energy consumption and other relevant data for a selection of EU refineries	122
Table 3.3:	Water consumption data for a set of European refineries.....	125
Table 3.4:	NOX emissions and main contributing unit data for 58 European refineries.....	131
Table 3.5:	Specific emission ranges of PM, PM10 and PM2.5 for 43 European refineries	132
Table 3.6:	Sulphur balance and specific emissions to air for a sample of 49 European refineries	135
Table 3.7:	SO2 breakdown by main contributing units as an average from a sample of 67 European refineries.....	136
Table 3.8:	SO2 emissions and main contributing units for a sample of 57 European refineries	137
Table 3.9:	Trends of sulphur distribution in western European refineries (data in kt/yr).....	139
Table 3.10:	Data on volatile organic compounds emitted by a sample of 53 European refineries.....	142
Table 3.11:	Emission factors according to the stratified US EPA method for the assessment of fugitive emissions.....	144
Table 3.12:	Specific air emission ranges for various substances from European refineries	145
Table 3.13:	Equivalent concentrations of NOX emissions for a sample of European refineries.....	147
Table 3.14:	Equivalent concentrations of SO2 emissions for a sample of European refineries	150
Table 3.15:	Representative concentrations of pollutants in typical refinery effluents before treatment	152
Table 3.16:	Typical refinery influent/effluent annual average composition and load	153
Table 3.17:	Emissions of main organic pollutants and suspended solids from a sample of 48 European sites	154
Table 3.18:	Emissions of nitrogen compounds from a sample of 51 European sites	155
Table 3.19:	Estimated utilities and chemical consumption for the various alkylation techniques	158
Table 3.20:	Air emissions generated by the alkylation processes	158
Table 3.21:	Waste water generated by the alkylation processes.....	159
Table 3.22:	Solid waste generated by the alkylation techniques	159
Table 3.23:	Consumption data of deasphalting units.....	160

Table 3.24:	Emission data of deasphalting units.....	160
Table 3.25:	Consumption data of aromatic extraction units	161
Table 3.26:	Emission data of aromatic extraction units	161
Table 3.27:	Typical utility consumption of a high-pressure hydrogenation unit	161
Table 3.28:	Typical combined utility consumption of solvent dewaxing and aromatic extraction units	161
Table 3.29:	Emission data of solvent dewaxing units.....	162
Table 3.30:	Typical utility consumption of hydrofinishing units.....	162
Table 3.31:	Emission data of hydrofinishing units	162
Table 3.32:	Emission data for bitumen production units	163
Table 3.33:	Typical utility consumption of catalytic crackers	164
Table 3.34:	Emission data and factors found in catalytic crackers (with and without abatement techniques).....	165
Table 3.35:	Range and examples of emissions of CO ₂ from catalytic crackers	165
Table 3.36:	Examples of CO from catalytic crackers	166
Table 3.37:	Examples of particulate emissions from catalytic crackers	167
Table 3.38:	Example of composition of particulate matter generated by catalytic crackers when feedstock is hydrotreated	168
Table 3.39:	Examples of emission measurements in 2008 of other compounds from two catalytic crackers.....	170
Table 3.40:	Waste water emissions generated by catalytic crackers.....	170
Table 3.41:	Solid wastes generated in the catalytic cracking.....	170
Table 3.42:	Examples of utilities requirements for catalytic reforming.....	171
Table 3.43:	Data reported on dioxins emissions from catalytic reforming units	172
Table 3.44:	Utility requirements of a delayed coking process	173
Table 3.45:	Utility requirements in the flexicoking process	173
Table 3.46:	Typical utility requirements in the calcinating unit (updated TWG 2010)	173
Table 3.47:	Typical size distribution profiles for PM emitted from calciner cyclone systems	174
Table 3.48:	Typical chemical characterisation of the sludge generated in the coker.....	174
Table 3.49:	Cooling needs in a refinery	175
Table 3.50:	Typical cooling duty according to temperature range.....	175
Table 3.51:	Environmental impact of different cooling systems for a typical refinery.....	176
Table 3.52:	Typical operating conditions of the desalting process	177
Table 3.53:	Composition of the waste water generated in the desalting process	178
Table 3.54:	Properties of the fuels used within a refinery	181
Table 3.55:	Chemical properties of several typical heavy liquid oils	181
Table 3.56:	Air emissions from boilers and furnaces fired with refinery fuel gas	183
Table 3.57:	Air emissions from a power plant fired with heavy fuel oil	183
Table 3.58:	Air emissions from TOTAL Mitteldeutschland refinery power plant burning refinery liquid residue	185
Table 3.59:	CO ₂ emission factors for different types of fuels	185
Table 3.60:	Particulate emissions ranges for existing installations.....	187
Table 3.61:	Utility requirements in the etherification processes.....	190
Table 3.62:	Hydrogen consumption data	192
Table 3.63:	Utility requirements for different hydrotreatments	192
Table 3.64:	Catalysts used in hydrotreatments	193
Table 3.65:	Examples of air emissions generated by hydrotreatment units	194
Table 3.66:	Utility consumption of hydrocracking units	195
Table 3.67:	Utility requirements for steam reforming (large sized recent equipment)	196
Table 3.68:	Composition of the hydrogen product in steam reforming	196
Table 3.69:	Characteristics of bitumen used as partial oxidation feedstock	197
Table 3.70:	Example of air emissions generated by heavy fuel gasification	198
Table 3.71:	Utility requirements of the isomerisation processes	201
Table 3.72:	Utilities and chemical requirements of an adsorption process.....	201
Table 3.73:	Example of utility consumption in natural gas plants (Norway)	203
Table 3.74:	Releases to the environment commonly associated with the natural gas processes.....	204
Table 3.75:	Emission factors for gas sweetening plants	204
Table 3.76:	Utility consumption in polymerisation process	206
Table 3.77:	Utility requirements for atmospheric and vacuum distillation units	207
Table 3.78:	Examples of air emissions generated by crude oil and vacuum distillation units	208
Table 3.79:	Typical utility consumption of a gasoline sweetening process	209
Table 3.80:	Typical utility consumption of catalytic dewaxing units	209
Table 3.81:	Typical emissions from the catalytic dewaxing process.....	210

Table 3.82:	Examples of waste water generated by caverns	212
Table 3.83:	Composition of the sludge taken from four different sewer systems close to the storage tanks	213
Table 3.84:	Utility consumption of a visbreaker	214
Table 3.85:	Example of air emissions generated by visbreaking processes	214
Table 3.86:	Typical composition of the waste water produced in visbreaking.....	215
Table 3.87:	Example of emissions of a thermal gas oil unit in a European site	215
Table 3.88:	Examples of air emissions generated by sulphur recovery units	217
Table 3.89:	Evolution of the flaring activity according to annual maintenance programme	218
Table 3.90:	Example of flaring ratio of two refineries in Sweden.....	218
Table 3.91:	Summary data on the volume of waste water from 41 European refineries	219
Table 3.92:	Examples of analysis of refinery sludges	221
Table 3.93:	Waste routes and transfers in the refinery sector in 2007 and 2009	222
Table 3.94:	Composition of spent catalysts from various sources in % w/w	223
Table 3.95:	Examples of the most common air emission monitoring in oil refineries	225
Table 3.96:	Overview of main available methods for VOC detection and quantification.....	227
Table 3.97:	Overview of VOC species according to the measuring method applied	227
Table 3.98:	DIAL sensitivity and maximal distance range for various emitted compounds	230
Table 3.99:	Overview of performances, costs, advantages and drawbacks of diffuse VOC measuring techniques.....	233
Table 3.100:	Odour thresholds of some substances and compounds typical of refining activities	236
Tabelle 4.1:	Gliederung der Informationen zu den in diesem Kapitel beschriebenen Techniken	243
Tabelle 4.2:	Anzahl der in Kapitel 4 behandelten Techniken (oder Gruppen von Techniken)	245
Tabelle 4.3:	Beispielhafte Investitions- und Betriebskosten einer HF-Alkylierungsanlage	248
Tabelle 4.4:	Beispielhafte Betriebsmittel- und Chemikalienverbräuche des H ₂ SO ₄ -Alkylierungsverfahrens	249
Tabelle 4.5:	Beispielhafte Investitions- und Betriebskosten für das H ₂ SO ₄ -Alkylierungsverfahren	249
Tabelle 4.6:	Energieeinsparpotenzial am Beispiel von drei mehrstufigen Entasphaltierungsanlagen....	252
Tabelle 4.7:	Eigenschaften der wichtigsten in der Grundölproduktion eingesetzten Lösemittel	254
Tabelle 4.8:	Grober Kostenvergleich von drei Aromatenextraktionsverfahren.....	255
Tabelle 4.9:	Typische spezifische Betriebsmittelverbräuche für die Lösemittel-rückgewinnung in Entparaffinierungsanlagen	257
Tabelle 4.10:	Katalytische Hydrierung des FCC-Einsatzes (in der Regel atmosphärischer Rückstand und Vakuumgasöl).....	270
Tabelle 4.11:	Kostenspannen für einen Hydrotreater am Beispiel typischer FCC-Schaltungen bei einer FCC-Kapazität von 1,5 Mt/a	270
Tabelle 4.12:	Emissionen während des Rußblasezyklus am Beispiel dreier deutscher Raffinerien.....	273
Tabelle 4.13:	Berichtete NO _x -Minderungsgrade für sechs mit SCR-Technik ausgestattete FCC-Anlagen	277
Tabelle 4.14:	Kostenbetrachtung des SCR-Verfahrens in FCC-Anwendungen	279
Tabelle 4.15:	Hauptkostenfaktoren für SCR-Anlagen (Rohgasschaltung) in FCC-Anwendungen	279
Tabelle 4.16:	Berichtete NO _x -Minderungsgrade am Beispiel von drei mit SNCR-Technik ausgestatteten FCC-Anlagen	281
Tabelle 4.17:	Kostengegenüberstellung für SCR- und SNCR-Verfahren in FCC-Anwendungen – Daten zur Kosteneffizienz am Beispiel von sechs FCC-Anlagen ..	283
Tabelle 4.18:	Kosten katalytischer Additive im Vergleich zu anderen NO _x -Minderungsmaßnahmen für FCC-Anlagen	285
Tabelle 4.19:	Berichtete Minderungsleistung für unterschiedliche DeNO _x -Additive in FCC-Anlagen mit Vollverbrennung in den USA	287
Tabelle 4.20:	Kostenbetrachtung für Tertiärzyklone in FCC-Anlagen	295
Tabelle 4.21:	Kostendaten für Elektrofilter in FCC-Anlagen	300
Tabelle 4.22:	Kostengegenüberstellung für unterschiedliche Staubabscheider in FCC-Anlagen.....	301
Tabelle 4.23:	Entschwefelungsleistung und spezifische Entschwefelungskosten bei hoher DeSO _x -Additivdosierung.....	311
Tabelle 4.24:	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von zwei Schwefeloxideminderungsverfahren: Additive und Nasswäscher – Daten zur Kosteneffizienz am Beispiel von sechs ausgewählten FCC-Anlagen	312
Tabelle 4.25:	Generell erreichbare Minderungsgrade und Emissionswerte bei Einsatz von Nasswäschern.....	314
Tabelle 4.26:	Minderungsleistung von Venturi-Wäschern am Beispiel von FCC-Anlagen in den USA.....	315

Tabelle 4.27: Typische erreichbare SO _x -Minderungsgrade mit dem regenerativen Wellman-Lord-Verfahren	315
Tabelle 4.28: Kosten für die Nachrüstung einer FCC-Anlage mit Nasswäschern	316
Tabelle 4.29: Kostenabschätzungen für nichtregenerative Abgaswäscher in unterschiedlichen FCC-Anlagen	317
Tabelle 4.30: Kostenvergleich von regenerativen und nichtregenerativen Nasswäschern in FCC-Anwendungen	317
Tabelle 4.31: Emissionsminderungstechniken und Minderungsleistung am Beispiel ausgewählter FCC-Anlagen in Europa	321
Tabelle 4.32: Emissionsfaktoren für Fluid Coking-Anlagen	331
Tabelle 4.33: Emissionswerte für Petrolkoksanlagen (Grünkoksalkalinierung)	333
Tabelle 4.34: Luftemissionen ausgewählter Kalzinieranlagen in europäischen Raffinerien	334
Tabelle 4.35: Zu berücksichtigende Techniken bei der Bestimmung der BVT für das Energiesystem und deren potenzielle Auswirkungen auf die wesentlichen Emissionskomponenten	356
Tabelle 4.36: Beispielhafte Investitionskosten für die Erweiterung der Wärmetauscherflächen in EU-Raffinerien	359
Tabelle 4.37: Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalte von Fraktionen, die sich als Raffinerieflüssigbrennstoffe eignen	367
Tabelle 4.38: Kostenbeispiel für die hydrierende Entschwefelung flüssiger Raffineriebrennstoffe	369
Tabelle 4.39: Zu erwartende CO-Emissionen aus Prozessöfen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung	370
Tabelle 4.40: Zu erwartende NO _x -Emissionen aus Prozessöfen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung	371
Tabelle 4.41: Zu erwartende staubförmige Emissionen aus Prozessöfen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung	371
Tabelle 4.42: Zu erwartende Luftemissionen aus Gasturbinen bei Anwendung von Primärmaßnahmen	373
Tabelle 4.43: NO _x -Emissionen von Gasturbinen – Daten ausgewählter europäischer Raffinerien	374
Tabelle 4.44: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel von zwei IGCC-Kraftwerken n europäischen Raffinerien	378
Tabelle 4.45: Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO _x -Minderung für Energiesysteme	380
Tabelle 4.46: Berichtete NO _x -Minderungsleistung für Low-NO _x -Brenner (LNB) in den TWG-Standortfragebögen	382
Tabelle 4.47: Typische gemessene Emissionsbandbreiten an nachgerüsteten Feuerungsanlagen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen	384
Tabelle 4.48: Aktuelle Beispiele für Ultra-low-NO _x -Brenner in Erdgasraffinerien in Norwegen	384
Tabelle 4.49: Kostenbeispiele für die Nachrüstung mit Low-NO _x - und Ultra-low-NO _x -Brennern	386
Tabelle 4.50: Mit NO _x -armen Trockenbrennkammern erreichbare NO _x -Emissionswerte in verschiedenen Feuerungseinrichtungen	387
Tabelle 4.51: Erreichbare NO _x -Emissionswerte für Gasturbinen bei Einspritzung eines Verdünnungsmittel	389
Tabelle 4.52: Mit SNCR erreichte NO _x -Emissionswerte für unterschiedliche Raffineriekessel	391
Tabelle 4.53: Beispiele und Hauptkostenfaktoren für eine SNCR-Anlage	392
Tabelle 4.54: Kostenschätzung für die Nachrüstung eines 99 MW-Raffineriekessels mit einer Harnstoff-SNCR (2009)	393
Tabelle 4.55: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für NO _x -Minderungstechniken (SCR und SNCR) in Feuerungsanlagen	394
Tabelle 4.56: Emissionswerte des Kraftwerks in der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland	396
Tabelle 4.57: Hauptkostenfaktoren für das SCR-Verfahren (Reingasschaltung)	397
Tabelle 4.58: Hauptkostenfaktoren für das SCR-Verfahren (Rohgasschaltung)	397
Tabelle 4.59: Investitionskosten für die Nachrüstung eines Reformierofens mit SCR-Technik (1998)	398
Tabelle 4.60: Rauchgasentschwefelungsverfahren für Feuerungsanlagen – Kostengegenüberstellung für Nasswäscher und Substitution von Raffinerieheizöl (RFO) durch Erdgas	406
Tabelle 4.61: Emissionswerte am Beispiel von Feuerungsanlagen in europäischen Raffinerien	408
Tabelle 4.62: Beispiel für die Überwachung gefährlicher Stoffe in Raffinerie-Abwassereinleitungen	440
Tabelle 4.63: Optionen zur SO ₂ -Emissionsminderung durch integriertes Emissionsmanagement (Beispiel)	445
Tabelle 4.64: Optionen zur NO _x -Emissionsminderung durch integriertes Emissionsmanagement (Beispiel)	445
Tabelle 4.65: Typische Ablaufwerte von Abwasserbehandlungsanlagen in Erdgasraffinerien	454

Tabelle 4.66: Typische Betriebsmittelverbräuche einer Polymerisationsanlage	455
Tabelle 4.67: Typische Betriebskosten für ein katalytisches Kondensationsverfahrens	455
Tabelle 4.68: Energieverbrauch der progressiven Rohödestillation am Beispiel von zwei Rohöltypen (gleiche Anlage)	458
Tabelle 4.69: Typische Betriebsmittelverbräuche pro Tonne Rohöl in US-Raffinerien	458
Tabelle 4.70: Kostenvergleich unterschiedlicher Verfahren zur Süßung von Ottokraftstoffen und Destillaten	465
Tabelle 4.71: Kosten einer Entparaffinierungsanlage auf Basis Solventextraktion im Vergleich zu einer Hybridlösung mit katalytischer Entparaffinierung – Kapazität 200 kt/a	469
Tabelle 4.72: Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen bei der Lagerung	472
Tabelle 4.73: Arbeitshypothese für Lagertanks unterschiedlicher Größe	475
Tabelle 4.74: Abdichtungsmöglichkeiten und deren Wirkungsgrad	475
Tabelle 4.75: Geschätzte Kosten für den nachträglichen Einbau flüssigkeitsdichter Schutzauskleidungen bei Tanks unterschiedlicher Größe	481
Tabelle 4.76: Typische Betriebsmittelverbräuche für die Reinigung von Rohöltanks	486
Tabelle 4.77: Typische Kosten für die Reinigung von Rohöltanks	486
Tabelle 4.78: Kostenvergleich Standard-Visbreaker – Hydrovisbreaker	493
Tabelle 4.79: Kosteneffizienz der SCR-Technik in unterschiedlichen Raffinerieanlagen	503
Tabelle 4.80: Erreichbare Rest-H ₂ S-Gehalte im Raffinerieheizgas	512
Tabelle 4.81: Übersicht über medienübergreifende Auswirkungen der Aminwäsche	513
Tabelle 4.82: Schwefelrückgewinnungsgrad von Claus-Anlagen an EU-Standorten	516
Tabelle 4.83: Inkrementeller Anstieg der CO ₂ -Emissionen bei den wichtigsten Schwefelrückgewinnungs- und Tailgasbehandlungsverfahren	516
Tabelle 4.84: Typische Emissionen einer Schwefelrückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von 20 000 t/a	517
Tabelle 4.85: Typische Betriebsmittelverbräuche	517
Tabelle 4.86: Kostenbeispiele für zwei typische Maßnahmen zur Kapazitätserhöhung einer bestehenden zweistufigen SRG mit einer Schwefelkapazität von 100 t/d	518
Tabelle 4.87: Zu erwartende Schwefelrückgewinnungsgrade der SRG bei unterschiedlichen Tailgasbehandlungsverfahren und Anlagenkonfigurationen	523
Tabelle 4.88: Medienübergreifende Auswirkungen einiger Tailgasbehandlungsverfahren	524
Tabelle 4.89: Zu erwartende Schwefelrückgewinnungsgrade bei den Haupt-TGB-Verfahrenstypen	524
Tabelle 4.90: Gemessene Schwefelrückgewinnungsgrade hinter der TGB in 5 deutschen Raffinerien	525
Tabelle 4.91: Kostenbeispiele für neue SRG-Anlagen und SRG-Ertüchtigungen in Abhängigkeit von der Behandlungskapazität	526
Tabelle 4.92: Relative Investitionskosten für die Ertüchtigung einer bestehenden SRG mit einer Schwefelkapazität von 100 t/d	526
Tabelle 4.93: Betriebskostenaufschlüsselung für eine Hydrosulfreen-Anlage zur Tailgasbehandlung	527
Tabelle 4.94: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von drei SO ₂ -Minderungstechniken für Schwefelrückgewinnungsanlagen – Kosteneffizienz am Beispiel von 7 SRG	528
Tabelle 4.95: Ungefähre Anzahl großtechnischer Anlagen weltweit	529
Tabelle 4.96: Ökologischer Nutzen der einzelnen Rauchgasentschwefelungsverfahren	535
Tabelle 4.97: Medienübergreifende Auswirkungen der einzelnen Rauchgasentschwefelungsverfahren	536
Tabelle 4.98: Betriebsdaten der einzelnen Rauchgasentschwefelungsverfahren	537
Tabelle 4.99: Anwendbarkeit der einzelnen Entschwefelungsverfahren	538
Tabelle 4.100: Wirtschaftlichkeit der einzelnen Entschwefelungsverfahren	538
Tabelle 4.101: Hauptgründe für den Einsatz der einzelnen Entschwefelungsverfahren im Überblick	539
Tabelle 4.102: Anwendungsbeispiele für Entschwefelungsverfahren	539
Tabelle 4.103: Berichtete Schwefelrückgewinnungsgrade für ausgewählte Schwefelrück- gewinnungsanlagen in der EU	540
Tabelle 4.104: Emissionswerte für Dämpferückgewinnungsanlagen beim Verladen von Ottokraftstoffen	553
Tabelle 4.105: Medienübergreifende Auswirkungen der einzelnen Dämpferückgewinnungsverfahren	553
Tabelle 4.106: Übersicht über die Anwendbarkeit von Dämpferückgewinnungsverfahren	556
Tabelle 4.107: Kostenbeispiel (2008) für eine einstufige Dämpferückgewinnungsanlage nach dem Adsorptionsverfahren, ausgelegt für einen Reingaswert von 3,5 g/Nm ³	557
Tabelle 4.108: Kostenbeispiele für einige Dämpferückgewinnungsanlagen in Frankreich	557
Tabelle 4.109: Berichtete Investitionskosten und installierte Leistungen für Dämpferückgewinnungsanlagen (DRG) – Beispiele	558
Tabelle 4.110: Thermische Nachverbrennung zur VOC-Minderung in Raffinerien	561
Tabelle 4.111: Fackelanlagentypen und Anwendungen	564
Tabelle 4.112: Beispielhafte Fackelgaszusammensetzung	567
Tabelle 4.113: Angewandte NO _x -Emissionsfaktoren für Fackelgas in einer norwegischen Raffinerie	567

Tabelle 4.114: Fackelauslegungsparameter am Beispiel von zwei Fackeln in einer britischen Raffinerie (2007)	568
Tabelle 4.115: Minderungsleistung einer SNOx-Anlage im 72-stündigen Testbetrieb nach einer Betriebszeit von fünf Monaten (Gela)	571
Tabelle 4.116: Minderungsleistung der SNOx-Anlage bei durchschnittlichen Betriebsbedingungen (Gela)	572
Tabelle 4.117: Minderungsleistung der SNOx-Anlage (OMV Schwechat)	572
Tabelle 4.118: Wartungskosten (in Tausend EUR) im Zeitraum 2003 – 2007 für die SNOx-Anlage in der Raffinerie Gela	573
Tabelle 4.119: Leistungsdaten einer zweistufigen Sauerwasserstrippanlage in der Raffinerie Holborn ..	582
Tabelle 4.120: Kostenangaben und Leistungsdaten zu Sauerwasserstrippern.....	583
Tabelle 4.121: Kostenbeispiele für API-Abscheider.....	590
Tabelle 4.122: Kostenbeispiele für Flotationsanlagen	592
Tabelle 4.123: Hemmwirkung von Phenol und Benzol auf die biologische Nitrifikation	596
Tabelle 4.124: Kostenbeispiele für Abwasserbehandlungsanlagen an einem Raffineriestandort	597
Tabelle 4.125: Eingesetzte Abwasserbehandlungstechniken an Raffineriestandorten (CONCAWE-Datenerhebung 2008).....	598
Tabelle 4.126: Kostenvergleich für zwei Abwasserbehandlungsverfahren in einer Gasraffinerie in Norwegen	598
Tabelle 4.127: Eingesetzte Abwasserbehandlungstechniken gemäß TWG-Datenerhebung 2008	600
Tabelle 4.128: Berichtete Bandbreiten für Emissionen über das Abwasser (50 % Perzentile) aus Raffinerieabwasserbehandlungsanlagen – TWG-Datenerhebung 2008.....	601
Tabelle 4.129: Berichtete Emissionen über das Abwasser von 98 EU-Raffinerien (Datenerhebung 2010)	602
Tabelle 4.130: Berichtete Emissionswerte im Rahmen von Stichprobenmessungen bei Direkteinleitern (ESP-Datenerhebung 2008 – 2009)	603
Tabelle 4.131: Beispielhafte Schwankungen der Emissionen über das Abwasser	604
Tabelle 4.132: Ergebnisse für CSB, TSS und KW-Index aus der Auswertung von 50 Datensätzen zu 30 Raffineriestandorten	606
Tabelle 4.133: Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen beim Umgang mit ölhaltigen Abwässern (Neuanlagen und Nachrüstungen	615
Table 6.1: Utility and chemical costs of the three alkylation processes.....	689
Table 7.1: Key milestones in the review of the BREF for the refining of mineral oil and gas	707
Table 7.2: Split views	708
Table 8.1: Examples of crude oil types and compositions.....	717
Table 8.2: Metal content of different crude oils.....	718
Table 8.3: Range of metals and other elements contents found in crude oils	718
Table 8.4: Content of certain metals in some crude compared to other published data	719
Table 8.5: Example of petroleum coke analysis	721
Table 8.6: BAT-AEL and BAT-AEPL values for SO ₂ emissions	743
Table 8.7: BAT-AEL and BAT-AEPL values for NO _x emissions	743

SCOPE

This BREF covers certain industrial activities specified in Section 1.2 of Annex I to Directive 2010/75/EU, namely:

- 1.2. Refining of mineral oil and gas.

In particular, this document covers the following processes and activities:

Activity	Subactivities or processes included in activity
Alkylation	All alkylation processes: hydrofluoric acid (HF) sulphuric acid (H ₂ SO ₄) and solid-acid
Base oil production	Deasphalting, aromatic extraction, wax processing, and lubricant oil hydrofinishing
Bitumen production	All techniques from storage to final product additives
Catalytic cracking	All types of catalytic cracking units such as fluid catalytic cracking
Catalytic reforming	Continuous, cyclic and semi-regenerative catalytic reforming
Coking	Delayed and fluid coking processes. Coke calcination
Cooling	Cooling techniques applied in refineries
Desalting	Desalting of crude oil
Combustion units for energy production	Combustion units burning refinery fuels, excluding units using only conventional or commercial fuels
Etherification	Production of chemicals (e.g. alcohols and ethers such as MTBE, ETBE and TAME) used as motor fuels additives
Gas separation	Separation of light fractions of the crude oil e.g. refinery fuel gas (RFG), liquefied petroleum gas (LPG)
Hydrogen consuming processes	Hydrocracking, hydrotreating, hydroconversions, hydroprocessing and hydrogenation processes
Hydrogen production	Partial oxidation, steam reforming, gas heated reforming and hydrogen purification
Isomerisation	Isomerisation of hydrocarbon compounds C ₄ , C ₅ and C ₆
Natural gas plants	Natural gas (NG) processing including liquefaction of NG
Polymerisation	Polymerisation, dimerisation and condensation
Primary distillation	Atmospheric and vacuum distillation
Product treatments	Sweetening and final product treatments
Storage and handling of refinery materials	Storage, blending, loading and unloading of refinery materials
Visbreaking and other thermal conversions	Thermal treatments such as visbreaking or thermal gas oil process
Waste gas treatment	Techniques to reduce or abate emissions to air
Waste water treatment	Techniques to treat waste water prior to release
Waste management	Techniques to prevent or reduce the generation of waste

This document does not address the following activities or processes:

- the exploration and production of crude oil and natural gas;
- the transportation of crude oil and natural gas;
- the marketing and distribution of products.

As far as biofuels are concerned, this document covers their handling and processes in conventional refining units within the mineral oil refinery site but it does not cover specific biological or biochemical processes used for their production.

Finally, the TWG has considered that soil remediation techniques are not included within this document. The reason given is that these techniques are not techniques to prevent or to control emissions. They are techniques used to clean up the soil when it has already been contaminated.

This document is designed to be as comprehensive as possible, taking into consideration the need to avoid duplication with other BREFs. It contains priority information specific to the refinery sector. This means, in particular, that:

- generally applicable information on storage, cooling systems, energy efficiency, monitoring, waste water and waste gas treatments, or economics and cross-media effects pertain to other relevant horizontal BREFs and may have not been developed or even covered in this document;
- generally applicable and specific information on particular processes or units covered by other vertical BREFs **have not been covered**, or may have been only partially covered in this document, for example:
 - the steam cracker for the production of lower olefins, the production of aromatics (i.e. BTX), cyclohexane and cumene, or the alkylation of aromatics, which are covered in the Large Volume Organic Chemicals (LVOC) BREF [85, COM 2003];
 - the production of hydrogen by steam methane reforming, which is covered by the Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers (LVIC-AAF) BREF [92, COM 2007]. This document has been selected to include the generic information on this subject (IEF Strategy to review the Chemical BREFs, March 2007 [250, COM 2007]).
 - the energy production techniques (i.e. boilers and furnaces) when burning exclusively commercial fuels, which are already covered in the Large Combustion Plant (LCP) BREF [7, COM 2006].

Other reference documents which are relevant for the sector covered in this document are the following:

Reference document	Subject
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management System in the Chemical Sector (CWW)	Waste water management and treatment techniques
Industrial Cooling Systems (ICS)	Cooling processes
Economics and Cross-media Effects (ECM)	Economics and cross-media effects of techniques
Emissions from Storage (EFS)	Storage, blending, loading and unloading of refinery materials
Energy Efficiency (ENE)	Energy efficiency and integrated refinery management
Large Combustion Plants (LCP)	Combustion of conventional and commercial fuels
Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers Industries (LVIC-AAF)	Steam reforming and hydrogen purification
Large Volume Organic Chemical Industry (LVOC)	Etherification process (MTBE, ETBE and TAME production)
Waste Incineration (WI)	Waste incineration
Waste Treatment (WT)	Waste treatment
General Principles of Monitoring (MON)	Monitoring of emissions to air and water

The scope of this document does not include matters that only concern safety in the workplace or the safety of products because these matters are not covered by the Directive. They are discussed only where they affect matters within the scope of the Directive.

1 GENERAL INFORMATION

1.1 The purpose of refineries

The purpose of refining is to convert natural raw materials such as crude oil and natural gas into useful saleable products. Crude oil and natural gas are naturally occurring hydrocarbons found in many areas of the world, in varying quantities and compositions. In refineries, these are transformed into different products such as:

- fuels for cars, trucks, aeroplanes, ships and other forms of transport;
- combustion fuels for the generation of heat and power for industry and commercial and domestic use;
- raw materials for the petrochemical and chemical industries;
- speciality products such as lubricating oils, paraffins/waxes and bitumen;
- energy as a by-product in the form of heat (steam) and power (electricity).

In order to manufacture these products, these raw materials are handled and processed in a number of different refining facilities, alone or as a mixture with biofuels. The combination of these processing units which convert crude oil and natural gas into products, including supporting units and facilities, is called a refinery. The market demand for the type of products, the available crude quality and certain requirements set by authorities influence the size, configuration and complexity of a refinery. As these factors vary from location to location, no two refineries are identical.

1.2 Refinery sector in the EU

1.2.1 General

The economic and political worldwide refining industry has undergone considerable changes over time. In recent years, the increased effort in oil and gas exploration and production, as well as cost reductions achieved in these activities, has resulted in the stability of the recognised reserves worldwide.

In 2006, oil and gas provided respectively 42 % and 23 % of the EU-27 final energy consumption. They represent the first and the second most important sources of energy in Europe. About 94 % of the fuels required for transport originated from oil products, while natural gas represented 36 % of energy consumption for services and domestic use, and 20 % of the energy used for power generation.

Despite the progressive increase of biofuels in the transport sector (increasing from less than 0.2 % prior to 2000 to 1.78 % in 2006 for the EU-27), the health and viability of the refining industry remains of critical strategic importance to the EU for maintaining a successful and internationally competitive position for industry as a whole, and for providing competitively priced products to consumers [8, EUROSTAT 2008].

1.2.1.1 Oil refining

In 2012, there were 655 refineries worldwide, with a total capacity of around 4 400 million t/yr. The world's largest refining region is Asia (25 %), followed by North America and Europe (around 20 % each). The top refining countries in the world are the US, followed by China, Russia and Japan. [132, O&Gas Journal 2011]

The refining industry has suffered from a structural overcapacity for distillation for most of the time since the oil crisis in 1973/1974. Only in the early 1980s, early 1990s and late 1990s were attractive margins achieved due to high oil prices at these times. Moreover, severe competition, environmental compliance of the refining industry and regulatory uncertainty have added to the decrease in profitability in certain periods. This long-lasting recession has led oil and gas companies to make significant adjustments in upstream and downstream operations, such as cuts in production costs, innovations in technology, and organisational restructuring. Some big investments have been made to cover diesel demand (e.g. Repsol and Cepsa in Spain - Cartagena, Huelva). But the economic crisis starting in 2008 has led to a decrease in demand on energy products.

Even though some European oil refineries have closed in the last 25 years there has been a progressive increase of crude oil processing capacity since the 1990s, mainly by 'capacity creep' (debottlenecking, improvements in equipment reliability and longer cycles between turnarounds) to cope with a 1 – 2 % increase in product demand per year in Europe. Since 2005, there has been a stabilisation and even a slight decrease of the overall European demand. At the worldwide level, the 'capacity creep' is estimated to be equivalent to six to ten additional global scale refineries going on-stream every year.

Economic experts foresee low margins for future decades due to a low possibility of capacity rationalisation. As a general trend, investment has shifted towards exploration and drilling.

According to the International Energy Agency, 15 European refineries (in CZ, FR, GE, IT and UK) were shut down within the 2008-2013 period with an associated capacity decline of about 8 %. [279, IEA 2013]

Within the context of a constant demand for transportation products with lower environmental impact, the European Union is promoting biofuels, bioproducts and biorefinery investment to reduce EU dependency on fossil-fuel feedstocks and foreign raw materials.

1.2.1.2 Natural gas refining

In parallel to the consumption of petroleum products, the gross inland consumption of natural gas in the EU-27 has progressively increased during the last decades, reaching a peak of around 446 Mtoe in 2005. Despite a slight decrease in 2006 and 2007, EU demand is still expected to grow rather significantly, with a CAGR of around +1.8 % until at least 2020, mainly driven by thermoelectric requirements.

On the other hand, EU indigenous gas production has been stable over the last decade, but is now showing a clear decreasing trend starting in 2004. This production is expected to fall, notably in the UK, Netherlands, Germany and Italy. Consequently, EU-27 dependence on gas importation could rise from a current level of 58 % in 2005 to approximately 81 % in 2025.

This context drives a significant number of projects for new infrastructure imports, both for gaseous feedstock (new pipelines or pipeline connections to the existing network from Russia, the Caspian region, North Africa and the Middle East production fields) and for a number of new LNG terminals. According to some authors, 16 regasification plants devoted to imported liquefied natural gas (LNG) reception, storage and final process were in operation in 2008 in the EU, and five more were under construction. Up to 35 new terminals are under consideration [10, Ruggeri 2008], [11, Van Putten 2008], [12, Basolas 2008].

1.2.2 Feedstock

1.2.2.1 Crude oil feedstock

After a period of steady production in Europe during the 1990s, a decreasing trend has been observed since 2002 and a shift towards lighter (North Sea) crudes, especially in Northern Europe. The world reserve of crude oil seems to guarantee the availability of raw materials for a reasonably long period (~40 years). Table 1.1 shows a summary of the world reserves and the consumption of crude oil per geographical area during the last decade.

Table 1.1: Crude oil reserves and consumption per geographical region (1999 – 2012)

Proved reserves of oil (thousand million barrels)	1999	2008	2009	2010	2011	2012	2012 share of total
North America	233	216	219	222	221	220	13.2 %
South and Central America	98	199	237	324	327	328	19.7 %
Europe and Eurasia	97	137	138	138	140	141	8.5 %
Middle East	686	754	753	766	798	808	48.4 %
Africa	85	120	123	125	127	130	7.8 %
Asia Pacific	40	42	41	42	41	41	2.5 %
Total world reserves	1 239	1 468	1 511	1 617	1 654	1 668	100 %
Consumption (thousands of barrels daily)							
North America	23 467	23 860	22 959	23 464	23 397	23 040	25.8 %
South and Central America	5 023	5 892	5 921	6 222	6 405	6 533	7.3 %
Europe and Eurasia	19 589	20 017	19 149	19 057	18 974	18 543	20.7 %
Middle East	4 928	7 185	7 526	7 861	7 992	8 354	9.3 %
Africa	2 467	3 218	3 302	3 463	3 359	3 253	3.6 %
Asia Pacific	20 606	25 881	26 205	27 766	28 754	29 781	33.3 %
Total world consumption	76 080	86 053	84 062	87 833	88 881	89 504	100 %
<u>Proved reserves of oil</u>: quantities that geological and engineering information indicates with reasonable certainty can be recovered in the future from known reservoirs under existing economic and operating conditions. <u>Consumption</u>: inland demand plus international aviation and marine bunkers and refinery fuel and loss. Consumption of fuel ethanol and biodiesel is also included. Source: [277, BP 2013]							

The advent of North Sea crude oils and the continuous increase in the production of these light, low-sulphur crudes is mainly responsible for the lowering of the average sulphur content of the crude oils processed in European refineries. Since 1985, the average sulphur content has fluctuated at around 1.0 % to 1.1 %. However, the difference between type of crude processed in each European region should be noted, i.e. an average of 1.17 % S in the crude oils processed in the refineries of North West Europe, an average of 0.91 % S in the Atlantic region, 1.2 % S in the Mediterranean and 0.64 % S in the ‘Others’. The availability of the type of crude oil going to refineries is not the same.

Some local factors for these differences are the following:

- location close to oilfields where low-sulphur crudes are produced (freight for crude from the North Sea to the Mediterranean costs up to USD 1/bbl, so low-sulphur crudes from the North Sea are rarely processed in the Mediterranean area);
- refinery equipped with insufficient desulphurisation/upgrading capacity to process (heavy) high-sulphur crudes;
- exclusion from markets where high-sulphur products can be sold (e.g. bitumen, bunker fuel);
- some other form of specialisation in the use of low-sulphur crudes (e.g. base oil production).

Figure 1.1 shows the sulphur balance trend up to 2010 for EU refineries.

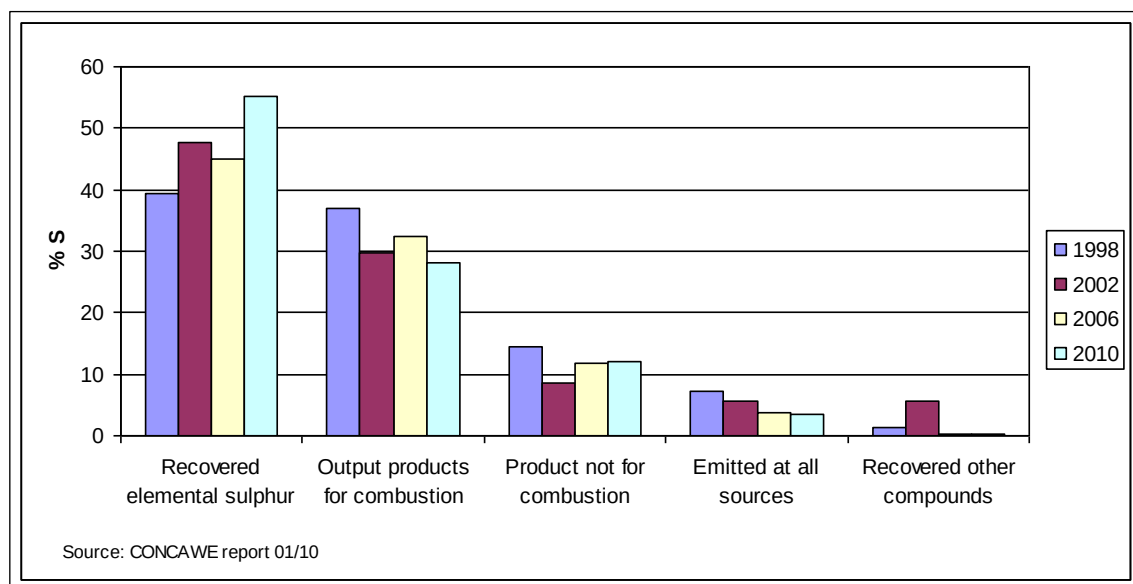


Figure 1.1: Refinery sulphur balance trend up to 2010

1.2.2.2 Biofuels feedstock growth

Specific support policies worldwide aim to replace fossil fuel consumption with biofuels and stimulate biofuel production and expansion in domestic markets. They result in a fast-growing production of these products (mainly bioethanol and biodiesel), which are then blended with petroleum products for use as transport fuels.

Figure 1.2 shows the quota (%) on blending versus the target set by the EU Directive on biofuels (2003/30/EC). Obviously, this has led to an increase of the European consumption of these products for transport that are normally commercialised by the large oil companies.

Table 1.2 shows the consumption of biodiesel and ethanol for transport in the EU in the year 2009 in tonnes of oil equivalent (toe).

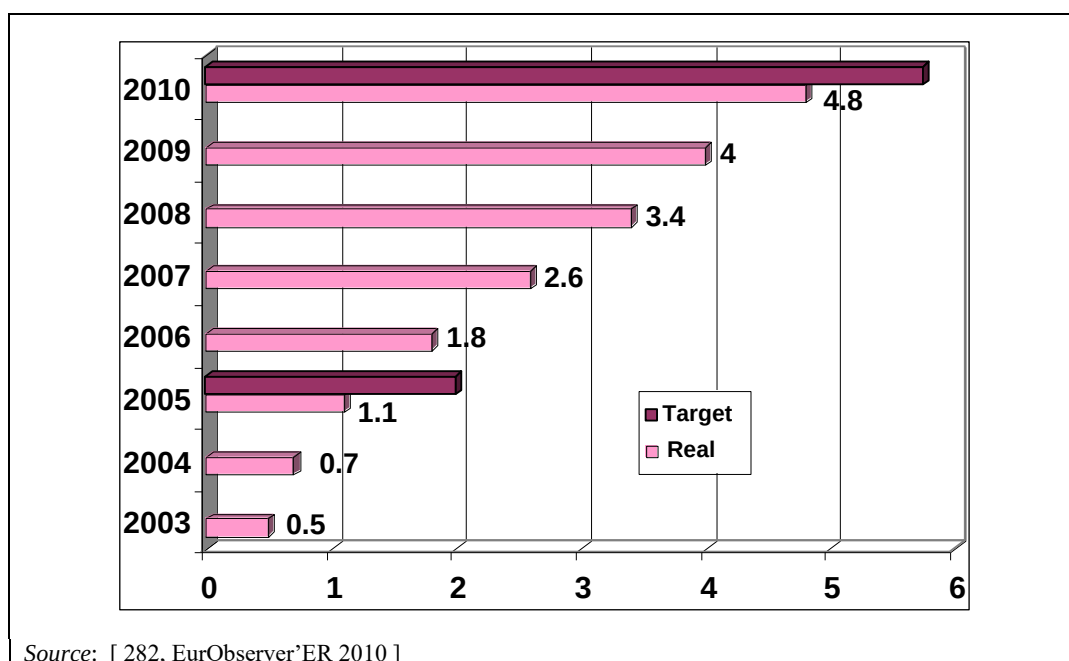


Figure 1.2: Percentage of biofuel blend

Table 1.2: Biofuels consumption for transport by country (2009 - tonnes of oil equivalent)

Country	Bioethanol	Biodiesel	Other	TOTAL
Germany	581 686	2 224 349	88 272	2 894 307
France	455 933	2 055 556		2 511 489
Italy	118 014	1 048 988		1 167 002
Spain	152 193	894 335		1 046 528
UK	159 000	822 872		981 872
Poland	136 043	568 997		705 040
Austria	64 249	424 901	13 369	502 519
Sweden	199 440	159 776	35 015	394 231
Netherlands	138 650	228 886		367 536
Belgium	37 577	221 252		258 829
Portugal	0	231 468		231 468
Romania	53 274	131 328		184 602
Hungary	64 488	119 303		183 791
Czech Rep.	51 097	119 809		170 906
Finland	79 321	66 280		145 601
Ireland	19 733	54,261		73 994
Slovakia	6 820	55 041		61 861
Greece	0	57 442		57 442
Lithuania	14 091	37 770		51 861
Luxembourg	740	39 915	498	41 153
Slovenia	1 859	27 993		29 852
Cyprus	0	15 024		15 024
Bulgaria	0	6 186		6 186
Latvia	1 120	3 570		4 690
Denmark	3 913	243		4 156
Malta	0	583		583
Estonia	NA	NA	NA	
TOTAL EU-27	2 339 241	9 616 128	137 154	12 092 523
Source: [282, EurObserver'ER 2010]				

Bioethanol

Worldwide, the US and Brazil dominate bioethanol production, as seen in Figure 1.3. Worldwide production amounted to 22 Mtoe in 2006, with almost half of it produced in the US from corn crops grown in the Midwest, representing 2 – 3 % of the country's fuel.

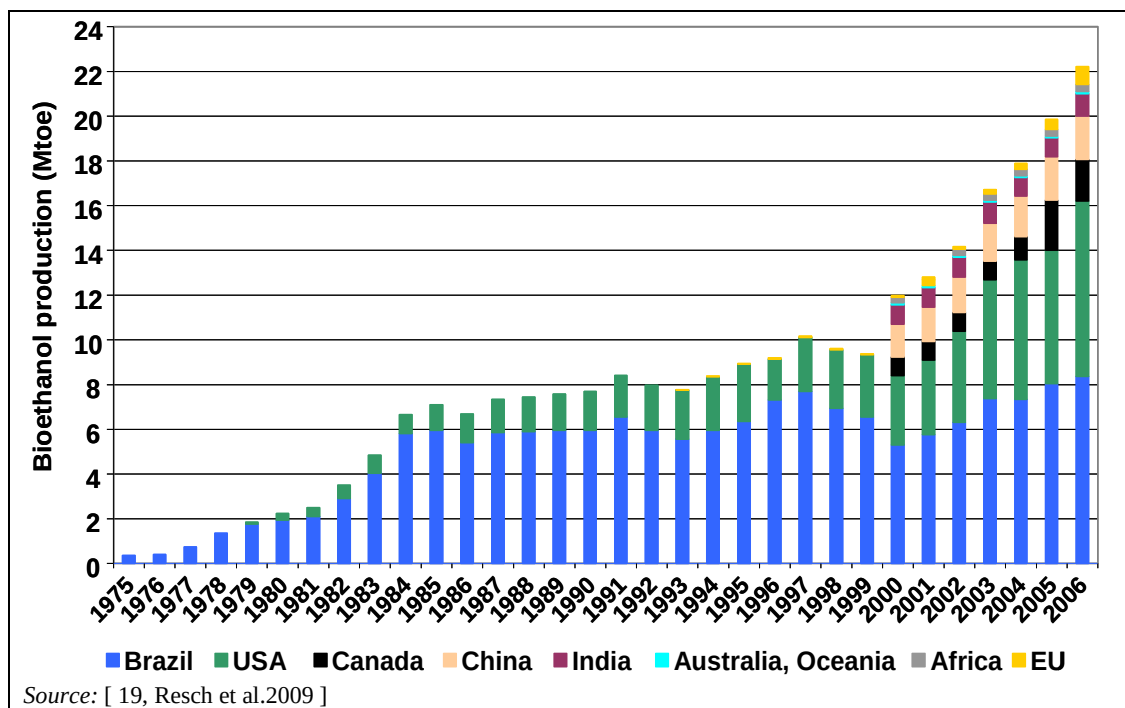


Figure 1.3: World bioethanol fuel production

Biodiesel

Biodiesel remains a small fraction of the fuel used worldwide but, as seen in Figure 1.4, has experienced strong growth rates in the last years, especially in Europe where biodiesel (mainly from rapeseed and sunflower oil) accounts for 75 % of the total EU biofuel production. In 2006, the European Union produced 4.7 Mt (3.2 Mtoe), experiencing a 66 % growth compared to 2005. In 2007, this capacity grew more than double to 11 Mt (7.5 Mtoe) in Europe. Germany is the world's leading biodiesel producer, making 40 % of the world total in recent years, followed by France and Italy.

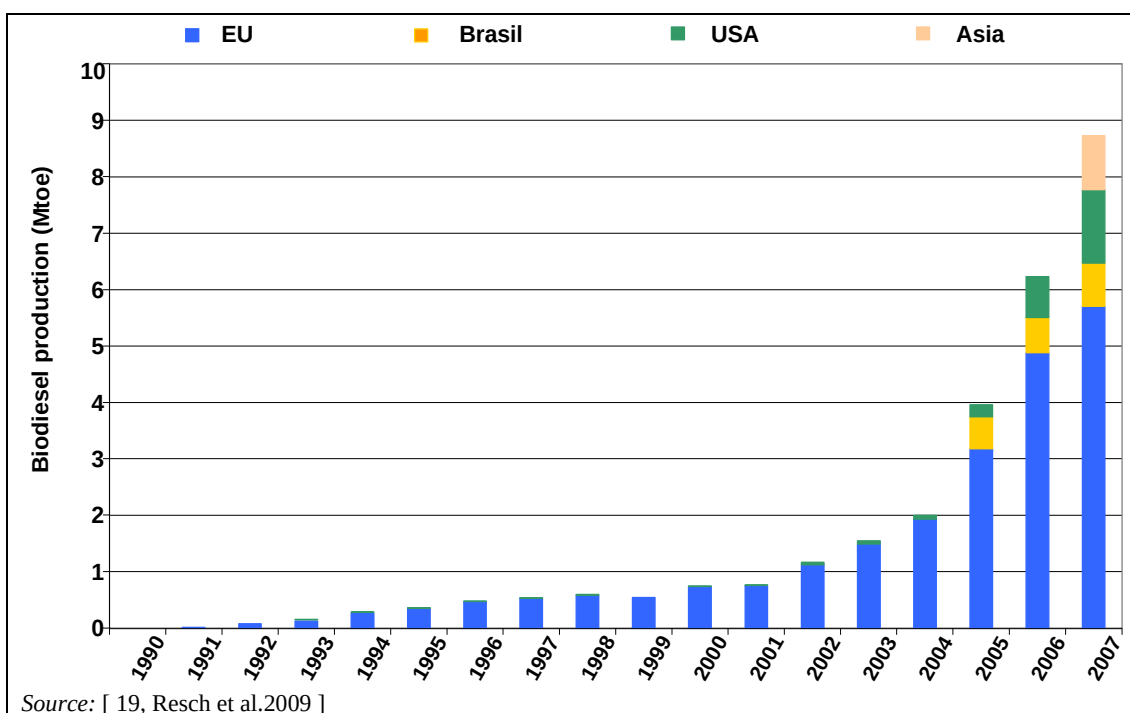


Figure 1.4: World biodiesel fuel production (European Biodiesel Board, EU Barometer, Biofuels Global Potentials 2007)

According to the European Biodiesel Board, Europe is the largest biodiesel market in the world at the time of writing. In 2007, Europe consumed over 7.5 Mm³ (5.15 Mtoe) of biodiesel. In December 2007, biodiesel imports to Europe had reached 0.8 Mt (0.6 Mtoe), which corresponds to a 500 % increase from 2006. Over 50 % of feedstock imports to Europe in 2007 came from Russia and Ukraine, accounting for 0.4 Mt (0.27 Mtoe).

1.2.2.3 Natural gas feedstock

In 2005, proven world gas reserves were equal to 60 years of gas production at current rates. Since 2005, the proven reserves increased faster than gas consumption and estimated reserves could represent the equivalent of another 200 years of consumption.

The highest percentage of gas supplied in the EU-27 comes from indigenous production, covering 37 % of total net supplies (432 Mtoe) in 2007. The main external sources are Russia (24 %), Norway (19 %), and Algeria (10 %). The decrease in the EU-27 indigenous production over the period is mainly compensated for by the growing imports from Norway.

Table 1.3 shows the proven reserves of natural gas (see table for definitions) [277, BP 2013].

Table 1.3: Proven reserves of natural gas (2012)

	At end 1989	At end 1999	At end 2009	At end 2012	2012 Share of total	Reserves- to- production R/P Ratio (years)
	Trillion cubic metres	Trillion cubic metres	Trillion cubic metres	Trillion cubic metres		
Total North America	9.5	7.3	9.8	10.8	5.9 %	12.1
of which USA	4.7	4.7	7.7	8.8	4.8 %	12.5
Canada	2.7	1.7	1.7	2	1.1 %	12.7
Total S. and Cent. America	4.8	6.8	7.0	7.5	4.1 %	42.8
Total Europe and Eurasia	37	41.6	47.3	58.4	31.7 %	56.4
of which Azerbaijan	NA	0.9	0.9	0.9	0.5 %	57.1
Denmark	0.1	0.1	0.1	-	-	-
Germany	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1 %	6.1
Italy	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1 %	7
Kazakhstan	NA	1.2	1.3	1.3	0.7 %	65.6
The Netherlands	1.6	1.6	1.2	1.0	0.5 %	16.3
Norway	1.7	1.2	2.0	2.1	1.1 %	18.2
Poland	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1 %	28.3
Romania	0.1	0.3	0.6	0.1	0.1 %	9.3
Russian Federation	NA	29.8	31.1	32.9	17.9 %	55.6
Turkmenistan	NA	2.3	7.3	17.5	9.5 %	(*)
Ukraine	NA	0.7	0.7	0.6	0.3 %	34.6
United Kingdom	0.6	1.3	0.3	0.2	0.1 %	6
Uzbekistan	NA	1.1	1.1	1.1	0.6 %	19.7
Other Europe and Eurasia	32.1	0.5	0.4	0.3	0.2 %	29.2
Total Middle East	37.8	54.7	75.9	80.5	43.7 %	(*)
Total Africa	8.5	11.4	14.8	11.5	6.2 %	67.1
Total Asia Pacific	9.5	12.1	15.2	15.5	8.4 %	31.5
Total World	107.1	134	170	184.2	100 %	55.7
Proven reserves: quantities that geological and engineering information indicates with reasonable certainty can be recovered in the future from known reservoirs under existing economic and operating conditions.						
Reserves-to-production (R/P) ratio: reserves remaining at the end of any year divided by the production in that year. The result is the length of time that these remaining reserves would last while having the same production rate.						
(*) >100 years						
Source: [277, BP 2013]						

1.2.3 European refining capacity

1.2.3.1 European oil refining capacity

European refineries are characterised by an excess in primary processing capacity, and by some 'misfits' (incompatibility between production and market demand) and excess in conversion capacity. European downstream sectors have too many refineries producing too much gasoline.

Table 1.6 shows, per type of process, the charge and production capacity of European oil refineries for the European Union (EU-27) and for EU+ Countries, which will correspond hereafter in this document to the EU-27 enlarged by associated and official candidate Countries: Croatia, Former Yugoslav Republic of Macedonia (FYROM), Norway, Switzerland and Turkey. The crude oil capacity of the 106 plants operating in the EU-27 at the beginning of 2013 was below 1 billion tonnes per year. This corresponded to 17 % of the entire global capacity, whereas the US capacity accounted for 20 % of the entire global capacity. The average individual capacity of European sites was about 7.9 Mm³/yr, similar to the other parts of the

world. As a comparison, at the same time, the refining crude oil capacity of the 125 plants operated in the US was reaching around 1 billion m³/yr, leading to an individual average capacity of 8.2 Mm³/yr. At the global level, 655 plants were in operation at the beginning of 2012, with an average individual capacity of 7.8 Mm³/yr for an overall crude capacity of around 5 billion m³/yr in 2012 [132, O&Gas Journal 2011].

Refining distillation capacity decreased substantially in the early 1980s following the oil price shocks of the 1970s. At the same time, the industry had to invest heavily in conversion capacity to convert fuel oil and adapt to demand for lighter transport fuels. Official figures for nameplate capacity show small further capacity reductions until the end of 1995. Combined with a slow rise in demand since 1986 this has increased apparent distillation capacity utilisation from a low point of 60 % in 1981 to an average above 90 % in 1997, higher in northern Europe and lower in southern Europe.

There are differences in supply and demand balances between different countries, with Germany and Spain in particular having a large supply deficit. The growth of oil products demand in Iberia has been well above the average for the EU, particularly in transport fuels. However, oil demand growth in the 1990s showed the Mediterranean region to be in line with the rest of Europe.

For the future, according to the Commission [72, COM 2010] and based on specific modelling, the investments required to upgrade EU+3 (including Switzerland, Norway and Turkey) refining capacities could reach EUR 17.8 billion (including 3.3 for international maritime organisation (IMO) changes) between 2005 and 2030. These amounts would be mainly dedicated to extra gas oil hydrosulphurisation units. The CONCAWE projections, keeping trade levels constant for the period 2005 – 2030, indicate it would require EUR 29.2 billion of investment.

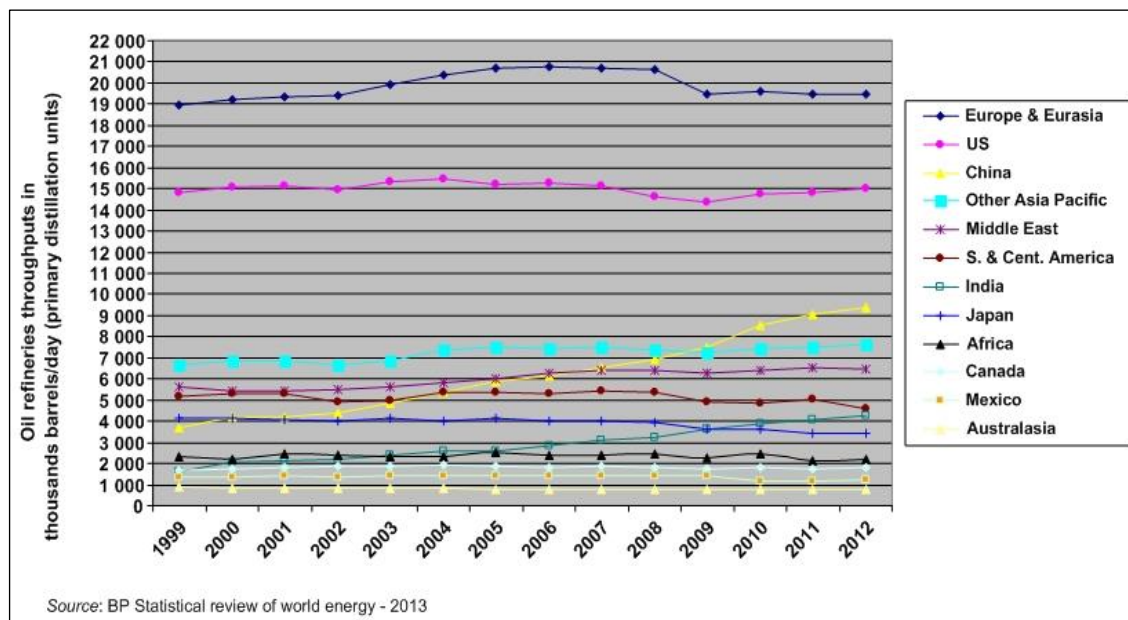


Figure 1.5: Global oil refining throughputs

1.2.3.2 European natural gas refining capacity

There has been a mild decline in the European gas refining output. The following tables give some background information on the worldwide production and consumption of gas within the period 1999 – 2012. Member States from the EU-27 are shown in italics.

Table 1.4: Worldwide gas production (1999 – 2012)

	Production expressed as billions of cubic metres					2012 share of total
	1999	2009	2010	2011	2012	
Total North America	748	807.4	821.1	866.5	896.4	26.8 %
of which US	533	584.0	603.6	648.5	681.4	20.4 %
Canada	177	164.0	159.9	159.7	156.5	4.6 %
Total S. and Cent. America	92	155.9	166.6	171.5	177.3	5.3 %
Total Europe and Eurasia	913.4	958.8	1 031.2	1 039.9	1 035.4	30.7 %
of which Azerbaijan	5.4	14.8	15.1	14.8	15.6	0.5 %
Denmark	7.8	8.4	8.2	7.1	6.4	0.2 %
Germany	17.8	12.2	10.6	10.0	9.0	0.3 %
Italy	16.0	7.3	7.6	7.7	7.8	0.2 %
Kazakhstan	6.6	17.8	17.6	19.3	19.7	0.6 %
Netherlands	60.2	62.7	70.5	64.2	63.9	1.9 %
Norway	48.5	104.8	107.7	101.7	114.9	3.4 %
Poland	3.4	4.1	4.1	4.3	4.2	0.1 %
Romania	14.0	11.3	10.9	10.9	10.9	0.3 %
Russian Federation	535.7	527.7	588.9	607.0	592.3	17.6 %
Turkmenistan	20.6	36.4	42.4	59.5	64.4	1.9 %
Ukraine	16.4	19.2	18.1	18.6	18.6	0.6 %
United Kingdom	99.1	62.4	59.7	47.6	41.0	1.2 %
Uzbekistan	50.3	60.0	59.6	57.0	56.9	1.7 %
Other Europe and Eurasia	11.4	9.7	10.2	10.2	9.8	0.3 %
Total Middle East	195	407.3	472.7	518.7	548.4	16.3 %
Total Africa	119	200.4	214.3	211.2	216.2	6.4 %
Total Asia Pacific	263	439.6	486.5	483.6	490.2	14.5 %
Total world	2 330	2 970	3 192	3 291	3 364	100.0 %

Source: [277, BP 2013]

Table 1.5: Worldwide gas consumption (1999 – 2012)

	Consumption expressed as billions of cubic metres					2012 share of total
	1999	2009	2010	2011	2012	
Total North America	761	816	850	868	907	27.4 %
of which US	634	649	682	691	722	21.8 %
Canada	87	95	95	101	101	3 %
Total S. and Cent. America	90	137	152	156	165	5 %
Total Europe and Eurasia	967	1 050	1 130	1 106	1 083	32.6 %
of which Austria	8.5	9.3	10.1	9.5	9.0	0.3 %
Azerbaijan	5.4	7.8	7.4	8.1	8.5	0.5 %
Belarus	14.8	16.1	19.7	18.3	18.6	0.6 %
Belgium	14.8	16.8	18.8	16.6	16.9	0.5 %
Bulgaria	3.0	2.3	2.6	2.9	2.7	0.1 %
Czech Republic	8.6	8.2	9.3	8.4	8.2	0.2 %
Denmark	5.0	4.4	5.0	4.2	3.9	0.1 %
Finland	3.7	3.6	3.9	3.4	3.1	0.1 %
France	37.7	42.6	47.4	40.9	42.5	1.3 %
Germany	80.2	78.0	83.3	74.5	75.2	2.3 %
Greece	1.5	3.4	3.7	4.5	4.2	0.1 %
Hungary	11.0	10.2	10.9	10.4	9.7	0.3 %
Ireland	3.3	4.8	5.2	4.6	4.5	0.1 %
Italy	62.2	71.5	76.1	71.3	68.7	2.1 %
Kazakhstan	6.2	7.8	8.2	9.2	9.5	0.3 %
Lithuania	2.4	2.7	3.1	3.4	3.3	0.1 %
Netherlands	38.5	38.9	43.6	38.1	36.4	1.1 %
Norway	3.6	4.1	4.1	4.3	4.3	0.1 %
Poland	10.3	14.4	15.5	15.7	16.6	0.5 %
Portugal	2.3	4.7	5.1	5.2	4.7	0.1 %
Romania	17.2	13.3	13.6	13.9	13.5	0.4 %
Russian Federation	352.8	389.6	414.1	424.6	416.2	12.5 %
Slovakia	6.4	4.9	5.6	5.2	6.0	0.2 %
Spain	15.0	34.6	34.6	32.2	31.4	0.9 %
Sweden	0.8	1.1	1.6	1.3	1.1	0.05 %
Switzerland	2.7	3.0	3.3	3.0	3.2	0.1 %
Turkey	12.4	35.7	39.0	45.7	46.3	1.4 %
Turkmenistan	11.0	19.9	22.6	25.0	23.3	0.7 %
Ukraine	70.9	47.0	52.1	53.7	49.6	1.5 %
United Kingdom	93.6	91.2	99.2	82.8	78.3	2.4 %
Uzbekistan	47.8	43.5	45.5	49.1	47.9	1.4 %
Other Europe and Eurasia	13.4	14.0	15.1	15.7	16.1	0.5 %
Total Middle East	181	345	377	395	412	12.4 %
Total Africa	52	100	108	114	123	3.7 %
Total Asia Pacific	270	497	560	594	625	18.8 %
Total world	2 320	2 944	3 176	3 232	3 314	100.0 %
The difference between the world consumption figures and the world production statistics is due to variations in stocks at storage facilities						
Source: [277, BP 2013]						

Table 1.6: EU+ capacity for mineral oil refining

Country	Charge capacity in Mm ³ /yr								
	No of oil refineries	Crude	Vacuum distillation	Coking	Thermal operations	Catalytic cracking	Catalytic reforming	Catalytic hydrocracking	Catalytic hydrotreating
Austria	1	12.1	3.8		1.0	1.5	1.9		8.1
Belgium	4	42.9	14.5		1.7	7.8	6.1		39.9
Bulgaria	1	6.7	2.9		1.2	1.4	0.2		3.7
Cyprus	0								
Czech Republic	4	10.6	4.6		1.0		1.6	2.0	6.0
Denmark	2	10.1	1.3		3.7		1.3		2.5
Estonia	0								
Finland	2	15.1	8.5		2.0	3.3	2.9	5.2	17.3
France	11	86.9	35.1		6.8	18.1	12.7	4.2	68.4
Germany	13	140.3	63.6	6.1	14.4	20.3	23.5	11.8	116.74
Greece	4	24.5	8.8		2.8	4.4	2.9	2.5	21.0
Hungary	1	9.3	4.5	1.0	0.8	1.4	1.7		7.0
Ireland	1	4.1					0.6		2.6
Italy	15	135.6	47.3	2.6	26.0	18.7	16.7	17.6	72.58
Latvia	0								
Lithuania	1	11.0	5.2		1.7	2.5	2.7		8.9
Luxembourg	0								
Malta	0								
Netherlands	5	68.9	40.8	2.4	5.3	5.9	8.6	11.5	59.0
Poland	5	28.6	15.4			1.9	3.9	8.5	15.1
Portugal	2	17.7	5.1		2.1	2.4	2.9	0.5	11.7
Romania	9	31.2	15.9	4.0	2.2	6.4	3.6	0.1	13.8
Slovakia	1	6.7	3.2			1.0	1.2	2.4	5.1
Slovenia	0	0.8							
Spain	10	73.8	24.0	3.5	8.7	11.1	11.4	7.6	47.9
Sweden	5	25.4	7.9		3.9	1.7	4.1	2.8	15.6
United Kingdom	9	102.5	50.3	3.7	6.2	25.8	19.7	2.1	73.8
EU-27	106	864.8	362.6	23.4	91.5	135.4	130.2	78.9	616.7
% World capacity	17 %	17 %	21 %	9 %	41 %	16 %	20 %	25 %	23 %
Croatia	2	14.5	5.1	0.3	1.4	3.0	2.9	0.7	4.0
FYROM	1	2.9					0.6		1.3
Norway	2	18.5		1.4	1.9	2.8	2.0		7.3
Switzerland	2	4.2				1.2	0.7		1.9
Turkey	6	41.4	11.7		1.4	1.7	3.8	3.1	15.4
EU+	119	946.4	379.3	25.1	96.0	144.1	140.3	82.7	646.5
% World capacity	19 %	19 %	22 %	9 %	44 %	17 %	21 %	26 %	24 %

Production capacity in Mm ³ /yr (except units mentioned specifically)										
Country	Alkylation	Polymerisation dimerisation	Aromatics	Isomerisation	Base oil production	Etherification	Hydrogen (MNm ³ /d)	Coke (t/d)	Sulphur (t/d)	Bitumen
Austria				0.84		0.09			180	0.09
Belgium	1.02					0.22	2.79		971	1.54
Bulgaria	0.15		0.12			0.05	0.29		63	0.09
Czech Rep.			0.04	0.42	0.13	0.13	3.17		144	0.63
Denmark				0.37						0.46
Finland	0.45	0.03			0.31	0.33	4.53		540	0.39
France	1.55	0.17	0.17	2.81	1.72	0.27	3.45		1 362	1.47
Germany	1.79	0.48	4.17	5.47	0.83	0.76	21.86	3 813	2 914	3.52
Greece	0.14	0.10	0.53	1.37	0.20	0.23	0.67		519	0.98
Hungary	0.19		0.70	0.20	0.35	0.07	2.16	600	226	0.37
Ireland				0.44			0.29		4	
Italy	2.34	0.09	0.78	6.51	1.39	0.68	8.65	2 046	1 776	0.91
Lithuania		0.42		1.10		0.16	0.71		320	
Netherlands	0.9		4.00	0.51	0.67	0.16	10.16		1 726	0.62
Poland	0.20		0.60	1.35	1.03	0.15	4.73		560	1.94
Portugal	0.31		1.00				2.42		252	
Romania	0.13		0.45	0.22	0.60	0.08	0.51	2 555	143	0.80
Slovakia	0.26		0.54	0.35	0.12	0.09	2.54		270	0.15
Slovenia										
Spain	0.98		1.5	2.09	0.56	0.56	8.50	3 565	1 762	1.54
Sweden		0.20		1.66			1.52		334	1.59
UK	5.35	0.79	0.85	6.99	1.39	0.23	3.60	2 400	792	1.65
EU-27	16	2	15	33	9	4	83	14 979	14 858	19
% World capacity	13 %	20 %	19 %	34 %	20 %	38 %	21 %	7 %	18 %	18 %
Croatia			0.55	0.32	0.03			200	123	
FYROM				0.25						
Norway		0.64		0.22				610	20	
Switzerland		0.22		0.37			0.79			
Turkey				0.82	0.34		6.16	180	315	1.17
EU+	16	3	16	35	10	4	89	15 969	15 316	20
% World capacity	13 %	28 %	20 %	36 %	21 %	38 %	22 %	8 %	18 %	19 %
NB for Table 1.6 (first part): - Vacuum distillation has been included in primary distillation sections in this document. - Thermal operations include visbreaking (within this document) and thermal cracking (within LVOC BREF). - Catalytic hydrocracking, hydrotreating and hydrotreatment are included in hydrogen-consuming processes. NB for Table 1.6 (second part): - Aromatic production is included in the LVOC BREF, although some refineries have it. Source: [9, Koottungal 2008], [132, O&Gas Journal 2011], reviewed by TWG, 2013										

1.2.4 Product market

1.2.4.1 Petroleum products

The European market is characterised by a growing demand for petrochemicals, kerosene and diesel, and a declining demand for gasoline, light heating oil and heavy fuel oil. There is ongoing competition because of the increasing capacity in the Middle East and Asia.

In the particular case of automotive fuels, and despite the progressive technical adaptation of European sites which lead them to produce (on average) more middle distillates than in every other region in the world except Asia (as seen in Table 1.7), EU refineries are still not producing the mix demanded by EU consumers due to their technical design. They cannot satisfy the existing demand for diesel and they continue to produce gasoline in excess. Due to favourable taxation, the share of the diesel fleet has risen from 23 % in 1996 to 53 % in 2006, and is expected to increase to 60 – 65 % over the next decade.

Table 1.7: Product group consumption per region – Evolution from 2002 to 2012

Product Consumption (Thousands of barrels per day)	Light distillates		Middle distillates		Fuel oil		Others	
	2002	2012	2002	2012	2002	2012	2002	2012
North America	10 514	10 594	6 654	6 417	1 187	635	5 442	5 394
(of which US)	(9 167)	(9 221)	(5 735)	(5 281)	(686)	(343)	(4 172)	(3 976)
South and Central America	1 401	1 898	1 706	2 535	752	678	1 146	1 422
Europe	4 125	2 976	6 939	7 389	1 866	1 063	3 040	2 724
Former Soviet Union	1 056	1 352	1 039	1 453	635	418	863	1 169
Middle East	1 175	1 886	1 740	2 753	1 374	1 916	1 163	1 799
Africa	602	873	1 135	1 641	388	431	443	577
Asia Pacific	6 198	9 281	8 182	10 487	3 383	3 633	4 323	6 379
(of which China)	(1 359)	(3 182)	(1 785)	(3 741)	(783)	(820)	(1 335)	(2 477)
(of which Japan)	(1 728)	(1 632)	(1 944)	(1 360)	(632)	(811)	(1 053)	(911)
World	25 071	28 862	27 395	32 675	9 854	8 773	16 421	19 463
Light distillates: aviation, motor gasolines and light distillate feedstock (LDF). Middle distillates: jet and heating kerosines, gas and diesel oils. Fuel oil: marine bunkers and crude oil used directly as fuel. Others: refinery gas, liquefied petroleum gas (LPG), solvents, petroleum coke, lubricants, bitumen, wax, other refined products and refinery fuel and loss. Source: [277, BP 2013]								

According to the Commission [72, COM 2010], the evolution of the petroleum product demand mix in the EU between 1990 and 2008 is the following:

- the share of jet fuel and kerosene has increased from 5.5 % to 9.4 %;
- the share of gas oil (including diesel, not heating oil) has increased from 17.7 % to 31 %;
- the share of gasoline has decreased from 22.7 % to 16.1 %;
- the share of heavy fuel oil has decreased from 16.3 % to 6.4 %.

At the time of writing, the EU production-consumption gap is still closed via international trade in refined products. The EU imports diesel (mostly from the Russian Federation) and exports gasoline (mostly to the United States of America, and to a lesser extent, to Africa and the Middle East). As Figure 1.6 shows, this import-export EU market was almost balanced in 2005.

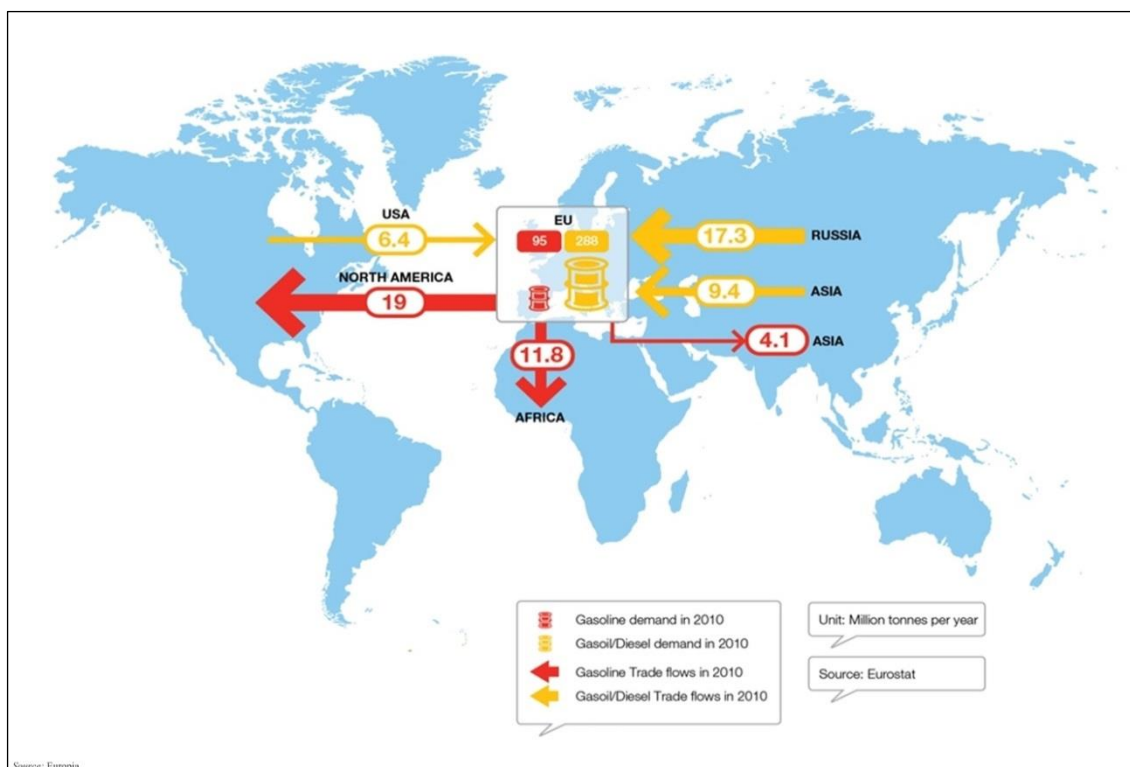


Figure 1.6: Major gasoline and diesel trade to and from the EU

However, the US, and the Middle Eastern and Asian countries have been increasing their refining capacity. Also, North America is expected to become an important diesel exporter. In Table 1.8, the total imports and exports of petroleum products for the year 2009 by region are given.

Table 1.8: Worldwide import/export of products (2009 – 2012)

Import/export of oil products Millions of tonnes per year	2009		2012	
	Product imports	Product exports	Product imports	Product exports
US	122.0	89.5	100.5	127.5
Canada	15.3	25.7	10.1	29.7
Mexico	21.0	8.0	27.9	3.7
South and Central America	41.3	54.4	67.7	33.1
Europe	152.0	72.9	142.8	85.9
Former Soviet Union	3.2	105.1	5.5	122.2
Middle East	10.5	91.6	26.8	98.5
North Africa	10.0	25.3	15.0	22.3
West Africa	12.1	5.3	11.4	11.3
East and Southern Africa	5.7	0.3	12.5	0.7
Australasia	17.1	2.0	18.2	7.9
China	49.8	29.4	83.0	25.8
India	10.4	35.4	15.5	64.7
Japan	35.3	16.5	48.2	10.6
Singapore	79.8	72.0	96.7	71.0
Other Asia Pacific	127.6	59.9	120.2	87.0
Total world	714		802	
Note: Bunkers are not included as exports. Intra-area movements (e.g. between countries in Europe) are excluded.				
Source: [71, BP 2010], [277, BP 2013]				

As far as the quality of refined products is concerned, the phasing out of lead from gasoline has been completed and new specifications (see Table 1.9) have required a reduction of the sulphur content for all types of automotive fuels, lower aromatics, particularly benzene in gasoline, and reduced polyaromatic hydrocarbons and a higher cetane number in diesel. The trend is that environmental quality requirements will become more stringent for all refinery products. Moreover, EU acidification puts additional pressure on the sulphur content of liquid fuels, and therefore also on the sulphur content of the fuels used in refineries. Meeting these new specifications require additional investment, particularly in desulphurisation capacity, adding more pressure to the restructuring process of the sector.

Table 1.9: Evolution of mineral oil product specifications

Refinery product	Unit	Product specification	2000	2005	2009
		Before 2000			
Gasoline					
Sulphur	ppm	500 max.	150 max.	50 max.	10 max
Lead	g/l	0.15	0.005 max	10 max	10 max
Aromatics	% v/v	none	42 max.	35 max.	35 max.
Olefins	% v/v	none	18 max.	18 max.	18 max.
Aromatics	% v/v		42 max	35 max	35 max
Benzene	% v/v	5 max.	1.0 max.	1.0 max.	1.0 max.
Evaporation at 100 °C (summer)	%	65/70 max.	46 min.	46 min.	46 min.
Evaporation at 150 °C (winter)	%	none	75 min.	75 min.	75 min.
RVP, summer	kPa	80	60 max.	60 max.	60 max.
Oxygen	%	2.5 max.	2.7 max.	2.7 max.	3.7
Methanol	% v/v		3	3	3
Ethanol	% v/v		5	5	10
Iso-propyl alcohol	% v/v		10	10	12
Ter-butyl alcohol	% v/v		7	7	15
Iso-butyl alcohol	% v/v		10	10	15
Ethers >C ₄	% v/v		15	15	22
Other oxygenates	% v/v		10	10	15
Diesel					
Sulphur	ppm	500 max.	350 max.	50 max.	10 max
Cetane number		49 min.	51 min.	51 min.	51 min.
Density at 15°C	kg/m ³	860 max.	845 max.	845 max.	845 max.
Distillation 95 % (v/v)	°C	370 max.	360 max.	360 max.	360 max.
Polycyclic Aromatics	% m/m	none	11 max.	11 max.	8 max.
FAME - EN 14078	% v/v	none	none	none	7 max.
Heating gas oil					
Sulphur	% m/m				2008
Inland heavy fuel oil					
Sulphur	% m/m			2003	
Bunker fuel oil in SO _x emission control zones				IMO - 2003	
Sulphur	% w/w			1.5	

Directive 2012/33/EU of 21 November 2012 amending Directive 1999/32/EC as regards the sulphur content of marine fuels aims at taking into account the more stringent rules for the sulphur content of fuels used by maritime transport agreed under the International Maritime Organisation (IMO) through the revised Annex VI to the MARPOL Convention.

It introduces, in particular, stricter sulphur limits for marine fuel:

- in Sulphur Emission Control Areas (SECAs): 1 % as of 1 July 2010 and 0.10 % as of 1 January 2015;
- in sea areas outside SECAs: 3.5 % as of 1 January 2012 and 0.50 % from either 1 January 2020 or 2025 (to be decided in 2018).

1.2.4.2 Natural gas

In 2007, the world's largest exporter of natural gas by far was Russia (around 200 billion m³/yr), followed by Canada and Norway with around 87 billion m³/yr. The first EU-27 exporter, the Netherlands, ranked in ninth place with 30 billion m³/yr.

Table 1.10 gives the imports of natural gas by region for the year 2009.

Table 1.10: Natural gas imports in 2009

Natural gas imports	Pipeline imports (billion m ³)	LNG imports	Total imports
North America	122.49	17.33	139.82
South and Central America	12.49	3.28	15.77
Europe and Eurasia	443.97	69.02	512.99
Austria	7.98	–	7.98
Belgium	15.01	6.53	21.54
Bulgaria	2.64	–	2.64
Croatia	1.20	–	1.20
Czech Republic	9.40	–	9.40
Estonia	0.71	–	0.71
Finland	4.10	–	4.10
France	35.99	13.07	49.06
Germany	88.82	–	88.82
Greece	2.55	0.74	3.29
Hungary	8.10	–	8.10
Ireland	5.08	–	5.08
Italy	66.41	2.90	69.31
Latvia	1.19	–	1.19
Lithuania	2.77	–	2.77
The Netherlands	17.21	–	17.21
Poland	9.15	–	9.15
Portugal	1.59	2.82	4.41
Romania	2.05	–	2.05
Slovakia	5.40	–	5.40
Slovenia	0.89	–	0.89
Spain	8.99	27.01	36.00
Sweden	1.31	–	1.31
United Kingdom	30.88	10.24	41.12
Rest of Europe and Eurasia	114.55	5.71	120.26
Middle East	30.42	0.89	31.31
Africa	5.25	–	5.25
Asia Pacific	19.16	152.27	171.43
Total	633.77	242.77	876.54
Source: BP Statistical Review Of World Energy 2010			

Unconventional gas: The use of horizontal drilling in conjunction with hydraulic fracturing has greatly expanded the ability of producers to profitably produce natural gas from low

permeability geological formations, particularly shale formations. Application of fracturing techniques to stimulate oil and gas production began to grow rapidly in the 1950s, although experimentation dates back to the nineteenth century.

Shale gas (see definition below) has become a ‘game changer’ for the natural gas market. The proliferation of activity into new shale plays has increased dry shale gas production in the United States from 11 billion cubic metres in 2000 to 136 billion in 2010, or 23 % of US dry gas production. Wet shale gas reserves have increased to about 1 700 billion cubic metres by year-end 2009, when they comprised about 21 % of overall US natural gas reserves, now at the highest level since 1971.

Thus, adding the identified shale gas resources to other gas resources increases total world technically recoverable gas resources by over 40 % to 640 000 billion cubic metres.

Shale gas is extracted by fracking techniques that involve high-pressure injection of water, sand and chemical additives, and thus environmental impacts need to be taken into consideration. Some useful definitions about these new techniques are provided:

- Shale gas - Natural gas stored in extremely small pore spaces or bonded to organic material within rock composed mostly of consolidated clay and siltstone.
- Tight gas - Natural gas stored in small pore spaces in very low permeability underground formations, such as sandstone, siltstone or limestone.
- Deep gas - Unconventional natural gas that is located deep within geological formations.
- Coalbed methane (CBM) - Natural gas stored in naturally occurring fracture systems or bonded onto coal. A liquid, low-pressure sweet gas, CBM gas is used to fuel hot water heaters, furnaces and ranges.

Midsize companies lead this extraction activity: e.g. Chesapeake, Exco, XTO Energy, Atlas, Encana or Duvenay.

Table 1.11: Estimated technically recoverable shale gas resources in 32 countries

Country	Estimated technically recoverable reserves (billion m ³)
China	36 104
United States	24 409
Argentina	21 917
Mexico	19 284
South Africa	13 734
Australia	11 214
Canada	10 987
Libya	8 212
Algeria	6 541
Brazil	6 400
<i>Poland</i>	5 295
<i>France</i>	5 097
Norway	2 350
Chile	1 812
India	1 784
Paraguay	1 756
Pakistan	1 444
Bolivia	1 359
Ukraine	1 189
<i>Sweden</i>	1 161
<i>Denmark</i>	651
Uruguay	595
<i>United Kingdom</i>	566
Colombia	538
Tunisia	510
<i>Netherlands</i>	481
Turkey	425
Morocco	311
Venezuela	311
<i>Germany</i>	227
Western Sahara	198
<i>Lithuania</i>	113
Total	186 977
NB: <i>Italics: EU-27 Member States</i>	
Source: [73, US DOE 2011]	

1.3 European refineries

1.3.1 Oil refineries

At the time of writing (2013), there are close to 120 crude oil refineries spread around the EU+ countries. Of these refineries, about ten are specialist refineries producing mainly lubricating oil basestocks or bitumen.

Figure 1.7 and the associated table show the distribution of European refineries by country. As can be seen on the map, refineries are mainly placed close to the sea or to a big river, to satisfy their need for large amounts of cooling water, as well as to facilitate the sea transport of raw materials and products. There are some places in Europe with a high concentration of refineries (e.g. Rotterdam in the Netherlands; Antwerp in Belgium and Sicily in Italy).

As a result of overcapacity in the European refinery sector, very few new oil refineries have been built in the last 35 years. In fact, only 9 % of the existing refineries have been built in this period and only 2 % before 2000, 95 % being built before 1981 and 44 % before 1961 (see Table 1.12). Although most refineries will have had upgrades and new units built since they were first commissioned, their overall structure, and in particular items like the pattern of sewer systems, will have remained essentially unchanged.

Table 1.12: Percentage of refineries built during different time periods in the EU-27

Time period	Number of refineries built in the time period	Percentage of refineries built during the time period (%)	Cumulative percentage
Before 1900	1	1	1
1900 – 1910	2	2	3
1911 – 1920	1	1	4
1921 – 1930	9	9	13
1931 – 1940	7	7	19
1941 – 1950	8	8	27
1951 – 1960	17	17	44
1961 – 1970	41	40	83
1971 – 1980	12	12	95
1981 – 1990	3	3	98
1991 - 2000	2	2	100
2000 - 2010	0	0	100
Total	103 (*)		
(*) Refinery in Martinique not included within the table. Some refineries have been demolished recently. Source: CONCAWE			

1.3.2 Gas refineries

Seventeen onshore natural gas plants have been identified in Europe. Three have been identified in the Netherlands, six in Norway, including LNG plants, and nine in the United Kingdom.

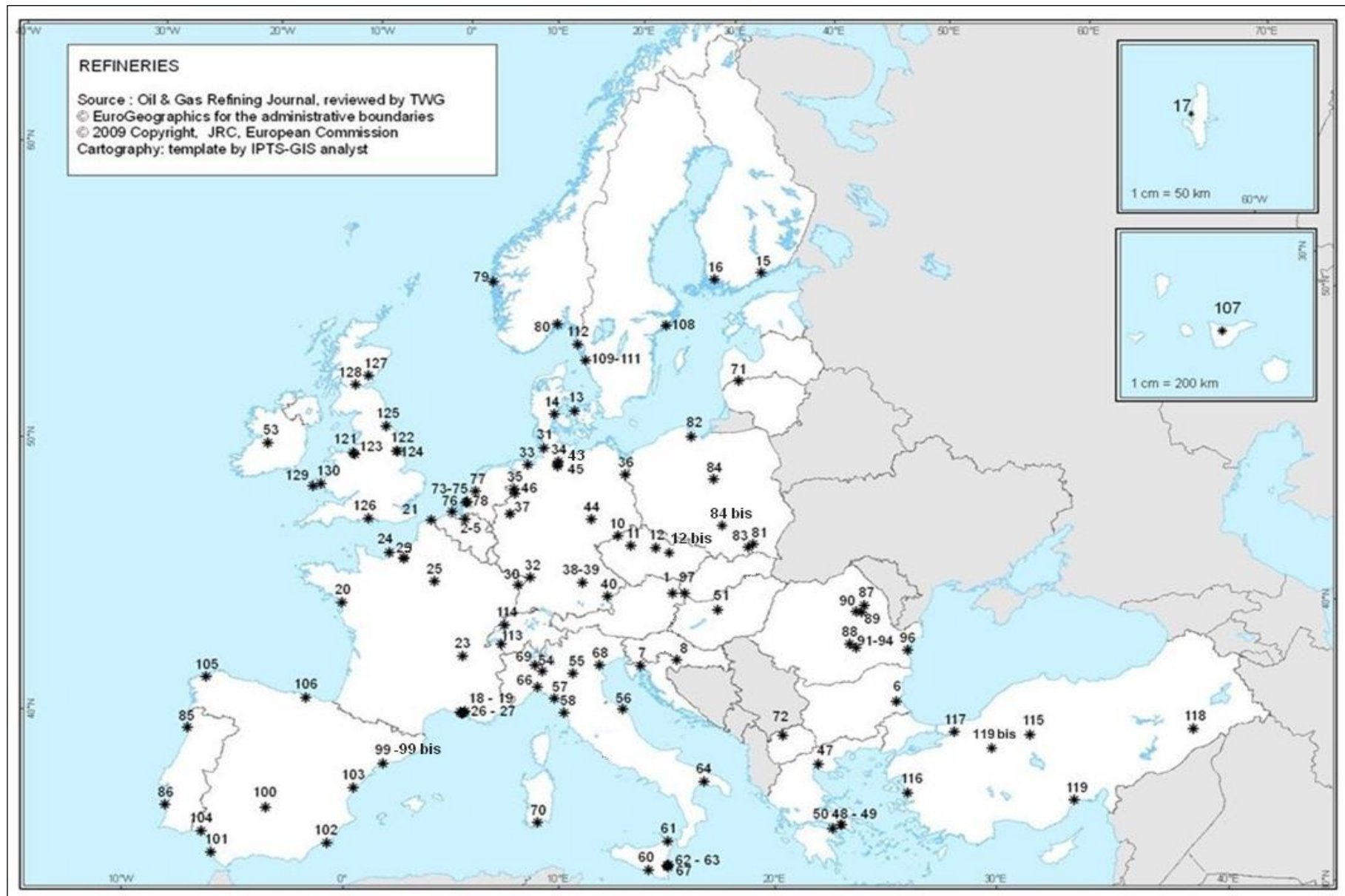


Figure 1.7: Geographical distribution of the European refineries

ID	Country	Refinery location	ID	Country	Refinery location	ID	Country	Refinery location
1	Austria	Schwechat	51	Hungary	Szazhalombatta	97	Slovakia	Bratislava
2 – 5	Belgium	Antwerpen	53	Ireland	Whitegate	99-99bis	Spain	Tarragona
6	Bulgaria	Burgas	54	Italy	Sannazzaro, Pavia	100		Puertollano, Ciudad Real
7	Croatia	Rijeka	55		Mantova	101		Cadiz
8		Sisak	56		Falconara, Marittima	102		Cartagena, Murcia
			57		Ravenna	103		Castellon de la Plana
10	Czech Republic	Litvinov	58		Livorno	104		Huelva
11		Kralupy	60		Gela, Ragusa	105		La Coruña
12		Pardubice	61		Milazzo, Messina	106		Muskiz Vizcaya
12bis		Kolin	62		Priolo, Sicily	107		Tenerife
13	Denmark	Kalundborg	63		Augusta, Siracusa	108	Sweden	Nynashamn
14		Fredericia	64		Taranto	109 – 111		Gothenburg
15	Finland	Porvoo	66		Busalla	112	Switzerland	Brofjorden - Lysekil
16		Naantali	67		Melilli, Sicily	113		Collombey
17	France	Fort-de-France	68		Porto Marghera	114	Turkey	Cressier
18		Fos-sur-Mer	69		S. Martino Di Trecate S.	115		Kirikkale
19		Berre l'Etang *	70		Sarroch	116		Aliaga - Izmir
20		Donges				117		Izmit
21		Dunkerque				118		Batman, Siirt
23		Feyzin	71	Lithuania	Mazeikiai	119		Mersin
24		Gonfreville L'orcher	72	FYROM	Skopje	119 bis	United Kingdom	Narli, Kahramanmaras
25		Grandpuits	73 – 75	The Netherlands	Rotterdam	121		Eastham
26		La Mede	76		Vlissingen	122		South Killingholme
27		Lavera	78	Norway	Pernis	123		Stanlow
29		Port Jérôme	79		Mongstad	124		South Killingholme
31	Germany	Heide	80	Poland	Slagen	126		Fawley
32		Karlsruhe	81		Jaslo	127		Dundee
			82		Gdansk	128		Grangemouth
34		Hamburg	83		Gorlice	129		Milford Haven
35		Lingen	84	Portugal	Plock	130		Pembroke, Dyfed
36		Schwedt	84 bis		Trzebina			
37		Gelsenkirchen	85	Romania	Leca Da Palmeira Porto			
38 - 39		Vohburg/Ingolstadt/Neustadt	86		Sines			
40		Burghausen	87		Bacau			
43		Harburg	88		Campina			
44		Leuna, Spergau	89		Onesti, Bacau			
45		Rheinland	90		Darmanesti			
46		Salzbergen	91 – 94		Ploiesti			
47	Greece	Thessaloniki	96		Midia			
48		Elefsis						
49		Aspropyrgos						
50		Ahghii Theodori						

NB: *In italics*: lubricant and bitumen specialised refineries
 * Refinery under 'mothballing' in 2013
 Source: [132, O&Gas Journal 2011] reviewed by TWG, 2013

1.3.3 Technical characteristics of European refineries

Compared to other parts of the world, refining configurations of western European refineries reflect to some extent their technical adaptation to the local demands of middle distillates, in particular diesel and jet fuel: they show proportionally more hydrotreating and hydrocracking capacities and less catalytic cracking capacities than in North America. As shown in Table 1.13, the most complex refinery configurations are observed in North American refineries. As a result, they produce three times less heavy residues than in Europe, and six times less than in the Russian Federation or in Africa.

Table 1.13: Refining configurations as a percentage of crude distillation

World regions	Catalytic cracking	Catalytic reforming	Catalytic hydrocracking	Catalytic hydrotreating
Africa	6.5	14.7	1.9	28.0
Asia	11.9	8.7	3.3	38.5
Eastern Europe	9.0	14.5	3.1	41.6
Middle East	5.1	9.2	8.3	29.2
North America	20.2	31.9	8.4	73.4
South America	19.6	6.4	2.1	28.9
Western Europe	15.0	14.3	7.0	66.7
Source: [20, Gary et al.2007]				

Table 1.14 shows the number of processes currently operating in the mineral oil refineries in each country. As can be seen, crude and vacuum distillations, catalytic hydrotreatment and catalytic reforming are the most common processes, as they are found in the simplest of refineries. It may be surprising that the number of catalytic hydrotreatment processes is higher than the number of refineries, but the reason is simply that there is, on average, more than one catalytic hydrotreatment in each European refinery. The least common processes in European refineries are coking and polymerisation/dimerisation.

Some of these refining processes have been analysed in order to determine the type of technique or techniques used to perform a certain process. For instance, there are currently two technologies to carry out alkylation, namely sulphuric and hydrofluoric. In this case, these two technologies are competitors but in other cases, such as hydrotreating, one technique does not exclude another. As can be seen in Table 1.14, some techniques are really predominant in particular processes in European refineries. This category includes delayed coking, visbreaking, fluid catalytic cracking, hydrofluoric alkylation, C₅ and C₆ isomerisation, Methyl tert-butyl ether (MTBE) production and steam reforming for the production of hydrogen. Other processes where one technique is less predominant are catalytic reforming, catalytic hydrotreating, catalytic hydrotreating and hydrogen recovery process.

Table 1.14: Number of type of processes per country

	Process		EU-27 number	EU+ number	World M barrel/day
	1	Fluid coking	2	2	
	2	Delayed coking	13	15	
	3	Other	1	1	
7	Coking		16	16	4.61
	1	Thermal cracking	14	16	
	2	Visbreaking	52	57	
22	Thermal ops		66	66	3.82
	1	Fluid	58	64	
	1	Other	3	4	
5	Catalytic cracking		61	61	14.66
	1	Semi-regenerative	58	71	
	2	Cyclic	13	13	
	3	Continuous regenerative	34	36	
	4	Other	0	0	
6	Catalytic reforming		105	105	11.51
	1	Distillate upgrading	24	27	
	2	Residual upgrading	6	7	
	3	Lube oil manufacturing	5	5	
	4	Other	3	3	
	c	Conventional	15	17	
	m	Mild to moderate	8	8	
13	Catalytic hydrocracking		38	38	5.41
	1	Pretreatment of catalytic reformer feeds	81	87	
	2	Other naphtha desulphurisation	26	26	
	3	Naphtha aromatics saturation	11	11	
	4	Kerosene/jet desulphurisation	35	35	
	5	Diesel desulphurisation	65	70	
	6	Distillate aromatics saturation	3	3	
	7	Other distillates	10	10	
	8	Pretreatment cat. crackers feed	20	20	
	9	Other heavy GO	13	14	
	10	Residue hydrotreating	2	2	
	11	Lube oil polishing	15	15	
	12	Post hydrotreating of FCC naphtha	19	20	
	13	Other	9	9	
13	Catalytic hydrotreating		309	309	45.43

	Process		EU-27 number	EU+ number	World M barrel/day
19	Crude		110	124	88.22
19	Vacuum		101	110	29.18
	1	Sulphuric acid	7	7	
	2	Hydrofluoric acid	30	30	
2	Alkylation		37	37	2.06
	1	Polymerisation	11	13	
	2	Dimerisation	0	0	
18	Polymerisation/dimerisation		11	13	0.2
	1	BTX	21	22	
	2	Hydrodealkylation	5	5	
	3	Cyclohexane	5	5	
	4	Cumene	3	3	
	Aromatics		34	34	1.34
	1	C ₄	8	8	
	2	C ₅	8	8	
	3	C ₅ and C ₆	124	131	
16	Isomerisation		140	140	1.7
	1	MTBE	22	22	
	2	ETBE	12	12	
	3	TAME	4	4	
	4	Other	1	1	
11	Oxygenates		39	39	0.19
	1	Steam methane Reforming	33	34	
	2	Steam naphtha Reforming	9	11	
	3	Partial oxidation	5	5	
	4	Pressure swing adsorption	22	25	
	5	Cryogenic	7	7	
	6	Membrane	6	7	
	7	Other	2	2	
14	Hydrogen production		84	84	0.02
3	Lubes		32	34	0.79
7	Coke		17	20	0.2
23	Sulphur		77	83	0.08
4	Asphalt		57	63	1.77

Source: [70, Oil & Gas 2010]

Following the analysis of the type of processes, Figure 1.8 shows the capacity ranges for the different processes found in European refineries, both in thousands of barrels and as a percentage of the worldwide refinery base. As can be seen, the ranges are quite large, explaining again the diversity of type of refineries found in Europe. For instance, there exist huge differences in the capacity of crude units or catalytic hydrotreating. Smaller differences exist in the coking processes and alkylation processes.

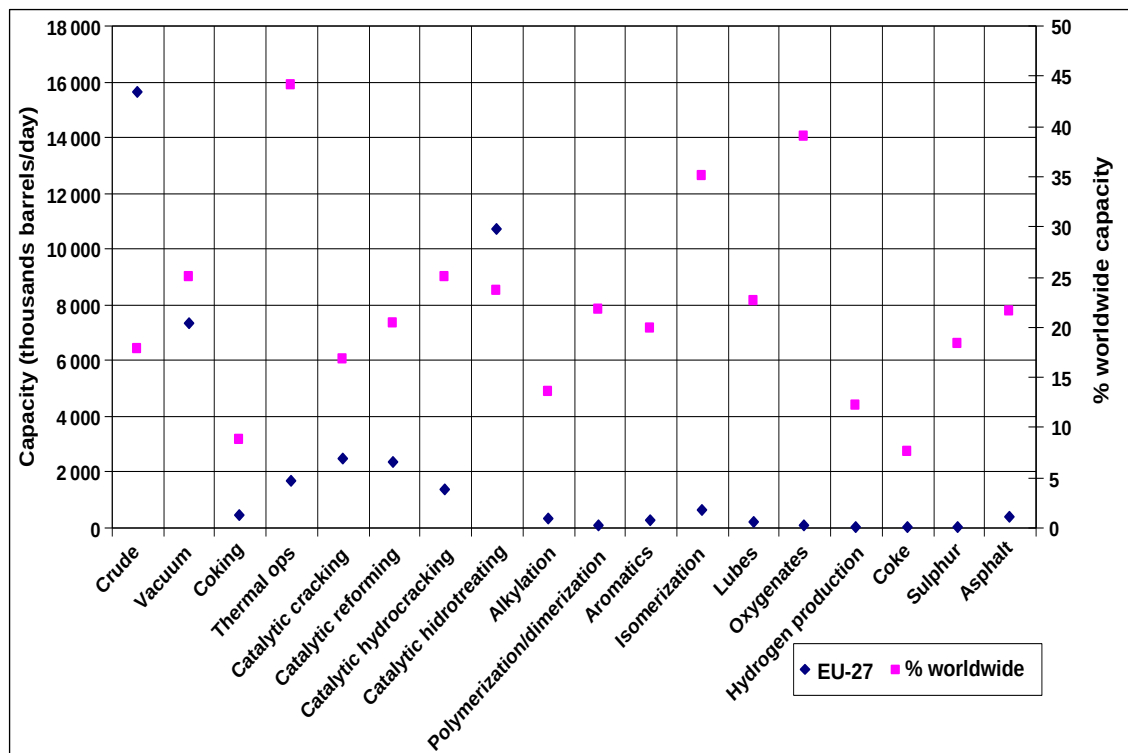


Figure 1.8: Capacity of the various processes in the EU-27 refineries (O&GJ 2011)

There are various approaches to defining a refinery complexity. In some studies it is common to distinguish between several types of refinery configuration according to complexity (see Annex 8.1). The Nelson refinery complexity index was used for the construction of Figure 1.9. This classification is to define five different types of configuration. Other definitions are used in the industry, such as Equivalent Distillation Capacity as used by Solomon Associates.

Figure 1.9 tries to illustrate the variety of complexity of refineries within Europe. The Y-axis represents refinery complexity calculated according to the Nelson refinery complexity index [216, Johnston 1996]⁽²⁾. The X-axis represents the different EU+ countries. If the Y gap of the EU+ refineries is divided into four categories (less than 3.9, between 3.9 and less than 6.1, between 6.1 and 8.4 and more than 8.4⁽³⁾), it can be seen that 18 % of the refineries belong to the lowest category, 30 % belong to the second category, 41 % to the third and 11 % to the group of more complex refineries. Consequently, seven out of 10 refineries of the EU+ can be considered as refineries with medium complexity.

Even if there are still a number of hydroskimming refineries in operation, the most common configuration in the EU+ is the catalytic cracker configuration.

⁽²⁾ Nelson developed a system to quantify the relative cost of components that make up a refinery. It is a pure cost index that provides a relative measure of the construction costs of a particular refinery based on its crude and upgrading capacity. Nelson assigned a factor of 1 to the distillation unit. All other units are rated in terms of their cost relative to this unit.

⁽³⁾ Limits of the categories calculated as average $\pm$ standard deviation.

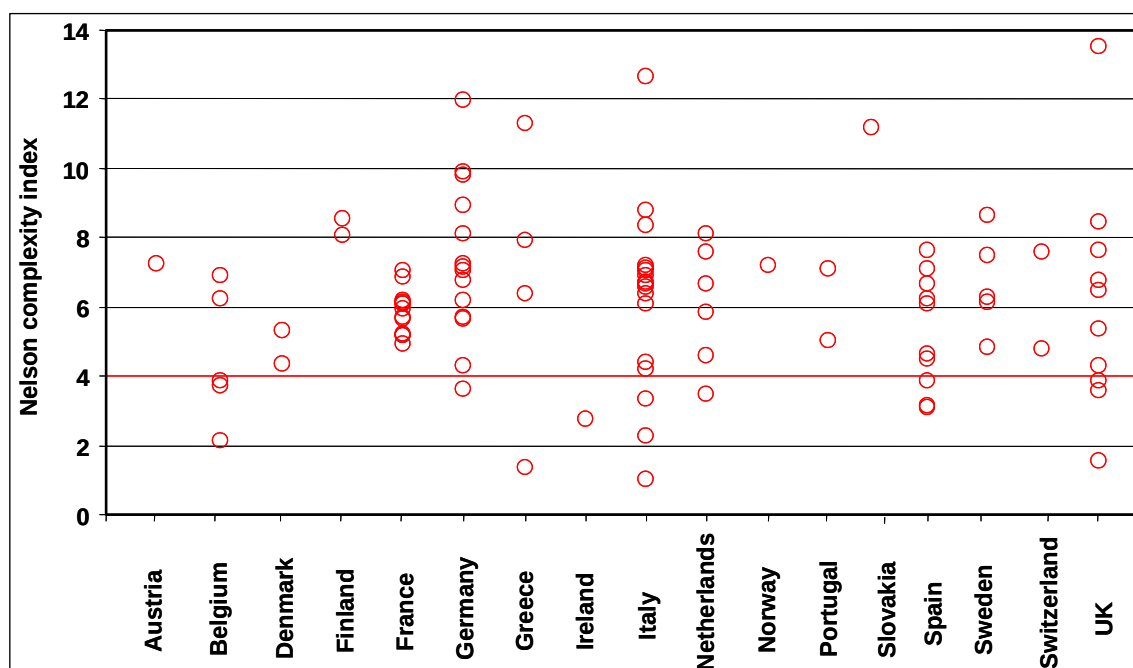


Figure 1.9: Nelson complexity index dispersion for some European refineries per country

Figure 1.10 shows the distribution of the refineries in the EU+ according to their complexity (NCI: Nelson complexity index) in 2005 and 2009 [112, CONCAWE 2011].

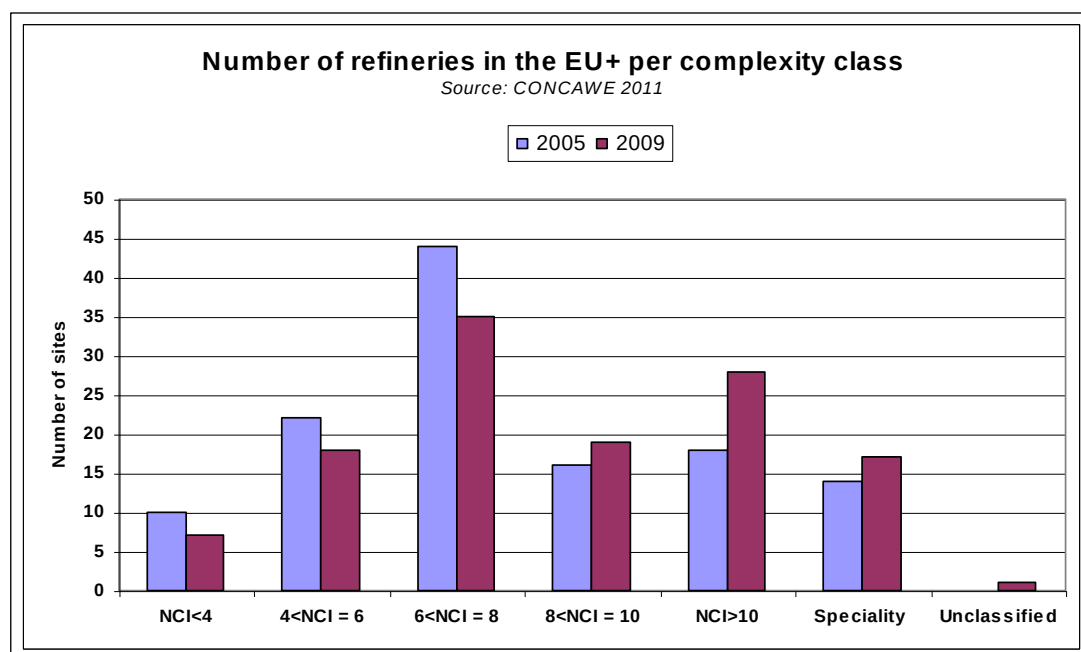


Figure 1.10: Distribution of refineries in the EU+ according to the Nelson complexity index

1.3.4 Employment in the European refinery sector

According to Eurostat (Manufacture of refined petroleum products -NACE Rev.2 group 19.2), in 2010, the European refining industry employed about 123 000 people in the EU. In addition, it can be considered that as many as 400 000 to 600 000 jobs are directly dependent on the EU refining industry. [72, COM 2010]

1.4 Main environmental issues in the refining sector

Refineries are industrial sites that manage huge amounts of raw materials and products, and they are also intensive consumers of energy and water used to carry out the processes. In their storage and refining processes, refineries generate emissions to the atmosphere, to water and to the soil. Environmental management has become a major factor for refineries. The refining industry is a mature industry, and pollution abatement programmes have been carried out in most refineries for a long time to different extents. As a result, the emissions generated by refineries have declined per tonne of crude processed and are continuing to decline.

It is important to know, with respect to the quality and quantity of refinery emissions, that on a macro scale the crude oils vary only to a limited extent in their composition. Moreover, refineries are often limited to a comparatively narrow range of crude oil diets. Normally, when switching from one crude oil to another within this range, large variations in refinery emissions are not expected. Consequently the type and quantity of refinery emissions to the environment are well-known during normal operations. However, from time to time, processing of crude oils previously unknown to the refinery can have unforeseen impacts on the performance of refinery processes; leading to an increase in emissions. This is particularly likely to affect water emissions and to a lesser extent air emissions.

1.4.1 Emissions to the atmosphere

According to available European emission inventories [35, EEA 2009], oil refining is responsible for a significant contribution to air emissions generated by industrial activities. In the particular case of sulphur oxides, this contribution is significant (around 7 %) even when observed at the level of the overall emissions by all human activities.

Table 1.15 gives an estimation of the contribution of oil and gas refineries with regard to emissions reported in 2007 and 2009 in the European Union for some main parameters.

Table 1.15: Contribution of oil refining to the EU-27 air emissions (2007 – 2009)

Main air pollutants	Overall emissions from industrial activities (kt)	Emissions from the energy production and use ⁽¹⁾ (kt)	Oil refining emissions 2007 ⁽²⁾ (kt) (#sites)	Part of oil refining emissions from the energy production and use (%)	Part of all emissions from all industrial activities (%)	Oil refining emissions 2009 ⁽²⁾ (kt) (#sites)
Greenhouse gases (CO ₂ -equivalent)	4 638 000	2 201 000	158 880 (105)	7.2	3.4	146 745 (100)
Carbon monoxide (CO)	27 921	4 634	58 (27)	1.3	0.2	55 (27)
Fine particulates (PM ₁₀)	1 952	312	8 (44)	2.6	0.4	7 (40)
Fine particulates (PM _{2.5})	1 266	224	11	4.9	0.9	-
Nitrogen oxides (NO _x)	10 939	3 991	193 (110)	4.8	1.8	162 (105)
Sulphur oxides (SO _x)	7 442	6 024	574 (111)	9.5	7.7	426 (103)
Volatile organic compounds (NMVOC)	8 951	265	180 (98)	67.9	2.0	138 (93)
⁽¹⁾ This sector covers the production of energy from fossil fuels for power and heat generation and industrial manufacturing (NFR Sectors 1A1 and 1A2). ⁽²⁾ Figures given for NFR Sector 1A1b. Source: E-PRTR data						

Power plants, boilers, heaters and catalytic cracking are the main sources of emissions of carbon monoxide and dioxide, nitrogen oxides (NO_x), particulates, and sulphur oxides (SO_x) to the atmosphere.

Refinery processes require a lot of energy; typically more than 60 % of refinery air emissions are related to the production of energy for the various processes.

Sulphur recovery units and flares also contribute to these emissions. Catalyst changeovers and cokers release particulates. Volatile organic compounds (VOCs) are released from storage, product loading and handling facilities, oil/water separation systems and, as fugitive emissions, from flanges, valves, seals and drains. Other emissions to the atmosphere are H₂S, NH₃, BTX, CS₂, COS, HF and metals as constituents of the particulates (V, Ni and others). Table 1.16 shows a very brief summary of the main pollutants emitted by a typical refinery, with their main sources.

Table 1.16: Main air pollutants and their main sources emitted by refineries

Main air pollutants	Main sources
Carbon dioxide	Process furnaces, boilers, gas turbines Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Flare systems Incinerators LNG plant CO ₂ separation
Carbon monoxide	Process furnaces and boilers Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Sulphur recovery units Flare systems Incinerators
Nitrogen oxides (NO, NO ₂)	Process furnaces, boilers, gas turbines Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Coke calciners Incinerators Flare systems
Nitrous oxide (N ₂ O)	Fluidised catalytic cracking regenerators
Particulates (including metals)	Process furnaces and boilers, particularly when firing liquid refinery fuels Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Coke plants Incinerators
Sulphur oxides	Process furnaces, boilers, gas turbines Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Coke calciners Sulphur recovery units (SRU) Flare system Incinerators
Volatile organic compounds (VOCs)	Storage and handling facilities Gas separation units Oil/water separation systems Fugitive emissions (valves, flanges, etc.) Vents Flare systems

Carbon dioxide (CO₂) is the greenhouse gas which receives the most attention in the debate about global climate change. The main source of CO₂ emissions is the production of energy. Since the first oil crisis in 1973, refineries have made a concerted effort to enhance energy efficiency. Despite these energy conservation measures, refinery energy demand has increased due to tightened product specifications and a shift over the years from producing heavy fuel oils to transport fuels. The fuel used for petroleum refining increased by about 15 % in the EU-27 between 1990 and 2007, which represents the third largest key source increase during this period, after road transportation, public electricity and heat production. Even if gaseous fuels use has more than doubled since 1990, liquid fuels still represented in 2007 over 90 % of all fuel used. The Netherlands and Italy are, with respectively 5 % and 4.5 %, the two Member States with the highest relative importance of CO₂ emissions from petroleum refining in their total greenhouse gas emissions.

Carbon monoxide (CO) always appears as an intermediate product of the combustion processes, in particular in understoichiometric combustion conditions. However, the relevance of CO releases from refineries is not very high compared to CO₂.

Oxides of nitrogen (NO_x), when emitted to the air, can combine with water and form a component of 'acid rain'. Further, NO_x in combination with volatile organic compounds and sunlight can lead to the formation of ground-level ozone. The source of NO_x is mainly the combustion processes; during the combustion of fuel, nitrogen (mainly originating from the combustion air itself) is transformed to a mixture of NO₂ and NO. Combustion conditions play an important role here. N₂O (laughing gas) is a powerful greenhouse gas that contributes to the stratospheric ozone depletion.

Particulate emissions (PM) have become a focus of attention because of their potential adverse health effects, in particular for the smallest particulate matter with an aerodynamic diameter <10 µm (PM₁₀ - EN12341) and <2.5 µm (PM_{2.5} - EN14907). Particulate emissions are caused by the combustion of fuel oils, especially when there is suboptimal combustion. Another significant source is the catalytic cracker. The particulate content of hazardous compounds (e.g. heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons) is of primary interest in a refining context.

Sulphur oxides (SO_x), when emitted to the air, can combine with water and form a component of 'acid rain'. The main source of SO_x is the production of energy; during combustion, the sulphur in the fuel is transformed to a mixture of SO₂ and SO₃. Another source, typically smaller, is the flue-gas from the sulphur recovery units. There is a direct relation between the sulphur in the feed to a combustion process and the sulphur oxides in its flue-gas. Generally speaking, the sulphur content of the refinery fuel pool is a careful balance between energy required, the type of crude processed, the emission limits and economic optimisations.

Volatile organic compounds (VOCs), as mentioned above, can react with NO_x in the presence of sunlight to form low-level atmospheric ozone. Furthermore, the emission of VOCs can give rise to odour problems, which may result in complaints from nearby residents. The source of VOC emissions is the evaporation and leakage of hydrocarbon fractions potentially associated with all refining activities, e.g. fugitive emissions from pressurised equipment in process units, storage and distribution losses, and waste water treatment evaporation. Hydrocarbons may also be emitted during non-optimal combustion conditions, but these are only a small contribution.

1.4.2 Emissions to water

Petroleum refineries consume water on a continuous basis to maintain the water balances in the steam, cooling water, utility service water, and emergency fire water supply circuits. Water is also consumed for process and maintenance use purposes.

The losses from the steam and cooling water circuits include, but are not limited to:

- condensate purge;
- consumed steam;
- evaporation;
- cooling water purge, and circuit leaks.

The losses from the emergency fire water supply circuits may include scheduled maintenance purges, water used to test and/or utilise emergency firefighting equipment, and circuit leaks. Some of the consumed steam that is input into processing systems comes into direct contact with various fractions of hydrocarbons and substances. The condensates resulting from these uses are separated and extracted from the processing system. Condensates may be collected and processed through a steam stripper to separate and extract hydrogen sulphide (H_2S) and ammonia (NH_3) from the water. The stripped water may then be used for other refining processes, such as crude desalting or water washing of process streams.

The water used for process purposes such as crude desalting or water washing will come into direct contact with either crude oil or other various fractions of hydrocarbons and substances. Wash water and/or steam used to clean and purge systems for maintenance activities can also generate waste water that has been in direct contact with these substances.

Other sources of waste water include, but are not limited to:

- water separated and removed from crude oil, intermediate, and product tanks;
- storm water, utility service water, steam condensate and/or emergency firefighting water that comes into contact with crude oil, intermediates, products, additives, chemicals, and/or lubricating oils in the drainage area;
- water originating from ballast water tanks of vessels offloading or loading petroleum-based materials;
- routine and/or special waste solid-liquid separation activities;
- routine and/or special groundwater extraction activities;
- water discarded from periodic tank and piping system hydro test and metal passivation activities;
- water for sanitary usage.

Rainwater falling onto the site can also come into contact with crude oil and various fractions of hydrocarbons and substances due to entry into some tank systems, secondary containment systems, loading and offloading areas for trucks, railcars, and vessels, production areas that include equipment containing these substances and maintenance work areas.

Rainwater falling onto some non-process areas of the site may have a relatively low risk of coming into contact with materials and substances and therefore may not require treatment prior to discharge into the environment.

A refinery site, therefore, generates a collective mix of waste water streams containing insoluble and soluble substances which become pollutants when released.

Waste water treatment techniques are therefore applied to control the amounts of these pollutants. Treatment techniques are typically directed at reducing the amount of pollutants and the oxygen demand exerted by the waste water before it is released.

The main pollutant parameters include:

- total hydrocarbon content (THC);
- Total Petroleum Hydrocarbon index (TPH index)
- biochemical oxygen demand (BOD);
- chemical oxygen demand (COD) or total organic carbon (TOC);
- ammoniacal nitrogen, total nitrogen;

- total suspended solids (TSS);
- total metals.

Other pollutant parameters include:

- cyanides;
- fluorides phenols;
- phosphates;
- specific metals such as Cd, Ni, Hg, Pb and vanadium;
- benzene;
- toluene, ethylbenzene and xylene (TEX);
- sulphides and other micro-pollutants.

Table 1.17 provides a summary of some of the main water pollutants and their sources within a refinery.

Table 1.17: Main water pollutants (parameters) generated by refineries

Water pollutant	Source
Oil	Distillation units, hydrotreatment, visbreaker, catalytic cracking, hydrocracking, lube oil, spent caustic, ballast water, utilities (rain)
H ₂ S (RSH)	Distillation units, hydrotreatment, visbreaker, catalytic cracking, hydrocracking, lube oil, spent caustic
NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Distillation units, hydrotreatment, visbreaker, catalytic cracking, hydrocracking, lube oil, sanitary blocks
Phenols	Distillation units, visbreaker, catalytic cracking, spent caustic, ballast water
Organic chemicals (BOD, COD, TOC)	Distillation units, hydrotreatment, visbreaker, catalytic cracking, hydrocracking, lube oil, spent caustic, ballast water, utilities (rain), sanitary blocks
CN ⁻ , (CNS ⁻)	Visbreaker, catalytic cracking, spent caustic, ballast water
TSS	Distillation units, visbreaker, catalytic cracking, spent caustic, ballast water, sanitary blocks
Amines compounds	CO ₂ removal in LNG plants
Source: [166, CONCAWE 1999]	

Refinery waste water treatment techniques are mature techniques, and emphasis has now shifted to prevention and reduction of contaminated waste water streams to the final treatment units.

Table 1.18: Evolution of some water pollutants released from refineries

E-PRTR data	Tonnes/ year	Number of sites	Tonnes/ year	Number of sites	Tonnes/ year	Number of sites
	2004		2007		2009	
TOC	6 475	42	7 951	42	6 074	41
Phenols	45	56	59	59	42	59
Total Nitrogen	2 769	25	2 245	20	2 103	21
Total Phosphorus	133	10	201	12	99	11
Source: [74, EEA 2010]						

1.4.3 Waste generation

The amount of waste generated by refineries is small if it is compared to the amount of raw materials and products that they process.

Oil refinery waste normally covers three categories of materials:

- sludges, both oily (e.g. from tank bottoms) and non-oily (e.g. from waste water treatment facilities);
- other refinery wastes, including miscellaneous liquid, semi-liquid or solid wastes (e.g. contaminated soil, spent catalysts from conversion processes, oily wastes, incinerator ash, spent caustic, spent clay, spent chemicals, acid tar) and;
- non-refining wastes, e.g. domestic, demolition and construction.

Table 1.19 shows a summary of the main types of solid wastes generated in a refinery and their sources.

Table 1.19: Main solid wastes generated by refineries

Type of waste	Category	Source
Oiled materials	Oily sludges	Tank bottoms, biotreatment sludges, interceptor sludges, waste water treatment sludges, contaminated soils, desalter sludges
	Solid materials	Contaminated soils, oil spill debris, filter clay acid, tar rags, filter materials, packing, lagging, activated carbon
Non-oiled materials	Spent catalyst (excluding precious metals)	Fluid catalytic cracking unit catalyst, hydrodesulphurisation/hydrotreatment catalyst, polymerisation unit catalyst, residue conversion catalyst
	Other materials	Resins, boiler feed water sludges, desiccants and absorbents, neutral sludges from alkylation plants, FGD wastes
Drums and containers		Metal, glass, plastic, paint
Radioactive waste (if used)		Catalysts, laboratory waste
Scales		Leaded/unleaded scales, rust
Construction/demolition debris		Scrap metal, concrete, asphalt, soil, asbestos, mineral fibres, plastic/wood
Spent chemicals		Laboratory, caustic, acid, additives, sodium carbonate, solvents, MEA/DEA (mono/diethanol amine), TML/TEL (tetra methyl/ethyl lead)
Pyrophoric wastes		Scale from tanks/process units
Mixed wastes		Domestic refuse, vegetation
Waste oils		Lube oils, cut oils, transformer oils, recovered oils, engine oils
Source: [161, USAEPA 1995]		

Fehler! Ungültiger Eigenverweis auf Textmarke. shows the generation and different waste routes according to the European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR) declarations.

Table 1.20: Waste generation declaration

Waste types	Waste routes	2007		2009	
		Thousand tonnes/yr	Number of sites	Thousand tonnes/yr	Number of sites
Hazardous waste in country	Disposal	294	103	405	105
	Recovery	306	98	372	103
Hazardous waste outside the country	Disposal	3	5	4	3
	Recovery	34	30	19	23
Non-hazardous waste	Disposal	372	60	262	59
	Recovery	538	61	500	64
TOTAL		1 547		1 562	

Source: E-PRTR and CONCAWE data 2007-2009

Oil retained in sludges or other types of waste represents a loss of product and, where possible, efforts are made to recover such oil. Waste disposal depends very much on its composition and on the local refinery situation. Because of the high operating costs of waste disposal, much priority has been given to waste minimisation schemes.

Waste generation trends show that oily sludge production is declining, mainly through housekeeping measures, whereas biological sludge generation has increased as a result of increased biotreatment of refinery effluent. Spent catalyst production is also increasing through the installation of new hydrocrackers, hydrotreatment facilities and catalytic cracker dust collectors. For all these waste categories, increased use is made of third party waste contractors for off-site treatment and disposal.

1.4.4 Soil and groundwater contamination

Most refineries have some areas that are contaminated by historical product losses. Current refinery practices are designed to prevent spillages and leaks to the ground. In the past, the awareness of the potential risks of these contaminated areas was low. The two main issues here are the prevention of new spills and the remediation or the remedial control of historic contamination. As mentioned within the scope, soil remediation is not included in the scope of this document.

The main sources of contamination of soil and groundwater by oil are typically those places along the handling and processing train of crude to products where hydrocarbons can be lost to the ground. These are commonly associated with the storage, transfer, and transport of the hydrocarbons themselves or of hydrocarbon-containing water. The possibility of contamination by other substances such as contaminated water, catalysts and wastes also exists.

1.4.5 Other environmental issues

Besides the environmental issues mentioned in the above sections, especially for refineries situated near residential areas, environmental nuisances have become an issue of discussion with both local authorities and with representatives of the local population in so-called neighbourhood councils. Topics such as noise, light, smoke emission (flaring) and odour which directly impact the residents receive much more emphasis in these neighbourhood councils than the above-mentioned ‘major’ emissions which tended to receive more attention historically.

Aggravation by light can be caused through flaring at night by refineries and petrochemical plants located near densely populated areas.

A potential environmental issue regarding heat discharged by cooling water to the sea or rivers may also be considered.

Occupational health is included in the operational safety procedures aimed at protecting workers from exposure to toxic materials and providing them with all necessary facilities which contribute to their well-being and their sense of security and safety. Instructions, information exchange and the training of personnel, the provision of personal protection equipment, as well as strict adherence to stringent operational procedures, have contributed to a steady decrease in accidents and health incidents. Typical refinery pollutants and products with a health risk include hydrogen sulphide, BTEX (of which benzene is the most prominent), ammonia, phenol, HF, NO_x and SO_x, for which legally binding maximum acceptable concentrations values prevail.

The design of the refinery installations and the process control systems need to include provisions for a safe shutdown with minimum emissions from the unit involved. During unplanned operational upsets, these provisions should guarantee that feed supply is terminated followed by subsequent pre-programmed automated activation of pumps, relief systems, purging systems, flares and other equipment. Examples of such occurrences are utility failure, the breakdown of equipment, a fire or an explosion. Emergency situations leading to direct spills occurring in parts of the plant which are neither fully contained nor fully automated, such as pipeline and tank bottom rupture, have to be addressed with standing emergency procedures. Such procedures should aim at the minimisation and containment of the spills, followed by the rapid clean-up, in order to minimise the environmental impact.

2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

This chapter describes the major activities and processes that may be found within the natural gas plant sector and the petroleum refining industry, including the materials and equipment used and the processes employed. This chapter is designed for those interested in gaining a general understanding of the processes and activities that can be found in these two industrial sectors, and for those interested in the interrelationship between the industrial process and the topics described in subsequent chapters of this document, which include emissions, consumption and best available techniques for the different processes. This chapter does not attempt to replicate published engineering information that is available for this industry in the general literature.

The major production unit operations and activities typically carried out in petroleum refineries are briefly described, in alphabetical order. For many of these production operations, a number of different techniques and/or unit operations are used in the industry. While the major techniques used for each process/activity are described, the intention is not to describe all the different processes currently in use. This chapter specifically describes the purpose and principles of the processes, feed and product streams, and a brief process description of commonly used production processes/activities and operability. This information, coupled with schematic drawings of the identified processes, provides a concise description of the relevant processes/activities.

The first section is dedicated to a general technical description of refineries; the subsequent other sections cover all the processes and activities within the scope of the BREF. The processes related to natural gas plants are included in one independent section (Section 2.17). These sections do not pretend to be of equal importance from the environmental impact point of view. Some sections have more relevance than others, but this approach allows for clearer presentation of the BAT assessment for the mineral oil and gas refinery sectors. No pollution abatement techniques are included in this chapter. However, some of the processes (e.g. hydrotreatments) have an environmental aspect. Environmental implications of production techniques can be found in Chapter 3. Discussions on good environmental practices (prevention techniques) for production techniques can be found in Chapter 4. As a consequence, no information about emissions is generally presented in Chapter 2. Information on, for instance, flares, sulphur recovery units, waste water systems and waste management is not included in this chapter because these activities are not considered production activities. They are security or environmental techniques that are applied in both sectors.

2.1 General overview of refinery processes

Crude oil and natural gas are mixtures of many different hydrocarbons and small amounts of impurities (see Annex 8.2.1). The composition of these raw materials can vary significantly depending on the source. Refineries are complex plants, where the combination and sequence of processes are usually very specific to the characteristics of the raw materials (crude oil and natural gas) and the products to be produced. In a refinery, portions of the outputs from some processes are fed back into the same process, fed to new processes, fed back to a previous process or blended with other outputs to form finished products. One example of this can be seen in Figure 2.1, which also shows that refineries are all different regarding their configuration, process integration, feedstock, feedstock flexibility, products, product mix, unit size and design and control systems. In addition, differences in owner strategy, market situation, location and age of the refinery, historic development, available infrastructure and environmental regulation are among other reasons for the wide variety in refinery concepts, designs and modes of operation. Given these differences, it is hardly surprising that the environmental performance can also vary from refinery to refinery.

The production of a large number of fuels is by far the most important function of refineries and will generally determine the overall configuration and operation. Nevertheless, some refineries also produce valuable non-fuel products, such as feedstocks for the chemical and petrochemical industries. Examples are mixed naphtha feed for a steam cracker, recovered propylene, butylene for polymer applications and aromatics manufacture covered under the Large Volume Organic Chemical Industry BREF [85, COM 2003]. Other speciality products from a refinery include bitumen, lubricating oils, waxes and high-grade coke for industrial use. Some refineries may even be dedicated to the production of these products.

The refining of crude oil into usable petroleum products can be separated into **two phases** and a number of **supporting operations**.

The first phase is the desalting of crude oil (Section 2.9) and the subsequent distillation into its various components or ‘fractions’ (Section 2.19). A further distillation of the lighter components and naphtha is carried out to recover methane and ethane for use as refinery fuel, LPG (propane and butane), gasoline-blending components and petrochemical feedstocks. This light product separation is done in every refinery.

The second phase is made up of three different types of ‘downstream’ process: i.e. breaking, combining, and reshaping fractions. These processes change the molecular structure of hydrocarbon molecules either by breaking them into smaller molecules, joining them to form larger molecules, or reshaping them into higher quality molecules. The goal of these processes is to convert some of the distillation fractions into marketable petroleum products (see Section 8.2) through a combination of downstream processes. These processes define the various refinery types, of which the simplest is the ‘hydroskimming’, which merely desulphurises (Section 2.13) and catalytically reforms (Section 2.6) selected cuts from the distillation unit. The amounts of the various products obtained are determined almost entirely by the crude composition. If the product mix no longer matches the market requirements, conversion units can be added to restore the balance.

Market demand has for many years obliged refineries to convert heavier fractions to lighter fractions with a higher commercial value. These refineries separate the atmospheric residue into vacuum gas oil and vacuum residue fractions by distillation under high suction (Section 2.19), and then feed one or both of these cuts to the appropriate conversion units. Thus, by the inclusion of conversion units, the product slate can be altered to suit market requirements, irrespective of the crude type. The number and the possible combinations of conversion units are large.

The simplest conversion unit is the thermal cracker (Section 2.22), by which the residue is subjected to such high temperatures that the large hydrocarbon molecules in the residue convert

into smaller ones. Thermal crackers can handle virtually any feed, but produce relatively small quantities of light products. An improved type of thermal cracker is the coker (Section 2.7), in which all of the residue is converted into distillates and a coke product. In order to increase the degree of conversion and to improve product quality, a number of different catalytic cracking processes have evolved, of which fluid catalytic cracking (Section 2.5) and hydrocracking (Section 2.13) are the most prominent. Recently, residue gasification processes (Section 2.14) have been introduced within refineries, which enable refineries to eliminate heavy residues completely and to convert them into clean syngas for captive use and to produce hydrogen, steam and electricity via combined cycle techniques.

Supporting operations are those not directly involved in the production of hydrocarbon fuels but that serve a supporting role. They may include energy generation, waste water treatment, sulphur recovery, additive production, waste gas treatment, blowdown systems, handling and blending of products and the storage of products.

Table 2.1 summarises the main products obtained from the main refinery processes. As can be seen, many of the products are obtained from different units. This is one aspect of the technical complexity and the variety of modes of operation that can be found in a refinery.

An overview of the general scheme of a complex refinery is provided in Figure 2.1. This figure can be used as a synopsis of Chapters 2, 3 and 4 of this document. For each of the displayed units or processes, it provides, in particular (in red), the corresponding section number which is used over these three chapters, according to the general structure given in the Scope section.

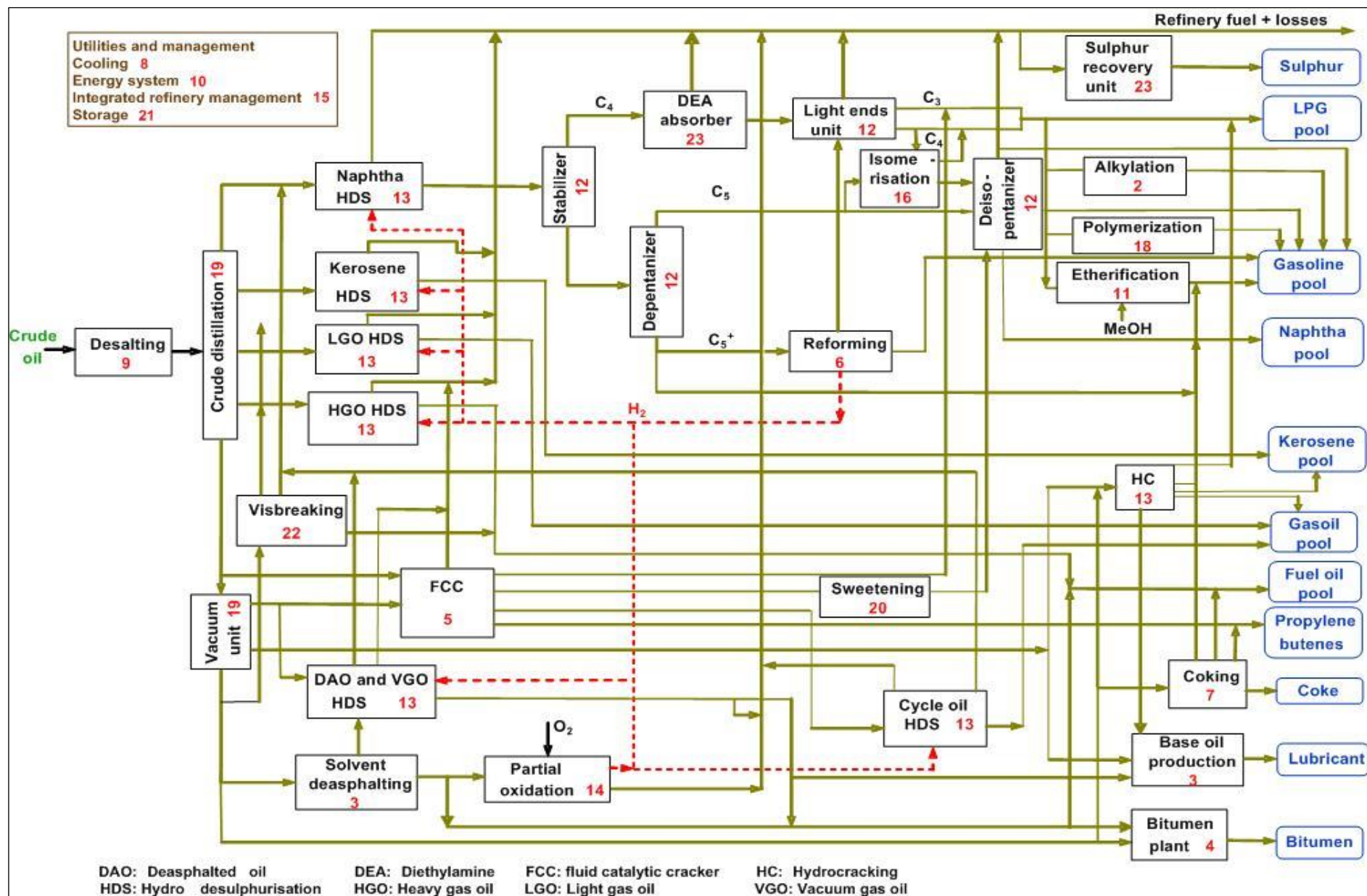


Figure 2.1: General scheme of a complex oil refinery

Table 2.1: Refinery units and their main products

Products → refinery units	Section	LPG	Gasoline	Kero/naphtha	Heating oil/diesel	HFO	Base oil	Coke/bitumen	Special
Carbon number range		C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₁₂	C ₈ -C ₁₇	C ₈ -C ₂₅	>C ₈	>C ₁₅	>C ₃₀	
Alkylation	2								
Base oil production	3								Waxes, White Oil, Extracts, Bright Stock
Bitumen production	4								
Catalytic cracker	5								
Residue cracking	5								
Catalytic reforming	6								H ₂
Delayed coking	7								
Flexicoker	7								Low joule gas
Gasification	10								Syngas
Etherification	11								MTBE
Gas separation processes	12								Refinery fuel gas
Hydrogen plant	14								H ₂
Residue hydroconversion	14								H ₂
Hydrocracker	15								
Hydrodesulphurisation	15								
Isomerisation	17								
Crude atmospheric distillation	19								
Vacuum distillation	19								
Thermal cracking/Visbreaking	22								
Sulphur recovery unit	23								S

2.2 Alkylation

Purpose and principle

The purpose of alkylation is to yield high-quality motor fuel after blending. The term alkylation is used for the reaction of olefins with isobutane, to form higher molecular-weight isoparaffins with a high octane number. The process involves low-temperature reaction conditions conducted in the presence of strong acids.

Feed and product stream

Low molecular weight olefins (C_3 - C_5) and isobutane are used as alkylation unit feedstocks. The major sources of low olefins are catalytic crackers and cokers. Isobutane is produced by hydrocrackers, catalytic crackers, catalytic reformers, crude distillation and natural gas processing. In some cases, n-butane is isomerised (see Section 2.16) to produce additional isobutane. The product is alkylate (a high-octane gasoline component) with some propane and butane liquids. By proper choice of operating conditions, most of the product can be made to fall within the gasoline boiling range. Dissolved polymerisation products are removed from the acid as thick dark oil.

Process description

Two processes have dominated historically, with hydrofluoric acid (HF) or sulphuric acid (H_2SO_4) used as a catalyst. When the concentration of acid becomes low, some of the acid must be removed and replaced with fresh acid. Safety incidents and accidents in HF units over the years have led to changes:

- Sulphuric acid has dominated in new investments since 1980.
- Additives are now available to reduce the HF volatility and several mitigation systems have been developed to improve safety.
- Solid-acid catalyst alternatives have improved in later years but industrial sites have not yet reported successful start-up or operational results. The Baku Heydar Aliyev Refinery (Azerbaijan) [75, OandG Journal 2011] selected a solid-acid alkylation unit for their basic design. A solid-acid catalyst alkylation unit is under construction at the Shandong Petrochemical Group Company (China) for a start-up in 2014. Several available commercial processes are described in Section 6.2.1.3.
- Ionic liquid technology has been the subject of new patents and developments. A 65 000 tonnes per year plant in China has been retrofitted and has reported successful results (see Chapter 6). There are also techniques to facilitate the retrofitting of a HF plant into a H_2SO_4 unit.

Safety and environmental concerns are extremely important when choosing an alkylation technology. HF is specifically hazardous due to possible skin penetration and destruction at tissue levels (and pulmonary oedema). In Section 4.2.3, the trade-off between process alternatives is described.

In the hydrofluoric acid process, the acid slipstream is redistilled. The concentrated hydrofluoric acid is recycled and its net consumption is relatively low. In this process (Figure 2.2), the feed enters the reactor and is mixed with the recycled isobutane and HF from the settler. Both the olefin and isobutane feeds are dehydrated first (not shown in Figure 2.2), as this is essential to minimise the potential corrosion. The reactor, operating at 25 – 45 °C and 7 – 10 barg, is cooled to remove the heat generated by the reaction. In the settler, alkylate and excess isobutane are separated from the HF. The HF is recycled to the reactor. A slipstream is regenerated by distillation. The organic phase from the settler, consisting of the alkylate and unreacted isobutene, flows to the isostripper. There, the isobutane and some other light components are stripped from the alkylate. This is routed as product to storage after treating it with potassium hydroxide (KOH). The decomposition of any organic fluoride formed is promoted by the high tube wall temperatures. Saturated butanes are normally distilled outside the alkylation unit to produce a concentrated stream of isobutane, which is fed to the alkylation unit with the olefin feed. The isostripper overhead, essentially isobutane, is returned to the

reactor. A small overhead slipstream is sent to a depropaniser, where propane is removed. The bottoms of the depropaniser (isobutane) are routed to the isobutane circulation stream, while the depropaniser overhead stream (propane) passes through a HF stripper to remove traces of HF and is sent to storage after final KOH treatment. Normal butanes which come in with the unit feed streams are drawn off as a side-stream from the iso stripper, treated with KOH and sent to storage.

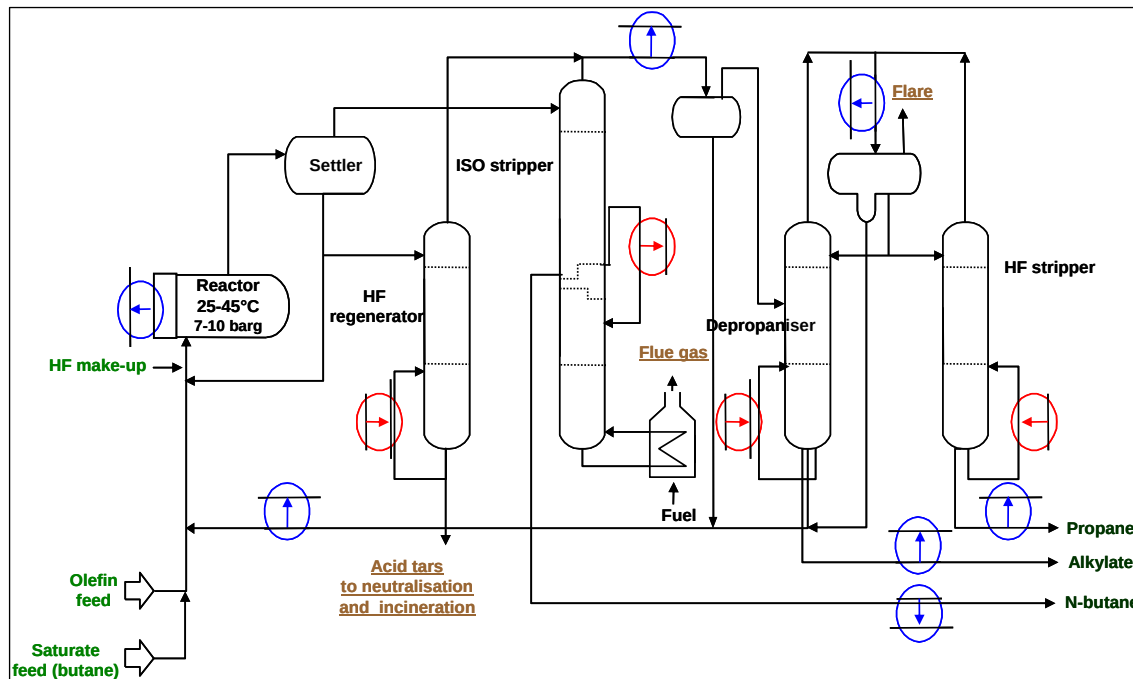


Figure 2.2: Simplified process flow scheme for a HF alkylation unit

In the sulphuric acid process (see Figure 2.3), the aim is to produce high-octane branched chain hydrocarbons for the gasoline pool. The process combines olefin and butylene feeds in the presence of strong sulphuric acid. The feed contacts the recycle stream of H_2SO_4 in the reactor. The reactor circulation stream enhances a large interface area at low temperatures (4 – 15 °C). Reaction products are first separated in a flash drum and then through a debutaniser. On-site acid regeneration is also possible (i.e. WSA technique).

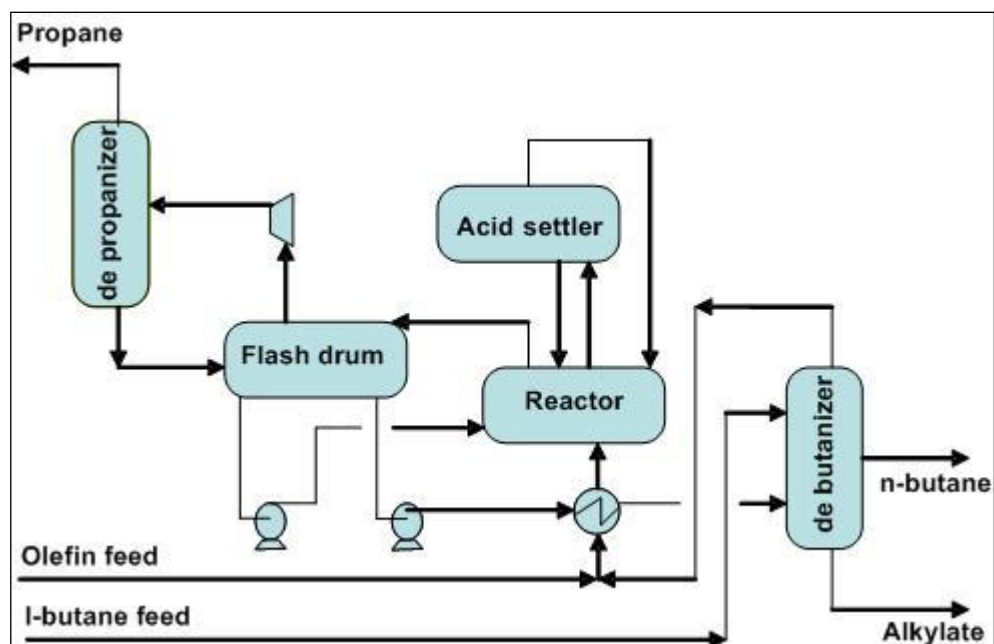


Figure 2.3: Simplified process flow scheme for sulphuric acid alkylation

The AlkyClean solid-acid process is covered as an emerging technique in Chapter 6.

2.3 Base oil production

Although only 20 % of EU refineries produce base oil, some actually specialise in it.

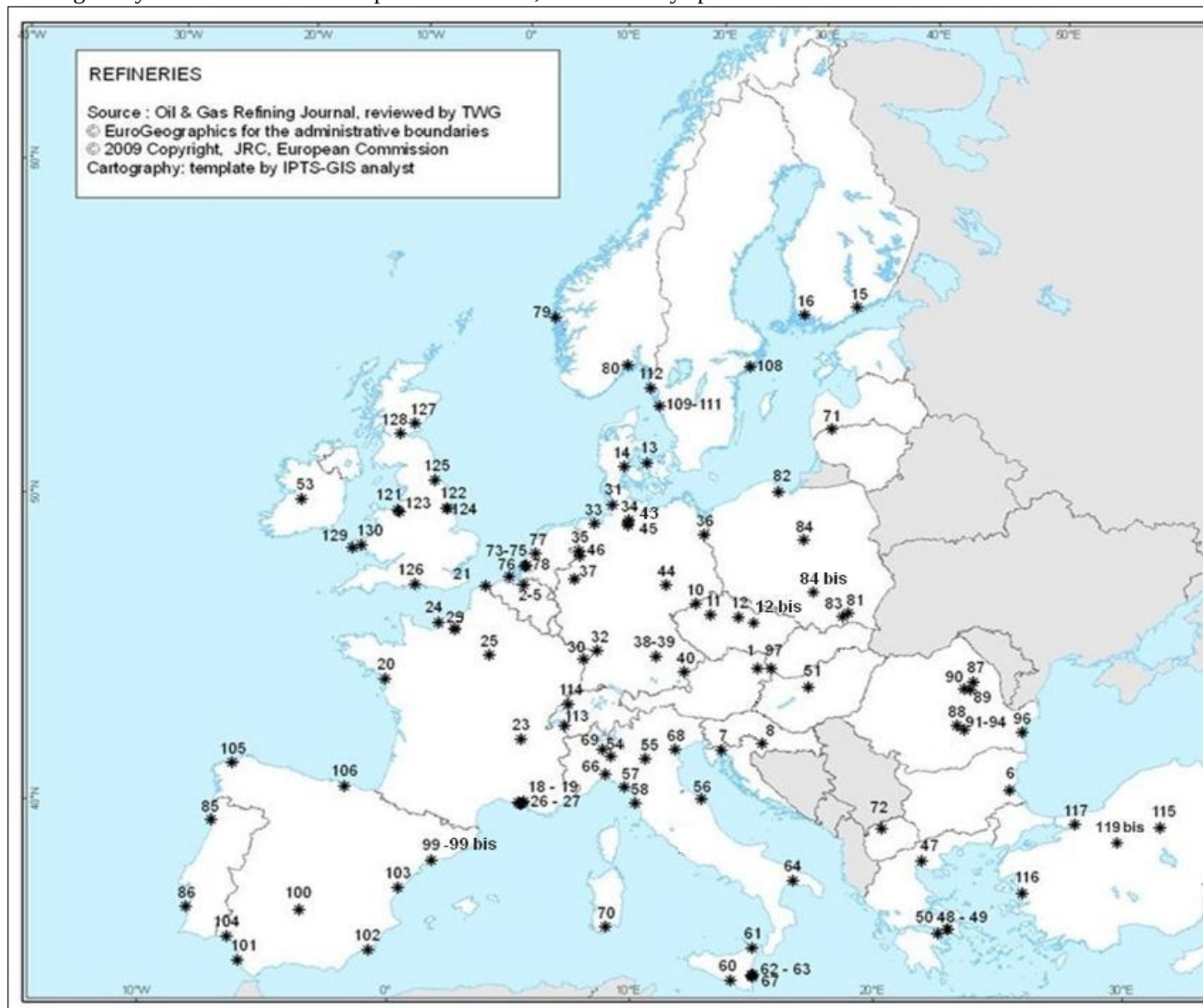


Figure 1.7 and the associated table (in Chapter 1) identify the refineries specialised in the production of lubricant and bitumen. More extensive information about the processes can be found in the general literature (e.g. [231, Sequeira 1998]).

Purpose and principle

Lubricants are a blend of different grades of base oils and special additives. To produce a suitable lubricant, certain properties of the base oil are very important: viscosity, viscosity index (VI: a high VI means that the viscosity changes very little as the temperature changes, and vice versa), high resistance to oxidation, low pour point and good dope susceptibility or compatibility.

Base oil is a speciality product and consequently not all crudes are suitable. Heavy crudes are frequently used as feedstock for conventional base oil complexes. New processes based on catalytic hydrogenation reactions enable a wider variety of feeds.

Feed and product stream

The feedstocks of a conventional base oil complex are waxy distillate side-streams from vacuum distillation units (Section 2.19) and the extracts from deasphalting units. Atmospheric

residue feedstock to the vacuum distillation unit consists of various types of hydrocarbon compounds with different suitability for base oils, e.g.:

- **Aliphatic or paraffinic:** Normal (n-)paraffins and iso (i-)paraffins form this group. The n-paraffins have high VI and melting points, and at ambient conditions form crystals, which must be removed to reduce the pour point of lubricating oils. I-paraffins have lower melting points, very high VI but lower viscosity.
- **Naphthenic:** The naphthenic rings lend high viscosity, a low melting point and a good VI (less than paraffins) to lubricant oils.
- **Aromatic:** The aromatic rings lend high viscosity and a low melting point to compounds but a low VI to the oils. For this reason, they are considered the least satisfactory type of compounds for lubricants. The ratio in which the three groups are present varies from crude to crude.

New industrial facilities can also use natural gas as a feedstock (gas-to-liquid processes).

The American Petroleum Institute (API) has developed a base oil classification system which categorises base oils into five major groups, classified on the basis of the following three criteria:

- The percentage of saturates (the higher the number of saturates, the better the resistance to breakdown or loss of viscosity).
- The sulphur content (the lower the sulphur content, the better the purity: thus the product is less corrosive and there is less potential for oxidation).
- Viscosity index (the VI is an indication of the rate of change of viscosity against temperature, and the higher the VI, the better). The viscosity is the oil resistance to flow and shear. It is the single most critical physical property of the oil, as it affects both the wear rate and the fuel efficiency.

The five groups defined by the API are:

- Group I: Contains less than 90 % saturates and/or greater than 0.03 % sulphur and has a VI between 80 and 120. Demand is around 65 %, with a decreasing trend.
- Group II: Contains more than 90 % saturates and less than or equal to 0.03 % sulphur and has a VI from 80 to 120. The demand is around 25 % and tends to go up.
- Group III (known as unconventional base oils - UCBO): Contains more than 90 % saturates and less than or equal to 0.03 % sulphur and has a VI of more than 120. Groups III and II oils are made by the same process, but for group III, the VI is increased by higher temperature in the hydrocracker or by appropriate crude selection as a feedstock. Group III advantages over group I and II base oils are that it is more fuel-efficient, has longer drain intervals, is environmentally friendly and is engine-protective. Demand is around 10 % with a growing trend.
- Group IV: Synthetic base oils.
- Group V: All other base oils.

Process description

The marketplace is constantly seeking new lubricants, which in turn require an even higher base oil purity, higher viscosity index, lower volatility, and longer life.

There are many possible routes for improving base oil quality and extending the product variety among the main four following process families including:

Separation by solvent-based processes

Solvent-based processes aim to remove the different impurities from the feedstock by extracting the undesired components.

Conversion by hydrogenation-based processes [137, Szeitl et al.2008]

The hydrogen conversion (HC) and catalytic dewaxing (CDW) technology converts undesired components directly into end products. The base oils are hydrofinished at higher pressure (>100 bars) than the around 30 bars pressure applied in conventional manufacturing. This technology has significantly lower operational costs but a substantial initial investment. It can process a wider range of feedstock, but has a much narrower product range compared to solvent-based production (e.g. Bright Stock, the upper end of group I base oils specifications). It produces non-carcinogenic naphthenic base oils and removes impurities such as nitrogen, sulphur or oxygenated compounds.

Converting to hydrogen-based processes: Hybrid [252, Ullmann's 2012]

Lower hydrogen usage may lead to lower operational costs. There are many combinations for revamping or debottlenecking existing units. Operators can run the alternative routes in parallel plants or can have upstream units based on hydrogenation together with downstream solvents-based ones. The opposite combination is generally not viable because the CDW catalyst can only receive low nitrogen and sulphur content (high-pressure hydrotreated) feedstock.

Gas to Liquid (GTL)

Liquefaction of natural gas and the chemical reaction route were developed on the basis of the Fischer–Tropsch process. This process creates high-quality liquid products and paraffin wax. High VI oils can then be obtained from natural gas by partial oxidation, polymerisation and isomerisation. The GTL process provides products with high biodegradability and the absence of sulphur, nitrogen, and aromatics compounds. At a global level, GTL is still a new industry with a limited number of commercially operative plants. A number of GTL plants are in operation in South Africa (Sasol: 8 Mt/yr, PetroSA: 1 Mt/yr), in Qatar (Sasol-Qatar Petroleum Oryx: 1.7 Mt/yr), and Malaysia (Shell: 0.6 Mt/yr). Global GTL capacity is expected to increase to more than 25 Mt/yr by 2015. More than 50 % of the global GTL capacity will be in Qatar (new construction units for about 20 Mt/yr additional capacity) [273, O&Gas Journal 2010].

The appropriate options to produce high-quality base oils depend on the refinery's crude oil processing flexibility, the existing units, and the capital-cost tolerance. The new, higher quality base oil refining processes have the lowest cost of production. These new base oil plants are less crude-sensitive, offer synergy with fuels strategy, provide high quality and more valuable base oils together with better yield. Their drawback is the lack of heavy cut base stocks, therefore there is a need to keep solvent technologies as well. Many European base oil plants are more than 30 years old, and most of these use solvent-based processes.

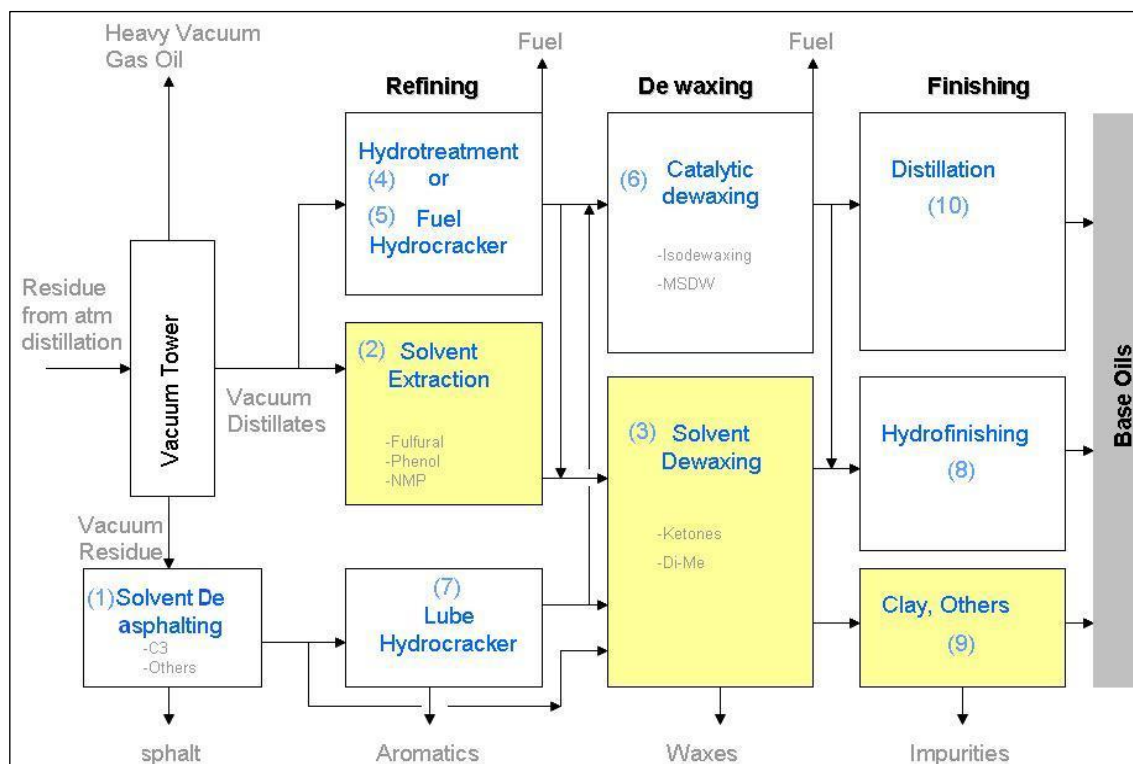


Figure 2.4: Block scheme of a lubricating oil manufacturing plant with a combination of process options units

Each of the process steps shown in Figure 2.4 are described below:

(1) Solvent deasphalting

- Target: Extracting high-boiling lighter paraffinic and naphthenic hydrocarbons (asphaltenes and resins) from the vacuum distillation unit residue.
- Operations: Propane or propane-butane mixtures are usually used as solvents at specific operating conditions (37 – 40 bar and 40 – 70 °C). A typical extraction process consists of an extractor and recovery sections, flash evaporation and stripping. More recently, solvent deasphalting has been adapted for the preparation of catalytic cracking, hydrocracking, hydrodesulphuriser feeds and hard bitumen (deep deasphalting). For these purposes, heavier-than-propane solvents (butane to hexane mixture) are used, together with higher operating temperatures.
- Features: Propane from the low-pressure or stripping section can be recovered within the process by distillation and stripping (with a corresponding energy consumption). Remaining traces of solvent are very often used as a fuel gas.

(2) Solvent-based aromatic extraction [253, CONCAWE 2012]

- Target: Removing aromatics from base oil feedstocks, improving viscosity, oxidation resistance, colour and gum formation.
- Operations: Different solvents can be used (furfural, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), phenol, cresol or liquid sulphur dioxide). These processes are typical extraction processes, consisting of an extractor and recovery sections, flash evaporation and stripping to separate the solvent from the oil-rich raffinate and aromatic-rich extract stream. Typically, feed lube stocks are contacted with the solvent in a packed tower or rotating disc contactor. Solvents are recovered from the oil stream through distillation and steam stripping in a fractionator. The raffinate stream is run down to intermediate storage. The extract, after solvent recovery, is likely to contain high concentrations of sulphur, aromatics, naphthenes and other hydrocarbons, and is often fed to the hydrocracker or catalytic cracker unit. Depending on the different physico-chemical properties (e.g. boiling and melting points) of the applied solvents, the physical design and construction

of the aromatic extraction units are different (boiling point for NMP: 202 °C; for furfural: 162 °C. Melting point for NMP: -23.6 °C; for furfural: -37 °C).

- Features: Process designs need to consider many factors. When the solvent volume in the process can be reduced, less energy consumption for evaporation is needed. NMP is more corrosive than clean furfural. Furfural tends to degrade and coke within the process, raising solid waste. The waste water from aromatic extraction can be treated separately before leaving the unit. Operating this pretreatment, the solvents are recovered and kept in the system. In recent years, several furfural extraction plants have been converted into NMP plants, and even phenol plants have a lower priority. NMP is a less toxic solvent and can be used in a low solvent-to-oil ratio with high selectivity. This generates significant energy savings. NMP in new plants generally results in physically smaller units and thus lower capital expenditure.

(3) Solvent dewaxing [253, CONCAWE 2012]

- Target: Ensuring that the oil has the proper viscosity at lower ambient temperatures. Paraffins are removed.
- Operations: Feed is diluted with solvent to lower the viscosity, chilled until the wax is crystallised, and then filtered to remove the wax. Solvents used for the process include propane and mixtures of methyl ethyl ketone (MEK) with methyl isobutyl ketone (MIBK), toluene or chlorinated hydrocarbons, such as a mixture of 1,2-dichloroethane and dichloromethane (Di-Me). The solvents are chosen according to the focus of the dewaxing process:
 - When aiming to remove paraffinic compounds from the feedstock in order to achieve high yields of base oil, a mixture of MEK/toluene or MEK/MIBK might be chosen.
 - When aiming to produce specific oil and wax qualities with special product requirements, the preferred solvent is a Di-Me mixture. The chlorinated solvents used in the dewaxing/de-oiling process usually are 1,2-dichloroethane (DCE) and dichloromethane (DCM). The mixture (Di-Me) varies from 80/20 to 20/80, according to the feedstock to be treated.
 - When the units are designed to de-oil slack wax of various qualities, a single solvent, 1,2-Dichlorethane, is generally used.
- Features: Solvent is recovered from the oil and crystallised wax through heating, two-stage flashing, followed by steam stripping. The wax is removed from the filters, melted and subsequently fed to a solvent recovery unit to separate the solvent from the wax.

(4) High-pressure hydrogenation unit

- Target: Stabilising the most reactive components in the base oil, improving the colour, and increasing the useful life of the base oil. This process removes some of the nitrogen- and sulphur-containing molecules but is not severe enough to remove a significant amount of aromatic molecules.
- Features: Adding hydrogen to the base oil at elevated temperatures in the presence of catalyst. Hydrotreating represents only a small improvement in base oil technology.

(5) Hydrocracker

- Target: The molecules of the feed are reshaped and often cracked into smaller ones. A great majority of the sulphur, nitrogen, and aromatics are removed. Molecular reshaping of the remaining saturated species occurs as naphthenic rings are opened and paraffin isomers are redistributed. Produces fuel and base oil; higher purity than solvent-based process; lower aromatic content.
- Operations: Add hydrogen to the base oil feed at higher temperatures and pressures than simple hydrotreating. The process is driven by thermodynamics, with reaction rates facilitated by catalysts.
- Features: Since 1995, more than 50 % of new plants use this technology. The return on investment is fairly quick, since the fuels are sold almost immediately.

(6) Catalytic dewaxing

- Target: As an alternative to solvent dewaxing, especially for conventional neutral oils, catalytic dewaxing removed n-paraffins and waxy side chains from other molecules by cracking them into smaller molecules. This process lowered the pour point of the base oil so that it flowed at low temperatures, like solvent dewaxed oils. Since 1995, more than half of all new base oil manufacturing plants have been built or are planned using hydrocracking technology. A number of different catalytic dewaxing processes have been developed and based on appropriate catalysts (generally zeolites) to perform three main classes of chemical transformations, aiming at increasing the VI and good low-temperature characteristics:
 - Ring conversion: opening the heterocycle into a more aliphatic structure by the ejection of heteroatoms such as nitrogen or sulphur embedded in structurally hindered rings, ring de-alkylation of multiring hydrocarbons.
 - Paraffins conversion: this step can be performed by a family of processes, and involves the boiling point conversion of the paraffin components of waxy feeds by selective hydrocracking or by selective hydro-isomerisation.
 - Saturation: to ensure the oxidative stability of base stocks a sufficient extent of ring hydrogenation (saturation) is needed.
- Operations: With suitable catalysts, it enables the use of cheaper feeds and produces high value C5 byproducts. Different reaction arrangements are available and subsequent process combinations are possible.
- Features: About 90 refineries in the world use this process.

(7) Lube unit

- Target: Lube unit converts the vacuum gas oil to low pour point, high VI stable lubricant base oils, mainly by cracking low-VI components and saturating aromatics.
- Operations: The process takes place at high pressure and temperature with hydrogen and a catalyst. The feed is processed over fixed bed reactors. The products are then fractionated in a distillation section, where columns are reboiled with hot oil.

(8) Hydrofinishing

- Target: In this unit, the colour and colour stability are improved and the organic acid components are removed. Sulphur content is also reduced.
- Operations: The design and operation of this unit is similar to that of a normal hydrotreater unit (Section 2.13).
- Features: In stand-alone base oil refineries, the small amounts of H₂S generated due to hydrotreatment are normally incinerated or burnt as a component of fuel if a Claus unit is generally not available. The need for hydrofinishing depends on the crude oil processed and to a certain extent on the patent owner and the design of the preceding units.

(9) Clay treatment

Instead of hydrotreatment, sulphuric acid and clay treatments may typically be used in old plants. Additional finishing with absorbents (bleaching clays, bauxite) may be used with certain oils specifications (e.g. for transformers, refrigerators, or turbines. The filtration process represents additional complexity and the residues need to be appropriately disposed of).

(10) Distillation

Depending on the upstream process selected, some base oil complexes may need a final separation of products with a fractionation train. This is normally done with several distillation columns, potentially under vacuum, that may also withdraw some remaining impurities.

Reference literature

[76, Hydrocarbon processing 2011], [137, Szeitl et al.2008], [251, Credit Suisse 2012], [252, Ullmann's 2012], [273, O&Gas Journal 2010].

2.4 Bitumen production

Bitumen is a residue derived from certain crude oils (e.g. Middle East, Mexico or South America) after vacuum distillation has removed waxy distillates. Bitumen is normally mixed with other components (e.g. gravel) to produce asphalt that is used in road paving, roof coating and pipe sealing or coating. Bitumen production only appears in some refineries (45 % of the EU refineries). There are also some refineries that specialise in producing these components. Figure 1.7 (in Chapter 1) and the associated table identifies the bitumen-specialised refineries.

Purpose and principle

The desired properties of bitumen may be achieved either by adjusting distillation conditions or by ‘blowing’. In the latter process, air is blown into hot bitumen causing dehydrogenation and polymerisation reactions and creating a harder product with higher viscosity, higher softening point and a reduced penetration. (The penetration, often used as the main criterion, refers to the depth of penetration by a standard needle in a bitumen sample at standard conditions). The properties of the blown bitumen are determined by the residence time in the oxidation vessel, the air rate and the liquid temperature. If any of these parameters are increased, the penetration is reduced and the softening temperature is raised.

Feed and product streams

In most applications, the hydrocarbon feed stream to a bitumen blowing unit (BBU) is the bottom residue stream from a vacuum unit (Section 2.19) and in some instances the residue (extract) from a deasphalting unit (Section 2.3).

Normally, a number of different grades of bitumen are produced in campaigns and these are further modified by blending with other high-boiling components such as vacuum residue, heavy gas oil or synthetic polymers. In this way, a single blowing unit is able to cater for a wide range of bitumen grades for various applications.

Polymer additives Styrene Butadiene Styrene (SBS), Ethylene Vinyl Acetate (EVA), Natural rubber, etc. are used for heavy duty service bitumen production. They do not change the chemical structure of the bitumen but change its mechanical properties. The polymers modify the bitumen’s properties such as the softening or brittleness point, and aim at improving longevity.

Process description

The BBU will either operate on a continuous basis or in batch mode depending on the quality of the vacuum residue feedstock and the required bitumen product specification. Continuous processes are the most common in refineries. A simplified process flow diagram of the BBU is shown in Figure 2.5, which represents a typical, continuously operated BBU receiving its hot feed directly from the vacuum distillation unit. Where the bitumen feed is received from storage, an additional fired heater may be required to preheat the feed to a temperature of about 200 – 250 °C, but it can be up to 550 °C. With a batch-operated BBU, a feed buffer vessel is usually included to store the hot feed stream from the vacuum unit.

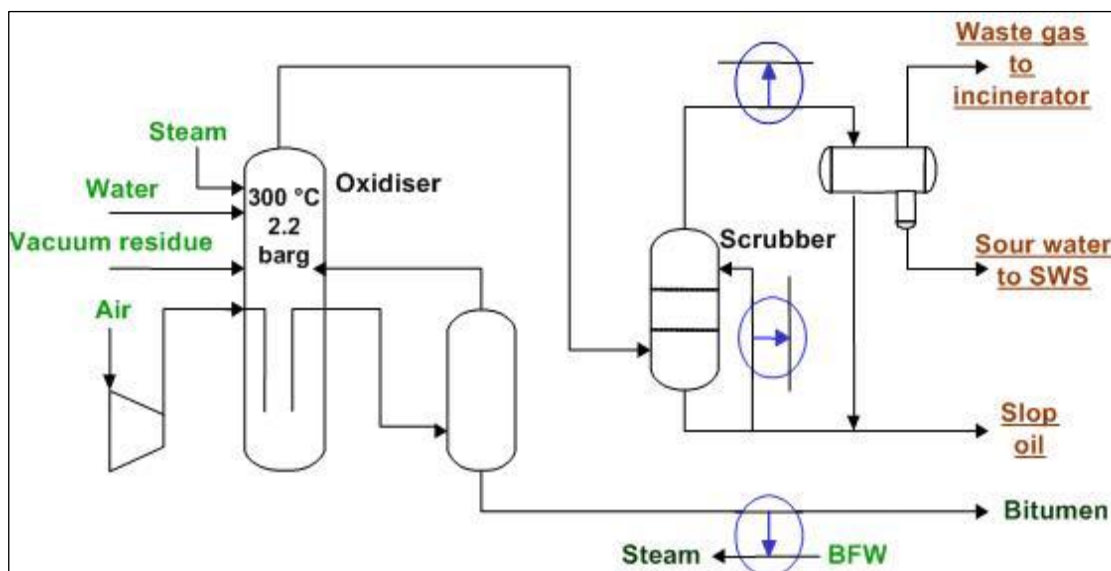


Figure 2.5: Simplified process flow scheme of a bitumen blowing unit

The residue feed stream is pumped into the top of the oxidation vessel. The operating pressure in the top of the oxidation vessel is normally around 1 barg and in the bottom around 2 barg, depending on the height of the vessel. As air is sparged into the base of the vessel, oxidation of the residue takes place, resulting in heat. The temperature in the oxidation vessel, which determines to a certain extent the bitumen grade, is normally controlled between 260 °C and 300 °C. Different options are applied for adjusting the temperature, which include the addition of colder feed to the oxidation vessel, the recirculation of cooled bitumen product from the bitumen run down cooler, and in older units direct water quenching. The blown bitumen is removed from the bottom of the oxidation vessel and cooled by rising steam, before being sent to storage.

The air rate is normally well in excess of stoichiometric requirements and so a considerable quantity of oxygen is present in the upper vapour space of the oxidation vessel. To avoid an explosion in the vapour space, in most units, steam is injected at a rate necessary to keep the oxygen concentration below the lower flammable limit (5 – 6 % v/v). In some units, a small amount of water is also injected into the vapour outlet of the oxidation vessel to reduce the vapour temperature. This is sometimes considered necessary to prevent afterburning in the overhead system which could otherwise lead to severe coke formation.

The overhead vapours are first passed through a vent gas scrubber to remove oil and other oxidation products. In most cases, gas oil is used as once-through scrubbing liquid. The vent gas from the scrubber is subsequently cooled to condense light hydrocarbons and sour water, sometimes in a water spray contact condenser or scrubber. The remaining gas, consisting mainly of light hydrocarbons, N₂, O₂, CO₂ and SO₂, is incinerated at high temperatures (~800 °C) to ensure complete destruction of minor components such as H₂S, complex aldehydes and organic acids and phenolic compounds, which have a highly unpleasant odour.

The majority of the BBUs produce the higher grades of bitumen (roof and pipe coatings) and normally operate continuously throughout the year. The BBUs which are used to produce road bitumens operate only when the demand for road asphalt is high.

2.5 Catalytic cracking

Purpose and principle

Catalytic cracking is the most widely used conversion process for upgrading heavier hydrocarbons into more valuable lower boiling hydrocarbons. In 2008, 56 fluid catalytic cracking (FCC) units were installed in the EU-27. It uses heat and a catalyst to break larger hydrocarbon molecules into smaller, lighter molecules. Unlike the hydrocracker process, no hydrogen is used and, consequently, limited desulphurisation takes place. Compared to other heavy oil catalytic conversion processes, the fluid catalytic cracking (FCC) process is superior in being able to handle larger quantities of metals, sulphur and asphaltenes. One drawback is the limited flexibility in changing the product yields, even if recent developments in catalysts allow, depending on the catalyst selection, an increase of the LPG yield or a further reduction of the bottom products.

Feed and product streams

Fluid catalytic cracking units can be designed to process heavy vacuum gas oils (HVGO) from the vacuum distillation unit, or bottom streams, also called 'long resid' (LR) from the atmospheric distillation unit. Most often, units designed for HVGO also treat some LR, and vice versa. These two unit types will be referred to as the FCC unit and the RCC unit respectively.

Other process streams may be blended into the catalytic cracker feed such as heavy gas oil from the atmospheric distillation unit, coker or visbreaker gas oil, deasphalted oil and extracts from base oil units and sometimes a small quantity of atmospheric residue. These streams may be hydrotreated to adjust the desired product's yields and properties.

Compared to other conversion processes, the catalytic cracker process is characterised by a relatively high yield of good quality gasoline and relatively high quantities of C_3 and C_4 . Both products are highly olefinic and therefore are ideal feed streams for the alkylation, etherification and petrochemical industries. One drawback of this process is the very low quality of the mid-distillate products in terms of sulphur, olefins, aromatics and cetane index. The majority of the products need further treatment prior to storage.

Process description

A number of different catalytic cracking designs are currently in use worldwide, including fixed bed reactors, moving bed reactors, fluidised bed reactors and once-through units. The fluidised and moving bed reactors are by far the most prevalent in world refineries.

Fluid catalytic cracking (FCC) units are by far the most common catalytic cracking units. The FCC unit consists of three distinct sections, the reactor-regenerator section including the air blower and the waste heat boiler, the main fractionator section including the wet gas compressor and the unsaturated gas plant section. A simplified flow scheme is shown in Figure 2.6.

In the FCC process, oil and oil vapour preheated to 250 – 425 °C come into contact with hot catalyst at about 680 – 730 °C in the riser reactor. To enhance vaporisation and subsequent cracking, the feed is atomised with steam. The cracking process takes place at temperatures between 500 °C and 540 °C and a pressure of 1.5 – 2.0 barg. Most catalysts used in catalytic cracking contain zeolites (for more details on zeolites see Annex 8.4) with metals and rare-earths supported by different types of aluminas and clays. The catalyst is in a fine, granular form which mixes intimately with the vaporised feed. The fluidised catalyst and the reacted hydrocarbon vapour are separated mechanically in a (two-stage) cyclone system and any hydrocarbon remaining on the catalyst is removed by steam stripping. The amount of catalyst lost as fines in the reactor and regenerator cyclones is balanced by the addition of fresh catalyst.

The catalytic cracking processes produce coke, which collects on the catalyst surface and diminishes its catalytic properties. The catalyst therefore needs to be regenerated continuously essentially by burning the coke off the catalyst at high temperatures. The method and frequency with which catalysts are regenerated are a major factor in the design of catalytic cracking units.

The catalyst flows into a separate vessel(s) for either single- or two-stage regeneration, done by burning off the coke deposits with air. However, in time, the catalyst deactivates gradually and irreversibly due to high-temperature exposure and metal poisoning (mainly vanadium). The hot regenerated catalyst flows back to the base of the reactor riser, where it is cooled by vaporisation of the feed and by the heat absorption required for cracking reactions.

The cracked hydrocarbon vapours are then fed to a fractionation tower where the various desired fractions are separated and collected. The streams are steam stripped to remove volatile hydrocarbons prior to cooling and sending to storage. Slurry oil is taken from the bottom of the column and is cooled by heat exchange with the reactor feed stream and by steam generation, and is then returned to the column. The recycled slurry oil is used as wash oil and as a quench for the hot reactor overhead vapours to prevent aftercracking. The rest of the slurry oil is filtered or decanted to remove catalyst fines, cooled and sent to storage. The fractionator overhead gas is partly condensed and accumulated in the overhead drum to separate it into three phases: gas, liquid and sour water streams. The liquid and gas streams are both fed to the gas plant (Section 2.12) for further separation and the sour water stream is sent to the sour water stripper for purification (Section 2.25).

Various types of equipment are usually used for recovering energy from this process. The hot flue-gases from the regenerator are cooled by means of steam generation in a waste heat boiler or, in case of partial CO combustion, in a CO boiler. Prior to steam generation, electricity can also be produced by expansion of the flue-gases in a turbo-expander. And, in particular for units processing large quantities of residue, additional heat removal from the regenerator can be achieved with catalyst coolers for steam generation.

Full combustion mode

Full combustion mode is typically applied to vacuum distillate feedstocks. Low Conradson carbon feeds are typically processed in full combustion FCCs.

In the full combustion mode, the following precautions should be taken in order to reduce the emission of pollutants:

- The amount of CO generated can be limited to a range from 35 mg/Nm³ to 250 mg/Nm³, with an excess of oxygen greater than 2 %, (continuous operations as a daily average). A CO oxidation promoter can be added to the regenerator to catalyse the oxidation of CO. However, this promoter also catalyses the oxidation of the fuel nitrogen in the coke, increasing the NO_x levels (especially NO). A platinum catalyst may promote the generation of N₂O. Consequently, the amount of CO promoter varies the relationship between the NO_x emissions and CO emissions. However, values of 300 – 700 mg/Nm³ of NO_x (3 % O₂) can be achieved.
- For residual feedstock cracking using antimony addition, NO_x emissions can rise to 1 000 mg/Nm³ (3 % O₂), if no other reduction technique is used.
- Minimisation of the use of aeration and purge steam can decrease particulate emissions significantly. Aeration/steam rates are based on achieving a stable catalyst circulation in the catalyst lines between the reactor and the regenerator.
- Stripping of the catalyst before reaction or before regeneration reduces the HC content in the coke to be burnt.
- Temperature adjustment in the riser by injection of a recycle stream above the zone of the fresh feed injection.
- Modification of the design and operation of the regenerator, especially to avoid high temperature spots that tend to increase the NO_x formation.

Considering dust emissions, the basic design of a FCC includes two-stage cyclones in the regenerator vessel, which prevent the bulk of the fine catalyst used from escaping from the system. However, smaller catalyst particles, mostly created by attrition in the circulating

system, are not easily retained by the two-stage cyclone system. Consequently, in many cases, other abatement techniques are included to complement the process abatement techniques discussed here.

A reduction of the regeneration temperatures under the usual conditions (700 – 750 °C) would not have a significant impact on the NO_x emissions but it will increase the CO concentration in the flue-gas and coke formation. A change in the design or operation of the regeneration may increase the CO concentration.

When excess O₂ is reduced to around 0.5 %, NO_x production is dramatically reduced. This is due to the increase in CO from less available O₂, which can help reduce NO_x back to N₂. However, many FCC/RCC units cannot operate at these low O₂ levels and still maintain regenerator temperatures within safe operating limits, and low O₂ levels will increase CO emissions. Finally, SO_x production is typically increased at low O₂ when SO_x additives are being used, since there will not be enough O₂ for the SO₂ to oxidise to SO₃ and be captured by the additive.

Partial combustion mode

In general, feed with a Conradson carbon figure up to 2 – 3 % may be treated in a ‘standard’ FCC without a CO boiler as well as partial-combustion FCC. A Conradson figure from 2 – 5 % would require a CO boiler and from 5 – 10 % a catalytic cooler would be needed. It should be noted that the above figures are only indicative and also depend on the severity of the cracking.

In the partial combustion mode, considerable CO is present in the flue-gas and it is consumed downstream of the regenerator in a CO boiler, both to recover the energy produced in a CO boiler and to meet environmental requirements. This system can be seen as two-stage regeneration in comparison with the full combustion mode, where a single regeneration step is present.

The use of a partial combustion mode together with a CO boiler (COB) generates, in general, less CO and NO_x emissions compared with full combustion. The use of a COB or with a high-temperature regeneration technology can significantly reduce CO emissions. CO achieved emissions are from less than 50 – 400 mg/Nm³ and typically below 100 mg/Nm³ (3 % O₂ daily average). In the COB, refinery fuel gas addition is required to incinerate CO (~900 °C). The advantage of partial combustion coupled with a COB is also to achieve lower NO_x emissions (100 – 500 mg/Nm³ at 3 % O₂, daily average, standard conditions), ammonia and hydrocarbons emissions. Emissions of SO_x and particulates are not affected by this mode of operation.

Residue catalytic cracking (RCC) is basically the same process as FCC. Due to the higher coke laydown on the catalyst as a result of the heavier feeds, the heat balance around the regenerator may require additional measures for catalyst cooling. As the heavier feed normally has a higher metal content, especially Ni and V, the catalyst deactivation rate is so fast that the catalyst needs to be removed continuously, to be replaced by fresh catalyst. Increasing rates of fresh catalyst addition induces higher entrainment rates due to fines present in the fresh catalyst, as well as due to fines produced by attrition. Therefore, higher particulate emissions from the regenerator are expected and should be taken into account in the choice and size of the flue-gas PM abatement technique to be implemented.

Two-stage regenerator processes are tolerant of feedstocks with high Conradson Carbon Residue (CRR) values (3 – 10 % w/w) and containing high levels of metals (Ni, V and Na). The first regenerator burns 30 – 70 % of the coke and essentially all the hydrogen in it. Regeneration conditions are kept mild and vanadium on the catalyst cannot form V₂O₅. In the second regenerator, full catalytic activity is restored by completely removing the remaining coke in a dry atmosphere, as hydrogen has been previously removed. V₂O₅ is now formed at high temperature, but as there is little moisture available to form vanadic acid the catalyst is preserved. The two-stage regeneration system allows a R2R resid cracker RCC to operate at

significantly higher metal levels on the catalyst, thereby reducing the catalyst make-up requirements and operating costs.

In Thermoform Catalytic Cracking (TCC), the preheated feedstock flows by gravity through the catalytic reactor bed. The vapours are separated from the catalyst and sent to a fractionating tower. The spent catalyst is regenerated, cooled, and recycled. The flue-gas from regeneration is sent to a carbon monoxide boiler for heat recovery.

In the moving bed process, oil is heated to 400 – 700 °C and is passed under pressure through the reactor, where it comes into contact with a catalyst flow in the form of beads or pellets. The cracked products then flow to a fractionating tower where the various compounds are separated. The catalyst is regenerated in a continuous process. Some units also use steam to strip the remaining hydrocarbons and oxygen from the catalyst before the catalyst is fed back to the oil stream. In recent years, moving bed reactors have largely been replaced by fluidised bed reactors.

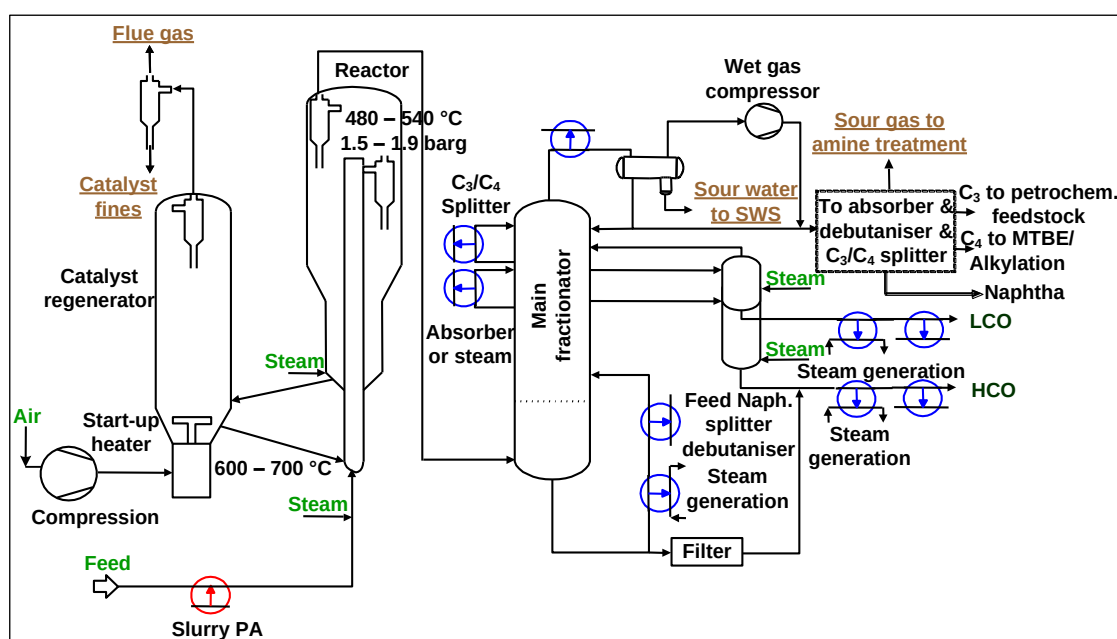


Figure 2.6: Simplified process flow scheme for a fluid catalytic cracker

Reference literature

[9, Koottungal 2008], [76, Hydrocarbon processing 2011].

2.6 Catalytic reforming

Purpose and principle

The heavy naphtha leaving the hydrotreating units is a very poor gasoline blend component due to its low octane. The purpose of a catalytic reformer is to upgrade the octane of these streams for use as a gasoline blendstock. The burning characteristics (octane number) of heavy naphtha are improved significantly by catalytic reforming. The most important characteristic of the reformate product is the octane number. Octane numbers are very low for n-paraffins, slightly better for naphthenes and isoparaffins and are highest for aromatics. There are four major types of reactions which occur during the reforming processes:

- dehydrogenation of naphthenes to aromatics
- dehydrocyclisation of paraffins to aromatics
- isomerisation
- hydrocracking.

Because the EU gasoline market is in decline and reformulated specifications (see Table 1.9) limit the allowable amount of benzene and aromatics in gasoline, catalytic reformer operation is driven more by hydrogen production needs for diesel production than to produce additional aromatics and gasoline blend components, which has traditionally been the case.

Feed and product streams

The typical feedstocks to catalytic reformer units are the hydrotreated straight-run heavy naphtha from the crude distillation unit and, if applicable, the hydrotreated heavy naphtha stream from the hydrocracker unit or coking unit, and the medium catalytically cracked naphtha stream from a FCC unit. A catalytic reformer produces hydrogen, which is essential for use in hydrotreaters (Section 2.13) and may be used in hydrocracking processes. Products from a reformer include, in addition to the hydrogen: refinery fuel gas, LPG, isobutene; n-butane and reformate. The reformate may be blended to gasoline or further separated into components as chemical feedstocks like benzene, toluene, xylene, and naphtha cracker feeds.

Some catalytic reformers operate under more severe conditions, resulting in an increased aromatics content in the reformate product.

Process description

Feedstocks to catalytic reforming processes are usually hydrotreated first to remove sulphur, nitrogen and metallic contaminants. The catalysts used in catalytic reforming processes are usually very expensive (containing platinum [Pt]) and extra precautions are taken to ensure that catalyst is not lost. There are several catalytic reforming processes in use today. In general, they can be classified into three categories: continuous, cyclic or semi-regenerative, depending upon the frequency of the catalyst regeneration. The fixed bed or moving bed processes are used in a series of three to six reactors.

Continuous catalytic regeneration (CCR) reforming process

In this process, the catalyst can be regenerated continuously and maintained at a high activity rate. The ability to maintain a high catalyst activity and selectivity by continuous catalyst regeneration is the major advantage of this type of unit. Figure 2.7 shows a simplified process flow diagram of a continuous catalytic reformer.

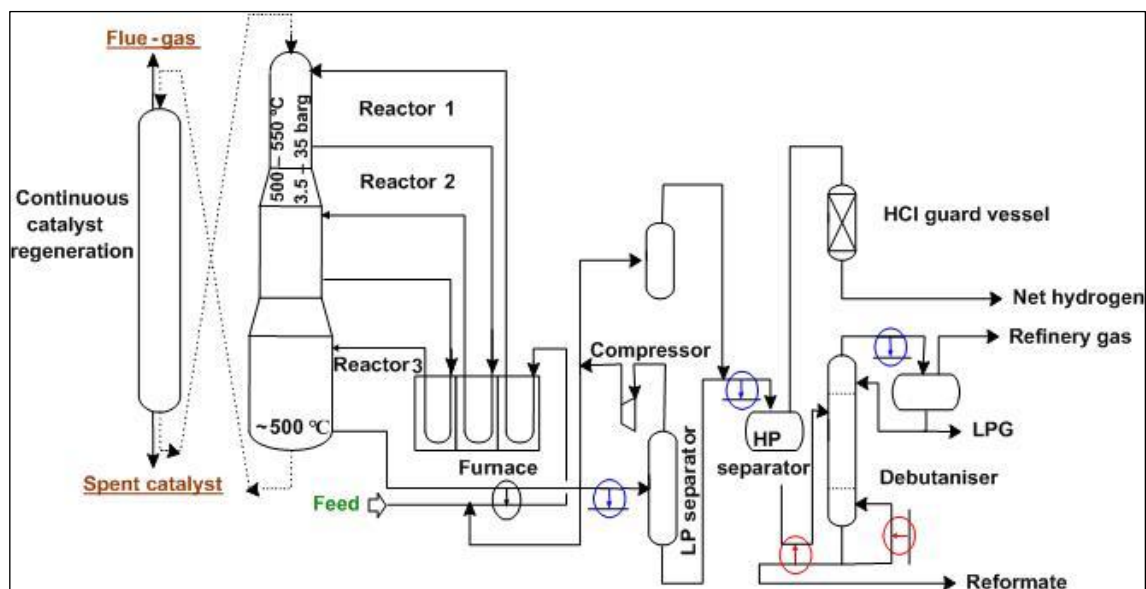


Figure 2.7: Simplified process flow scheme for a continuous catalytic reformer

Interheaters are needed between the reactors to provide the heat required for the endothermic dehydrogenation reaction. As the naphtha feed charge proceeds through the reactors, the reaction rates decrease and the reheat needed lessens. Freshly regenerated catalyst is introduced at the top of the first reactor and flows by gravity from top to bottom. From here it is passed on to the next reactor. Partially aged catalyst is removed from the bottom of the lowest reactor and sent to an external regenerator, where the carbon is burnt from the catalyst. The catalyst is acidified and reduced before being returned to the lead reactor. The reaction mixture from the last reactor is used to preheat the fresh feed and further cooled down prior to being fed to the low-pressure separator. There the hydrogen-rich gas is separated from the liquid phase. The gas is compressed and partially recycled to the naphtha feed. The remaining vapour is then further compressed, recontacted with the liquid from the low-pressure separator, cooled and fed to the high-pressure separator. The recompression and recontacting is included to maximise recovery of the C₃/C₄ fraction from the hydrogen-rich gas stream. Any excess of this hydrogen-rich gas is routed to the refinery hydrogen system to be used in hydrogen-consuming units like hydrotreaters. The selection of the reformer operating pressure and the hydrogen/feed ratio form a compromise between maximum yields and the coking rate.

The CCR reforming process has a higher energy efficiency per tonne of desired product than the semi-regenerative process, due to better yields and improved heat recovery from the products. As the CCR process is the latest and most modern type of catalytic reformer process, it has generally a design with a higher heat integration than the semi-regenerative process and leads to a higher energy efficiency. Appropriate revamping of semi-regenerative units can also achieve higher energy efficiency through the same recovery from products, from pumparounds and from integration with the topping and vacuum.

The use of a CCR generates more dioxins than a semi-regenerative process during the regeneration of the catalyst. For more information, see Section 3.6.

Operational data

This technique operates at lower pressures (3.5 – 10 bar) than, and at the same temperature as, semi-regenerative processes. It uses mono (Pt) or bi-metallic catalysts (Pt-Re, Pt-Sn). Hydrogen is also produced in these processes. A continuous regeneration reformer produces around 350 Nm³ of hydrogen per tonne of feedstock. Since the increased coke laydown and the thermodynamic equilibrium yield of reformat are both favoured by low-pressure operation, the ability to maintain a high catalyst activity and selectivity by continuous catalyst regeneration is the major advantage of the continuous process.

Disadvantages of the CCR reforming process include its ability to make reformates with high aromatic contents >70 % v/v and that CCR reformer reformates tend to be higher boiling compared to the semi-regenerative reforming process. These qualities can impact blending CCR reformer reformates into the gasoline pool with gasoline specification of less than 35 % v/v aromatics. Compared to the other reforming technologies, much of the value from CCR reforming is the improved yields at high octanes; however, with biofuels blending and decreasing octane demand, the economics for converting other reforming technologies to CCR reforming technology is diminishing.

Economics

As an example, the investment costs based on a 3 975 m³/d continuous octanising unit (battery limits, erected cost, 1998 Gulf Coast) were 10 000 USD per m³/d.

The erected costs of a 3 180 m³/d unit (4Q95, US Gulf Coast) were USD 48.3 million (USD 15 200 per m³/d). In addition, catalyst costs add another USD 2.6 million.

Example plant(s)

Nowadays, only continuous catalytic reformer units are built. New reforming units larger than 15 000 bpd (2 400 m³/d) are typically designed as continuous catalyst regeneration reformer units. Smaller reformer units may be of continuous catalyst regeneration or semi-regenerative designs, but the cost of the CCR can become prohibitive with smaller scale units.

Reference literature

[77, REF TWG 2010], [175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [207, TWG 2001].

Cyclic reforming process

The cyclic reforming process is characterised by having a swing reactor in addition to these on-stream, in which the catalyst can be regenerated without shutting the unit down. When the activity of the catalyst drops below the desired level, this reactor is isolated from the system and replaced by the swing reactor. The catalyst in the replaced reactor is then regenerated by introducing hot air into the reactor to burn the carbon from the catalyst. Typically, one reactor is always being regenerated.

Semi-regenerative reforming process

In this process design, regeneration requires the unit to be taken off-stream. Depending upon the severity of operation, regeneration is required at intervals of 3 to 24 months. The control of the dosage of a chlorine-containing compound to feed and operating pressures are utilised to minimise coke laydown and the associated loss of catalyst activity. The dosing rate depends on the water content of the feed (actual and potential) and the desired steady-state chloride level on the catalyst.

The reactors operate at temperatures in the range of 400 – 560° C and pressures in the range of 15 – 35 bar. This type of process produces between 130 Nm³ and 200 Nm³ of hydrogen per tonne of feedstock.

Economics

The erected cost of a semi-regenerative unit of 3 180 m³/d is USD 33 million (USD 10 400 per m³/d). In addition, catalyst costs add another USD 3.4 million (1995 - US Gulf Coast).

Many applications exist in Europe, as well as in the rest of the world.

Cross-media effects

In semi-regenerative reforming, the unit catalyst is regenerated at intervals of 3 to 24 months, depending on the intensity of the process. The emission factor of dioxins per tonne of feedstock is much lower than with continuous regeneration. For more information, see Section 3.6.

2.7 Coking processes

Purpose and principle

Coking is a severe thermal cracking process used primarily to reduce the refinery production of low-value residual fuel oils and transform them into transportation fuels, such as gasoline and diesel. As part of the process, coking also produces petroleum coke, which is essentially solid carbon with varying amounts of impurities. When high-quality coke is required (e.g. to produce anodes for the metals industry), green coke needs to be processed in a calciner.

Feed and product streams

As the coking process is a thermal destruction process, the quality of the feed in terms of metal content, Concarbon number and other contaminants is not critical. As a matter of fact, coking is predominantly used when the feed has a high Concarbon number and contains high quantities of impurities which cannot be handled in catalytic conversion processes. All this produces high feedstock flexibility. The feed to a delayed coking unit can consist of atmospheric residue, vacuum residue, shale oils, tar sands, liquid and coal tar, which results in a petroleum coke used for fuel applications. Aromatic oils and residues such as heavy cycle oils from a catalytic cracking unit and thermal tars are suitable feedstocks for the production of needle coke and anode coke. The feed to a fluid coker is the vacuum residue, sometimes mixed with refinery sludges, tar sands, bitumen and other heavy residues.

The products from the coking fractionator are refinery fuel gas, LPG, naphtha and light and heavy gas oils. Petroleum coke is another product, with the type depending upon the process used, operating conditions and feedstock used. Coke produced by the coker is called 'green' coke and still contains some heavy hydrocarbons left from incomplete carbonisation reactions.

Process description

Two types of coking processes exist: the delayed and fluid coking processes that produce coke and the flexicoking process that gasifies the coke produced in a fluid coking process to produce coke gas.

Delayed and fluid coking

The basic process is the same as thermal cracking (Section 2.22), except that feed streams are allowed to react for longer without being cooled. Figure 2.8 shows a simplified process flow diagram of the delayed coking unit.

The delayed coking feed stream of residual oils is first introduced to a fractionating tower, where residual lighter materials are drawn off and the heavy ends are condensed (not shown in Figure 2.8). The heavy ends are removed, heated in a furnace and then fed to an insulated vessel called the coke drum, where the cracking takes place. In the case of fluid coking, a fluidised bed is used. Temperature (440 – 450 °C), pressure (1.5 – 7.0 barg) and recycle ratio are the main process variables which contribute to the quality and yields of delayed coking products. When the coke drum is filled with product, the feed is switched to an empty parallel drum (dotted drum in Figure 2.8).

When the coke drum is full, steam is then injected to remove hydrocarbon vapours. The coke bed is then quenched with water and the cokes are cut out with high pressure water. The cutting water passes to dedicated settlement where coke solids settle out and the clarified water is recycled. The wet green coke is conveyed to designated open stockpiles, where water drains out and is recycled. Green coke can already be sold and used for energy production. The yield of delayed coking is usually above 80 % (25 – 30 % coke, 65 – 75 % light products) conversion of feed to products. The production of petroleum coke is of the ratio of 0.13 tonnes of petroleum coke produced per tonne of feedstock.

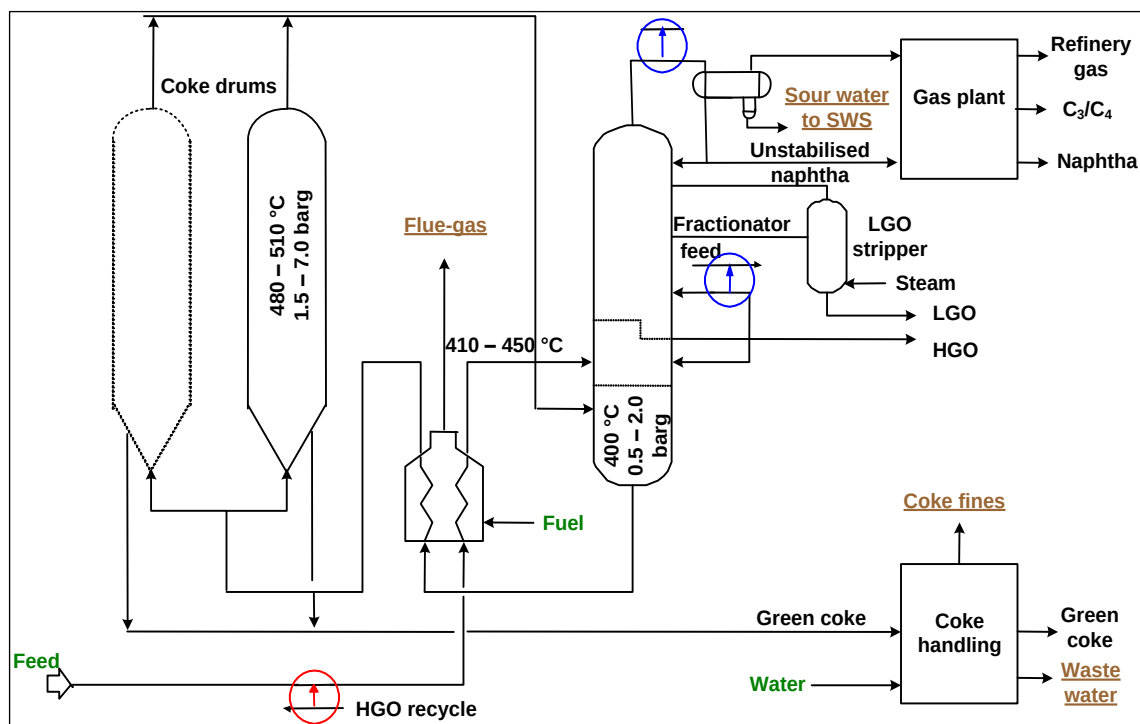


Figure 2.8: Simplified process flow scheme for a delayed coking unit

Hot vapours from the coke drums, containing cracked lighter hydrocarbon products, hydrogen sulphide and ammonia, are fed back to the fractionator where they can be treated in the sour gas treatment system or drawn off as intermediate products. Condensed hydrocarbons are reprocessed and collected water is reused for coke drum quenching or cutting. Any remaining vapours commonly pass to the flare system. Normally, products such as naphtha are totally fed to the naphtha hydrotreater for further processing. The heavier products are suitable feedstock for catalytic reforming after proper hydrotreatment. Light oil needs further treatment before being sent to the gas oil blending pool. The heavy gas oil is preferably sent to a hydrocracker unit (Section 2.13) for further conversion into light components. When no cracking units are available, it is blended in the heavy fuel oil pool.

Calciner

For certain applications, green coke should be calcined before being used or sold. The incinerator kilns are direct fuel gas or coke fine fired at the discharge end. The coke is calcinated at up to 1380 °C, driving off volatile matter and burning it within the kiln. Exhaust gases discharge from the feed end and are incinerated to burn off residuals and coke fines. Hot flue-gases pass through a waste heat boiler and gas cleaning by multi-cyclones. Collected fines from the cyclones are pneumatically conveyed to a silo with exit air filters. The calcined coke discharges to a rotary direct water injection. Off-gases from the cooler pass to gas cleaning by multi-cyclones and the water scrubber. Collected cyclone fines may be recycled to product, which is oil sprayed as a dust suppressant, or may be incinerated or sold as a fuel.

Flexicoking

The flexicoking process typically converts 84 – 88 % w/w of the vacuum residue to gaseous and liquid products. Virtually all metals in the feed are concentrated in the solids purged from the process (1 – 4 % w/w of the fresh feed). Flexicoking is a very robust process in which coking and gasification are fully integrated. The process is advanced compared to the classic delayed coker in terms of operation and labour intensity. [276, Kamienski et al.2008]

The flexicoking process uses three major vessels: the reactor, the heater and the gasifier. As auxiliary facilities, the system includes a heater overhead cooling system and a fines removal system, a coke gas sulphur recovery unit and reactor overhead scrubber (Figure 2.9). The

preheated vacuum residue feed is sprayed into the reactor, where it is thermally cracked, typically at 510 – 540 °C. The freshly formed coke is deposited on the surface of the fluidised recirculated coke particles. In the gasifier, the coke is reacted at elevated temperatures, typically 850 – 1 000 °C, with air and steam to form coke gas, a mixture of hydrogen, carbon monoxide and dioxide and nitrogen. Sulphur in the coke is converted in the gasifier primarily to hydrogen sulphide, plus traces of carbonyl sulphide (COS). Nitrogen in the coke is converted to ammonia and nitrogen. Unlike normal gasifiers which are fed with pure oxygen, the flexicoking gasifier is fed with air, resulting in a coke gas with a relatively low calorific value, as it contains a high quantity of inert nitrogen.

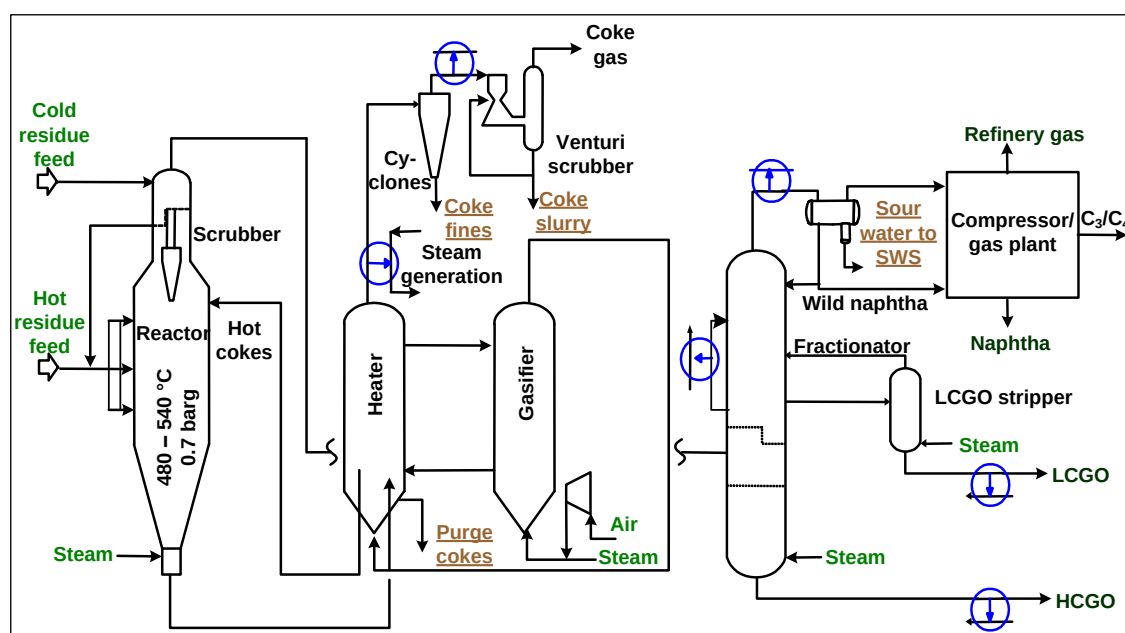


Figure 2.9: Simplified process flow scheme for a flexicoker

The cracked hydrocarbon vapour product from the reactor is passed through cyclones to remove coke particles and is subsequently quenched in a scrubber section located at the top of the reactor. Material boiling above 510 – 520 °C is condensed in the scrubber and recycled to the reactor. The lighter material goes overhead to conventional fractionation, gas compression and light ends recovery sections. The treatments and use of the products are very similar to the ones already described in the delayed coker. Pressure relief from the fractionator of the coking processes passes to flare and from the coke drums to the quench tower system.

2.8 Cooling systems

Under the IPPC process, a horizontal BREF on Industrial Cooling Systems [69, COM 2001] was produced that covers many topics of relevance to the refineries sector. To avoid repetition, therefore, this section on cooling addresses only topics not covered by that horizontal BREF. Moreover, some cooling water pollution issues have already been studied in the OSPAR (North Sea) and HELCOM (Baltic) processes.

Purpose and principle

In a refinery, the cooling of feed and product streams is required to allow refinery process operations to take place at the right temperatures, and to bring products to their appropriate storage temperature. Even though heat integration of process systems ensures that significant cooling can be achieved by exchanging heat between streams to be cooled and streams to be heated, additional cooling is still required. This additional cooling should be provided by an external cooling medium: water and/or air.

Process description

A wide range of techniques is used for cooling purposes in oil refineries. Most refineries use a combination of the techniques available. The selection of a cooling system depends on the required cooling temperature, the cooling capacity, contamination risk (primary or secondary cooling loop) and local circumstances. A simplified diagram of the cooling techniques is shown in Figure 2.10 and briefly described below.

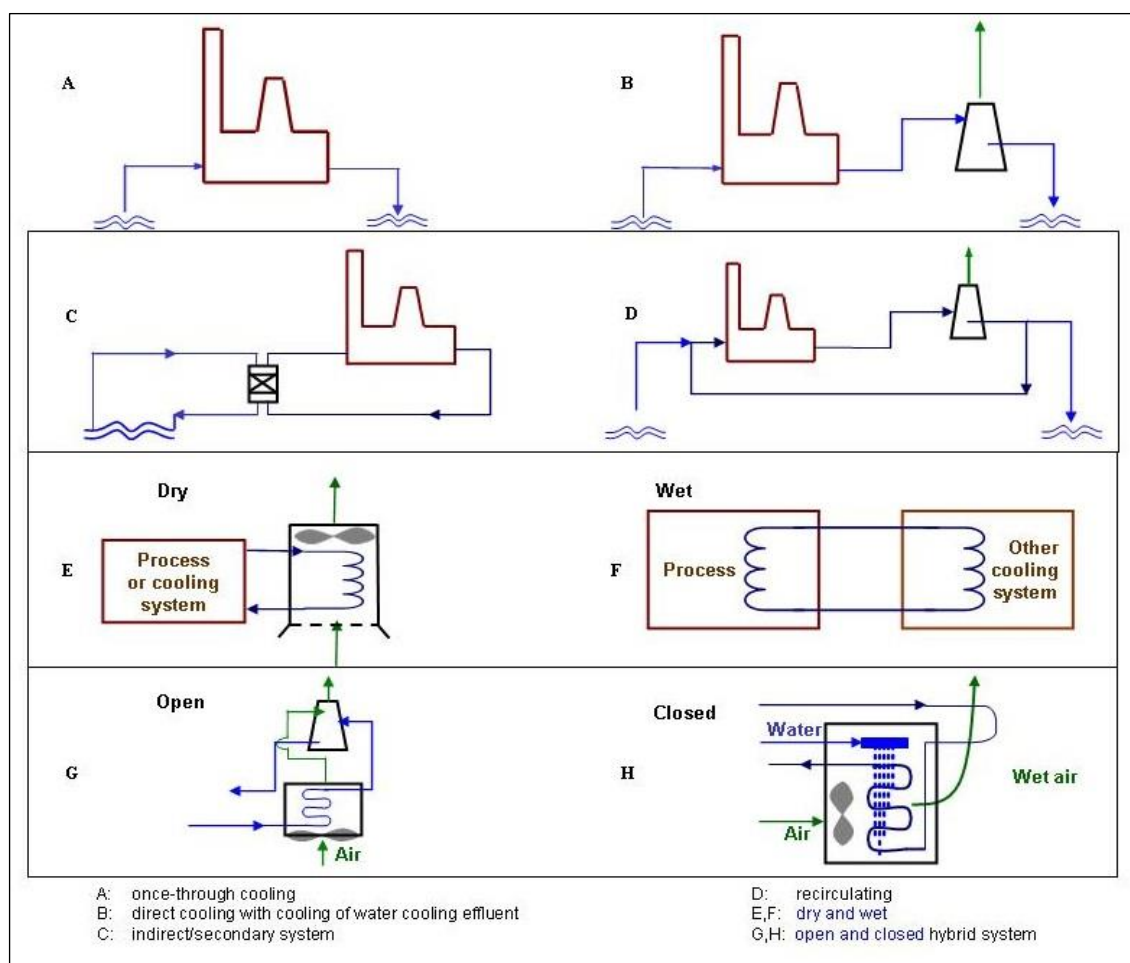


Figure 2.10: Simplified diagrams of the cooling systems used in refineries

Air cooling

In an air cooler (forced or induced draught), the process stream in the tubes is cooled against the air delivered by a fan. An induced draught air cooler is illustrated in Figure 2.10.

Direct water cooling (i.e. quenching)

Because of the high contamination generated by this type of cooling, quenching is only used in cokers (Section 2.7), in gasifiers and in some sludge incinerators.

Once-through system (seawater, river water, etc.)

In a typical once-through cooling system, water is extracted from a surface water body, filtered if necessary and sometimes treated with biocide to inhibit fouling. It is then passed around the refinery to enable cooling through heat exchangers. The cooling water is passed through a process unit once and is then either treated or discharged directly into the receiving environment without treatment. There are several ways to use water for once-through cooling in refineries and that carry a different risk of contamination by process streams as described below:

- Once-through cooling water used for cooling non-polluting streams, e.g. in power generation. A cooling tower system is generally applied when the thermal loading of the surface water is too high (see Figure 2.10 A and B).
- Once-through cooling water used for heat exchange with a recirculating water system which then cools the process streams (Figure 2.10 C).
- Once-through cooling water is used to cool process streams directly (via heat exchangers) (see Figure 2.10 A and B).

Circulation system (tempered water, cooling water)

In this system, most cooling water is repeatedly recycled through cooling towers using ambient air. In order to control the concentration of contaminants and the solids content in the cooling water, a blowdown stream is used, which is sent to the waste water treatment unit, and make-up water is added. A certain amount of water also exits the system through evaporation (Figure 2.10 D).

Wet closed system (normally water)

Tempered water is used when process streams to be cooled should not be exposed to the (low) cooling water temperatures (Figure 2.10 F).

Hybrid systems

In these hybrid systems, both air and water are used as the cooling media. These systems normally maximise the use of air cooling and the rest is done by water cooling. Two types of systems are available and they are shown in Figure 2.10 G and H.

Refrigeration systems

In specific cases where for safety reasons process streams have to be cooled below ambient temperatures, refrigeration systems are applied. This can be either a direct refrigeration system, i.e. using the refrigerant (propane or ammonia) in the process, or an indirect system (Figure 2.10 F) using a circulation system (e.g. brine, glycol) where the refrigerant cools the circulating liquid.

2.9 Desalting

Purpose and principle

Crude oil and heavy residues can contain varying quantities of inorganic compounds, such as water-soluble salts, sand, silt, rust and other solids, together characterised as bottoms sediment. The salt in the crude is primarily in the form of dissolved or suspended salt crystals in water emulsified with the crude. These impurities, especially salts, can lead to fouling and corrosion of heat exchangers (crude preheaters) and especially the crude distillation unit overhead system (Section 2.19). Salts are detrimental to the activity of many of the catalysts used in the downstream conversion processes. Additionally, sodium salts stimulate coke formation (e.g. in furnaces). Some inorganic impurities are chemically bound, such as vanadium and nickel, and are often referred to as oil-soluble salts. These cannot be eliminated in a desalter. Moreover, excess water has to be removed from crudes with high water content. Therefore, desalting of the incoming crude oil is generally applied before separation into fractions (See Section 2.19).

The principle of desalting is to wash the crude oil or heavy residues with water at high temperature and pressure to dissolve, separate, and remove the salts and other water extractable components.

Feed and product streams

Crude oil and/or heavy residues (oily feedstock) and reused and fresh water are the feed streams to the desalter with desalted crude oil and contaminated water (brine) being the outputs of the desalting processes. The water phase from the crude distillation unit overhead and other used water streams are normally fed to the desalter as wash water. Efforts are made in the industry to minimise the water content of the desalted crude to less than 0.3 % and bottoms sediments to less than 0.015 %. The concentrations of inorganic impurities in the cleaned stream are highly dependent on the design and operation of the desalter, as well as on the crude source.

Process description

After preheating to 115 – 150 °C, the oily feedstock is mixed with water (fresh and reused water) in order to dissolve and wash out the salts.

Intimate mixing of the oil and wash water takes place in a globe valve mixer, a static mixer or a combination of both. The water must then be separated from the oil feedstock in a separating vessel by adding demulsifier chemicals to assist in breaking up the emulsion and, in addition, by applying a high-potential electric field across the settling vessel to coalesce the polar salt water droplets.

The separation efficiency depends on pH, density and viscosity of the crude oil, as well as on the volume of wash water used per volume of crude. Either AC or DC fields may be used and potentials from 15 kV to 35 kV are used to promote coalescence. Many refineries have more than one desalter. Multiple-stage desalters also exist. The wash water containing dissolved hydrocarbons, free oil, dissolved salts and suspended solids is further treated in an effluent treatment plant (Section 4.24). Where bottoms sediments are critical in downstream process units, desalters are equipped with a bottom flushing system to remove settled solids. Figure 2.11 shows a simplified process flow diagram of a modern design crude desalter.

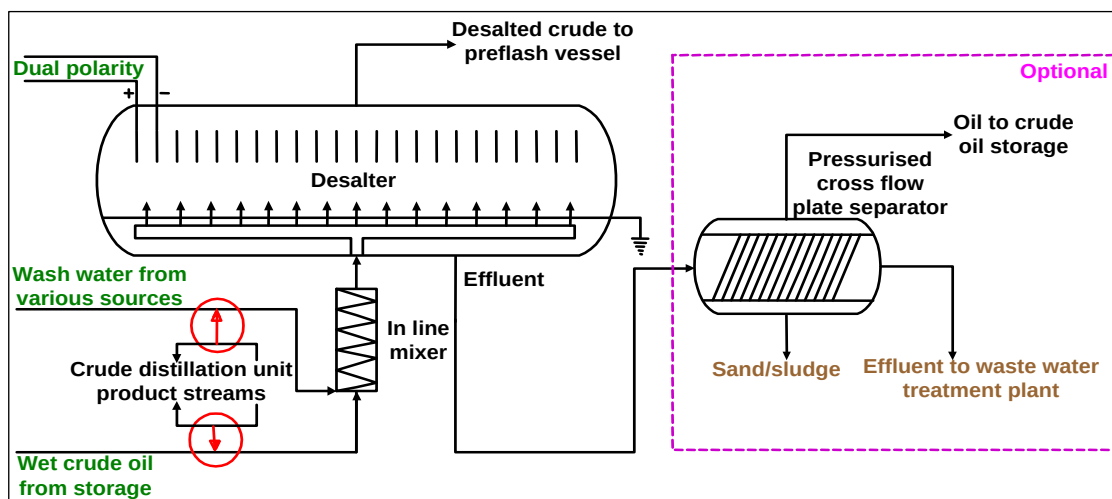


Figure 2.11: Simplified flow diagram of a crude desalter

2.10 Energy system

Heat-producing plants are an essential and integral part of most refining processes/activities. An important aspect of the refining energy system is the effective use of internal residue streams as part of the energy mix. This chapter describes some principles of energy production and management in the context of refinery fuels.

Purpose and principle

Heat and electricity are needed to run a refinery. The extensive heat requirement is provided by fuel combustion either directly (by heaters, furnaces) or indirectly via steam. Steam is usually produced inside the refinery. This is increasingly coupled to the generation of electricity in surplus because it can be sold on the external market (as with steam if there is local demand).

An emerging proposition is full commercialisation where (some) steam and electricity production is outsourced to a power company specialist. Some refineries have switched to importing their base load steam and electricity needs from third party companies based locally.

Fuels and fuel systems

The fuel required for the production of steam and power or for the firing of the furnaces originates either from fuels that are produced by the refinery itself (refinery fuels) or from natural gas that is bought outside, or a combination of both. Normally, most or even all of the gaseous and liquid refinery fuels used are by-products of refinery processes. The composition and quality of these fuels vary with the crude oils processed. The refinery fuel pool is a careful balance between energy required, type of crude processed, emission limits and economics.

Refinery fuel gas (RFG)

The majority of the fuel used in a refinery is refinery fuel gas (RFG). This is a mixture of methane, ethane, ethylene and hydrogen and may contain some CO and small amounts of C₃, C₄, N₂ and H₂S. RFG is produced and collected in the refinery gas system, but has to be used quickly and cannot normally be sold as a product. The composition may change over time depending on refinery operations and the feedstock being processed and will be different from site to site, again depending on the feedstock and installed plants, for example if the refinery has a coker that supplies syngas (CO + H₂) to the RFG system.

Most refinery fuel gas systems have alternative sources of supply: refinery gas, imported gas (normally natural gas) and liquefied petroleum gas (LPG). External supplies usually become part of the RFG system, although dedicated units may run on commercial fuel. RFG, if properly treated, is a low-polluting fuel. More information on RFG is provided in Section 4.10.2.

These gases may be sulphur-free at source (i.e. from catalytic reforming and isomerisation processes) or sulphur-containing at source (most other processes, i.e. from crude distillation, cracking, coking and all hydrodesulphurising processes). In the latter case the gas streams are normally treated by amine scrubbing to remove H₂S before being released to the refinery fuel gas system, and dust removal and COS conversion if necessary (Section **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Coke gas forms a main refinery gas source if coking takes place in the refinery. Sulphur content in the form of H₂S is normally below 100 – 220 mg/Nm³, and will strongly depend on the pressure used in the amine treating units. Levels of 4 – 40 mg/Nm³ are possible for gas treated at high pressure (20 bars), and lower levels, 2 – 15 mg/Nm³, can even be reached with very high pressure (50 bars). Residual H₂S concentrations achievable by using a refinery fuel gas treatment are shown in Tabelle 4.80 of Section 4.23.5.1. The nitrogen content is negligible.

Fuel gas system

Figure 2.12 shows a schematic diagram of a typical fuel gas system. The fuel gas is supplied from the different refinery units. In this diagram, backup supply is provided by imported natural gas and by internally produced LPG, which is vaporised and routed into the fuel gas header. The condensation of heavier hydrocarbons and/or water is critical for the fuel gas system. Normally

all units have their own fuel gas knockout drum, in which condensate formed in the fuel gas distribution system is separated. The fuel gas lines from this drum need to be steam-traced to avoid condensation in the supply lines to the individual burners. Liquids from the fuel gas knockout drum are drained to a closed slops system.

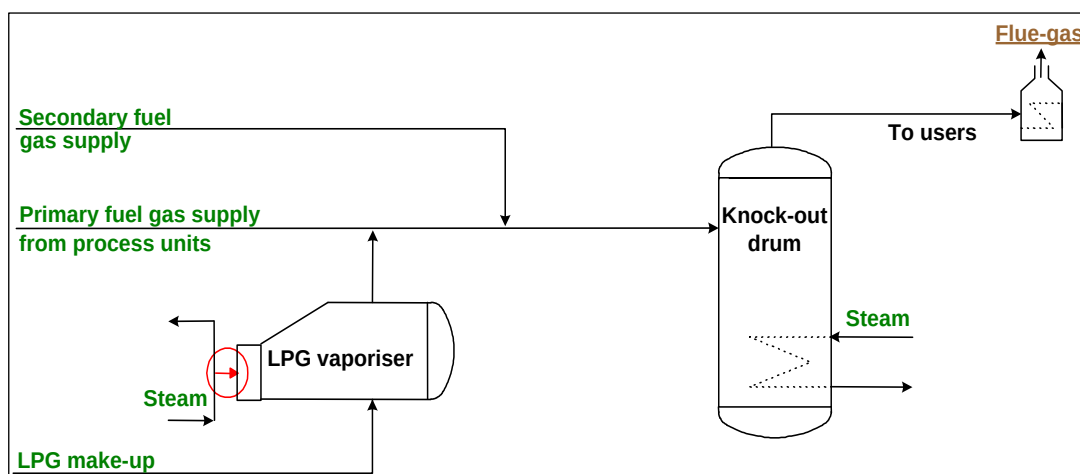


Figure 2.12: Simplified flow diagram of a fuel gas system

Liquid refinery fuel

Heavy fuel oil (HFO) used in the refinery is normally a mixture of the residues from atmospheric and/or vacuum distillation and conversion and cracking processes. Liquid refinery fuels are available in various grades, viscosity being the main parameter. The lower the viscosity, the more expensive the fuel. The heavier (more viscous) grade fuels require heating to reduce their viscosity before combustion. They contain sulphur ($<0.1 - 6\%$), metals (e.g. V, Ni) and nitrogen ($0.1 - 0.8\%$) resulting, after direct combustion, in high SO_2 , particulates and NO_x emissions. They can also be gasified in the Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) plant, where virtually any refinery residue (e.g. visbroken or thermal tars) can be converted to heat and power.

Provided that the crude oil is properly desalted, the ash content of the fuel will be directly related to the total solids, the amount being proportional to the sum of the nickel and vanadium present (Ni-V value: $0.03 - 0.15\%$ w/w, depending on the residue source and crude origin). To arrive at the metal content of the HFO, the metal content of the crude is multiplied by a factor of 4 – 5 (dependent on the yield of residue and the residue content of the crude). The metal content of the HFO can vary between 40 ppm and 600 ppm for HFO from a North Sea crude and Arabian Heavy crude, respectively, generating particulate concentrations in the flue-gas of $150 - 500 \text{ mg/Nm}^3$. The most prominent metals indigenous to the crude are vanadium and nickel, other metals such as cadmium, zinc, copper, arsenic and chromium have also been detected [150, Dekkers, Daane 1999]. Table 2.2 shows the metal contents of residual fuel oils typically used in refineries.

Table 2.2: Metal content of residual oil

Metal	Concentration range (ppm)	Average concentration (ppm)
V	7.23 – 540	160
Ni	12.5 – 86.13	42.2
Pb	2.49 – 4.55	3.52
Cu	0.28 – 13.42	2.82
Co	0.26 – 12.68	2.11
Cd	1.59 – 2.27	1.93
Cr	0.26 – 2.76	1.33
Mo	0.23 – 1.55	0.95
As	0.17 – 1.28	0.8
Se	0.4 – 1.98	0.75
Source: [234, HMIP UK 1995]		

Liquid refinery fuel system

As has already been stated, liquid refinery fuels are heavy residues that should be stored in a separate storage tank at an elevated temperature to reduce the high viscosity. A typical refinery fuel oil system (schematic diagram, see Figure 2.13) includes a dedicated mixing tank (normally off-site), a circulation pump and a heater (when required). The system discharges fuel oil at a constant pressure and at the required conditions of temperature and viscosity, so that atomisation and efficient combustion are possible. If the fuel consumption is low, the cost of installing heated storage, preheating, etc. may not be justified for the use of heavy fuels and so a light fuel oil will be used. Liquid refinery fuels are normally used for process start-ups.

Solid fuels

Solid fuels such as petroleum coke can be gasified as a refinery fuel gas source for refineries (Flexicoking, Section 2.7). Coke is burnt in the catalytic cracking regenerator (Section 2.5) and in the coking process and represents a heat production source in the refinery. Coal, as imported fuel, is not applied in European refineries.

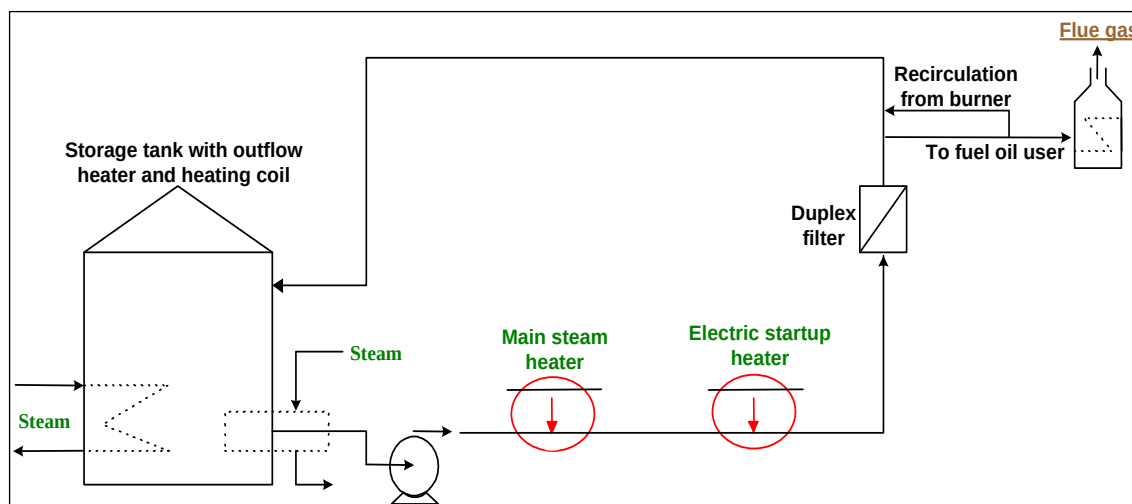


Figure 2.13: Simplified flow diagram of a heavy fuel oil system

Energy production techniques

This section is not intended to include a detailed description of energy production techniques (steam and power), since this is covered in the LCP BREF [7, COM 2006].

Furnaces and boilers

Many of the individual refinery processes and utility systems combust fuel (gas and/or liquid) in dedicated furnaces and boilers to supply the heat necessary for the process. Fired process heaters and boilers are the main heat producers. The former transfer the heat released in the combustion process directly to the process stream and the latter produce steam that will be used somewhere in the refinery. The principle of steam generation is the heating of boiler feed water, under pressure in a specified fuelled boiler or a waste heat boiler consisting of heat exchanger bundles (economisers and superheaters). In this document, no distinction is made between furnaces and boilers, except when relevant.

A variety of furnaces and burner types are used in refineries, largely determined by the heat-release characteristics required by a particular process. Many but not all furnaces are dual (oil/gas) fired to allow flexibility in the refinery fuel system. Refinery process heaters are typically rectangular or cylindrical enclosures with multiple-fired burners of specialised design using mainly low combustion intensity. Boilers (fixed or fluidised bed) are generally fairly standard steam-producing units of medium or high combustion intensity. Waste heat boilers may also be present in the furnaces of stacks. Well maintained and operated direct-fired heaters and boilers achieve thermal efficiencies of over 85 %. If air preheat is applied and the combustion products (flue-gas) are cooled close to their dew point, the thermal efficiency can be as high as 93 %. Boilers consume about 10 – 20 % of refinery energy requirements.

Gas and steam turbines

Gas turbines work as follows: fresh air at ambient conditions is drawn into the compressor where its temperature and pressure are raised. The high-pressure air proceeds into the combustion chamber, where the fuel is burnt at a constant pressure. The resulting high-temperature gases then enter the turbine where they expand to atmospheric pressure, thus producing power. Steam turbines are used to transform the steam pressure to power. Combined cycle processes combine the gas and steam turbine processes to produce power at higher efficiency than is reached with open-cycle turbines (steam and gas). More information about gas and steam turbines, as well as combined cycles, can be found in the LCP BREF [7, COM 2006].

Cogeneration plants (CHP)

These systems are designed for the co-production of heat and power. The fuel for this type of facility is usually natural gas. It is, however, also possible to fire refinery gas as part of the fuel slate, thus potentially reducing the amount of refinery gas available for combustion in boilers and furnaces. The steam and power cogeneration concept can also be applied to boilers firing, for instance, liquid refinery fuel. They can be designed to generate high-pressure steam and to let the pressure down over an expander/turbo-generator. Economisers and the optimisation of air-to-fuel control are also techniques applicable in cogeneration plants.

Integrated gasification combined cycle (IGCC)

Integrated gasification combined cycle is a technique for producing steam, hydrogen (optional) and electrical energy from a variety of low-grade fuel types with the highest conversion efficiency possible. During the gasification of the oil with oxygen and/or air, syngas is also produced and used for energy production, typically in a combined cycle for the production of heat and electricity. Hydrogen can also be separated from the syngas for use in the refinery (Section 2.14).

The principle is based on the high-temperature and high-pressure reaction of organic carbons or coke with steam and understoichiometric amounts of oxygen (partial oxidation) to produce syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$). After the combustion chamber, the system contains a number of sophisticated energy recovery systems to produce steam and electricity. Figure 2.14 shows a block flow diagram of an IGCC plant. In the partial oxidation of hydrocarbons, the product gas contains a certain amount of free carbon (soot). The soot particles are removed from the gas together with the ash in a two-stage water wash.

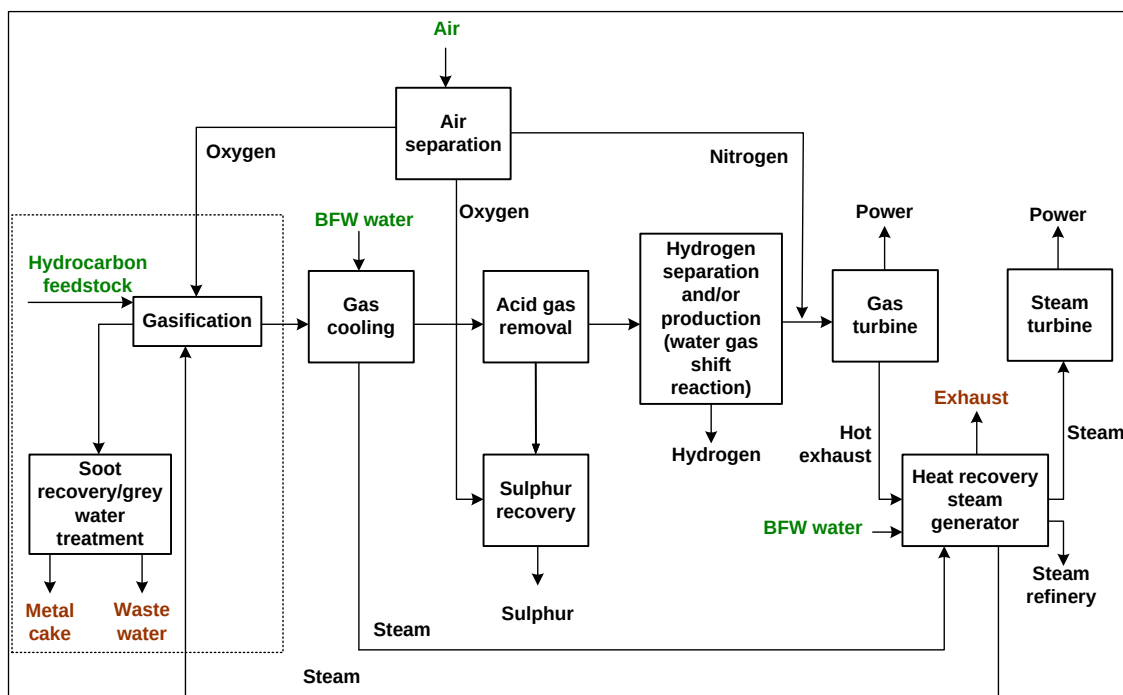


Figure 2.14: Block flow scheme for an IGCC process

The gasification plant consists of two integrated complex units. In the first, syngas manufacturing process plants (SMPP), the gasification of heavy fractions takes place and the syngas is produced and purified. In the second, i.e. the combined cycle power plants, the syngas is fed to a combined cycle thermoelectric unit. The SMPP includes the two sections described below.

- Gasification and carbon extraction:** in the gasification section, the feedstock is gasified through a non-stoichiometric reaction with pure oxygen and water; the reaction occurs in the gasifier, a non-catalytic vessel internally coated with refractory, operating at a high temperature (about 1 300 °C) and pressure (about 65 bar).
- Gas cooling and purification:** in the gas-cooling section, the waste heat from syngas is recovered by the generation of steam at three pressure levels. A small quantity of carbon, formed in the gasifiers is removed from the gas by direct contact with water in a scrubber. Water is then treated in the grey water treatment and then sent to the existing refinery biotreatment plant. A solid effluent in the form of a filter cake is discharged from this unit and sent to external plants for the recovery of the metals. In addition, a COS hydrolysis reactor is provided to convert the small amount of COS produced in the gasifier to H₂S. This section also includes a gas expander for the recovery of the pressure energy of the syngas (pressure in gasifiers is about 65 bar). This system contains an acid gas removal process which consists of a circulating amine stream used to selectively absorb the H₂S formed in the gasifier and during the COS hydrolysis. It also contains an air separation unit. This unit produces the oxygen required for the gasification and the Claus plant, and the nitrogen for syngas conditioning. It is based on conventional cryogenic air fractionation. And finally, it contains a sulphur recovery unit where Claus units recover elemental sulphur from the H₂S recovered in the acid gas removal section. This, along with a tail gas treatment section, maximises the overall sulphur recovery.

After the cooling and purification sections, the purified syngas is sent to the combined cycle power plant, for power generation. This mainly consists of a conventional cycle with a gas turbine, a heat recovery steam generator and a steam turbine.

Products from the energy system

As mentioned at the beginning of this section, the energy system of a refinery is there to provide the heat and power necessary to carry out the process. A short description of the types of products produced by the energy system of a refinery (steam and power) is given below.

Steam

The different steam qualities generated in the boilers of the refinery have the general characteristics described below (the heat content ranges from about 2 700 MJ/t for low-pressure steam to 3 200 MJ/t for superheated high-pressure steam at 50 bar):

- High-pressure (HP) steam network (>30 bar, 350 – 500 °C), generated in waste heat boilers (cooling of hot off-gases and/or hot products in catalytic processes and hydrocrackers) and in fired boilers. HP steam is mainly used in turbines to produce electrical power (and medium-pressure steam).
- Medium-pressure (MP) steam network (7 – 20 bar, 200 – 350 °C), generated by pressure reduction of HP steam, is used within the refinery for stripping, atomisation, vacuum generation and heating (e.g. reboilers, tanks).
- Low-pressure (LP) steam network (3.5 – 5 bar, 150 – 200 °C), generated in heat exchangers by cooling of hot products, and by pressure reduction of MP steam. LP steam is used for heating, stripping and tracing.

Steam is produced by heating demineralised water, ‘boiler feed water’ (BFW), under pressure in a steam boiler. Steam-raising plants are normally fuelled with refinery fuel gas or liquid. The refinery is equipped with dedicated steam boilers in virtually all process units, containing a HP-, MP- and LP-steam distribution network and with HP-, MP- and LP-condensate collection networks, which are connected with the BFW preparation unit and the condensate storage tank. (Reference is made to Figure 2.15 and to the LCP BREF [7, COM 2006].

Steam used in turbines and heaters after cooling is usually recovered as condensate. BFW is therefore a mixture of fresh demineralised make-up water (quality dependent on steam pressure) and recovered condensate. BFW make-up can be brought in but can also be prepared at the refinery using drinking water, filtered groundwater, seawater distillation, surface water or even treated effluent by using a combination of treatment operations, such as sand filtration or microfiltration (to remove suspended solids) and demineralisation which is accomplished by subsequent cation and anion exchange (see dotted area in Figure 2.15). Reverse osmosis (to remove ions, colloids and large organic molecules) is usually applied in new plants and is followed in some cases by mixed bed ion exchange and active carbon filtration for final polishing. The condensate tank is generally equipped with an oil detection system and an oil skimming device. To avoid corrosion in the steam and condensate systems, oxygen and carbon dioxide are removed in deaerators, and oxygen scavengers and corrosion inhibitors are added. After conditioning, the BFW is pumped to the boilers. In boilers, the hot flue-gases and BFW flow countercurrently; BFW is preheated in the economiser and further heated in the first and second superheater. In order to keep the concentration of dissolved compounds and suspended solids in the steam drum constant, a condensate blowdown of 1 – 2 % is normally required.

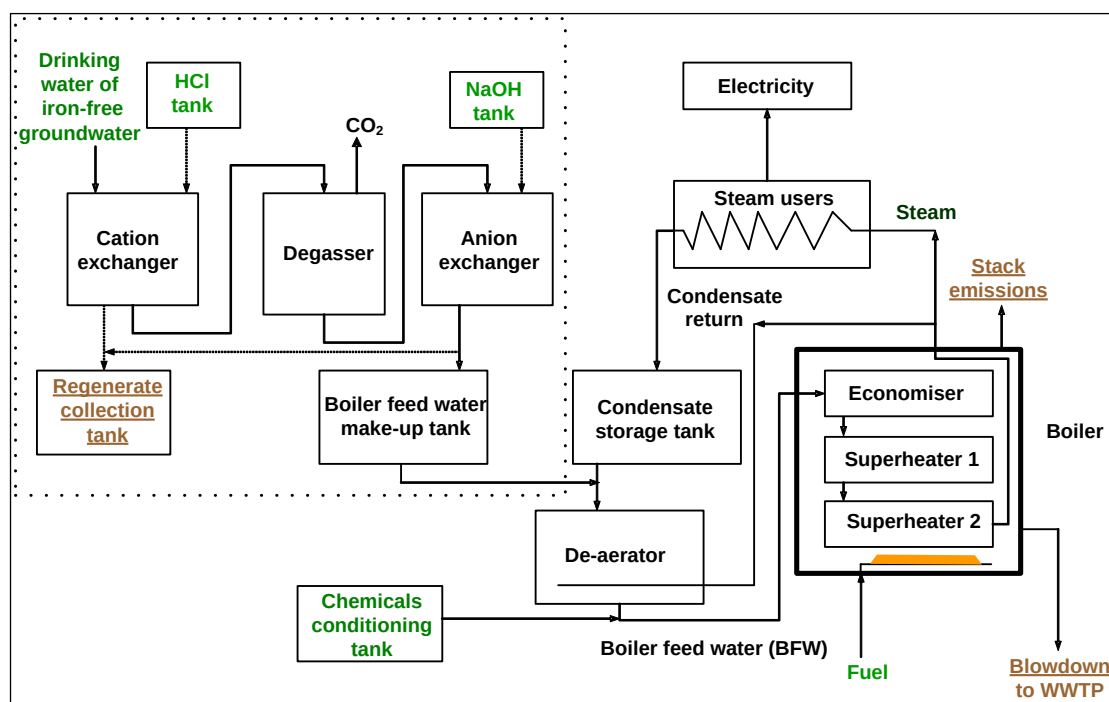


Figure 2.15: Typical layout of a boiler feed water preparation unit and a steam boiler

Electrical power

Power is mainly generated in turbines with high-pressure steam but can also be produced in gas turbines on site and/or bought from the grid (e.g. hydrogenerated power). Electricity is necessary to run pumps, compressors, control systems, valves, etc. Refinery electrical systems are therefore extensive.

Energy management

Good design and management of energy systems are important aspects of minimising the environmental impact of a refinery, bearing in mind the highly integrated and interdependent nature of most processes. The normal aim is to continuously match the variable production and consumption of fuels in processes and utilities at the lowest economic and environmental cost. This issue is also analysed in this document and Section 2.15 examines the integration of all techniques that may be used in a refinery. This section is included here because the energy efficiency of a refinery can be increased not only by improving the energy efficiency of the individual processes (which is addressed in each section) or energy efficiency of the energy production system but also by improving energy management, energy conservation and heat integration/recovery within the refinery as a whole.

Energy management has long been an important issue for refineries. For example, management techniques such as the ISO 14000 system series, the EN 16001 System or EMAS can provide an appropriate framework to develop suitable energy management systems and can increase the energy efficiency of the refinery as a whole. Energy conservation techniques such as reporting and giving incentives for energy savings, carrying out combustion improvements or reviewing the energy integration of the refinery are some of the techniques that may have a great impact on reducing energy consumption and consequently on increasing the energy efficiency of a refinery. Other technical tools to increase efficiency are the heat integration/recovery techniques, of which examples are: the installation of waste heat boilers, the installation of expanders to recuperate power and increasing the insulation of buildings and process units to reduce heat losses. Steam management is another good tool for increasing energy efficiency.

2.11 Etherification

Purpose and principle

A number of chemicals (mostly alcohols and ethers) are added to motor fuels either to improve performance or to meet environmental requirements. Since the 1970s, alcohols (methanol and ethanol) and ethers have been added to gasoline to increase octane levels, reduce carbon monoxide generation and reduce atmospheric ozone due to the lower reactivity of resulting VOC emissions. The octane improvement has been a factor in the phase-out of lead as a fuel additive as required by the Auto-Oil I programme. As a result, a number of different ethers are currently added to the gasoline and are better able to meet both the new oxygen requirements and the vapour pressure limits. The most common ethers being used as additives are methyl tertiary butyl ether (MTBE), ethyl tertiary butyl ether (ETBE), and tertiary amyl methyl ether (TAME). Some refineries manufacture their own supplies of these ethers.

Feed and product streams

Isobutylene and/or isoamylene and methanol (or ethanol) are necessary to produce MTBE (or ETBE) and/or TAME. Isobutylene is obtained from a number of refinery sources including: the light naphtha from the FCC and coking units; the by-product from steam cracking of naphtha processes or light hydrocarbons during the production of ethylene and propylene; catalytic dehydrogenation of isobutane and conversion of tertiary butyl alcohol recovered as a by-product in the manufacture of propylene oxides. These processes are described in the LVOC BREF [85, COM 2003]. Methanol (or ethanol) comes from an external supply.

Process description

Multiple variations of commercial processes are available. Most processes can be modified to react isobutylene or isoamylene with methanol or ethanol to produce the corresponding ether. All use an acidic ion exchange resin catalyst under controlled temperature and pressure conditions. Temperature control of the exothermic reaction is important to maximise conversion and minimise undesirable side effects and catalyst deactivation. The reaction is usually carried out in two stages with a small excess of alcohol to achieve iso-olefin conversions of over 99 % and the methanol consumption is essentially stoichiometric. The basic difference between the various processes is in reactor design and the method of temperature control.

MTBE production process

Figure 2.16 shows an example of a simplified process flow diagram of an MTBE plant. The feed stream is cooled prior to entering the top of the primary reactor. The resin catalyst in the primary reactor is a fixed bed of small beads. The reactants flow down through the catalyst bed and exit the bottom of the reactor. Effluent from the primary reactor contains ether, methanol and unreacted iso-olefin and usually some paraffins from the feed. A significant amount of the effluent is cooled and recycled to control the reactor temperature. The net effluent feeds to a fractionator with a section containing catalyst or to a second reactor. Ether is withdrawn as the bottom product, and unreacted alcohol vapour and iso-olefin vapour flow up into the catalyst reaction to be converted to ether. The process usually produces an ether stream and a relatively small stream of unreacted hydrocarbons and methanol. The methanol is extracted in a water wash and the resulting methanol-water mixture is distilled to recover the methanol for recycling. The excess methanol and unreacted hydrocarbons are withdrawn as net overhead product, and fed to a methanol recovery tower. In this tower, the excess methanol is extracted by contact with water. The resultant methanol-water mixture is distilled to recover the methanol, which is then recycled to the primary reaction.

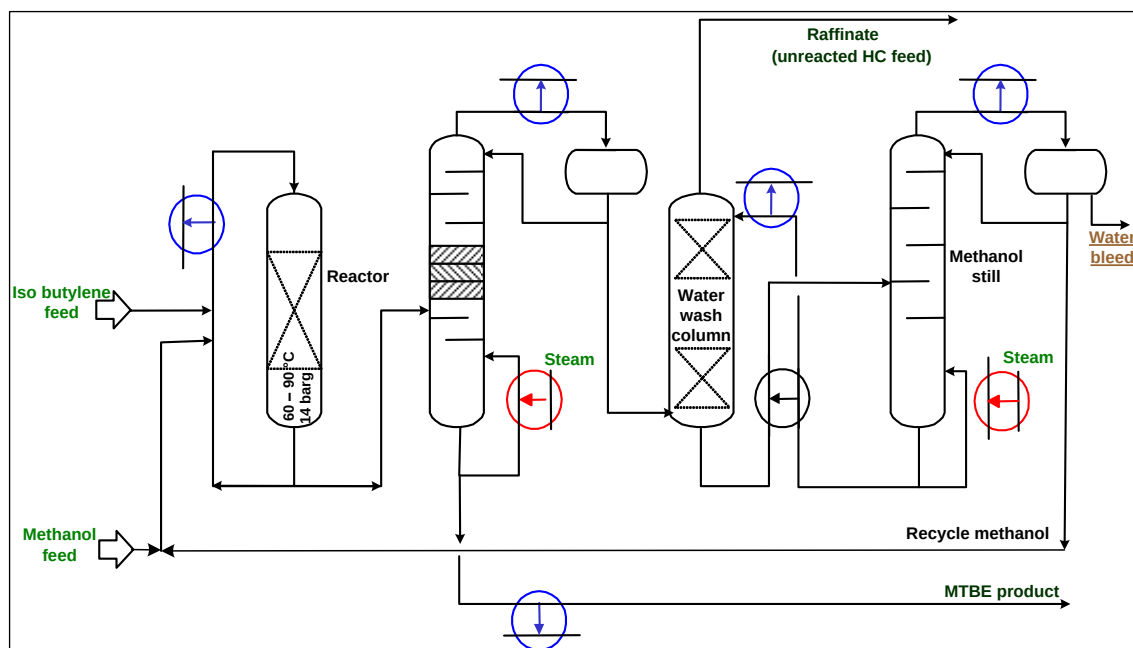


Figure 2.16: Simplified process flow scheme of a MTBE production process

ETBE production process

The MTBE unit is able to produce ETBE with minor modifications and elimination of bottlenecks (increase capacity of the column and cooler, increase bottom temperature in catalytic column, change top and bottom temperature in ethanol/water column).

TAME production process

In this process, C_5 isoamylenes are separated from the light catcracked spirit stream (LCCS) from the FCC unit and catalytically reacted with methanol in the presence of hydrogen to produce TAME. The main stages for TAME production are pentane removal, scavenging, reaction and purification. Figure 2.17 shows a simplified scheme for TAME production.

C_5 removal is achieved by distillation (depentaniser) of the LCCS feedstock. Overheads are condensed and the hydrocarbons are returned as reflux while gases go to the refinery flue-gas system. A C_5 side-stream is withdrawn from the column as feed to the TAME unit. Column bottom liquids (C_{6+}) are routed to re-blending with the eventual product from the TAME unit.

The C_5 stream is then scavenged to remove catalyst poisons by passing it through an ion exchange resin to remove basic nitrogen compounds, e.g. ammonia, and any metallic contamination. A hydrogen feed is also scavenged to remove any acidic components. The feedstock, containing injected methanol and hydrogen, is fed to the reactor section. Hydrogen is used to convert dienes into mono-olefins and prevent gum formation during the reaction. This takes place over a palladium-impregnated ion exchange resin and the isoamylenes are converted to TAME.

The TAME product stream is purified by fractional distillation, washing and phase separation. Fractionator overheads pass to a reflux drum with the gaseous phase of low-boiling hydrocarbons (C_1 , C_2 , C_4 , etc.) together with unreacted hydrogen before being vented to refinery fuel gas or flare. The bottom product of TAME gasoline with some methanol is cooled and mixed with recycled water from the methanol recovery plant, then routed to a settler for phase separation. The TAME gasoline fraction from this is blended with the depentaniser bottoms C_{6+} stream and passed to storage. The methanol/water fraction is recycled to the methanol recovery plant feed drum.

Methanol is recovered by distillation in a common still, with the overhead's methanol being condensed and passed to buffer storage for recycling to the TAME plant or other uses. The bottoms are essentially water with some contaminants and are mainly recycled with a purge to effluent treatment to avoid formic acid build-up.

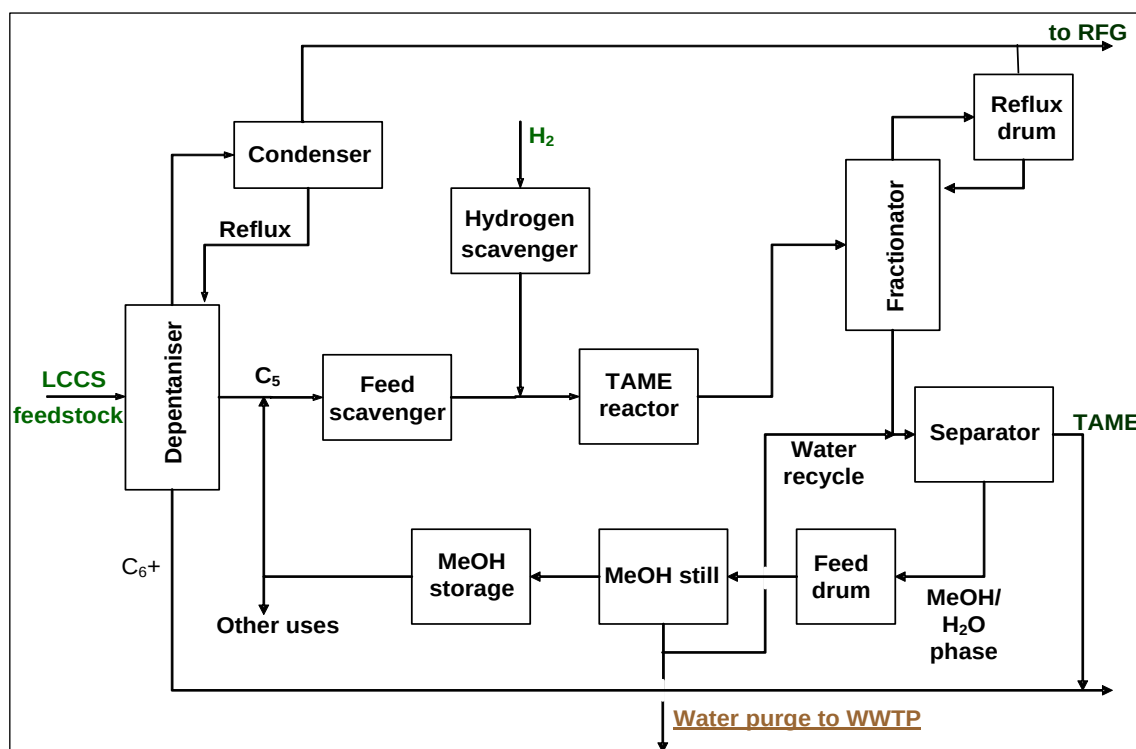


Figure 2.17: Simplified process flow scheme of TAME production

Low-boiling hydrocarbons are usually treated in a common separation plant operating at elevated pressures. The purpose of a gas plant is to recover and to separate C_1 - C_5 and higher compounds from various refinery off-gases by distillation. In mineral oil refineries, one (or more) gas plant is present to handle different gas streams from different processes. (e.g. cat reformers, catalytic crackers, distillation units). These plants are the core for installations refining natural gas (Section 2.17), where the different components are separated. Depending on application of the products, some refineries remove mercury from LPG, tops and naphtha.

The feed of the gas plant consists of gas and liquid streams from crude distillation, cat crackers, catalytic reformers, alkylation, desulphurisation and similar units. Pretreatment of some feedstocks may be necessary, typically by hydro-desulphurisation (Section 2.13) or amine treating (H_2S removal, see Section 4.23.5.1). The compounds recovered depend on the composition of the feed and the market requirements. The gas streams are normally separated into C_1 and C_2 fractions for sale or use as refinery fuel gas, LPG (propane and butane) and a light gasoline (C_5 and higher) stream. Olefins, isoparaffins and n-paraffins can be also separated in the process.

As a minimum, the gas plant consists of two columns where the first one, an absorber/stripper column (de-ethaniser) strips all light C_2 -minus components to maximise recovery of C_3 -plus components from the feed streams. Figure 2.18 shows a simplified process flow diagram of a gas plant.

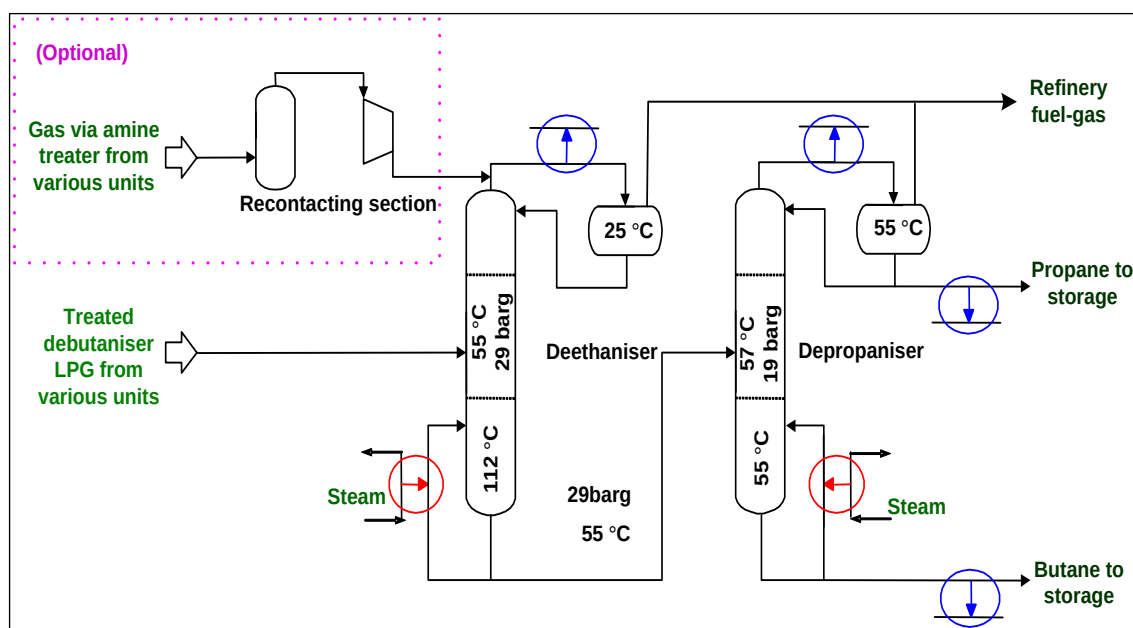


Figure 2.18: Simplified process flow scheme for a part of a gas plant

The feed stream to the gas plant is cooled and chilled, the residual vapour phase from this being routed to a refrigerated absorber, meeting chilled recycled light gasoline absorbent. The absorber overhead is the C₁, C₂ fraction. The bottoms are combined with the liquid stream from chilling, and pass to the first fractionator or de-ethaniser. The first fractionator overheads (essentially C₂-ethane) are combined with the absorber overheads while the bottoms pass to the second fractionator to produce a C₃/C₄ overheads stream and debutanised gasoline bottoms. A recontacting section, where vapours from various units are compressed and recontacted with the

de-ethaniser overhead, can be installed to maximise the C_3/C_4 recovery. The bottoms of the de-ethaniser column, mainly C_3/C_4 compounds, are fed to the depropaniser column. This overheads stream is routed to a third fractionator to split the C_3 and C_4 streams as overheads (propane) and bottoms (butane), respectively. Products pass to pressurised storage via any final sweetening by selective molecular sieve adsorption. Subsequent loading of transport containers is carried out by means such as closed-loop systems or by venting and release to the refinery fuel gas system.

The gasoline bottom stream passes to a fourth fractionator to produce a depentanised fraction for use as chilled, recycled gasoline on the absorber. The net output is blended to form the gasoline product. A drying step before sending to storage may be necessary (not shown). Also, a vessel containing a bed of caustic pellets (not shown) can be installed in the butane system as an additional guard, although water and H_2S should have been removed in the top of the de-ethaniser and de-propaniser column. If no (or insufficient) upstream treatment has taken place, this can also be done in the unit itself, e.g. with an amine H_2S absorber followed by a mercaptan oxidation/extraction of the de-ethaniser bottoms with amine H_2S absorption of the de-ethaniser net overhead gas.

If thermal and/or catalytic cracking units are present, recovery of olefinic components may also be worthwhile. It is also possible to separate isobutane from n-butane. The isobutane can be used as feed to an alkylation unit, while the n-butane (or part of it) can be used as a blending component in the gasoline pool or isomerisation.

2.13 Hydrogen-consuming processes

Two types of processes are included in this section: hydrocracking and hydrotreatments. Both processes take place over a metal catalyst in a hydrogen atmosphere. Many of these processes are found in a refinery, normally named according to the type of feed to treat and the reaction conditions. The common denominator to these processes is that all rely on hydrogenation processes and consequently consume hydrogen. Isomerisation processes of alkanes or olefins also consume some hydrogen, but these processes are included in a separate section (Section 2.16).

Purpose and principle

Hydrotreating and hydroprocessing

Hydrotreating and hydroprocessing are similar processes used to remove impurities such as sulphur, nitrogen, oxygen, halides and trace metal impurities that may deactivate process catalysts. Hydrotreating also upgrades the quality of fractions by converting olefins and diolefins to paraffins for the purpose of reducing gum formation in fuels. Hydroprocessing, which typically uses residuals from the crude distillation units, also cracks these heavier molecules to lighter, more saleable products. Both processes are usually placed upstream of these processes in which sulphur and nitrogen could have adverse effects on the catalyst, such as catalytic reforming and hydrocracking units. The processes use catalysts in the presence of substantial amounts of hydrogen under high pressure and temperature to react the feedstocks and impurities with hydrogen.

Hydrotreating

Hydrotreating can be divided into a number of reaction categories: hydrodesulphurisation, hydrodenitrification, saturation of olefins and saturation of aromatics. A hydrotreater unit specifically employed to remove sulphur is usually called a hydrodesulphurisation unit (HDS). In this section the standard hydrotreating of naphtha, mid-distillate and residue-type feed streams is discussed and includes the items described below.

- A naphtha hydrotreater unit normally serves three purposes: desulphurisation, denitrogenation and stabilising the naphtha feed stream to the downstream isomerisation and reformer units. Stabilising the naphtha streams usually requires the conversion of unsaturated hydrocarbons produced in thermal and catalytic cracking processes into paraffins. The selective hydrogenation of light dienes that are contaminants of many light olefin streams may also be partially hydrogenated. Hydrogenation of aromatics is a variant of either naphtha or of processed distillate. Gasoline desulphurisation is dominated by sulphur removal from FCC naphtha, which accounts for about 35 % of the gasoline pool but over 90 % of the sulphur in gasoline. Deep reduction of the gasoline sulphur (to below 10 ppm) must be made without decreasing the octane number or losing gasoline yield. The problem is complicated by the high olefins contents of FCC naphtha, which contributes to octane number enhancement but can be saturated under HDS conditions.
- A mid-distillate hydrotreater unit normally has two purposes: desulphurisation and hydrogenation of the mid-distillate stream. Stabilising mid-distillate streams is required when large quantities of cracked components are blended to the mid-distillate pool, and usually requires partial saturation of aromatics and olefins and a reduction of the N content. The full saturation of aromatics may be required to prepare naphtha, kerosene, and diesel feedstocks. Among the applications of this process are smoke-point improvements in aircraft turbine fuels, reduction of the aromatic content of solvent stocks to meet requirements for air pollution control, production of cyclohexane from benzene (LVOC) and cetane number improvement in diesel fuels.
- Diesel oil deep desulphurisation (Hydrofining) is normally done to heating and diesel oils to meet product sulphur specifications. Large decreases of diesel sulphur require a high desulphurisation of 4,6-dimethyldibenzothiophene, as this is the least reactive sulphur compound that has substitutions on both 4- and 6-positions. The deep HDS problem of

diesel streams is exacerbated by the inhibiting effects of co-existing poly-aromatics and nitrogen compounds in the feed, as well as H₂S in the product.

- Residue hydrotreating is mainly applied to improve the residue feed quality (normally atmospheric residue) to a residue catalytic cracker (RCC) unit. RCCs are restricted to process residue streams by their metal content and Concarbon number.

Hydroprocessing

Hydroprocessing may also be designed to remove low levels of metals from the feed. The metals to be removed include nickel and vanadium, which are native to the crude oil, as well as silicon and lead-containing metals that may be added elsewhere in the refinery.

Hydrocracking

Hydrocracking is one of the most versatile of all refining processes, capable of converting any fraction, from atmospheric gas oils to residual (deasphalted) oil, into products with a lower molecular weight than the feed. The hydrocracking reactions occur under high hydrogen partial pressure in the presence of a catalyst with a two-fold function: hydrogenation and cracking. Hydrocracking may also be used for the cracking of superior fuels and the production of lubricants (dewaxing is discussed in Section 2.3). The type of catalyst maximises the production of naphtha, mid-distillates or lube production. The presence of hydrogen suppresses the formation of heavy residual material and increases the yield of gasoline by reacting with the cracked products, giving net products, which are a mixture of pure paraffins, naphthenes and aromatics. Hydrocracking produces mid-distillates with outstanding burning and cold flow properties as follows:

- kerosene with low freezing points and high smoke points;
- diesel fuels with low pour points and high cetane numbers;
- heavy naphthas with a high content of single-ring hydrocarbons;
- light naphthas with a high isoparaffin content;
- heavy products that are hydrogen-rich for feed FCC units, ethylene plants (LVOC), or lube oil dewaxing and finishing facilities (Section 2.3).

When hydrocracking is applied to heavy residues, a pretreatment is needed to remove high metal contents before the hydrocracking reaction is produced. Residue hydroconversion is a type of hydrocracking applied to convert low-value vacuum residue and other heavy residue streams into lighter low-boiling hydrocarbons by reacting them with hydrogen.

Feed and product streams

Hydrotreating and hydroprocessing

These processes are applied to a wide range of feedstocks, from LPG up to heavy residue and mixtures thereof. Table 2.3 summarises the feeds, products and process objectives for each type of hydrotreatment.

Table 2.3: Feedstocks, desired products and process objectives of hydrotreatments

Feedstocks	Desired products	For the removal of:
LPG	Clean LPG	S, olefins
Naphthas	Catalytic reformer feed (S: 0.05 – 0.5 % w/w)	S (<0.5 ppm), N, olefins
LPG, naphthas	Low diene contents	Dienes (25 – 1 ppm) in product
Cat. cracked naphtha	Gasoline blending component	S
Atmospheric gas oils	Ethylene feedstock (LVOC)	S, aromatics
	Jet	S, aromatics
	Diesel	S, aromatic and n-paraffins
Vacuum gas oils	Ethylene feedstock	Aromatics
	Kerosene/jet (S: 0.05 to 1.8 % w/w)	S, aromatics
	Diesel (S: 0.05 to 1.8 % w/w)	S, aromatics
	FCC feed	S, N, metals
	Low-sulphur fuel oil	S
	Lube oil base stock	Aromatics
Atmospheric residue	FCC feedstock	S, N, CCR(*), and metals
	Low-sulphur fuel oil	S
	Coker feedstock	S, CCR, and metals
	RCC feedstock	CCR, and metals
(*) CCR=Conradson Carbon Residue.		

Hydrocracking

Hydrogen in substantial quantities is consumed in these processes, making the hydrogen manufacturing unit mandatory (Section 2.14) in refineries that contain hydrocracking. In addition to the treated products, these processes produce a stream of light fuel gases containing hydrogen sulphide, ammonia and water.

As is reflected in Table 2.4, the main feed stream to a hydrocracker is the heavy vacuum distillate stream from the high vacuum distillation unit. These feedstocks are fractions which are very difficult to crack and cannot be cracked effectively in catalytic cracking units. Other process streams such as heavy cycle oil from the catalytic cracker unit, heavy gas oils from the coker or visbreaker unit, extracts from lube oil units, mid-distillates, residual fuel oils and reduced crudes may be blended to the main heavy vacuum distillate stream. The main products are LPG, gasoline, jet fuel and diesel fuel, all practically sulphur-free. The production of methane and ethane is very low, normally less than 1 %.

Table 2.4: Feedstocks and desired products of hydrocracking processes

Feedstocks	Desired products
Naphthas	LPG
Atmospheric gas oils	Naphtha
Atmospheric residue	Diesel
Vacuum gas oils	LPG
	Naphtha
	Ethylene feedstock (LVOC)
	Kerosene/jet
	Diesel
	Lube oil base stock
Vacuum residues	LPG
	Naphtha
	Kerosene
	Gas oil
	Fuel oil
Tars and derived bitumens (metal content <500 ppm)	Diesel

Process description

Types of reactor technologies applied in hydroconversion and hydrotreatment

There are several residue hydrotreating and hydroconversion technologies in use today. They can be classified into four categories: fixed bed; swing reactor; moving bed and ebullated bed. The selection of the type of process is predominantly determined by the metal content in the feed. Fixed bed residue hydroconversion is applied for 'low' metal-containing feeds (100 ppm) and the required conversion is relatively low, moving bed or ebullated bed technology is used for 'high' metal-containing feeds. To overcome metal poisoning of the catalyst in fixed beds and to maintain the concept, some licensors propose the swing reactor concept: one reactor is in operation whilst the other one is off-line for catalyst replacement. The concept and layout of the fixed bed hydroconversion technology is identical to long residue hydrotreating. Moving bed technology or ebullated bed technology is selected when the metal content in the residue feed is typically above 100 ppm but below 500 ppm. Normally this concentration of metals in the feed is found in vacuum residue streams from heavier crudes, bitumen streams from tar sands and heavy atmospheric residue streams. Both technologies allow withdrawal and replacement of the catalyst during operation, the main difference is the reactor configuration.

Hydrotreating and hydroprocessing

Naphtha hydrotreater

Naphtha feed is mixed with a hydrogen-rich gas stream, heated and vaporised in the reactor feed/effluent exchanger and the furnace, and fed into the hydrotreater reactor with a fixed bed cobalt/nickel/molybdenum catalyst. The reactor conditions can vary but are typically 30 – 40 bar and 320 – 380 °C. The reactor effluent is cooled in the feed/effluent exchanger and reactor cooler and flashed into the high-pressure separator. The flashed vapours, consisting mainly of unreacted hydrogen, are compressed and recycled to the reactor. The fractionation part is very similar to the one explained in the hydroconversion process. (See also hydrofining below in this section.)

Catalytic distillation (CD HDS)

This process aims to selectively desulphurise (to ultra low sulphur) FCC gasoline with minimum octane loss. Hydrogen and full range FCC gasoline are fed to the reactive distillation column where light naphtha is distilled from the top. Bottoms containing the reacted mercaptans are fed to the CD HDS, where heavy and mid naphtha are catalytically desulphurised. Catalytic distillation eliminates catalyst fouling because fractionation removes heavy coke precursors from the catalyst zone. The lifetime of CD HDS is similar to FCC (4 – 5 year cycles). Milder temperature and pressure diminish octane losses.

Distillate hydrodesulphurisation

Figure 2.19 provides a simplified flow diagram of a typical distillate HDS unit. The distillate feed may range from kerosene up to long vacuum gas oil or mixtures thereof. The reactor system is in principle the same as for the naphtha hydrotreater. The main difference is that the feed does not fully vaporise and the reactor operating conditions are more severe, 40 – 70 barg and 330 – 390 °C. Furthermore, it is normal practice that wash water is injected into the reactor effluent stream when nitrogen-rich feedstocks are desulphurised.

Solid deposits like ammonium sulphides $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and chlorides NH_4Cl are formed in the cooler parts of the unit and must be removed by water wash. The liquid from the low-pressure separator is fed to a stripper column to stabilise and strip off the light hydrocarbons and H_2S . The stripping steam and light hydrocarbons are taken overhead, condensed and separated into a sour water phase and a hydrocarbon phase. The water phase is sent to the sour water stripper, and the light hydrocarbon phase is normally recycled to the crude unit or naphtha hydrotreater distillation section for further fractionation. Any water dissolved and dispersed in the distillate should be removed to avoid the formation of haze and ice when stored.

The wet distillate is therefore either fed to a vacuum column, where the total water content is lowered to 50 ppm, or sometimes a combination of coalescer and molecular sieve beds is used, where water is selectively adsorbed on the bed.

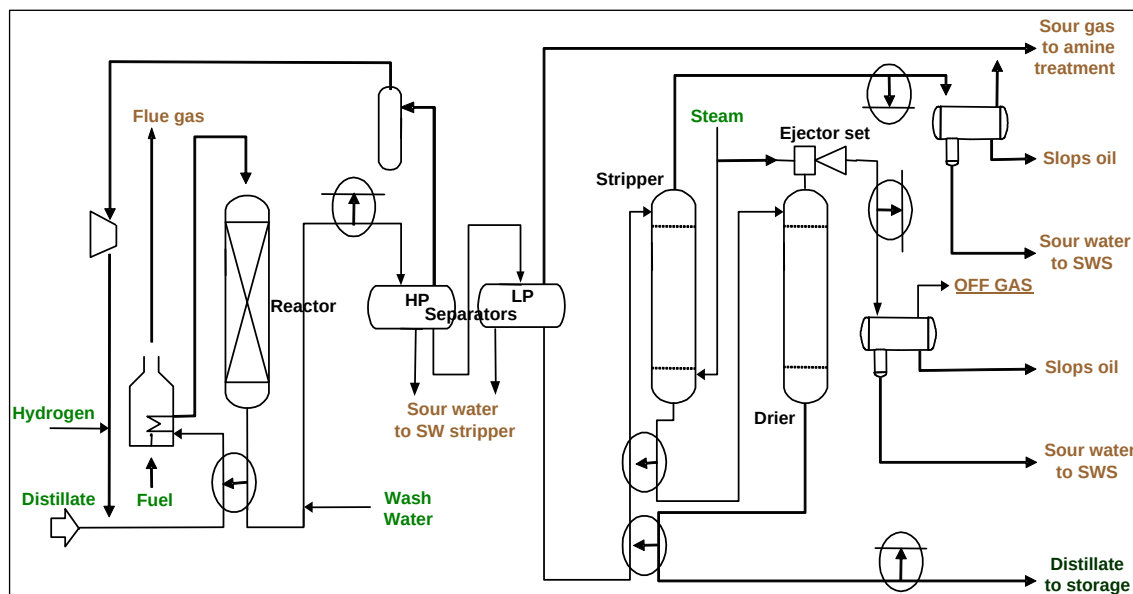


Figure 2.19: Simplified process flow scheme of a distillate hydrodesulphurisation unit

Diesel oil deep desulphurisation (hydrofining)

Because this technique operates at low pressures, efficient hydrogen utilisation can be achieved within an overall refinery context. Very low sulphur contents can be achieved (8 ppm) in the raffinate. The unit usually operates at 45 bar and consumes very small amounts of hydrogen. Equivalent deep desulphurisation techniques for gasoline with a comparatively low hydrogen consumption are currently under development.

Research on this process has gained considerable importance in recent years (further information can be found in Sections 3.13, 4.13 and Chapter 6 of this document). Development is taking place both at the research and industrial levels to deliver a wider process option. Approaches can be grouped depending on whether the technique is applied before, after or during FCC; whether it uses a large amount, average amount or no H_2 to remove sulphur species; whether it targets solely reduction of sulphur content or combines other improvement processes; and whether it is a new process or an optimisation (revamping) of HDS design or conditions.

Lower sulphur content can be achieved by revamping existing HDS units by means of replacing the catalyst type, increasing catalyst volume, enhancing operating severity (temperature and H_2 pressure), removing H_2S from recycle gas, and using high efficiency distribution trays. Commercially available catalysts are numerous and evolving, such as a new catalyst preparation method that increases active Co-Mo-S phase.

The following tables show examples of revamping process data:

Table 2.5: Revamping process examples from 500 ppm to 30 ppm sulphur

	Current	UOP	IFP	Akzo	Criterion	Topsoe
LHSV(*)	2	1.5	1.45	1.08	0.5	1
Amine scrubber installed	no	yes	yes	yes	yes	yes
Mol % purity of H ₂	75	90	91.3	75	75	75
Ratio of circulating H ₂	1	1.9	3.649	1	1.6	1.16
Catalyst packing method	Sock	Dense	Sock	Sock	Sock	Sock
(*) Liquid Hourly Space Velocity Source: [79, Fayruzov et al.2009]						

Table 2.6: Revamping process examples from 30 ppm to 10 ppm sulphur

	UOP	IFP	Akzo	Criterion	Topsoe
LHSV(*)	1.5 to 0.9	1.45 to 1	1.08 to 0.45	0.5 to 0.4	1 to 0.7
Ratio of circulating H ₂	1.9 to 2	3.649 to unknown	1	1.6 to 1.85	1.16
Partial pressure (kg/cm ²)	46	58	46	46	46
(*) Liquid Hourly Space Velocity Source [79, Fayruzov et al.2009]					

New deep HDS processes focus on process and reactor design configuration as well as addressing other steps. Some examples are octane recovery, cetane increases, dearomatisation, eliminating nitrogen compounds. These new techniques are based on other principles like reactive distillation, adsorption, reactive adsorption at high temperature or polar adsorption in countercurrent approach. Some of them consume significantly low H₂ such as the reactive adsorption principle.

There has been intensive development in non-H₂ desulphurisation techniques. Most of them are mentioned in Chapter 6 of this document. Some oxidative desulphuration processes (like SulphCo) have reached commercialisation with substantially lower operating costs.

Table 2.7 illustrates some processes of deep desulphurisation of gas oil and naphtha.

Table 2.7: Examples of processes for deep gas oil and naphtha desulphurisation

Process	Key features	Industrial application	H ₂ consumption	Octane loss	Name of process	Licensors
Naphtha hydro-treating (NHT)	Conventional	yes	high	high	various	a number of firms
NHT + octane increase	Zeolite + isomerisation	yes	high	low	Octgain, Isal	ExxonMobil, UOP
Selective NHT	RT-225	yes	medium	low	SCANfining	ExxonMobil
	Dual catalyst	yes	medium	low	Prime-G+	IFP
	Catalytic distillation	yes	medium	low	CDHydro/CDHDS	CDTech
Selective NHT + octane increase	Combination	yes	medium	low	SCANfining II	ExxonMobil
Adsorption	Zn adsorbent	yes	low	low	S Zorb	Philips
	Alumina adsorbent	pilot	low	low	Irvad	Alcoa
Extractive distillation	Selective solvent sys.	yes	none	low	GT-DeSulf	GTC
Oxidation	Peroxyacid	pilot	none	low	CED	Petrostar
	Ultrasound	pilot	none	low	SulphCo	Bechtel
Alkylation	Solid acid	pilot	low	low	OATS	BP
Bio processing	Bio catalysis	no	none	low		Enchira

Source: [80, Stanislaus et al.2010]

Residue hydrotreating

The principle process scheme for residue hydrotreating is the same as normal distillate. The main difference is the reactor system, which normally consists of two or three reactors in series. Removal of the metals from the residue feed normally occurs in the first reactor(s) and uses a low-activity coarser Co/Mo catalyst. Further hydrotreating and hydrogenation occur in the tail reactor(s), resulting in a higher hydrogen-to-carbon ratio and a lower Concarbon number of the residue. Since the catalysts operate in a H₂S and NH₃-rich environment the nickel/molybdenum or nickel/tungsten catalysts are usually applied in the tail reactors. Table 2.8 shows the typical hydrotreatment operating conditions for the different feedstocks.

Table 2.8: Typical hydrotreating operating conditions

Operating conditions	Naphtha	Mid-distillate	Light gas oil	Heavy gas oil	Residuum
Liquid hourly space velocity	1.0 – 5.0	1.0 – 4.0	1.0 – 5.0	0.75 – 3.0	0.15 – 1
H ₂ /HC ratio, Nm ³ /m ³	50	135	170	337	300
H ₂ partial pressure, kg/cm ²	14	28	35	55	55
Reactor temperature, °C	260 – 380	300 – 400	300 – 400	350 – 425	350 – 425

Source: [175, Meyers 1997]

Hydrogenation of light dienes

This process is a highly selective catalytic process that can hydrogenate acetylenes and dienes to the corresponding mono-olefin without affecting the valuable olefin content of the feedstock. In addition, this process can be designed to provide hydro-isomerisation of some of the olefins

(e.g. conversion of 1-butene to 2-butene). Hydrogenation takes place in a liquid phase fixed bed reactor. Unless the hydrogen purity is low, no separation step is required for the removal of the light ends from the product. Thus, reactor effluent can be charged directly to downstream units.

Saturation of aromatics

The use of highly active noble metal catalysts permits the reactions to take place under mild conditions. Because of the mild conditions and the very selective catalyst, the yields are high, and hydrogen consumption is largely limited to just the desired reactions. The process is carried out at moderate temperatures (205 – 370 °C) and pressures (3 500 – 8 275 kPa) over a fixed catalyst bed in which aromatics are saturated and in which hydrogenation of olefins, naphthenic ring openings and the removal of sulphur and nitrogen occur.

Hydrocracking

Hydrocracking normally uses a fixed bed catalytic reactor with cracking occurring under substantial pressure (35 – 200 kg/cm²) in the presence of hydrogen at temperatures between 280 °C and 475 °C. This process also breaks the heavy, sulphur-, nitrogen- and oxygen-bearing hydrocarbons and releases these impurities to where they could potentially foul the catalyst. For this reason, the feedstock is often first hydrotreated and dewatered to remove impurities (H₂S, NH₃, H₂O) before being sent to the hydrocracker. If the hydrocracking feedstocks are first hydrotreated to remove impurities, sour water and sour gas streams will contain relatively low levels of hydrogen sulphide and ammonia in the fractionator.

Depending on the products desired and the size of the unit, hydrocracking is conducted in either single-stage or multistage reactor processes. Hydrocrackers can be classified into three categories: single-stage once-through; single-stage recycle and two-stage recycle. These categories are described below:

Only fresh feed is processed in the single-stage once-through hydrocracker. The conversions achieved are around 80 – 90 %, depending on the catalyst and reactor conditions. The heavy residue is either sent to the fuel oil pool or further processed in a catalytic cracker or coking unit.

In the single-stage recycle configuration, the unconverted oil is recycled to the reactor for further conversion, increasing the overall conversion to around 97 – 98 %. A small bleed stream of about 2 – 3 % on fresh feed is required to avoid a build-up of polyaromatics (PAH) in the recycle loop. Figure 2.20 shows a simplified process flow diagram of the single-stage hydrocracker with recycle configuration. In the first reactor beds, conversion of N and S compounds, saturation of olefins and partial saturation of PAH takes place. In the subsequent beds, the actual cracking will take place. The vapour from the low-pressure (LP) separator is used as refinery fuel after amine treating. Many different fractionation section configurations are found. A common fractionation section is illustrated in Figure 2.20. The product stream is fed to the debutaniser column to separate the LPG. The LPG stream is washed in an amine wash and then fractionated into a propane and a butane stream. The bottom stream from the debutaniser column is fed to the first fractionator. In this column, a light naphtha stream is taken as overhead product, heavy naphtha and kerosene are taken as side-streams and the bottom stream is fed to a second fractionator. In the second fractionator, operating at mild vacuum, the diesel product is taken as the overhead product and the bottom stream and the unconverted oil is recycled to the reactor section.

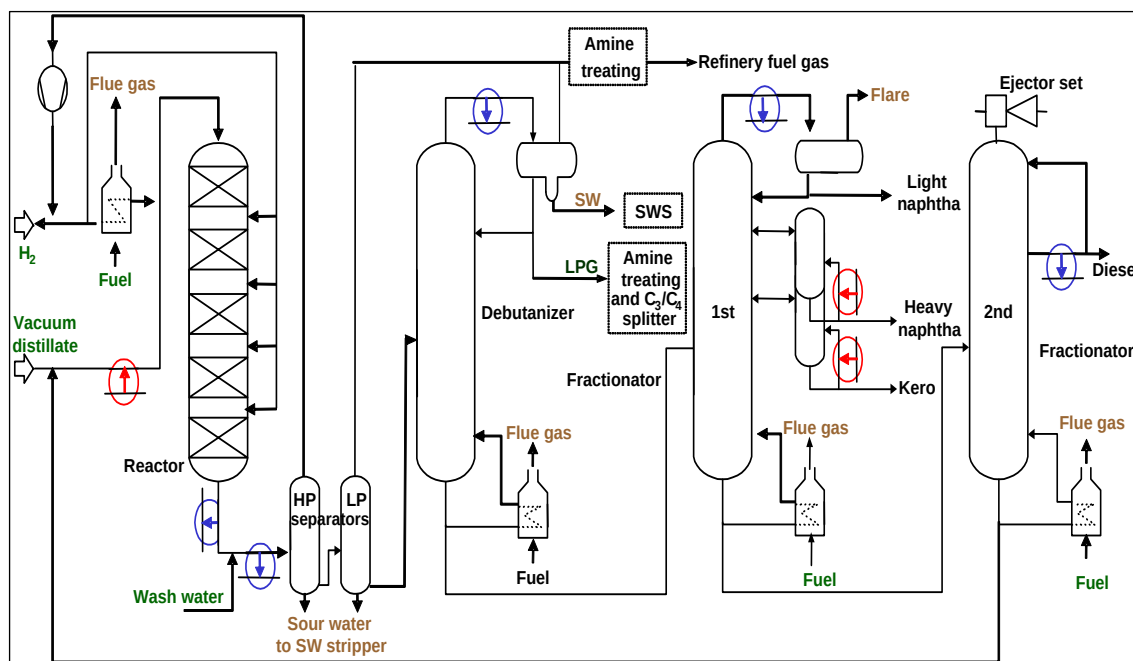


Figure 2.20: Simplified process flow scheme of a hydrocracker (single-stage with recycling)

In the two-stage recycle configuration, the first hydrocracker reactor operates in a once-through mode with a typical conversion of around 50 %. The unconverted oil from the first hydrocracker reactor is fed to a second hydrocracker reactor for further conversion. The unconverted oil from the second stage hydrocracker is recycled to achieve an overall conversion of around 97 – 98 %. A small bleed stream of about 2 – 3 % on fresh feed is also required here. This concept is normally applied when a very heavy high refractory feedstock such as deasphalted oil is processed. Two-stage configurations are usually more cost-effective for large capacity units, and more flexible and efficient for processing difficult feedstocks. By adjusting specific catalysts for each stage, most ammonia and hydrogen sulphide can be generated at the first stage, allowing a cleaner second stage reaction environment with improved middle distillate production yield and product quality. Table 2.9 shows the typical operating conditions of hydrocrackers

Table 2.9: Typical hydrocracker operating conditions

Parameters	High-pressure hydrocracking	Moderate-pressure hydrocracking
Conversion, % w/w	70 – 100	20 – 70
Pressure, barg	100 – 200	70 – 100
Liquid hourly space velocity	0.5 – 2.0	0.5 – 2.0
Average reactor temperature °C	340 – 425	340 – 425
Hydrogen circulation, Nm ³ /m ³	650 – 1 700	350 – 1 200
Source: [175, Meyers 1997]		

Hydroconversion

In principle, three reactions take place: hydrotreatment/hydrogenation and hydrocracking. Removal of the metals from the residue feed predominantly occurs in the first reactor(s) and uses a low activity cobalt and molybdenum (Co/Mo) catalyst. Hydrotreating, hydrogenation and hydrocracking occur in the following reactor(s) where the quality is mainly improved by increasing the hydrogen/carbon ratio. Conversion levels to products in a hydroconversion process are typically 50 – 70 %, but depend significantly on the type of hydroconversion process and the quality of the feedstock.

Figure 2.21 shows a simplified process flow diagram of a moving bed process. The process comprises five reactors in series, catalyst handling facilities and a work-up section. The reactors operate at high pressure and relatively high temperatures.

The first three reactors are bunker hydrodemetallisation (HDM) reactors. The nickel-vanadium (Ni+V) conversion typically exceeds 60 % for the first 60 days of operation and then gradually trends towards the expected equilibrium conversion level, 50 % to 70 %. This way, high-metal feeds can be treated.

The last two reactors are fixed bed desulphurisation and conversion reactors. The moving bed technology employs a bunker flow/moving bed technology to replenish the HDM catalyst continuously. Catalysts are transported through a slurry transport system in which the rate of catalyst replenishment is controlled in accordance with the rate of metal deposition. The catalyst in the HDM reactors flows concurrently downward with the process fluids. Screens separate the catalysts from the process fluids before leaving the reactor. Sluice systems are present at the top and the bottom of the reactors to enable catalyst addition and withdrawal.

The following conversion section consists of two fixed bed reactors in series, containing catalysts, that are highly active for sulphur removal and conversion. The ebullated bed reactor operates as a fluidised bed three-phase system with backmixing of the unconverted liquid and the catalyst.

The concept of the fractionation section is also very licensor-dependent as it depends on the configuration of the separator system and the resulting temperatures. Typically, it consists of a main fractionator, a vacuum distillation column, and some form of a gas plant to fractionate and stabilise the lighter fractions. Products from the fractionation section are normally refinery fuel gas, LPG, naphtha, kerosene, light gas oil, vacuum distillate and a low-sulphur/metal vacuum residue (bottoms) stream. The refinery fuel gas and LPG streams are amine washed to remove H_2S . The naphtha product is normally fed to a naphtha hydrotreater for further processing, identical to the straight-run naphtha product. The kerosene and light gas oil products are normally fed to a hydrotreater for further purification. The vacuum distillate is converted further in a hydrocracker or FCC unit. The bottom stream is normally blended into the heavy fuel oil pool or used as delayed coker feedstock.

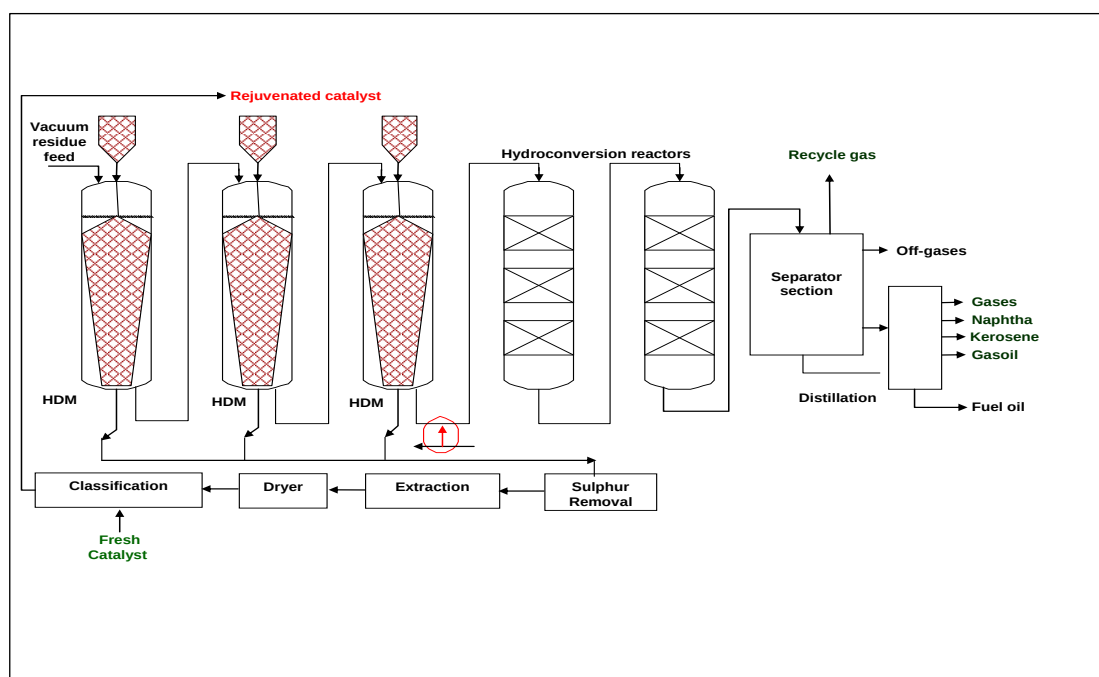


Figure 2.21: Simplified process flow scheme of a hydroconversion process (moving bed)

2.14 Hydrogen production

Purpose and principle

There is an increasing demand for hydrogen in European refining, due to an increased use of hydrocracking and hydrotreating. More hydrodesulphurisation is needed to achieve legislative requirements for lower sulphur content in fuels.

In such a context, the purpose of a hydrogen plant is to produce hydrogen for use in hydrocracking and other hydrogen-consuming refinery process units (Sections 2.13 and 2.16).

Hydrogen can be provided by one of the following processes:

- reforming operations (Section 2.6) for hydrotreating (refineries with the simplest configuration may produce sufficient quantities);
- steam reforming of light ends or natural gas;
- partial oxidation (gasification) of heavy oil fractions (IGCC in Section 2.10) to produce syngas where hydrogen can be separated.

Complex plants with extensive hydrotreating and/or hydrocracking operations typically require more hydrogen than is produced by their catalytic reforming units. The reliable operation of a hydrogen plant is critical for the hydrogen-consuming processes. Reactions that may occur in these processes are listed in Table 2.10.

Feed and product streams

The feed of the hydrogen plant consists of hydrocarbons in the range from natural gas to heavy residue oils and coke. The conventional steam reforming process produces a hydrogen product of a maximum of 97 – 98 % v/v purity and higher if a purification process is applied (99.9 – 99.999 % v/v). The partial oxidation process requires oxygen if oxygen-blown gasification is used instead of air-blown gasification.

Table 2.10: Main chemical reactions occurring in hydrogen production processes

Steam reforming process	
$C_nH_m + n H_2O \rightleftharpoons n CO + (n+m/2) H_2$	Generic for steam reforming (endothermic)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	Steam methane reforming ($\Delta H = -206 \text{ kJ/mol}$ at 15 °C)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Shift (exothermic) ($\Delta H = + 41.2 \text{ kJ/mol}$ at 15 °C)
$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$	Methanation (exothermic)
Partial oxidation	
$C_nH_m + n/2 O_2 \rightleftharpoons n CO + m/2 H_2$	Generic for partial oxidation (endothermic)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Shift (exothermic) ($\Delta H = + 41.2 \text{ kJ/mol}$ at 15 °C)
Gasification	
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Coke gasification ($\Delta H = -132 \text{ kJ/mol}$ at 15 °C)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Shift (exothermic) ($\Delta H = + 41.2 \text{ kJ/mol}$ at 15 °C)

In steam reforming, only light hydrocarbons are reacted with steam to form hydrogen. However, all products of a refinery could be used for hydrogen production by partial oxidation. The most interesting option from the economic point of view is to use products with a low market value. In some refineries, heavy oil residues are transformed to petroleum coke and subsequently gasified (Section 2.7) to produce syngas.

Hydrogen production strategy

Both reforming and gasification can lead to a reduced environmental impact at the overall site scale. The choice between these two approaches primarily depends on two factors:

- the availability and nature of excess hydrocarbon streams which may be used as feedstocks;
- the quantity of hydrogen required.

The primary advantage of a gasification strategy is that useful products are generated as raw synthesis gas containing carbon monoxide and hydrogen (see Table 2.11). It does so from heavier refinery hydrocarbon streams that would not otherwise have been used. Therefore, the implementation of gasification technology has an environmental and economic benefit on the overall refinery conversion performance. However, one clear limitation is that the hydrogen produced from gasification can only be considered a by-product. The heavier the feedstock, the lower the H_2/CO ratio: the most common solid and liquid refinery streams are going to yield a molar ratio less than 2 (see Abbildung 4.40 in Chapter 4.14.1). The economic and environmental viability of the gasification technology depends primarily on having a productive use of the resulting syngas/CO primary product. The second limitation arises from the availability of hydrogen within the refinery. More specifically, the heavier refinery hydrocarbon (waste) streams that would be gasified simply may not have enough hydrogen in them to produce the required quantity. In case of a very large hydrogen requirement (as is often the case), then an additional hydrogen supply (usually by light hydrocarbon steam reforming) would be needed.

By using a steam reforming strategy, the yield is much higher. As such, hydrogen can be truly considered the primary product. However, the main limitation of this process is that it requires a light feedstock (natural gas, naphtha or other light hydrocarbon cuts), which is also a potential high value feedstock for other refinery or petrochemical applications, or a favourable fuel source for reducing the site PM, NO_x and SO_x emissions.

In all cases, hydrogen purification is necessary to meet the downstream desulphurisation process requirements. This is true for steam reforming, gasification, or any other already existing streams within the refinery.

Process description

Steam reforming

This is the most commonly used method for hydrogen production. The best feedstocks for steam reforming are light, saturated, and low in sulphur; this includes natural gas (the most common), refinery gas, LPG, and light naphtha. In its simplest form, as shown in Figure 2.22, the steam methane reforming process for pure hydrogen production consists of four stages: a desulphurisation unit, a steam methane reformer, shift reactor(s), and finally pressure swing adsorption.

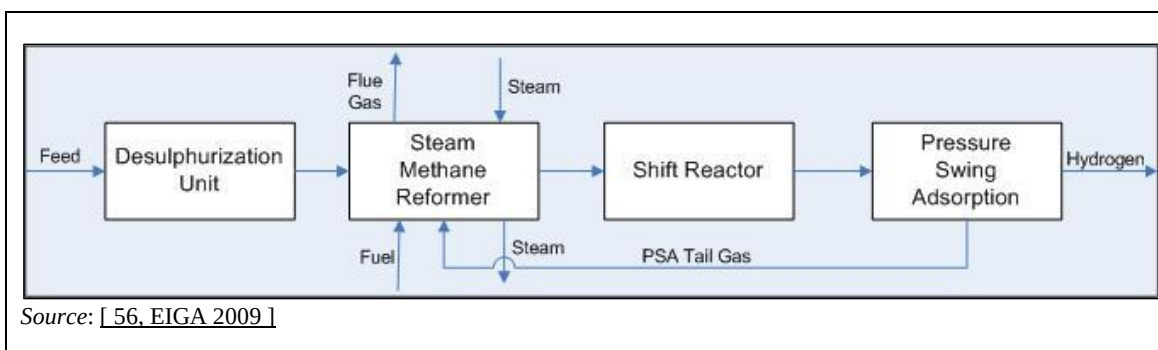


Figure 2.22: The four main steps of H_2 production by steam methane reforming

The reaction is typically carried out at 750 – 1 000°C and a pressure of 20 – 40 barg over a fixed catalyst bed, which is very sensitive to poisoning. Desulphurisation of the feedstock is required in order to protect the catalyst in the reformer furnace against deactivation.

It is common practice to operate at excess steam/hydrocarbon ratios to prevent carbon formation. Heat for the endothermic reforming reaction is provided by the furnace burners. The reformed gas, a mixture of hydrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, methane and steam, is cooled down to about 350 °C by rising steam. After reforming, the CO in the gas is reacted with steam to form additional hydrogen (shift reaction).

The oxidation of the CO to CO₂ can be done in a one-step (low, medium or high temperature) converter in a two-step shift (high followed by low temperature) converter, reducing the CO content to less than 0.4 %. The product gas passes to a PSA which delivers ultra-pure hydrogen. The PSA tail gas is recycled to the steam-methane reformer burners as shown in Figure 2.22.

More information on hydrogen production can be found in the LVIC-AAF BREF [92, COM 2007].

Gasification of coke

The processes used for the gasification of petroleum coke are the same as those used in the gasification of coal and they are integrated in the Flexicoker (See Section 2.7). In an oxygen-blown operating mode of a gasifier, the gas produced can be processed to recover hydrogen or synthesis gas, or can be used as a medium-calorific value fuel. The gasifier product gas (syngas, CO, H₂, CO₂, CH₄ and H₂O), after it has passed the cyclones, contains hydrogen sulphide (H₂S) and carbonyl sulphide (COS). With a sulphur adsorbent such as limestone (CaCO₃) or dolomite (Mg, CaCO₃) in the gasifier, the sulphur content of the gas can be drastically reduced. If no sorbent is used, the sulphur content of the gas will be in proportion to the sulphur in the feed. The particulates in product gas are removed in the barrier filter. Volatile metals and alkali tend to accumulate on the particulate as the gas is cooled. The particulates contain a high percentage of carbon and are usually sent with the ash to a combustor, where the remaining carbon is burnt and the calcium sulphide is oxidised to sulphate. In this hot-gas clean-up system, there is no aqueous condensate produced, although some may be produced in subsequent processing of the gas.

Table 2.11: Example of composition of petroleum coke used and the composition of the syngas produced in an oxygen-blown fluidised bed gasification process

Analysis of petroleum coke used in gasification		Composition of gas produced by gasification at 980 – 1 135 °C	
Ultimate analysis	% w/w		% v/v
Carbon	87.1 – 90.3	CO	34.3 – 45.6
Hydrogen	3.8 – 4.0	CO ₂	27.3 – 36.4
Sulphur	2.1 – 2.3	Hydrogen	13.5 – 16.8
Nitrogen	1.6 – 2.5	Water	8.7 – 13.9
Oxygen	1.5 – 2.0	Methane	0.1 – 0.9
Proximate analysis		Nitrogen	0.4 – 0.7
Fixed carbon	80.4 – 89.2	H ₂ S	0.3 – 0.6
Volatiles	9.0 – 9.7		
Moisture	0.9 – 10.2		
Ash	0.2 – 0.4		

Source: [175, Meyers 1997]

Gasification of hydrocarbons (partial oxidation)

In partial oxidation, hydrocarbon feed reacts with oxygen at high temperatures to produce a mixture of hydrogen and carbon monoxide (also covered in IGCC in Section 2.10). Since the high temperature takes the place of a catalyst, partial oxidation is not limited to the light, clean feedstocks required for steam reforming.

Hydrogen processing in this system depends on how much of the gas is to be recovered as hydrogen, and how much is to be used as fuel. Where hydrogen production is a relatively small part of the total gas stream, a membrane is normally used to withdraw a hydrogen-rich stream. That stream is then refined in a purification unit.

Purification of hydrogen

A wide variety of processes are used to purify hydrogen streams. Since the streams are available at a wide variety of compositions, flows, and pressures, the method of purification will vary. They include wet scrubbing, membrane systems, cryogenic separation and pressure swing adsorption (PSA). This last technique is the most commonly used. In the PSA plant, most impurities can be removed to any desired level. Several layers of adsorbents (molecular sieves) remove carbon dioxide, water, carbon monoxide, methane and nitrogen from the out-stream. Nitrogen is the most difficult to remove of the common impurities, and removing it completely requires additional adsorbent. Since nitrogen acts mainly as a diluent, it is usually left in the product if the hydrogen is not going to be used in a very high-pressure system such as a hydrocracker or a common network. Hydrogen purity is 99.9 – 99.999 % v/v after the PSA unit. The residual constituent of the product gas is usually less than 10 ppm CO. Several adsorber beds are used, and the gas flow is periodically switched from one vessel to another to allow regeneration of the adsorbent by pressure reduction and purging, thus releasing the adsorbed components. The desorbed gas is used as fuel at a convenient location.

2.15 Integrated refinery management

All refinery process units, systems and activities are typically operated in an integrated way, aimed at optimising production in a way that is economic, sustainable and acceptable to society. This requires a concerted well-managed approach in the execution and planning of all activities likely to impact on the site environmental performance.

Sections 15 of Chapters 2, 3 and 4 aim at describing general management activities related to the environment, with a focus on several aspects of housekeeping, soil and groundwater protection, and utility management which are particularly relevant to the refining sector. These Sections have been structured according to the two following categories.

- Refinery management activities including environmental management tools and good housekeeping techniques. Within this section, activities such as maintenance, cleaning, good design, production planning (including start-ups and shutdowns), training, information system process supervision/control systems and safety systems have been included.
- Utilities management within a refinery not covered by other sections, such as water management, blowdown systems, compressed air generation and distribution and electricity distribution systems.

Refinery management activities

Environmental management tools

An environmental management system (EMS) is a system for managing all activities (including energy) in a refinery that presents the purpose of the refinery as a whole, the responsibilities of employees/management and procedures to be followed. An intrinsic aim of EMS is to achieve continuous improvement, with a refinery learning, in particular, from its own operational experience, as well as that of others. See also Section 4.15.1.1 on EMS.

The development of EMS started by building upon the experience gained by other business parameters. Quite often, management responsibility for the environment is placed on the same person with the management responsibility for safety, health, and sometimes quality. Environmental management is also named environmental care. In this section the importance of good housekeeping and management is highlighted. It is remarked that systems exist for improving performance in many fields, such as safety, maintenance and product quality. Environmental Management Systems have also been developed for the improvement of refinery performance in environmental matters.

Good housekeeping

Good housekeeping techniques refer to the proper handling of the day-to-day aspects of running a refinery. Many daily refinery activities undertaken in various domains like maintenance, cleaning, new process and process modification development, production planning (including start-ups, shutdowns), information systems process supervision/control, and training and safety are likely to have an impact on environmental performance and should be managed properly in that respect. Other European regulatory schemes, like the Council Directive 96/82/EC on the control of major-accident hazards, underline the importance of proper housekeeping and the obligation to plan and control activities efficiently within the refinery EMS.

Heat exchanger cleaning

Heat exchangers are widely used throughout petroleum refineries to heat or cool petroleum process streams. The heat exchangers consist of bundles of pipes, tubes, plate coils, or steam coils enclosing heating or cooling water, steam, or oil to transfer heat indirectly to or from the oil process stream. The bundles are cleaned periodically to remove accumulations of scale, sludge and any oily wastes. Therefore, heat exchanger cleaning is one issue of particular importance to be addressed within refinery management activities.

Utilities management

Energy management including steam management and cooling are included in other Sections 8 and 10.

Water management

Water is used within a refinery as process water, boiler feed, firefighting preparedness and cooling water and these require adequate management before discharge into the receiving environment. Besides these, any precipitation like rainwater (clean or contaminated) is another type of water that should also be considered. In addition, sanitary waste water, ballast water and blowdown water are other sources of waste water that may require treatment before discharge.

Water master plans are normally applied to refineries in order to optimise the consumption of water. Water inventories are sometimes a great help in the management of water, matching the quantity and quality of the effluents. Water integration and management is dependent on the refinery configuration, the crude quality and the level of desalting required, the cost of potable water, the availability of rainwater and the quality of the cooling water.

Within a refinery, a number of standard process-integrated effluent/water treatment provisions are available, as well as a number of standard possibilities for water reduction and reuse. In most refineries, a number of these options have already been implemented to some extent, either in the original design or by retrofit. Segregation of process water discharges and other types of water are also points to consider in the water management system. Ballast water is relevant to these refineries that have crude receipt facilities from ships or handle big product tankers or inland barges. This ballast water can be high in volume and salt content (seawater), and contaminated with oil and will require appropriate treatment. However, volumes of ballast water to be treated are declining with the gradual introduction of segregated ballast tankers.

Water drainage applies to any industrial site. It entails the complete system of fresh water supply, rainwater, ballast water, process water, cooling water and groundwater, as well as effluent collection, storage and the various waste water treatment systems. The design is based on local factors (rainfall, receiving water bodies, etc.), effluent segregation, source reduction, first flush approach, flexible routing and reuse options.

Recirculated process water streams and cooling water streams are often manually purged to prevent the continued build-up of contaminants in the stream (blowdown system).

Purge/vent systems

Most refinery process units and equipment are arranged into a collection unit, called the purge/vent system. These systems provide for the safe handling and disposal of liquid and gases, as well as for shutdown, cleaning and emergency situations. Purge/vent systems are either automatically vented from the process units through pressure relief valves, or are manually drawn from units. Part or all of the contents of equipment can also be purged prior to shutdown before normal or emergency shutdowns. Purge/vent systems use a series of flash drums and condensers to separate the blowdown into its vapour and liquid components.

Compressed air generation

Compressed air is necessary as a utility within a refinery. It is normally generated by electric compressors and is distributed around the refinery.

Heating of pipes

Current practices are to apply steam heating (low-pressure steam), electric heating or hot oil heating of lines, if it is required. Electric heating normally generates less corrosion and consequently is easier to maintain compared with heating using steam. Hot oil heating is used when high temperatures are needed.

2.16 Isomerisation

Purpose and principle

Isomerisation is used to alter the arrangement of a molecule without adding or removing anything from the original molecule. Typically, low-molecular-weight paraffins (C_4 - C_6) are converted to isoparaffins with a much higher octane index. The isomerisation of olefins is also included in this section.

Feed and product streams

Typical feedstocks to isomerisation units are any butane-, pentane- or hexane-rich feed stream. These streams are hydrotreated naphtha, straight run light naphtha, light naphtha from hydrocrackers, light reformate, coker light naphtha and the light raffinate stream from an aromatic extraction unit. The feed stream to a C_5/C_6 isomerisation unit is normally fractionated so that it includes as much of the C_5/C_6 as possible, while minimising heptanes and heavier compounds.

Process description

Figure 2.23 shows a simplified process flow diagram of a low-temperature isomerisation unit with hydrogen and hydrocarbon recycle. The isomerisation reactions occur in the presence of hydrogen and catalyst. The atmosphere of hydrogen is used to minimise carbon deposits on the catalyst, but with a low hydrogen consumption. The reactions normally take place in two reactors in a series. An advantage of the two-reactor scheme is that the first reactor may operate at higher temperatures to kinetically drive the reactions, while the tail reactor may be operated at lower temperatures to push the desired products closer to equilibrium conversion.

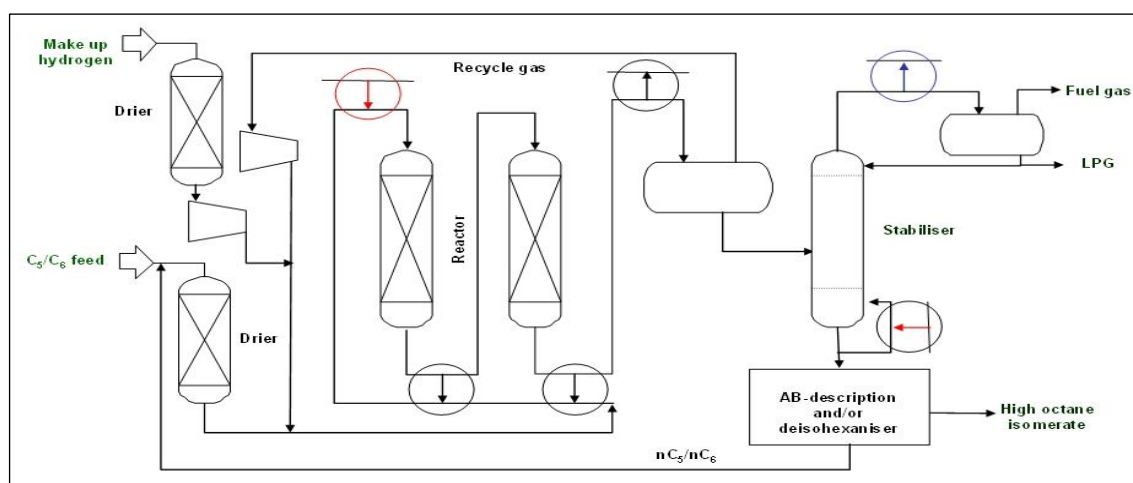


Figure 2.23: Simplified process flow scheme of an isomerisation unit

There are several isomerisation process designs based on three isomerisation catalyst technologies that can be further designed to operate with or without hydrogen recycle and with or without hydrocarbon recycle. In general, they can be classified into two categories, 'hydrocarbon once-through' or 'hydrocarbon recycled'.

- In 'once-through' isomerisation designs, only fresh feed is processed in the isomerisation unit. The octane number which can be achieved is only around 77 – 80 RON when using a zeolite-based catalyst, and 82 – 85 RON using a chloride-promoted catalyst. Conversions of 80 % can be expected.
- In hydrocarbon recycle isomerisation designs, the unconverted, lower octane paraffins are recycled for further conversion. Depending on the recycle option, the recycle may be normal paraffins or methylhexanes and n-hexane. The octane number obtained can be up to 92 RON, dependent on the feedstock composition, configuration and catalyst used. The

yield in the isomerate is around 95 – 98 %, depending on the targeted octane number of the final stream.

There are three distinctly different types of isomerisation catalysts currently in use:

- chloride-promoted
- zeolitic
- sulphated-zirconia catalysts.

The zeolite catalyst operates at significantly higher temperatures (250 – 280 °C and 15 – 25 barg) and is more tolerant to contaminants, though the resulting octane improvements are lower. The zeolite catalyst is mainly used when higher octane isomerate product does not justify the additional capital required to reduce feed contaminants for the chloride-alumina catalyst or is a better match for a retrofit unit. The highly active chloride-promoted catalyst operates at a relatively low temperature (130 – 180 °C and 30 barg) and gives the highest octane improvement. This type of catalyst requires the addition of small amounts of organic chlorides which are converted to hydrogen chloride in the reactor to maintain the high activity. In such a reactor, the feed must be free of oxygen sources including water to avoid deactivation and corrosion problems. Furthermore, this catalyst is very sensitive to sulphur, so deep desulphurisation of the feed to less than 0.5 ppm is required. Lower reaction temperatures are preferred to higher temperatures because the equilibrium conversion to the desired isomers is enhanced at lower temperatures.

After isomerisation, the light ends are fractionated from the product stream leaving the reactor and are then sent to refinery fuel gas or to the light ends recovery unit. In a hydrocarbon once-through isomerisation unit, the bottom stream from the stabiliser is, after product cooling, sent to the gasoline pool. In a hydrocarbon recycle isomerisation design, the bottom stream from the stabiliser is fed to a separation unit, which is either a deisohexaniser column or an adsorption system.

In the deisohexaniser column, a split can be made between the higher octane dimethylbutanes and the lower octane methylpentanes. The dimethylbutanes and lower boiling C₅ components (isomerate product) are taken overhead from the column and are sent to the gasoline pool. The methylpentanes and normal hexane are taken as a side-stream close to the bottom, and are recycled to the isomerisation reactor. The bottom stream from the deisohexaniser is a small quantity of heavy by-product which is sent with the isomerate product to the gasoline pool or to a catalytic reformer if the refinery recovers benzene as chemical feed. The principle of adsorption is that the unconverted normal paraffins are adsorbed on the molecular sieve whereas the isoparaffins pass the adsorbent. Desorption takes place with heated hydrogen-rich gas from the separator or a butane mixture. The desorbent is separated from the net hydrogen-rich recycle stream in a separator vessel and returned to the isomerisation reactor for further conversion.

2.17 Natural gas plants

Natural gas refined in Europe has been largely up to this point in time from the North Sea basin. Natural gas is also obtained from a small number of onshore oilfields, where it is co-produced with crude oil and separated at local facilities before being treated, brought up to specification and finally exported. Offshore gas production consists of a number of central platforms with satellite platforms and is sent via pipeline systems to coastal refining terminals. However, offshore platforms are not included in the scope of this document.

Descriptions

The following processes are generally in place at a gas refinery:

- gas Dewpointing;
- inlet Reception Facilities;
- glycol Recovery, Reuse and storage;
- gas Heating and Pressure Reduction;
- H₂S Removal;
- gas Metering and Export;
- condensate Separation and Stabilisation;
- condensate Storage, Metering and Export;
- propane Refrigeration System.

The extent to which the initial gas refining is completed offshore is dependent on the type of facility available and the nature of the gas from the wells. At some well-head facilities the process involves the removal of all condensate and water, which are removed to shore via other routes. For the rest of the gas streams the condensate fraction is removed and then re-injected back into the system. It is also at this stage that glycol (commonly mono-ethylene glycol) is injected for the purpose of anti-freeze. The gas stream may also have scale inhibitors added at this stage to prevent hydrate formation within the pipelines.

Gas reception facilities usually include sphere pig receivers and slug catchers. The slug catchers are large volume low-pressure sections of pipeline, which are there to knock down the water and dust entrained with the gas.

Gas Dewpointing is part of the true refining section of the process. The gas is cooled usually using propane heat exchanges (the propane will freeze during this process and is subsequently recycled through re-boilers). It is through this process that the final gas stream quality is achieved, in combination with a final metering and mixing stage to achieve sales gas quality.

H₂S Removal: The majority of the gas wells in the North Sea are sweet and the number of sour wells has fallen over the past few years, but most terminals will have the ability to deal with feedstocks which have small percentages of sour gas. The main principles used are amine gas treatment or catalysed bed system.

Condensate Separation and Stabilisation: The usual method is to remove the lighter fractions in the refining process and some of the more volatile elements. Condensate is then either refined on site or shipped to a refining site, which will produce kerosene and naphtha for sale as an important economic by-product.

Glycol system: This is a recirculation system, with the glycol being pumped offshore injected into the feed gas stream, and then removed early in the process. It is re-boiled and cleaned up via filters and prepared to be re-injected into the system.

Purpose and principle

The overall objective of natural gas processing is to remove the treatment chemicals and to remove any contaminants from the well-head stream, in order to produce a methane-rich gas

which satisfies statutory and contractual specifications. The main contaminants to be removed fall into the following categories:

- solids: sands, clay, sometimes scale like carbonates and sulphates (including naturally occurring radioactive metals (e.g. lead or radium), mercury;
- liquids: water/brine, hydrocarbons, chemicals added at the well head;
- gases: acid gases, carbon dioxide, hydrogen sulphide, nitrogen, mercury and other gases (e.g. mercaptans).

Feed and product streams

The feedstock is natural gas and the products that may be separated within the natural gas plants are methane-rich gas, C_2 , C_3 , C_4 fractions and condensates (C_{5+}).

Process description

As shown in Figure 2.25, the purification plant consists of an acid gas treatment (sweetening plant) where acid gases such as CO_2 , H_2S , SO_2 are separated. Natural gas is considered ‘sour’ when it contains significantly greater amounts of hydrogen sulphide than those required to comply with the pipeline quality specifications or when it contains such amounts of SO_2 or CO_2 to make it impractical to use without purification. The H_2S must be removed (called ‘sweetening’ the gas) before the gas can be utilised. If H_2S is present, the gas is usually sweetened by absorption of the H_2S in an amine solution. Amine processes are the most common process used in the United States and Europe.

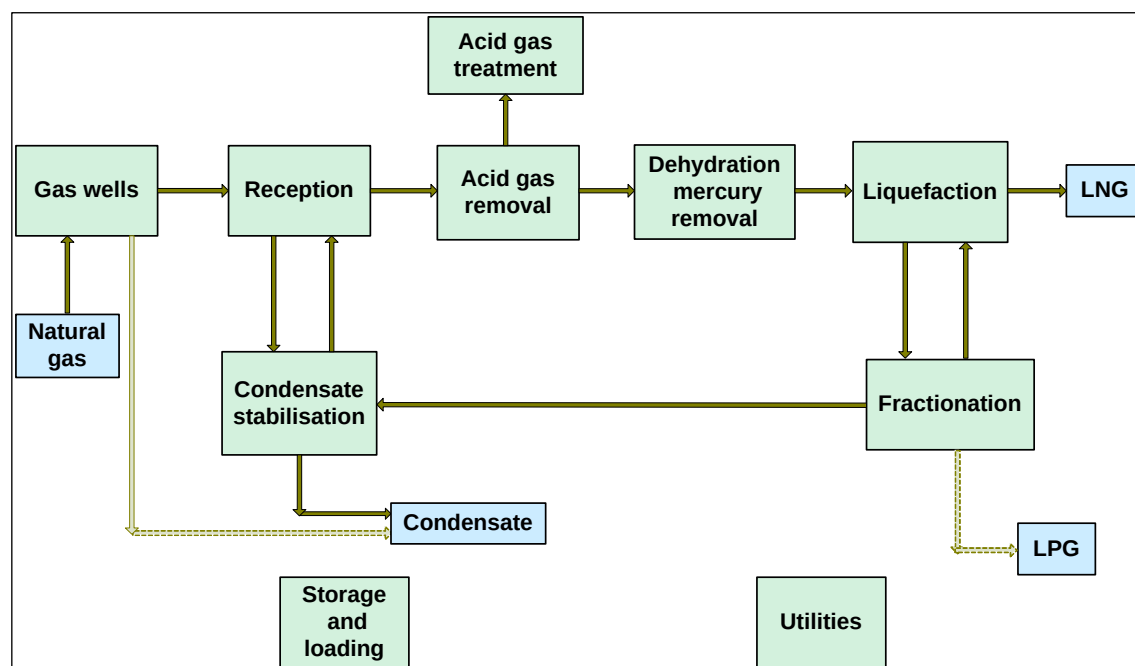


Figure 2.24: General block diagram of a natural gas plant

Other methods, such as carbonate processes, solid bed absorbents, and physical absorption, are employed in other sweetening plants.

Natural gasoline, butane and propane are usually present in the gas, and gas processing plants are required to recover these liquefiable constituents (see Figure 2.25). The type of processes found are very similar to those described in Section 2.12. As a summary, these processes are physical separations at very low temperatures (typically distillation). The following figures describe two of the main steps of the natural gas separation process.

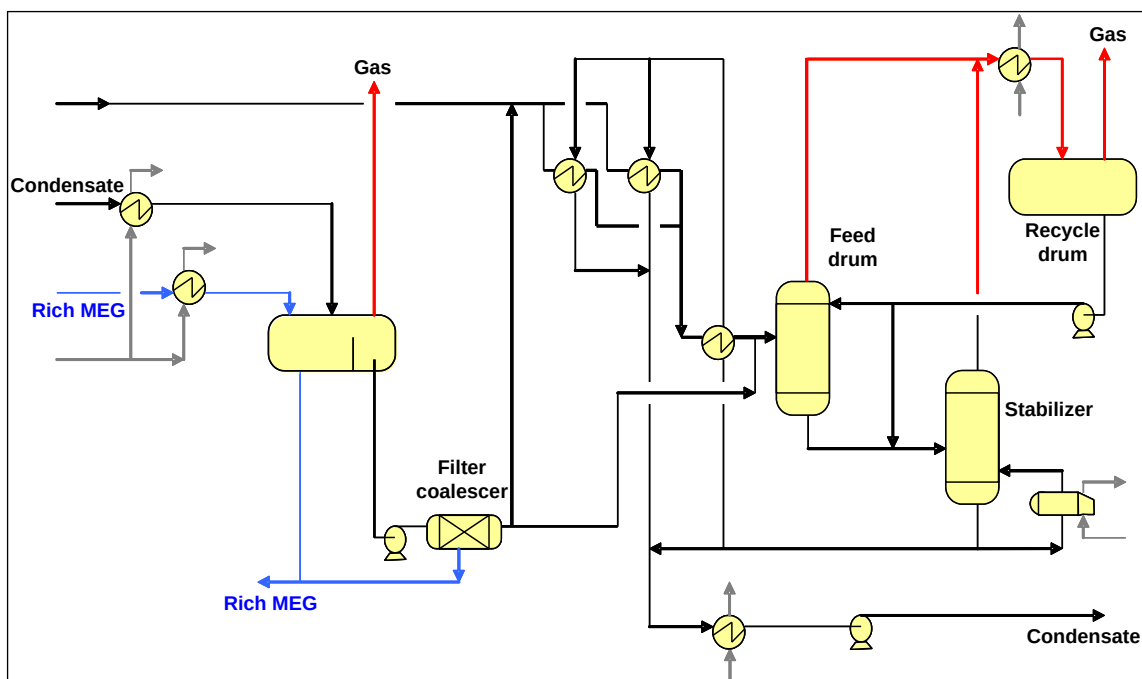


Figure 2.25: Condensate separation in a natural gas plant

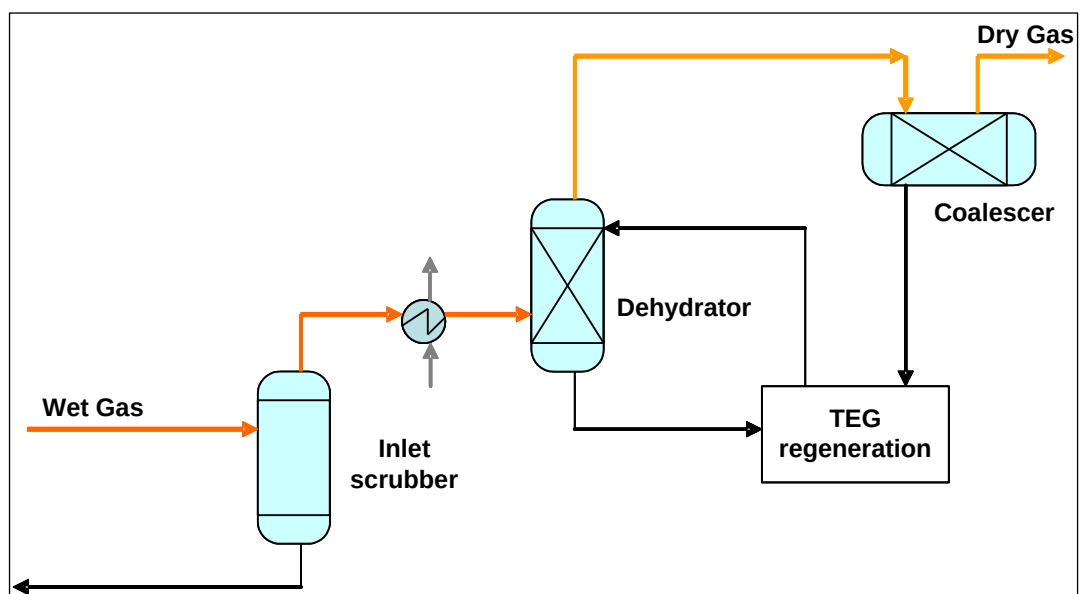


Figure 2.26: Gas dehydration in a natural gas plant

2.18 Polymerisation

This section covers the polymerisation, dimerisation and condensation of olefins.

Purpose and principle

Polymerisation is occasionally used to convert propene and butene to high-octane gasoline blending components. The process is similar to alkylation in its feed and products, but is often used as a less expensive alternative to alkylation. Prevailing chemical reactions may vary according to olefin type and concentration but can be described in the general terms shown below.

$2 \text{ C}_3\text{H}_6$	$\rightarrow$	C_6H_{12}	(dimerisation)
$2 \text{ C}_4\text{H}_8$	$\rightarrow$	C_8H_{16}	(dimerisation)
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8$	$\rightarrow$	C_7H_{14}	(condensation)
$3 \text{ C}_3\text{H}_6$	$\rightarrow$	C_9H_{18}	(polymerisation)

Feed and product streams

Propene and butene contained in the LPG stream from the FCC are the most common feed streams for this unit.

Process description

The reactions typically take place under high pressure in the presence of a phosphoric acid catalyst adsorbed onto natural silica and extruded in pellets or in small cylinder forms. All reactions are exothermic, and therefore the process requires temperature control. The feed must be free of: sulphur, which poisons the catalyst; basic materials, which neutralise the catalyst and oxygen, which affects the reactions. The propene and butene feed is washed first with caustic to remove mercaptans, then with an amine solution to remove hydrogen sulphide, then with water to remove caustics and amines, and finally dried by passing through a silica gel or molecular sieve dryer. A simplified scheme of a polymerisation unit is shown in Figure 2.27.

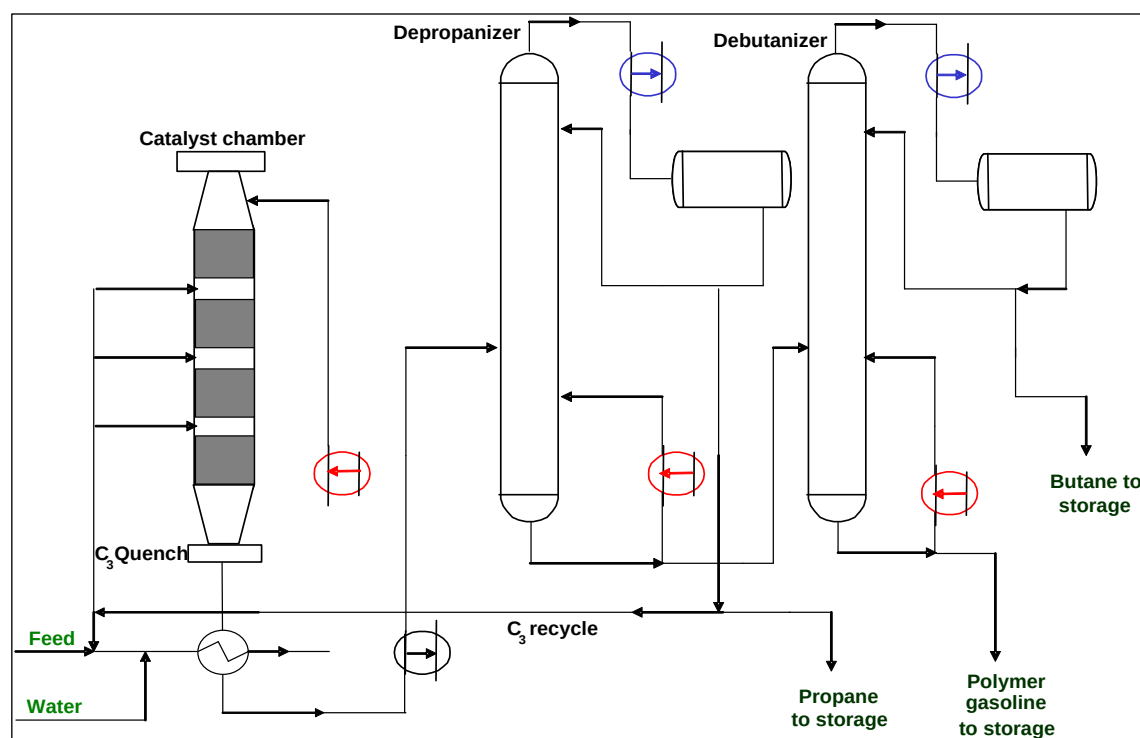


Figure 2.27: Simplified scheme of a polymerisation unit

When the polymerisation yield drops, the catalysts need to be replaced. After nitrogen purging, the polymerisation unit is opened and the catalyst removed by means of a high-pressure water jet. It can also be removed using steam (compression dumping). The phosphoric acid goes in the water medium, while the natural silica pellets break down to form a slurry, which is usually pumpable.

2.19 Primary distillation units

This section includes atmospheric and vacuum distillation. These two primary distillations are preceded by crude oil desalting and they are the first and fundamental separation processes in a refinery.

Purpose and principle

The Atmospheric Crude Oil Distillation Unit (CDU) is the first important processing step in a refinery. Crude oil is heated to elevated temperatures and then generally subjected to distillation under atmospheric pressure (or slightly higher), separating the various fractions according to their boiling range. Heavier fractions from the bottom of the CDU, which do not vaporise in this column, can be further separated later by vacuum distillation.

Increased demand for light products and a reduced demand for heavy fuel oil have resulted in refiners upgrading the atmospheric residue into more valuable lower boiling fractions such as naphtha, kerosene and mid-distillates. Vacuum distillation is simply the distillation of petroleum fractions at a very low pressure to increase volatilisation and separation whilst avoiding thermal cracking. The high vacuum unit (HVU) is normally the first processing step in upgrading atmospheric residue, followed by downstream refining units. The HVU produces feedstocks for cracking units, coking, bitumen and base oil units. The contaminants from the crude oil stay predominantly in the vacuum residue.

Feed and product streams

The crude oil feed to the crude distillation unit is supplied from the crude oil storage tanks after desalting. Normally all crude oil entering a refinery passes through a crude distillation unit. In addition, it is common practice that off-specification product streams are reprocessed in the CDU. The products from the crude distillation unit, ranging from the lightest to the heaviest cut are: naphtha and light components (boiling $<180\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_1\text{-C}_{12}$ - lights, naphtha and gasoline), kerosene (boiling range $180 - 240\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_8\text{-C}_{17}$), light gas oil (boiling range approximately $240 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_8\text{-C}_{25}$), heavy gas oil (boiling range approximately $300 - 360\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{C}_{20} - \text{C}_{25}$) and atmospheric residue (boiling $>360\text{ }^{\circ}\text{C}/>\text{C}_{22}$). The overhead of this column is the light fraction, non-condensable refinery fuel gas (mainly methane and ethane). Typically, this gas also contains hydrogen sulphide and ammonia gases. The mixture of these gases is known as 'sour gas' or 'acid gas'. A certain amount of it passes through the condenser to a hot well, and is then discharged to the refinery sour fuel system or vented to a process heater, flare or other control device to destroy hydrogen sulphide.

The main feed stream to the HVU is the bottom stream of the crude oil distillation unit, referred to as atmospheric or long residue. In addition, the bleed stream from the hydrocracker unit (if applicable) is normally sent to the HVU for further processing. The products from the HVU are light vacuum gas oil, heavy vacuum gas oil, and vacuum residue. Light vacuum gas oil is normally routed to the gas oil hydrotreater(s), heavy gas oil is normally routed to a fluid catalytic cracker and/or hydrocracker unit. The vacuum residue can have many destinations, such as visbreaking, flexicoking or delayed coking, residue hydroprocessing, residue gasification, bitumen blowing or it may go to the heavy fuel oil pool.

Process description

Atmospheric distillation

Distillation involves the heating, vaporisation, fractionation, condensation, and cooling of feedstocks. The desalted crude oil is heated to about $300 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ and fed to a vertical distillation column at atmospheric pressure, where most of the feed is vaporised and separated into its various fractions by condensing on 30 to 50 fractionation trays, each corresponding to a different condensation temperature. The lighter fractions condense and are collected towards the top of the column.

The overhead hydrocarbon vapours are condensed and accumulated in the overhead reflux drum of the main fractionator. In this drum, sour water, light fractions (about 0.5 % on crude charge) and stripping steam (1.5 % on crude) are separated from the hydrocarbon liquid. The overhead hydrocarbon liquid, the naphtha minus stream, is commonly fed directly to the downstream naphtha treater.

Within each atmospheric distillation tower, a number of side-streams of low-boiling point components are removed from different trays in the tower. These low-boiling point mixtures are in equilibrium with heavier components which must be removed. The side-streams are each sent to a different small stripping tower, containing four to ten trays with steam injection under the bottom tray. The steam strips the light-end components from the heavier components and both the steam and light ends are fed back to the atmospheric distillation tower above the corresponding side-stream draw tray.

Most of these fractions generated in the atmospheric distillation column can be sold as finished products after a hydrotreatment, or blended with products from downstream processes. In Figure 2.28, a simplified process flow diagram of a crude distillation unit is shown. Many refineries have more than one atmospheric distillation unit.

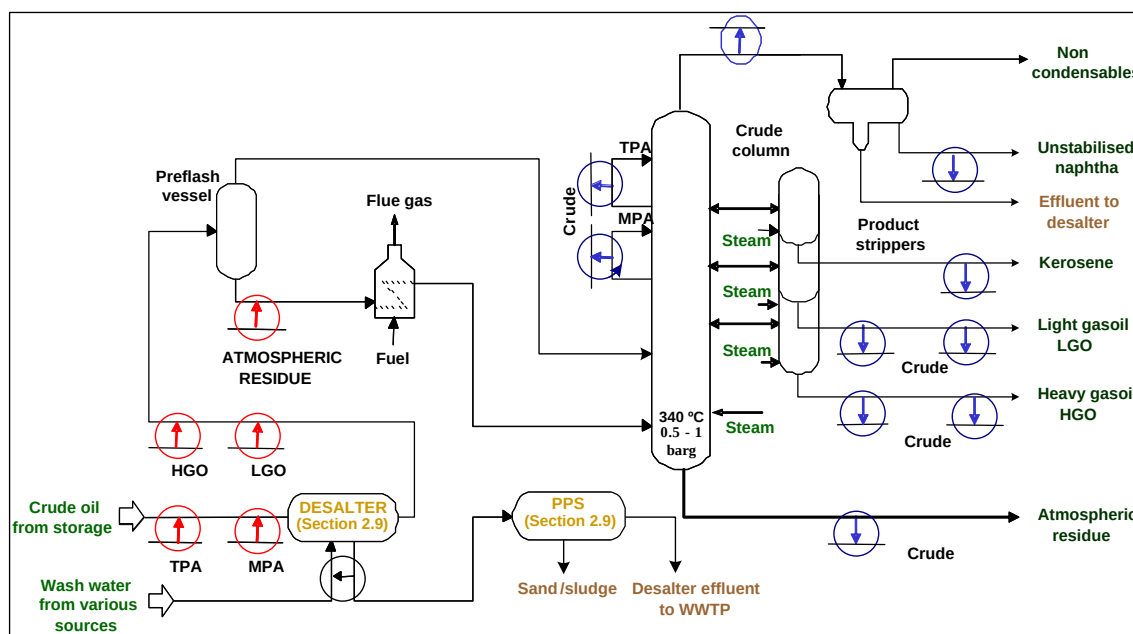


Figure 2.28: Simplified process flow diagram of a crude distillation unit

The operating conditions of the tower are based on the properties of the crude oil and the desired product yields and quality. To maximise the yield of distillates, the pressure is minimised, but the temperature is increased to the maximum. Every refinery has a crude distillation unit designed for a selected crude (mix). There are therefore many different crude distillation configurations with varying product cuts and heat integration.

Vacuum distillation

Figure 2.29 shows a simplified process flow diagram of the high vacuum unit. Atmospheric residue is heated up to 400 °C, partially vaporised (30 – 70 % w/w), and flashed into the base of the vacuum column at a pressure between 40 and 100 mbar (0.04 – 0.1 kg/cm²). The vacuum inside the fractionator is maintained with steam ejectors, vacuum pumps, barometric condensers or surface condensers. The injection of superheated steam at the base of the vacuum fractionator column further reduces the partial pressure of the hydrocarbons in the tower, facilitating vaporisation and separation.

The unvaporised part of the feed forms the bottom product and its temperature is controlled at about 355 °C to minimise coking. The flashed vapour rising through the column is contacted with wash oil (vacuum distillate) to wash out entrained liquid, coke and metals. The washed vapour is condensed in two or three main spray sections. In the lower sections of the column, the heavy vacuum distillate and optional medium vacuum gas oil are condensed.

In the upper section of the vacuum column, the light vacuum distillate is condensed. Light (non-condensable) components and steam from the top of the column are condensed and accumulated in an overhead drum for separating the light non-condensables, the heavier condensed gas oil, and the water phase.

The most important operational aspect of a vacuum unit is the quality of the heavy vacuum gas oil, especially when this is fed to a hydrocracker unit. The Concarbon level and/or metal content is critical for a hydrocracker unit and depends on the operation and performance of the wash oil section in the vacuum distillation unit, as well as the desalter in the crude distillation unit.

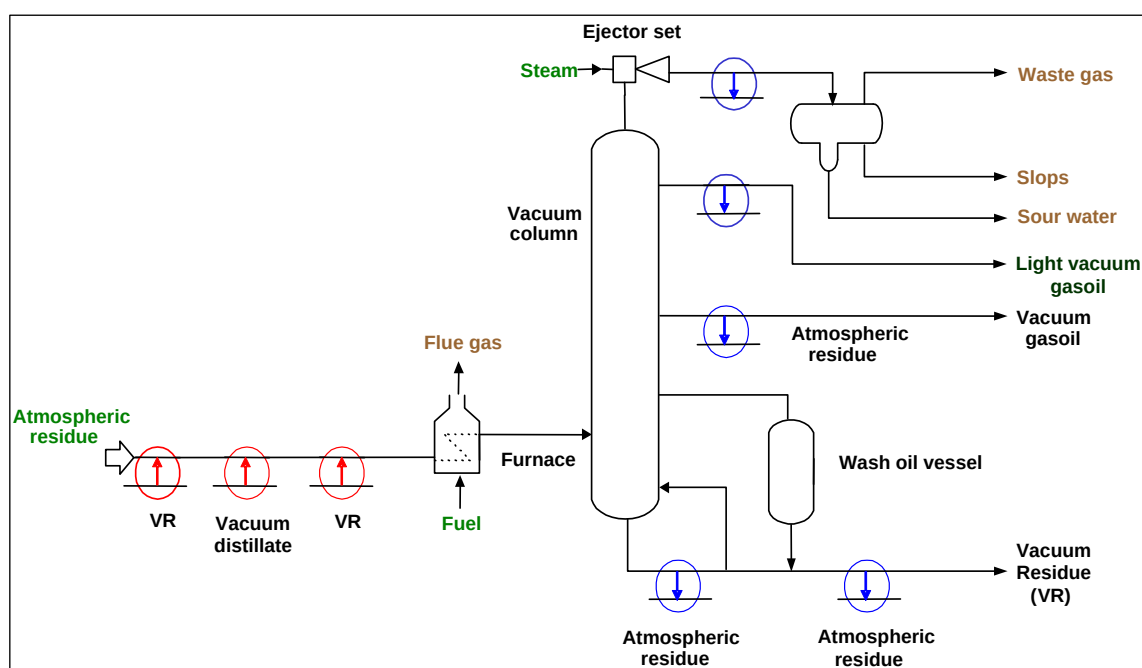


Figure 2.29: Simplified process flow scheme of a high vacuum distillation unit

2.20 Product treatments

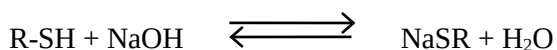
The treatments used in a refinery to achieve certain product specifications are included in this section, in which two types of processes can be identified.

- The first group of processes corresponds to extraction or removal techniques where the component to treat is removed from the stream to be treated. Under this category, mention can be made of molecular sieve extraction for the removal of carbon dioxide, water, hydrogen sulphide or mercaptans (Section 4.23.5.3), amine scrubbing for the removal of hydrogen sulphide (included in Section 4.23.5.1), and caustic washing for the removal of acids or mercaptans.
- The second group is composed of these systems where the chemical to be treated is not removed from the stream to be treated, e.g. by catalytic dewaxing process.

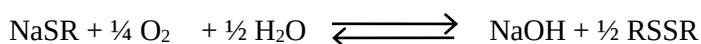
Extraction processes

Purpose and principle

In petroleum refining, chemical treatment is used to remove or change the undesirable properties associated with sulphur, nitrogen, or oxygen compound contaminants contained in petroleum products. Some of these systems (i.e. ‘mercaptan oxidation’) are designed to reduce the mercaptan content (organic sulphur compounds) of hydrocarbon streams to improve product odour and to reduce corrosivity. These treatments are accomplished by either extraction or oxidation (also known as sweetening), depending upon the product. The extraction process removes the mercaptans by caustic extraction, resulting in a lower sulphur content. The following reaction takes place at low temperatures:



Mercaptan oxidation-sweetening is another version of the mercaptan oxidation process in which the mercaptans in the hydrocarbon products are converted to less odorous and less corrosive disulphides which remain in the product. The reaction is:



As a result no reduction in the total sulphur content takes place during sweetening and, consequently, it is only applied to these streams where the sulphur content is not a problem.

Feed and product streams

The mercaptan oxidation-extraction process entails the removal of mercaptans from LPG, naphtha, gasoline and kerosene streams. Oxidation or ‘sweetening’ is used on gasoline and distillate fractions. It should be stressed that mercaptans are also removed by hydrotreatment (Section 2.13).

Process description

Mercaptans are removed from light hydrocarbon streams by a concentrated alkaline wash in an extraction column under elevated pressure (5 barg). If H₂S or acids are present, a caustic prewash is required. The treated and odour-free hydrocarbon stream leaves the reactor as an overhead stream.

The aqueous bottom phase is heated to 50 °C, mixed with air, and fed to the oxidation reactor. The dissolved NaSR is now converted into disulphides (which are insoluble in caustic soda water solution) at 4.5 barg. By using an excess of air and adding catalyst, a high rate of reaction is maintained. In this way, the alkaline solution is regenerated. The liquid from the reactor is routed to a vessel where spent air, the disulphide fraction insoluble in the caustic solution and the caustic solution are separated. The spent air is routed to an incinerator or process furnace, the disulphides are usually recycled to the crude, and the regenerated caustic is circulated to the

extraction column. Figure 2.30 shows a simplified process flow diagram of an extraction process.

Another oxidation process is also a mercaptan oxidation process that uses a solid catalyst bed. Air and a minimum amount of alkaline caustic ('mini-alky' operation) are injected into the hydrocarbon stream and the caustic cannot regenerate. As the hydrocarbon passes through the mercaptan oxidation catalyst bed, sulphur mercaptans are oxidised to disulphide.

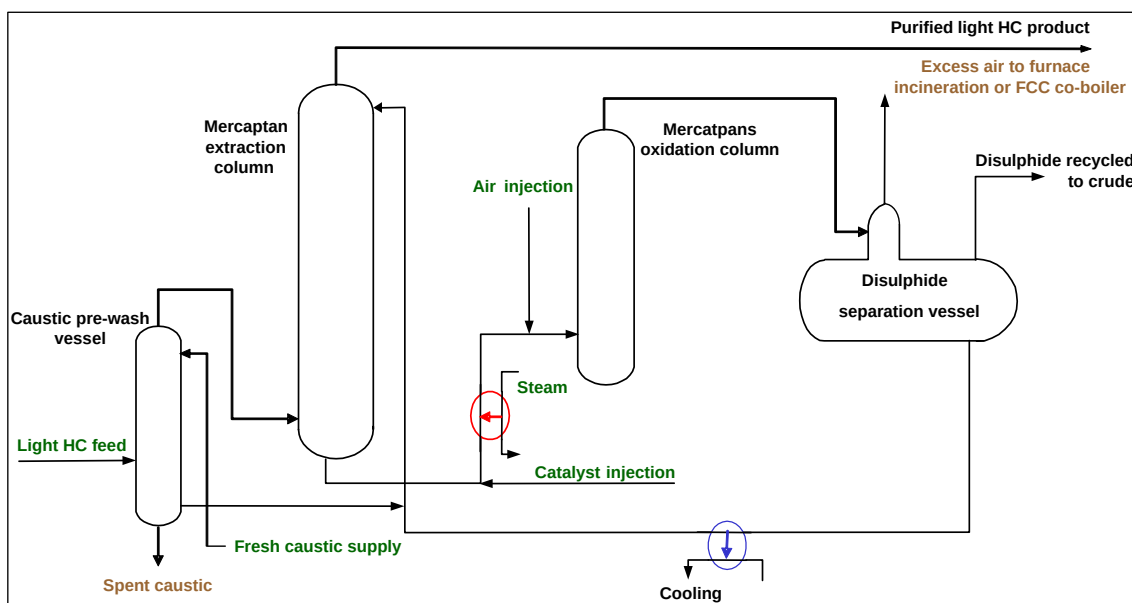


Figure 2.30: Simplified process flow diagram of the mercaptan oxidation extraction process

Both processes can be integrated in a caustic cascading system to achieve the desired product quality improvements at minimum caustic make-up and spent caustic disposal costs.

Figure 2.31 shows a simplified process flow diagram of the mercaptan oxidation extraction process.

Catalytic dewaxing

Another process that can be found in refineries is the selective hydrocracking (hydrofiner), where one or two zeolite catalysts are used to selectively crack the wax paraffins (n- and near-to-n-paraffins). This technique can be used for the dewaxing of mid-distillate components that may be blended into products for extreme winter conditions. A variation of this is the use of isodewaxing catalyst that isomerises the n-paraffin wax to desirable isoparaffin lube molecules, while co-producing low-quality mid-distillate transportation fuels. The design and operation of this unit is similar to that of a normal hydrotreater unit (Section 2.13).

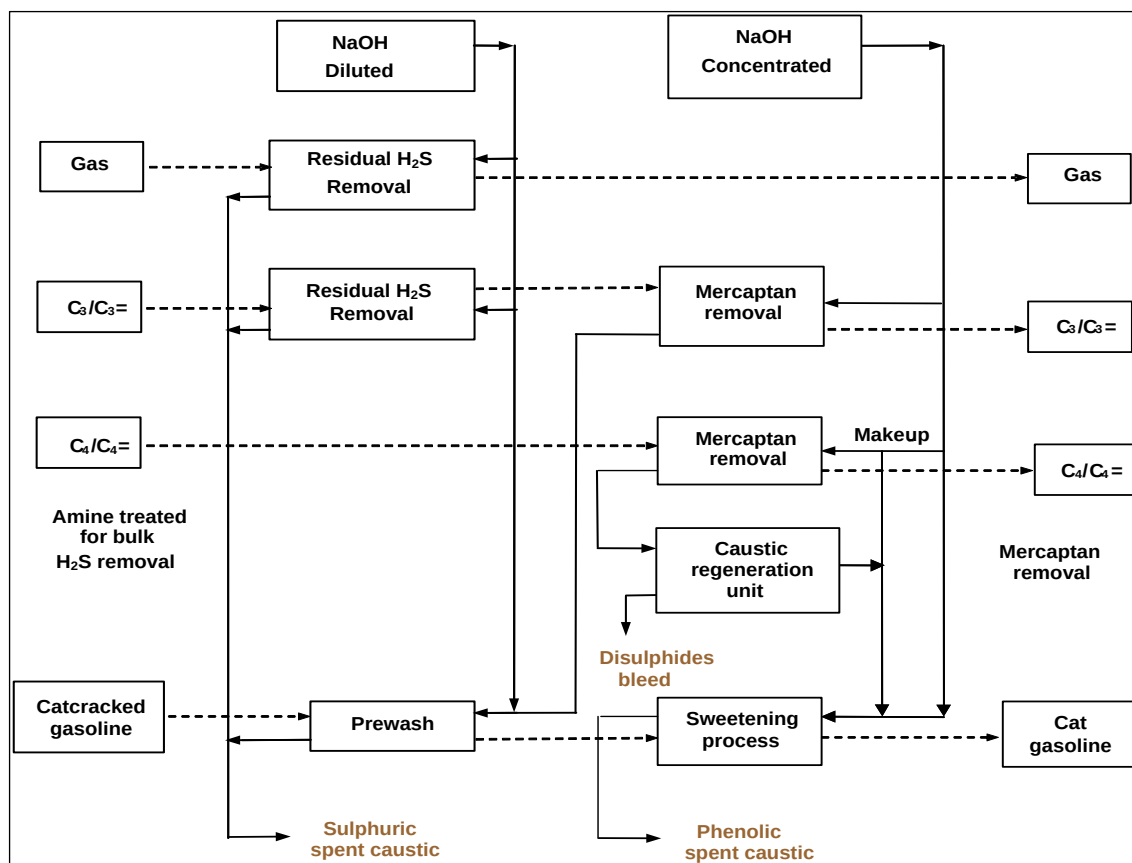


Figure 2.31: Simplified process flow diagram of the caustic cascading system (mercaptan oxidation extraction and sweetening)

2.21 Storage and handling of refinery materials

Storage and handling of refinery materials are not covered exhaustively in this document, because the storage and handling of oil products are within the scope of the horizontal BREF on storage [5, COM 2006], to which reference will be made as appropriate. This section also covers activities related to feed and product blending, piping and other small techniques used for the handling of materials. Storage of specific products, such as base oils, bitumen and petroleum coke, is included in the respective production sections.

Purpose and principle

Crude oil, petroleum intermediates and final products are transferred to, in, and from refineries through marine terminals via pipeline or rail/road vehicles. Between these movements, the products are stored in tanks. Storage tanks or caverns are used throughout the refining process to store crude oil, other raw materials and intermediate process feeds. Finished petroleum products are also kept in storage tanks before transport off site. Tanks are also needed to accommodate the blocked-out operation of processing units and to link continuous refinery processes with discontinuous ones. Consequently, storage is an essential part of a refinery. Blending systems are also used in refineries to prepare feed streams to individual refinery units and to produce finished products to be sold.

Feed blending may be applied to prepare the optimum feed stream to a refinery unit, thereby ensuring the optimum performance of the refinery unit. For example, a refiner processes a mixture of four different low-sulphur crudes in an atmospheric distillation unit. The feed blend is selected so that the throughput in the distillation unit and further downstream units are optimised/maximised, with the objective of maximising overall profit. Alternatively, the different quality crudes may be processed separately for a short period (a few days) in ‘blocked-out’ operations.

Product blending is applied to produce the optimum mix of finished refinery products. The majority of the product streams produced in different refinery units, normally identified as an intermediate product stream, can be blended into more than one finished product stream. For example, (hydrotreated) kerosene product is normally blended into diesel oil, light heating oil and even heavy fuel oil, with the remainder blended into jet fuel oil. The amount of kerosene allocated to the different products is selected so that product demands and specifications are met, with the objective of maximising overall profit. Blending products involves mixing the products in various proportions to meet specifications such as vapour pressure, specific gravity, sulphur content, viscosity, octane number, cetane index, initial boiling point and pour point, and to add distinctive smells (LPG).

Process description

The crude oil storage systems can be located either at a separate oil terminal or within the refinery complex. A large part (often more than 50 %) of the refinery area is occupied by oil movement facilities. Storage tanks can be divided into four main types: pressure vessels, fixed roof tanks, fixed roof tanks with floating covers, and floating roof tanks. Figure 2.32 shows the different types of storage systems found in a refinery.

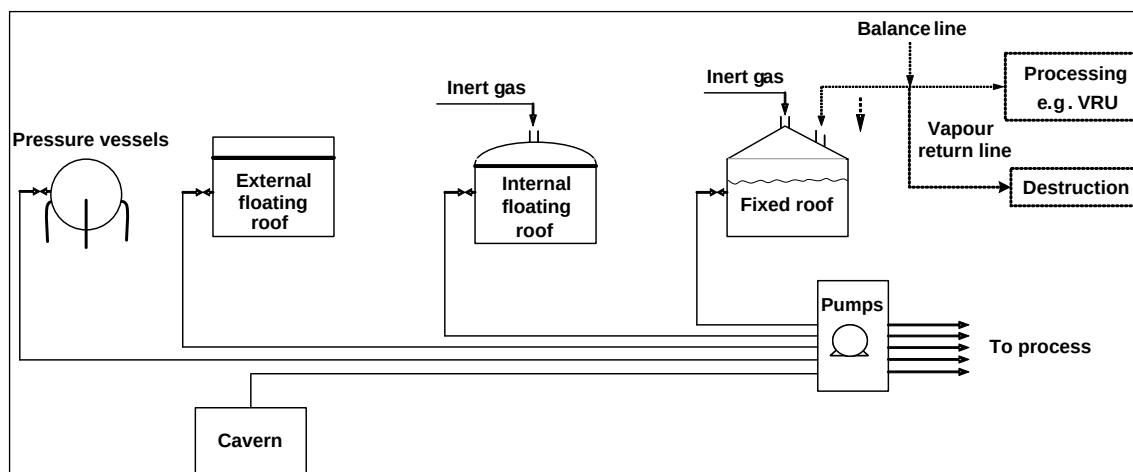


Figure 2.32: Examples of some types of storage tanks

Pressure vessels are normally used to store high-pressure material (>91 kPa), most typically LPG. Fixed roof tanks can hold a wide range of materials. For very low vapour pressure liquids, they can be open to the atmosphere. They can also be designed to hold volatile liquids with several classes of permitted pressure build-up, from 20 mbarg (low pressure) to 60 mbarg (high pressure). In these situations, measures to prevent the occurrence of flammable atmospheres, such as inerting and vapour loss (e.g. floating roof and vapour recovery), are required. Such tanks are necessarily provided with pressure/vacuum relief valves. Fixed roof tanks may also be fitted with internal floating covers. Floating covers float upon and move with the liquid and act as a barrier to evaporation. External floating roof tanks are generally larger and are extensively used for crude oil and product storage.

Above-ground storage tanks (ASTs) are used at refineries for holding either the raw feedstock (crude oil) or end products generated by the refinery processes (gasoline, diesel, fuel oils, etc.). Underground storage tanks are used much less frequently (if at all) at refineries, primarily for storing fuel for on-site boilers and vehicles, or for capturing liquids at low-level drain points. The storage of crude oil and products in caverns is also applicable in some European countries.

Blending can be carried out in-line or in batch blending tanks. An in-line blending system consists of a manifold where individual streams are blended on flow control, and the blend ratio is normally controlled and optimised by a computer. When a certain volume of a given quality product is specified, the computer uses linear programming models to optimise the blending operations to select the blending components to produce the required volume of the specified product at the lowest cost. To ensure that the blended streams meet the desired specifications, in-line stream analysers for flash point, RVP, boiling point, specific gravity, research and motor octane number (RON and MON), sulphur, viscosity, cloud point and others are inserted to provide feedback to the computer, which in turn corrects blending ratios where necessary.

Batch blending involves mixing the feed streams in a blend tank, from where the relevant process units are fed. The same applies to intermediate product streams, which are first sent to intermediate storage tanks, where they are batch blended into the final product tanks.

Additives and odorants.

The odorant is stored as a liquid, normally in fixed tanks. The odorant is not added to the gas stream prior to liquefaction but is usually added to the LPG whilst the LPG is being loaded into the delivery tankers, although in-tank odorising is also carried out. Allowance may be made for any residual mercaptans already present in the LPG. The pump addition rate is carefully controlled. In the case of liquid propane, methanol may be added with the odorising agent in order to prevent hydrate icing in propane evaporators.

Odorising plants are designed to minimise the potential for leaks, e.g. by having the minimum number of pumps/valves/filters/tank connections, etc., by using welded, not flanged, connections wherever possible and by protecting the plant from possible impact damage. All such items used need to be designed to a very high standard of sealing efficiency. Devices such as automatic self-sealing couplings for loading lines are preferred.

Pipes, valves and auxiliary systems, such as vacuum recovery units are found throughout a refinery. Gases, liquids and even solids are transferred from unit operation to unit operation by pipes. Process pipes are normally above ground but some pipes are underground.
[147, Irish EPA 1992]

2.22 Visbreaking and other thermal conversions

2.22.1 Visbreaking

Purpose and principle

Visbreaking is a well-established non-catalytic thermal process that converts atmospheric or vacuum residues to gas, naphtha, distillates and tar. It uses heat and pressure to break large hydrocarbon molecules into smaller, lighter molecules.

When vacuum residue is directly blended with the heavy fuel oil pool, significant quantities of cutter stock (normally high-value gas oil) need to be blended to the residue to meet the viscosity specifications of the heavy fuel oil. By thermally cracking the vacuum residue at relatively mild conditions, about 10 – 15 % of the feed is cracked to lighter fractions and, more importantly, the viscosity of the vacuum residue is reduced significantly. For this reason, the thermal cracker unit is normally called the ‘visbreaker’ gas oil unit.

Feed and product streams

The atmospheric residue from the crude distillation unit, the vacuum residue from the high vacuum unit, and heavy gas oils or vacuum gas oils or mixtures are typically the feedstocks. In this process, only part of the feedstock is converted and a large amount of residue remains unconverted. As no catalyst is involved in the thermal cracking process, the quality of the feedstock, in terms of metals and sulphur, is not critical. A significant quantity of gas is produced and all distillate products need further treatment and upgrading prior to running them to storage.

Process description

Thermal cracking is one of the oldest conversion processes to upgrade heavy oil fractions. At present, it is mainly used to upgrade vacuum residue. Figure 2.33 shows a simplified process flow diagram of the visbreaker unit. The most important factor in controlling the cracking severity should always be the stability and viscosity of the visbroken residue fed to the fuel oil pool. In general, an increase in the temperature or residence time results in an increase in severity. Increased severity produces higher gas-plus-gasoline yield and at the same time a cracked residue (fuel oil) of lower viscosity. Excessive cracking, however, leads to an unstable fuel oil, resulting in sludge and sediment formation during storage. Thermal cracking converts a maximum 20 % of the feed. Thermal cracking units to upgrade atmospheric residue have conversion levels significantly higher (35 – 45 %) and the viscosity of the atmospheric residue is reduced.

The feedstock is heated above 500 °C and then fed to a reaction chamber, which is kept at a pressure of about 9.65 barg. Following the reactor step, the process stream is mixed with a cooler recycle stream, which stops the cracking reactions. The product is then fed to a flasher chamber, where pressure is reduced and lighter products vaporise and are drawn off. The lighter products are fed to a fractionating tower, where the various fractions are separated. The bottoms consist of heavy residue, part of which is recycled to cool the process stream leaving the reaction chamber; the remaining bottoms are usually blended into residual fuel.

There are two types of visbreaker operations, ‘coil or furnace cracking’ and ‘soaker cracking’. Coil cracking uses higher furnace outlet temperatures (470 – 500 °C) and reaction times from one to three minutes, while soaker cracking uses lower furnace outlet temperatures (430 – 440 °C) and longer reaction times. The product yields and properties are similar. Run times of three to six months are common for furnace visbreakers and six to eighteen months for soaker visbreakers.

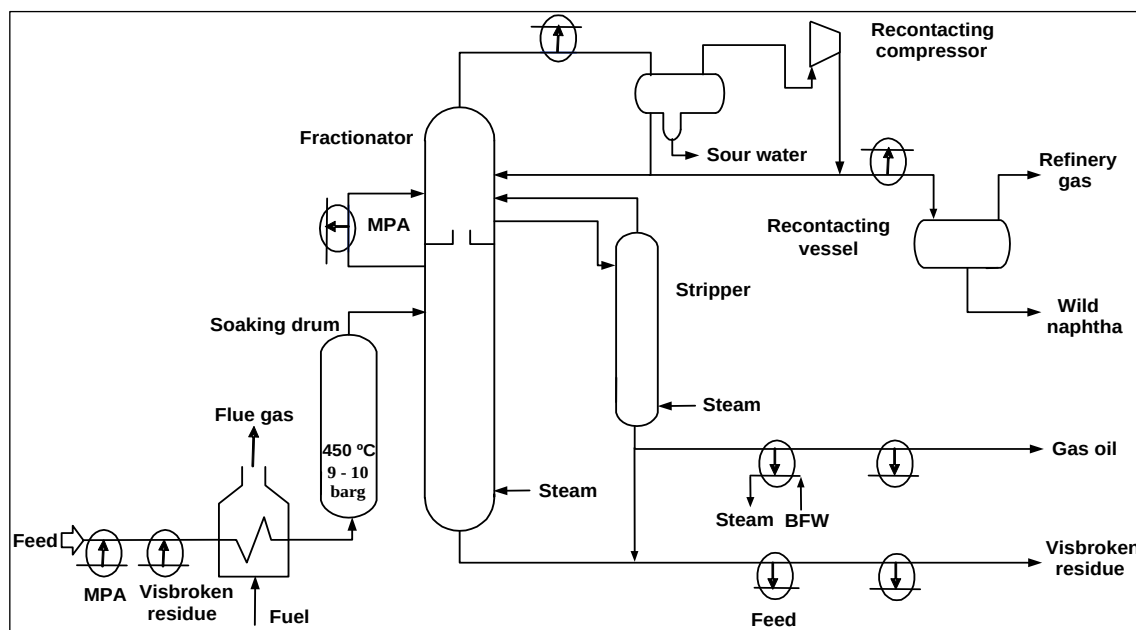


Figure 2.33: Simplified process flow scheme for a visbreaking unit

2.22.2 Thermal gas oil unit

The thermal gas oil unit (TGU) allows the conversion of the vacuum distillation residue by using a two-step thermal cracking and subsequent distillative separation into the gas oil and naphtha cuts produced. As shown in Figure 2.34, after a first thermal cracking, the resulting products are separated in a cyclone. The gaseous phase is introduced in the flash zone of the main distillation column and separated according to the desired boiling intervals. The heavy gas oil (HVGO) and the vacuum gas oil from the flash column (LVGO) are treated in a second thermal cracker and reintroduced into the column.

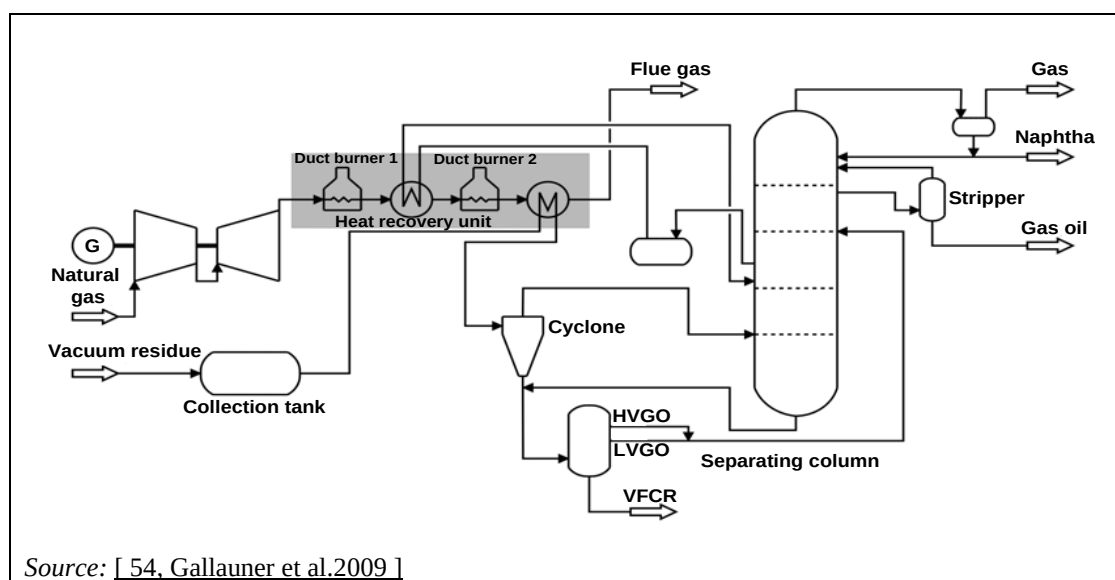


Figure 2.34: Simplified process of a thermal gas oil unit

The resulting vacuum flashed cracked residue (VFCR) has a high sulphur content and can only be used as fuel in the refinery power plant if equipped with an efficient and appropriately sized flue-gas cleaning system.

2.23 New high conversion techniques

Residue upgrading has great importance among refiners due to a continued decrease in demand for high sulphur fuel oil (HSFO) and a great demand for higher volumes and quality of middle distillates. In addition, the price differential between light/sweet and heavy/sour crudes is driving operators to process larger volumes of heavy crudes.

Refiners and engineering firms aim to minimise fuel oil production at minimum investment and operating costs. The technology options available for residue upgrading depend on the difficulty of the feed to be processed, whether it is atmospheric (AR) or vacuum residue (VR), the metal contents and the level of conversion desired.

There has not been any technology breakthrough, only marginal improvements on proven technologies. Final results will depend on how the integration within units is done.

The following tables summarise those processes that have experienced recent improvements regarding residue conversion and/or valorisation.

Table 2.12: Conversion techniques grouped by feed and chemical engineering approach

Feed	Carbon rejection	H ₂ addition	Partial oxidation
Vacuum GO	FCC	H ₂ Cracking	
Vacuum Residue	Coking Visbreaking SDA RFCC	ARDS/VRDS H-Oil HCK HDHplus	Gasification
Source: EIPPCB review			

Table 2.13: Examples of recent improvements made by several conversion techniques

BREF Section	Technique names	Technical description	Advantage	Drawbacks
3	Solvent Deasphalting	Separates by molecular weight	Separates residue from deasphalted oil	High post-treatment
5	FCC upgrade	Better catalysts enable heavier/wider feedstocks		
	Residue FCC/Deep CC	Fluidised process, two-stage regenerator	Cost-effective	
7	Delayed Coker	Low-pressure low recycling, low coke	High flexibility and high conversion to lighter	Uses much water; harder to sell coke at fair price and high capital cost
10	IGCC/Gasification		Valorisation of waste to syngas	
10	Circulating Fluid Bed Boiler (CFB)	Coke valorisation at low emission	Possible cogeneration	Solid handling
13	Atmospheric residue DS	Optimised catalyst combination		High investment and Ops cost
13	Vacuum residue DS	Higher ppH ₂		High investment and Ops cost
13	Slurry HC	Disperse phase catalyst and elevated temp	Selective conversion, minimum residue	
13	Residue HC/ebullated bed HC	Fixed bed+HT catalysts	Reduces metals, sulphur, CCR, produces high distillates	
22	Visbreaking	Rapid heat in furnace and cracked for a specific residence time in a soaking zone	Reduces viscosity, lower capital cost	High post-treatment, low conversion to light
22	Thermal GO/deep thermal conversion	Lower temp, special internal for backmixing	Selective cracking, lower investment cost	

2.24 Techniques for the elimination and the valorisation of external waste used as a secondary raw material

There is an increasing role played by the refineries in recycling waste oil, not only managing their own residues but also valorising external waste.

Some wastes are partly used as feedstock in the EU refineries, as follows:

- Re-refining of waste oil

Used oil from different applications is first collected and then part of it is sent back to refineries. In 2006, in the EU, this recycling effort represented only 0.1 % of the crude oil feedstock, however this initiative is growing.

The largest group of end users that are recycling oil are auto repair shops, large industrial consumers of lubricants (e.g. ironworks, mines, power plants and electricity distribution networks), and large transportation fleets. Table 2.14 shows the order of magnitude by quantities by country.

- Recycling of waste rubber of asphalt grades

There is a large volume of spent tyres in the EU. In some processes, tyres are converted into powder and then mixed with asphalt grades.

- Waste oil hydrogenated in refineries

For a more in-depth description, see Chapter 6, (hydro)isomerisation. There are some examples of the recycling of animal and vegetable oil (waste) using retrofitted desulphurisation units: e.g. Cepsa (Spain) started in 2011 and plan a 100 000 m³/year production. Oil is hydrogenated and then mixed in diesel gasoline grades.

Table 2.14: Re-refining waste oil in Europe

Member State	Collected waste oil in 2006 (tonnes)	Distillation of waste oil (tonnes)			
		Refining (base oil)	Burning (replacing coal)	Burning (replacing heavy fuel oil)(*)	Other/ unknown
Austria	39 596	12 396	24 700	2 500	
Belgium	60 000	15 000	500	25 000	19 500
Bulgaria	17 000			1 200	15 800
Cyprus	4 300			4 300	
Czech Republic	32 867	986	4 800	27 081	
Denmark	20 000	15 500	2 000	2 500	
Estonia	5 400		11 250	2 700	
Finland	22 500		39 130	11 250	
France	224 759	99 403	70 000	61 439	24 787
Germany	525 000	135 000		295 000	25 000
Greece	36 000	36 000			
Hungary	27 823		6 000	7 823	14 000
Ireland	20 000				20 000
Italy	216 300	172 600		34 600	9 100
Latvia	11 000		5 500	5 500	
Lithuania	14 000		7 000	7 000	
Luxembourg	5 364	5 364		0	
Malta	1 200				1 200
Netherlands	50 000	18 000		32 000	
Poland	76 500	63 500	3 000	10 000	
Portugal	28 700	6 800	3 550	13 550	4 800
Romania	27 663		9 500	16 147	2 016
Slovenia	3 967			3 499	468
Slovakia	15 000		6 000	9 000	
Spain	216 045	140 084		74 362	1 599
Sweden	45 000	8 000	37 000		
United Kingdom	350 000			270 000	80 000
Total:	2 095 984	728 633	232 630	916 451	218 270
Percentage (%)	100 %	35 %	11 %	44 %	10 %
(*) Including direct burning and simple treatment.					
Source: GEIR 2008 quoted by Oköpol – 2008					

2.25 Techniques for the abatement of emissions

There are many non-production techniques in use in a refinery. Particularly relevant, for this document, are those techniques used to control and abate emissions to air, water and soil. Descriptions of many of these techniques can be found in the CWW BREF [6, COM 2003] [REFERENCE BOOKMARK 8787]. These techniques are not described in this chapter because they are typically techniques that might be considered in the determination of BAT and consequently are extensively described and analysed in Chapter 4 (see Sections 4.23 and 4.24).

Even if some preventive techniques or primary measures can also be implemented, pollutants such as NO_x, particulates, H₂S, SO₂, other sulphur compounds and VOCs, among others, are typically abated by end-of-pipe techniques. One of the largest systems within a refinery is the abatement of H₂S produced on site. These systems typically contain an amine scrubbing system and a sulphur recovery unit to convert H₂S into sulphur, a by-product produced within refineries.

Flares are another technique used within the refinery for safety and environmental reasons. Techniques for the abatement of odour and noise are also relevant for refineries. Specific information on flare systems can be found in the CWW BREF [6, COM 2003].

Most refineries treat waste water on site using end-of-pipe waste water treatment facilities prior to discharge. However, several refineries utilise off-site waste water treatment services. Both on-site and off-site waste water treatment facilities reduce the amounts of pollutants that are discharged into the receiving environment.

Refineries also generate solid wastes. Some of them are recycled within the refinery, others (e.g. catalysts) are recycled by specialist companies and others are disposed of. Soil contamination prevention techniques are also relevant to the whole refinery.

3 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS

This chapter provides data and information about current emission and consumption levels in existing installations at the time of writing (2009 – 2013). Because it covers many types and sizes of refineries, the data are very wide-ranging. The goal of the chapter is to bring together the emission and consumption levels of the refinery as a whole and for each specific process. The data cited will, in most cases, enable an estimate of the concentration and load of emissions, in turn enabling a competent authority issuing a permit to verify the information provided in the permit application.

Section 3.1 gives an overview of the main emissions and consumption of European refineries as a whole. It is not a simple aggregation of the emissions and consumption in the other sections: most of them cannot be aggregated because of the varying integration of processes in refineries.

Sections 3.2 to 3.22 cover the emissions and consumption from the various processes/activities covered by this document. Sections 3.23 to 3.25 cover the emissions generated by the techniques used to abate emissions, including the emissions from sulphur recovery units. The chapter ends with a section on monitoring, which covers the monitoring systems typically applied in refineries and provides some discussion on their application.

3.1 Current emission and consumption levels in refineries as a whole

Refineries are industrial sites that manage huge amounts of raw materials and products and are also intensive consumers of energy and water. From storage and the refining process they generate emissions to the atmosphere and to water and they may also potentially pollute the soil.

This chapter addresses these three media, and the pollutants that affect them, and is a summary of the emissions from all refinery processes. The main environmental problems were mentioned in Chapter 1 (Section 1.4), but without figures. This section aims to quantify refinery emissions.

Although the principal raw material input to petroleum refineries is crude oil, refineries use and generate a large number of chemicals, some of which leave the facilities as discharges of air emissions, waste water or solid waste. Pollutants generated typically include ammonia (NH₃), carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO), hydrogen sulphide (H₂S), metals, nitrogen oxides (NO_x), particulates, spent acids (e.g. HF, H₂SO₄), sulphur oxides (SO_x), volatile organic compounds (VOC) and numerous other organic compounds.

Figure 3.1 shows a simplified example of what is consumed and emitted by a refinery. This figure only focuses on the main typical pollutants, among more than 90 specific compounds that have already been identified as likely to be generated by refining processes and activities [161, USAEPA 1995]. The great majority are pollutants to air. In this figure, low values in the ranges normally correspond to refineries with abatement techniques and good environmental performance and practices, whereas high values typically correspond to refineries without abatement techniques.

Table 3.1 shows the environmental accounts of refinery processes, and provides a summary of the impact on the different media from the different activities found within refineries.

Table 3.1: Environmental accounts of refinery processes

Process/Functional unit	Environmental item						
	Air	Waste water	Waste	Substances and energy	Waste heat	Noise	Safety
Fundamental processes							
Delivery	—	—	—	—	—	0	X
Loading	X	—	—	—	—	X	X
Storage	X	0	X	0	0	—	X
Process furnaces	X	—	0	X	X	X	X
Separation processes							
Crude oil atmospheric distillation unit	X	X	0	X	X	0	X
Vacuum distillation unit	X	X	0	X	X	0	X
Gas separation unit	X	0	0	0	0	0	X
Conversion processes							
Thermal cracking, visbreaking	X	X	0	X	X	0	X
Delayed coking	X	X	X	X	X	X	X
Catalytic cracking	X	X	X	X	X	0	X
Hydrocracking	X	X	X	X	X	0	X
Bitumen blowing	X	X	X	X	X	0	X
Reforming	X	X	X	X	X	0	X
Isomerisation	X	X	X	X	X	0	X
MTBE production	X	X	X	X	0	0	X
Alkylation	X	0	X	X	0	0	X
Refining processes							
Hydrosulphurisation	X	X	X	X	X	0	X
Sweetening	X	X	X	X	0	0	X
Gas washing	X	0	X	X	0	0	X
Lubricating oil production	X	X	X	X	0	0	X
Extractions							
- with solvents	X	0	0	X	0	—	X
- with molecular sieves	X	—	X	X	0	—	X
Other processes							
Sulphur plant	X	X	0	0	0	0	X
Flare	X	X	0	0	0	X	X
Cooling tower	X	X	0	0	0	0	0
Waste water treatment	X	X	X	X	0	—	0
Blending units	X	X	0	0	0	—	X
Off-gas clean-up (Exhaust gas recovery unit)	X	X	X	0	0	0	X
NB: X: high impact 0: small impact —: very small or no impact							
Source: [222, UBA 2000]							

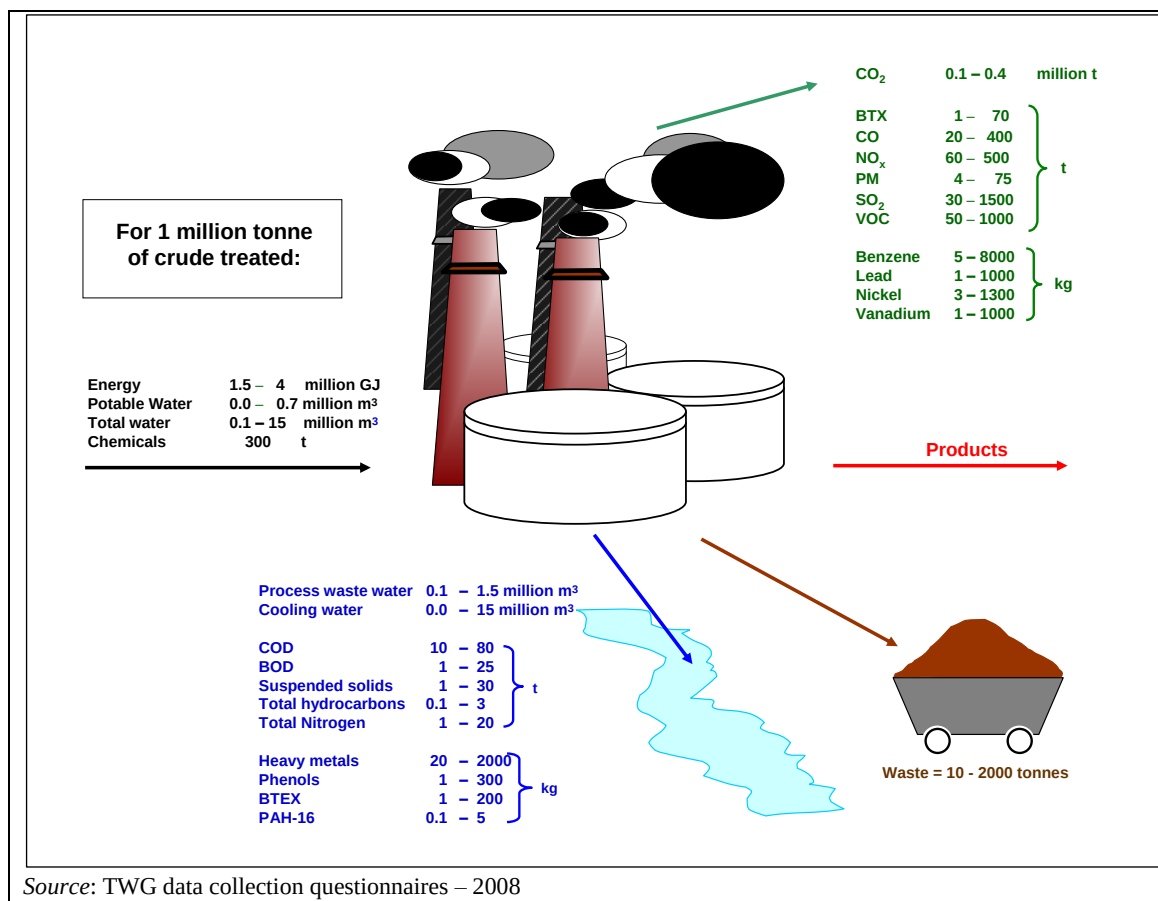
3.1.1 Present consumption levels in refineries

3.1.1.1 Energy

General information

Petroleum refining is one of the most energy-intensive industries. In a country like the US, refining activities account for 28 % of the energy consumed by industry.

Energy is required by the combustion systems and process units. The largest energy use is of internal or external fuels in a combustion plant, which can be up to 200 MW thermal input in size. Some refineries use Combined Heat and Power (CHP) units to raise some of their steam and electricity. Such units may be operated by third parties and export some of their energy. Also, they may use commercial rather than internal refinery fuels. Processes such as catalytic cracking can provide energy from the burn-off of coke, usually supplemented by internal fuel for efficient heat recovery. Sulphur removal from products is energy-intensive as it requires hydrogen production.



Source: TWG data collection questionnaires – 2008

Figure 3.1: Example of specific emissions and consumption in European refineries

The actual specific consumption levels of a sample of European refineries in recent years are shown in Table 3.2, ranging from 1.5 GJ/t to 4.0 GJ/t of crude, with an average of 2.75 GJ/t. Around 3 – 9 % of the crude feedstock received is burnt in the refinery. As shown in Figure 3.3, the site's overall CO₂ emissions are rather narrowly correlated to specific consumption.

Growing impact of desulphurisation processes

Processes that have the greatest throughput dominate energy consumption; atmospheric distillation and, to a lesser extent, vacuum distillation units represent together 35 – 40 % of the total process energy consumed in a refinery. However, it can be noted from Figure 3.2 that energy consumption is also clearly related to the sulphur input recovered from the overall refinery feedstock, linked to the fact that, on average, another 20 – 25 % of this energy is spent in hydrotreating.

Figure 3.2 gives the distribution of energy consumption for each main process typically operated in US refineries, calculated as an average from the 146 refineries that were operated in 2001 [68, Worrell et al.2005]. In this graphic, all data are expressed in primary energy (see the graphic footnotes).

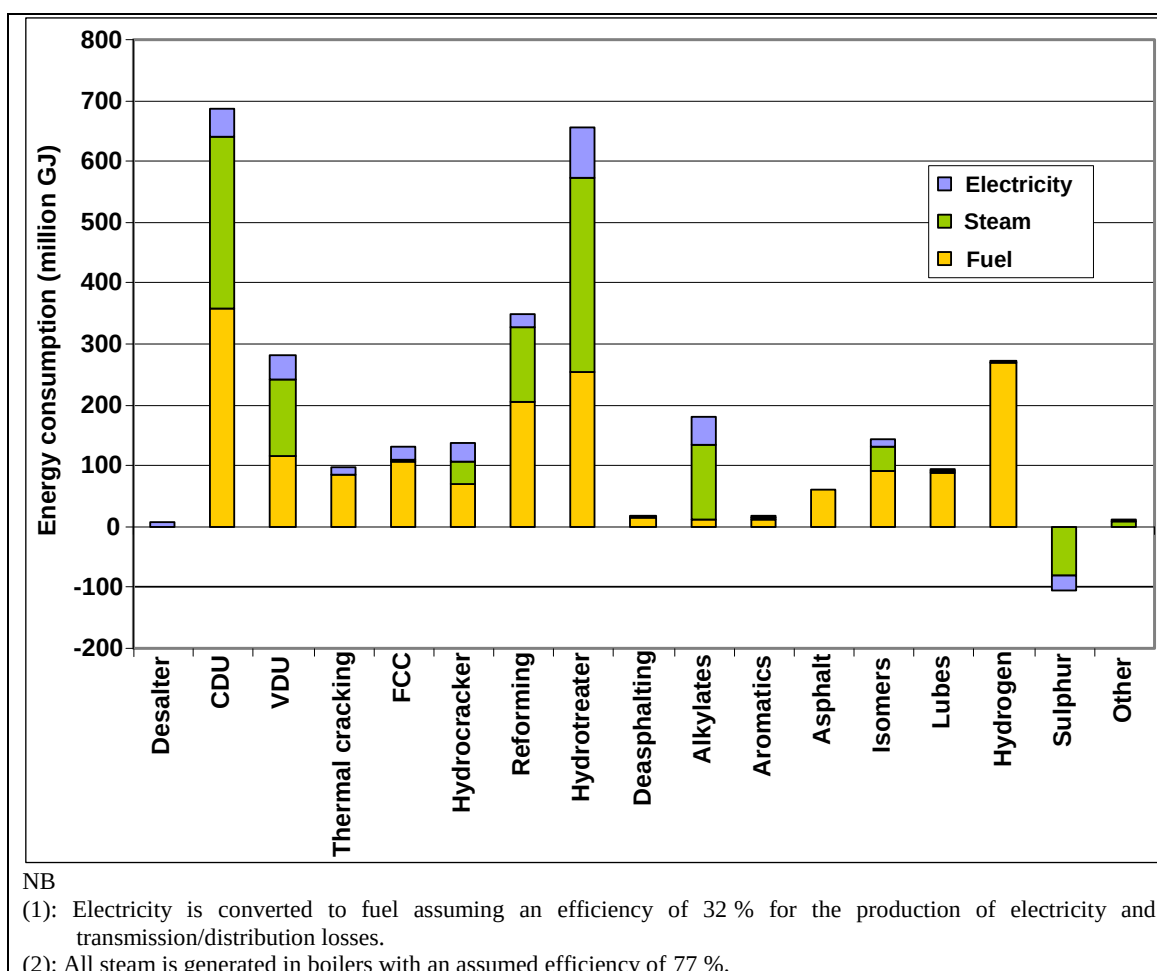


Figure 3.2: Estimated primary energy consumption distributed by refining process in the US

Impact of site complexity

It is interesting to notice in Figure 3.3 that, despite quite a large dispersion of values, there is also a clear general trend for most complex sites to be associated with highest specific energy consumption levels.

Use of natural gas

A growing part of necessary energy comes from the supply of external fuels, especially natural gas which is used in 31 out of these 48 refineries (64.5 % of the sample). Natural gas represents on average 17 %, and up to 82 %, of the overall consumption of the sites concerned. As shown in Figure 3.4, there is no obvious correlation between the part of total gaseous fuels (RFG + eventual external supply of natural gas) and the specific energy consumption. However, refineries where natural gas is the most intensively used are usually operating recent CHP plants for their steam delivery; it is then not surprising that the largest natural gas use closely correlates with the best specific energy consumption levels.

Table 3.2: Specific energy consumption and other relevant data for a selection of EU refineries

Questionnaire label	Nelson Index	Total feedstock refined	Net thermal energy used	Specific energy consumption	Specific CO ₂ emission	Natural gas/total energy	Total gaseous fuels/total energy	S emitted/S input (%)
N°		kt	10 ⁶ GJ	GJ/t	t/t	%	%	%
1	6.2	9096	42.04	4.6	0.31	7 % (*)	52 % (*)	NA
2	11.2	606	NA	NA	0.28	1 %	6 %	3.8 %
3	5.7	3483	5.85	1.7	0.13	0 %	92 %	5.3 %
4	3.1	4900	8.37	1.7	0.10	0 %	100 %	0.8 %
5	6.8	2772	5.75	2.1	0.15	0 %	100 %	2.0 %
6	13.5	12400	43.26	3.5	0.24	82 %	89 %	2.2 %
7	6.4	3268	7.05	2.2	0.15	0 %	96 %	5.9 %
8		953	3.25	3.4	0.27	35 %	35 %	5.9 %
9	6.6	5727	12.11	2.1	0.14	3 %	86 %	4.9 %
10	6.8	8852	22.13	2.5	0.16	8 %	67 %	7.5 %
11	6.2	9350	20.41	2.2	0.16	10 %	68 %	4.9 %
12	9.0	6412	20.77	3.2	0.22	0 %	61 %	13.4 %
13	6.0	5303	16.45	3.1	0.25	3 %	74 %	11.2 %
14	9.3	16552	60.95	3.7	0.24	41 %	85 %	5.2 %
15	6.9	4858	12.09	2.5	0.15	0 %	73 %	10.8 %
16	8.7	7153	21.01	2.9	0.17	9 %	78 %	6.2 %
17	4.0	728	1.94	2.7	0.23	0 %	63 %	10.2 %
18	12.9	8272	19.05	2.3	0.17	28 %	100 %	0.8 %
19	5.1	3359	NA	NA	0.11	NA	NA	NA
20	12.9	9243	28.92	3.1	0.22	13 %	71 %	4.9 %
21	13.1	5627	43.05	7.7	0.69	1 %	29 %	3.5 %
22	7.2	8635	25.71	3.0	0.25	4 %	89 %	3.0 %
23	8.4	NA	NA	NA	NA	0 %	92 %	NA
24	4.9	8653	5.84	0.7	0.10	0 %	54 %	2.7 %
25	9.7	3613	7.84	2.2	0.14	34 %	97 %	0.5 %
26	10.8	10193	28.10	2.8	0.23	2 %	84 %	1.1 %
27	10.8	19151	68.50	3.6	0.29	29 %	78 %	2.5 %
28	9.4	14251	50.25	3.5	0.26	41 %	54 %	2.6 %
29	9.4	3817	13.80	3.6	0.27	0 %	41 %	13.9 %
30	6.3	10490	24.07	2.3	0.20	2 %	50 %	4.4 %
31	6.7	12087	31.34	2.6	0.17	0 %	64 %	3.7 %
32	11.4	5886	14.23	2.4	0.20	29 %	74 %	4.5 %
33	4.6	4610	9.43	2.0	0.14	0 %	46 %	3.0 %
34	8.6	10462	28.81	2.8	0.23	7 %	58 %	3.8 %
35	5.7	3624	9.74	2.7	0.18	27 %	51 %	7.0 %
36	10.1	5622	17.63	3.1	0.24	0 %	46 %	4.1 %
37	9.5	7293	22.02	3.0	0.22	17 %	67 %	3.3 %
38	7.3	8183	20.44	2.5	0.17	4 %	59 %	7.4 %
39	8.2	10098	22.98	2.3	0.18	0 %	99 %	0.2 %
40	6.2	5668	9.45	1.7	0.10	7 %	89 %	0.6 %
41	6.5	3942	9.10	2.3	0.13	0 %	100 %	0.3 %
42	12.0	10916	28.64	2.6	0.17	3 %	100 %	6.2 %
43	8.7	15474	46.57	3.0	0.20	22 %	70 %	7.9 %
44	1.6	4410	NA	NA	0.59	0 %	1 %	5.2 %
45	8.4	10050	37.80	3.8	0.27	0 %	59 %	18.9 %
46	6.2	9712	24.42	2.5	0.18	20 %	82 %	8.6 %
47	11.6	11871	25.19	NA	0.20	0 %	76 %	11.6 %
48	8.4	6900	10.85	1.6	0.53	0 %	44 %	1.7 %
49	5.7	15000	32.00	2.1	0.14	25 %	100 %	3.2 %
50	10.5	4620	13.88	3.0	0.20	0 %	95 %	4.5 %
51	8.4	4400	14.40	3.3	0.22	6 %	95 %	8.4 %
52	10.9	4990	9.77	2.0	0.26	3 %	89 %	4.7 %
53	3.8	NA	6.20	NA	NA	0 %	91 %	NA
54	5.4	10794	NA	NA	0.15	NA	NA	NA
55	5.1	940	NA	NA	NA	0 %	25 %	0.7 %
56	12.4	6276	11.81	1.9	0.18	3 %	48 %	3.0 %
Number of values	56	55	54	50	48	53	53	51

	Total feedstock refined	Net thermal energy used	Specific energy consumption	Specific CO ₂ emission	Natural gas/total energy	Total gaseous fuels/total energy	S emitted/S input (%)
	kt	10 ⁶ GJ	GJ/t	t/t	%	%	%
Minimum	606	2	0.67	0.10	0.0 %	0.9 %	0.2 %
Maximum	19 151	69	7.65	0.69	82.3 %	100 %	18.9 %
Average	7 436	22	2.75	0.22	9.8 %	70.5 %	5.1 %
Sum	401 544	1 075					
5th Percentile			1.67	0.106	0.0 %	27.4 %	0.6 %
95th Percentile			3.73	0.395	37.1 %	100 %	12.5 %

NA: these data have not been made available to the TWG.
Source: TWG data collection for 2008 except (*) 2009

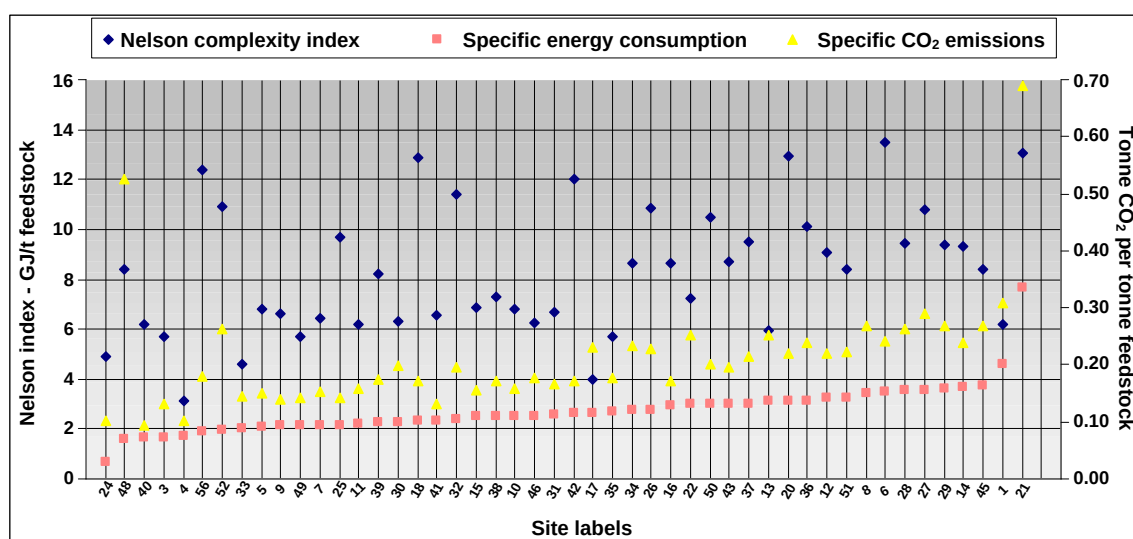


Figure 3.3: Specific energy consumption compared to CO₂ emissions and site complexity for a sample of EU refineries

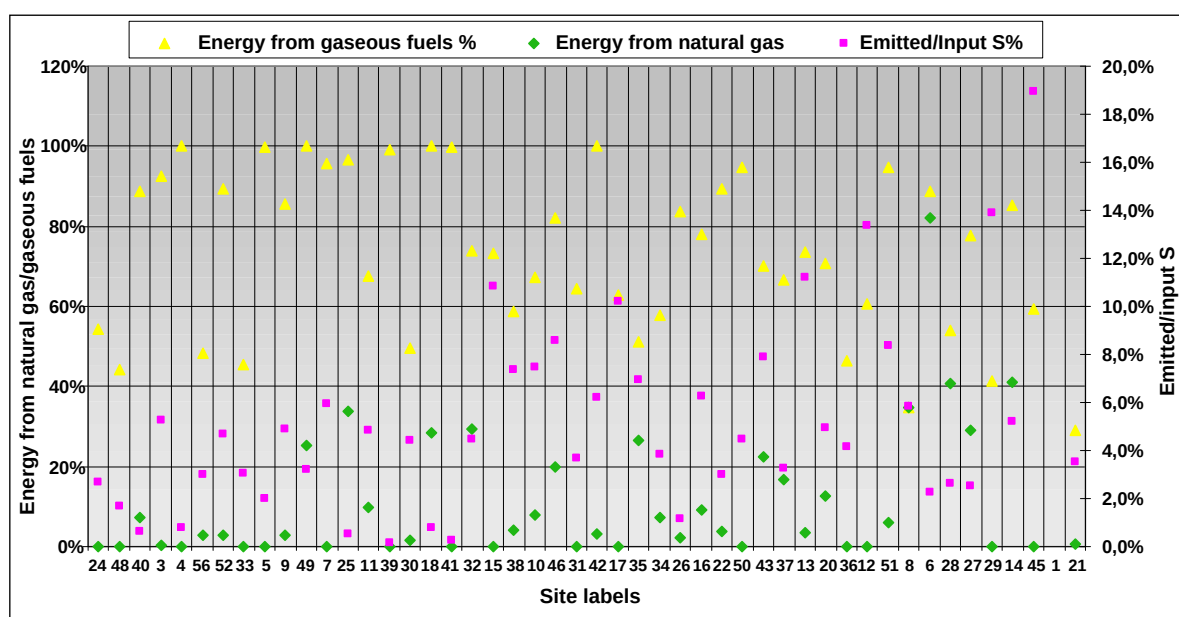


Figure 3.4: Use of gaseous fuels and emitted part of sulphur input for a sample of EU refineries sorted by ascending order of specific energy consumption

3.1.1.2 Water

Water and steam are mainly used:

- in the various refinery processes, to assist the distillation process or the cracking of hydrocarbons, in overhead systems, and for washing, scrubbing, quenching or (steam) stripping. The desalter is the biggest user, and the main producer of waste water in oil refineries (with the exception of base oil refineries);
- for tank and flare seal drains;
- for cleaning operations;
- for steam generation as a feedstock for boilers and CHPs;
- for cooling systems.

From a qualitative point of view, the first three categories of use generate the main part of the organic load which must be abated in the WWTP, since the water will have been in direct contact with hydrocarbons and is usually contaminated. This type of water is typically referred to as process water. On the other hand, from a quantitative point of view, the amount of water used depends primarily on the type of refinery and, especially, on the cooling systems used: closed, open recirculating, or once-through systems.

Actual specific usages of water of a sample of European refineries are displayed in Table 3.3. Most of it (90 % of the data - from the 5th to 95th percentiles) ranged between 0.2 m³/t and 25 m³/t of feedstock refined. The largest part (more than 50 % on average) is still used for cooling. As well, as shown in Figure 3.5, the highest specific usages (above 1 m³/t) at the site level are always determined by the highest cooling usage. They relate to sites where the greatest proportion of once-through cooling circuits are still used.

Potable water from public supply represents, on average, 3 % of the overall usage of these refineries, but its use varies greatly. Some sites do not use any potable water, while other sites fully rely upon it, including for purposes other than sanitary use.

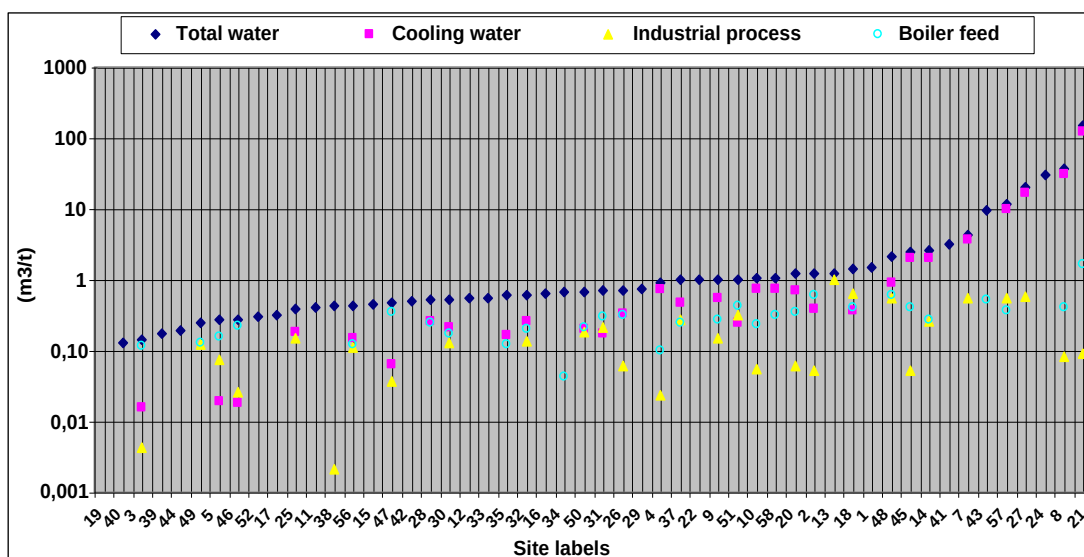


Figure 3.5: Specific water usage data for a selection of European refineries

Table 3.3: Water consumption data for a set of European refineries

Site label	Nelson Index	Total water consumed	Specific water consumption	Water for industrial processes			Water for boilers feed			Water for cooling systems			Proportion of use of fresh water		
		Mm ³ /yr	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t
1	6.2	13.50	1.48	NA			NA			NA			NA		
2	11.2	0.74	1.22	31 000	4.2 %	0.05	360 000	49 %	0.59	235 000	32 %	0.39	41 750	5.6 %	0.07
3	5.7	0.50	0.14	15 000	3.0 %	0.004	412 000	83 %	0.12	55 000	11 %	0.02	495 500	100 %	0.14
4	3.1	4.42	0.90	117 000	2.6 %	0.02	500 000	11 %	0.10	3 780 000	86 %	0.77	25 000	0.6 %	0.01
5	6.8	0.74	0.27	204 000	27.5 %	0.07	432 000	58 %	0.16	54 000	7 %	0.02	743 000	100 %	0.27
7	6.4	13.65	4.18	1802 816	13.2 %	0.55	NA			11 808 517	86 %	3.61	41 200	0.3 %	0.01
8	NA	35.81	37.56	79 504	0.2 %	0.08	383 091	1 %	0.40	34 845 753	97 %	36.55	463 677	1.3 %	0.49
9	6.6	5.79	1.01	873 560	15.1 %	0.15	1 581 120	27 %	0.28	3 162 240	55 %	0.55	0	0.0 %	0.00
10	6.8	9.20	1.04	477 856	5.2 %	0.05	2 030 890	22 %	0.23	6 649 878	72 %	0.75	40 308	0.4 %	0.00
11	6.2	3.77	0.40	NA			NA			NA			3 766 686	100 %	0.40
12	9.0	3.46	0.54	NA			NA			NA			70 208	2.0 %	0.01
13	6.0	6.58	1.24	5 384 185	81.8 %	1.02	NA			NA			50 904	0.8 %	0.01
14	9.3	42.47	2.57	4 351 435	10.2 %	0.26	4 457 867	10 %	0.27	33 576 647	79 %	2.03	81 020	0.2 %	0.00
15	6.9	2.16	0.44	NA			NA			NA			274 169	12.7 %	0.06
16	8.7	4.66	0.65	NA			NA			NA			55 787	1.2 %	0.01
17	4.0	0.23	0.31	NA			NA			NA			226 180	100 %	0.31
18	12.9	11.90	1.44	5 306 385	44.6 %	0.64	3 297 800	28 %	0.40	3 038 516	26 %	0.37	255 746	2.1 %	0.03
20	12.9	11.02	1.19	574 218	5.2 %	0.06	3 232 352	29 %	0.35	6 552 703	59 %	0.71	0	0.0 %	0.00
21	13.1	842.09	149.65	497 281	0.1 %	0.09	9 447 040	1 %	1.68	831 672 535	99 %	147.80	474 469	0.1 %	0.08
22	7.2	8.62	1.00	NA			NA			NA			0	0.0 %	0.00
23	8.4	17.97	NA	NA			NA			NA			12 881	0.1 %	NA
24	4.9	266.18	30.76	NA			NA			NA			435 714	0.2 %	0.05
25	9.7	1.40	0.39	547 000	39.0 %	0.15	NA			653 000	47 %	0.18	547 000	39.0 %	0.15
26	10.8	7.19	0.71	623 664	8.7 %	0.06	3 162 240	44 %	0.31	3 408 192	47 %	0.33	7 194 096	100 %	0.71
27	10.8	388.84	20.30	11 028 626	2.8 %	0.58	NA			377 541 509	97 %	19.71	11 294 307	2.9 %	0.59
28	9.4	7.38	0.52	NA			3 510 671	48 %	0.25	3 722 846	50 %	0.26	0	0.0 %	0.00
29	9.4	2.89	0.76	NA			NA			NA			67 035	2.3 %	0.02
30	6.3	5.54	0.53	1 358 440	24.5 %	0.13	1 824 770	33 %	0.17	2 274 000	41 %	0.22	82 580	1.5 %	0.01
31	6.7	8.35	0.69	2 595 498	31.1 %	0.21	3 604 606	43 %	0.30	2 144 738	26 %	0.18	281 000	3.4 %	0.02
32	11.4	3.51	0.60	799 098	22.8 %	0.14	1 158 205	33 %	0.20	1 509 710	43 %	0.26	0	0.0 %	0.00
33	4.6	2.56	0.55	NA			NA			NA			1 465 000	57.3 %	0.32
34	8.6	6.90	0.66	NA			441 049	6 %	0.04	NA			6 902 700	100 %	0.66
35	5.7	2.15	0.59	NA			451 435	21 %	0.12	600 219	28 %	0.17	551 648	25.6 %	0.15

Site label	Nelson Index	Total water consumed	Specific water consumption	Water for industrial processes			Water for boilers feed			Water for cooling systems			Proportion of use of fresh water		
		Mm ³ /yr	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t	m ³ /yr	%	m ³ /t
37	9.5	7.14	0.98	1952 263	27.3 %	0.27	1 760 370	25 %	0.24	3 415 251	48 %	0.47	4 799 449	67.2 %	0.66
38	7.3	3.46	0.42	17 000	0.5 %	0.002	NA			NA			142 000	4.1 %	0.02
39	8.2	1.75	0.17	NA			NA			NA			0	0.0 %	0.00
40	6.2	0.72	0.13	NA			NA			NA			721 000	100 %	0.13
41	6.5	12.41	3.15	NA			NA			NA			1 171 395	9.4 %	0.30
42	12.0	5.41	0.50	NA			NA			NA			125 681	2.3 %	0.01
43	8.7	148.39	9.59	NA			8 201 500	6 %	0.53	NA			450 000	0.3 %	0.03
44	1.6	0.85	0.19	NA			NA			NA			14 100	1.6 %	0.00
45	8.4	24.87	2.47	530 000	2.1 %	0.05	4 016 000	16 %	0.40	20 260 000	81 %	2.02	35 000	0.1 %	0.00
46	6.2	2.69	0.28	252 957	9.4 %	0.03	2 200 270	82 %	0.23	175 800	7 %	0.02	59 697	2.2 %	0.01
47	11.6	5.52	0.46	431 427	7.8 %	0.04	4 076 298	74 %	0.34	748 275	14 %	0.06	262 800	4.8 %	0.02
48	8.4	14.85	2.15	3 861 846	26.0 %	0.56	4 214 512	28 %	0.61	6 140 076	41 %	0.89	8 713 325	58.7 %	1.26
49	5.7	3.70	0.25	1 795 317	48.5 %	0.12	1 909 028	52 %	0.13	NA			3 704 345	100 %	0.25
50	10.5	3.10	0.67	859 919	27.7 %	0.19	984 095	32 %	0.21	934 425	30 %	0.20	0	0.0 %	0.00
51	8.4	4.50	1.02	1 402 658	31.2 %	0.32	1 837 388	41 %	0.42	1 074 965	24 %	0.24	2 337 675	52.0 %	0.53
52	10.9	1.48	0.30	NA			NA			NA			34 124	2.3 %	0.01
53	3.8	0.96	NA	557 000	58.2 %	NA	400 000	42 %	NA	NA			450 000	47.0 %	NA
56	12.4	2.70	0.43	680 236	25.2 %	0.11	768 017	28 %	0.12	928 026	34 %	0.15	0	0.0 %	0.00
57	8.2	68.84	11.91	3 109 536	4.5 %	0.54	2 073 024	3 %	0.36	63 572 370	92 %	11.00	84 802	0.1 %	0.01
58	10.2	12.15	1.06	NA			3 613 982	30 %	0.32	8 284 316	68 %	0.72	248 923	2.0 %	0.02
Number of values:	57	53	51	31	31	30	31	31	30	30	30	30	52	52	50
Minimum:		0.23	0.13	15 000	0.06 %	0.002	360 000	1 %	0.04	54 000	7 %	0.02	0	0.0 %	0.00
Maximum:		842	149.65	11 028 626	81.8 %	1.02	9 447 040	83 %	1.68	831 672 535	99 %	147.80	11 294 307	100 %	1.26
Average:		39	5.89	1 681 185	19.7 %	0.22	2 462 633	32 %	0.33	47 760 617	51 %	7.69	1 140 267	23.3 %	0.16
5th percentile		0.73	0.18	24 000	0.36 %	0.013	391 546	2 %	0.110	109 360	9 %	0.019	0	0.0 %	0.000
95th percentile		196	25.53	5 345 285	53.3 %	0.612	6 329 684	78 %	0.603	236 255 396	97 %	28.97	7 033 828	100 %	0.659
NA: these data have not been made available to the TWG. Source: [TWG data collection questionnaires]															

Figure 3.6 shows in more detail, and with a linear scale instead of the logarithmic one used in Figure 3.5, a breakdown of the main water usages for the subsample of European refineries for which this information was fully available. What appears is the rather constant water use related to the boiler feed in all of these sites, regardless of their increasing total site usage. Furthermore, this figure clearly displays the beneficial effect of the closed-loop cooling system on the site's overall specific usage.

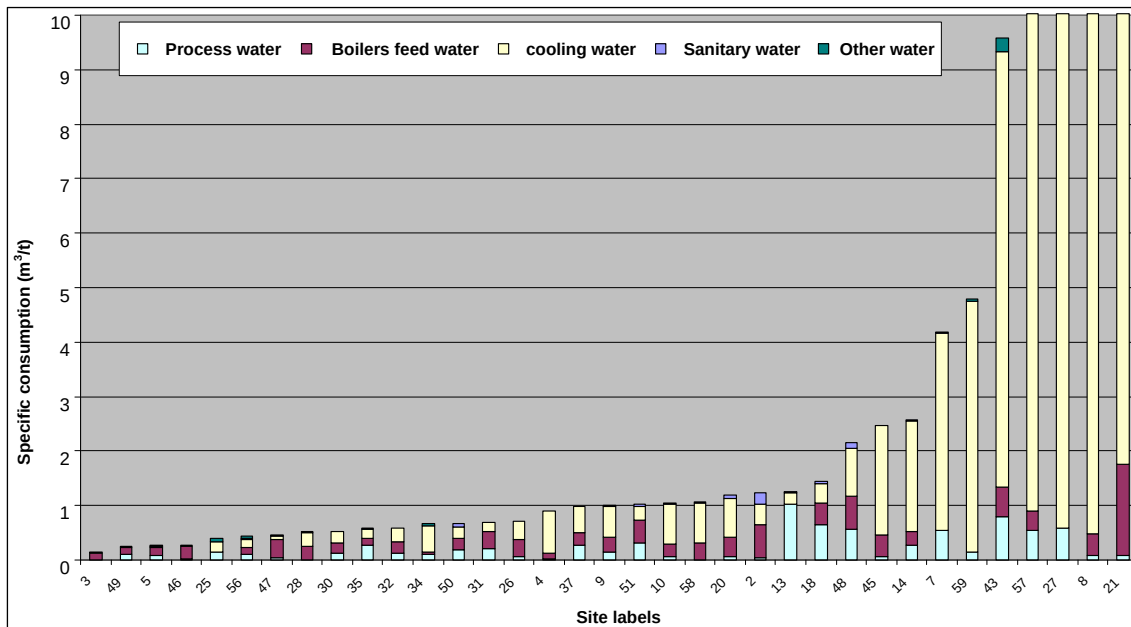


Figure 3.6: Specific water consumption breakdown for a sample of European refineries

3.1.2 Emissions to air

The main air emissions from a refinery are CO₂, SO_x, NO_x, VOC and particulates (dust, soot and associated heavy metals (mainly V and Ni)). However, noise, odour, H₂S, NH₃, CO, CS₂, benzene, toluene, dioxins, HF and HCl also contribute to the air emissions. They emerge typically from sources such as stacks of process furnaces and boilers, regenerators (FCC), individual items such as valves and pump seals, and to a lesser extent from flares and incinerator stacks. Some documents establish emissions factors for the calculation of air emissions from refineries. [181, USAEPA 1996], [172, MRI 1997] The E-PRTR regulation [74, EEA 2010] requires refineries to make inventories and report annual emissions of a large number of substances since 2007.

3.1.2.1 Carbon dioxide emissions

Almost all of the carbon present in crude oil, once produced from the oil well, will be converted into CO₂. A small portion (<3 – 10 %) of the CO₂ will be converted in the refinery during the processing of crude oil into marketable products. The remainder will be converted into CO₂ once the refined oil products are sold and subsequently consumed by the various sectors of industry and private consumers.

In 2007, oil refineries in the EU-27 (Romania and Bulgaria excluded) emitted around 135 Mt of CO₂. In 1990, this figure was 115 Mt of CO₂. The 15 % increase of CO₂ emissions between 1990 and 2007 is mainly linked to the increasing average site complexity, the diversification of refining processes and the significant increase of hydrotreatment capacities for deeper product desulphurisation and conversion.

The share of CO₂ emissions from oil refining in the total greenhouse gas emissions was, in 2007, around 3 % at the EU-15 level. At the individual Member State level, it ranged from around 0.5 % (for Ireland) to 5 % (for the Netherlands).

Actual specific emissions of a sample of European refineries for recent years are displayed in Table 3.2 in Section 3.1.1.1. The largest part (90 % of them from the 5th to 95th percentiles) range within 0.11 – 0.39 t/t of feedstock processed, with an average of 0.22 t/t. As shown in Figure 3.3, the highest values are often associated with the most complex sites.

At the individual site level, CO₂ emissions by themselves ranged from 0.168 to 5.547 million tonnes per year. However, the lowest and highest emissions originate from two refineries with nearly the same CO₂ specific emissions (0.28 – 0.29 t/t), which is close to the European average.

The main emission sources for CO₂ are the process furnaces and boilers, gas turbines, FCC regenerators, flare systems and incinerators.

3.1.2.2 Nitrogen oxides emissions

The term NO_x, by convention, only refers to NO (nitrogen monoxide) and NO₂ (nitrogen dioxide). N₂O can be also found in flue-gases from FCCs and some SCR. In most combustion processes NO contributes to over 90 % of the total NO_x. However, as it is rapidly oxidised to NO₂ in the atmosphere, emissions of NO are expressed as NO₂.

Contributing processes and units

Based on the information gathered by the TWG, Figure 3.7 and Figure 3.8 display site-level data on the NO_x specific emissions and the main NO_x-contributing units and processes within a sample of European refineries. The main emission sources of NO_x are combustion processes, i.e. process furnaces and boilers, CHP and gas turbines, FCC regenerators, and to a lesser extent, eventual waste gas incinerators and the flare system. However, the respective weights of these units in the overall site emissions are highly variable, as shown in the same figures.

In the case of refineries without a FCC unit, the major NO_x contribution obviously comes from furnaces and boilers, which account most often for about 60 – 90 % of emissions, as shown in Figure 3.7. Gas turbines and CHP, when they are operated on such plants, are responsible for a significant part (30 – 50 %) of NO_x emissions, and are associated with the highest specific emissions at the site level. SRU and flare systems usually account for less than 5 – 10 % of emissions.

In the case of a refinery configuration including a FCC unit, furnaces and boilers remain the major NO_x contributors and generate 50 – 80 % of site emissions, while the FCC by itself may only represent 15 – 25 % of them. As displayed in Figure 3.8, most of the remainder is emitted by CHP and gas turbines which, as stated above, are clearly related to highest specific emissions reported.

When operating a coker, coking emissions can also represent a very significant contribution (up to 40 %) which appears here in the ‘Other’ category.

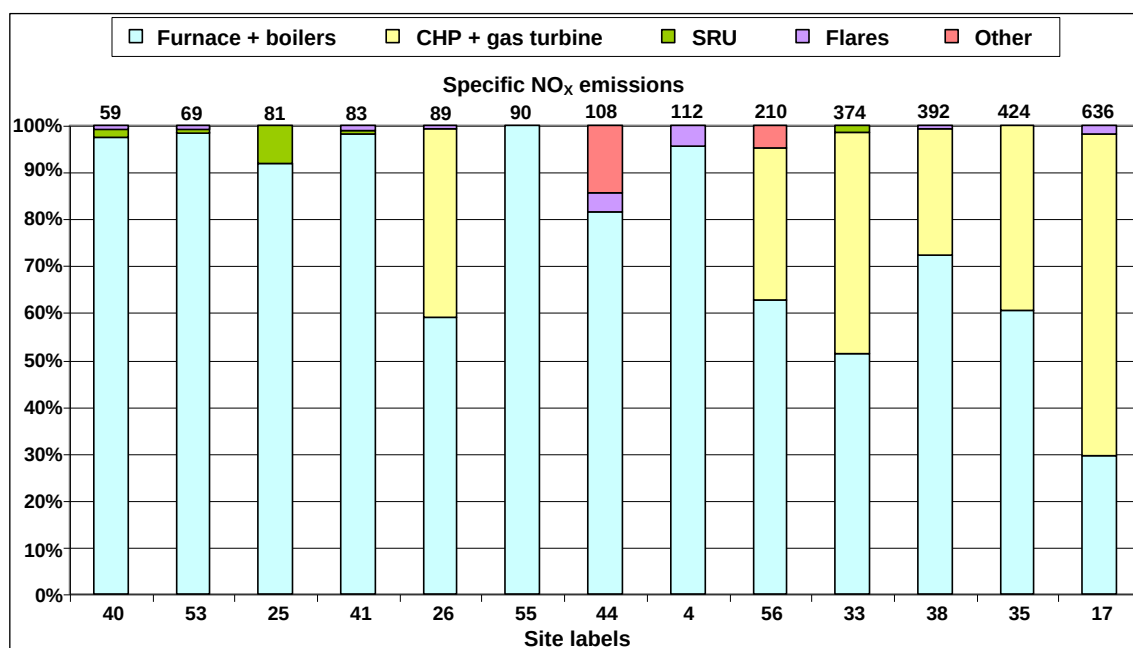


Figure 3.7: Respective weights of the main NO_x-contributing processes for 12 European refineries not operating a FCC unit as a function of their specific emissions (g/t of feed)

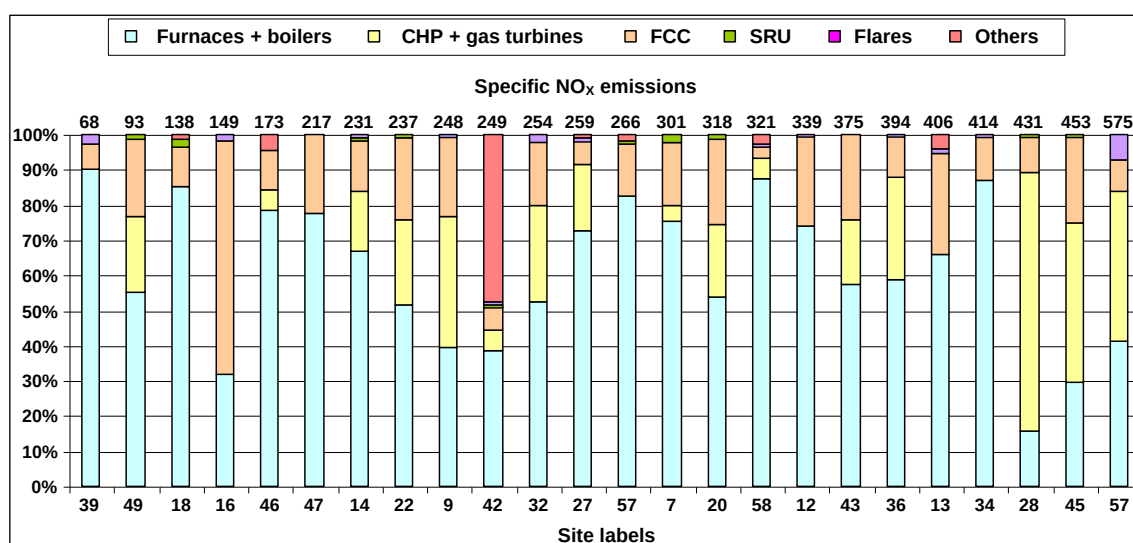


Figure 3.8: Respective weights of the main NO_x-contributing processes for 24 European refineries operating a FCC unit as a function of their specific emissions (g/t of feed)

Influence of the overall site configuration on NO_x emissions

The range of NO_x emissions reported for the site sample displayed in Figure 3.9 within the period 2007 – 2008 is approximately 100 – 6 000 tonnes per year. The specific emission range of NO_x varies from 68 to 575 tonnes of NO_x per million tonnes of crude oil processed, with most of these refineries (80 % of data – from the 10th to 90th percentiles) emitting within the range of 100 – 450 g/t. The average specific emissions achieved within the particular subgroup of refineries without a FCC is 258 g/t processed. This average only increases to up to 269 g/t processed (+4 %) for the subgroup operating a FCC. Therefore, FCC configurations should not be considered to noticeably increase NO_x emissions at the site level.

Figure 3.9 displays the distribution of the Nelson Index and the specific energy consumption for these two subgroups of European refineries, each of them ordered by ascending specific NO_x emission. No obvious correlation can be seen as far as the Nelson Index is concerned, and the

specific NO_x emissions of non-FCC sites and FCC sites evolve basically in the same range of 60 – 600 g/t of feedstock processed. And, for both categories of refineries, the highest specific NO_x emissions are clearly associated with the highest specific energy consumption.

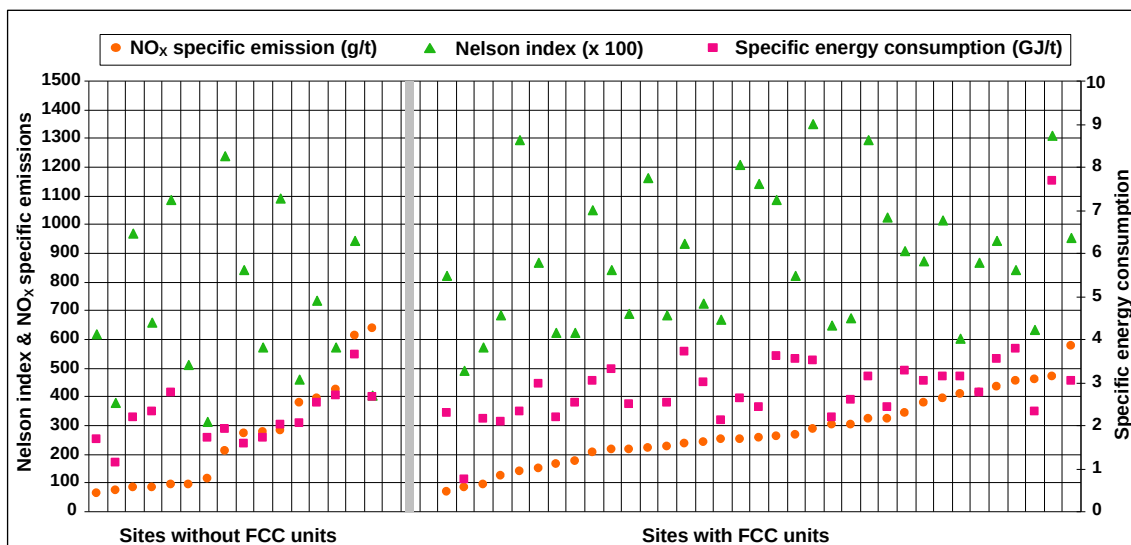


Figure 3.9: Influence of the configuration, complexity and specific energy consumption on NO_x emissions

Influence of the refinery fuel mix on NO_x emissions

NO_x emissions from refineries depend on the fuel type (nitrogen or hydrogen content of fuel), combustor equipment design, NO_x control system, and operating conditions. In the particular case of FCC regenerator flue-gas, NO_x emissions are, in general, not thermal NO_x produced by the interference of air-contained nitrogen in high-temperature combustion, but are directly linked to the nitrogen content in the feedstock. Accordingly, large differences in the NO_x emission levels can be expected between refineries and even between different combustion installations at the same refinery at different times. Nevertheless, general trends can be observed showing a rather clear correlation between NO_x emissions and the use of gaseous fuels for energy system firing: as shown in Figure 3.10, the highest values of NO_x specific emissions recorded within a sample of 51 European refineries are associated with the lowest percentages of energy coming from gaseous fuels in the fuel mix used at these sites (regardless of the part taken by the eventual natural gas external supply in these gaseous fuels).

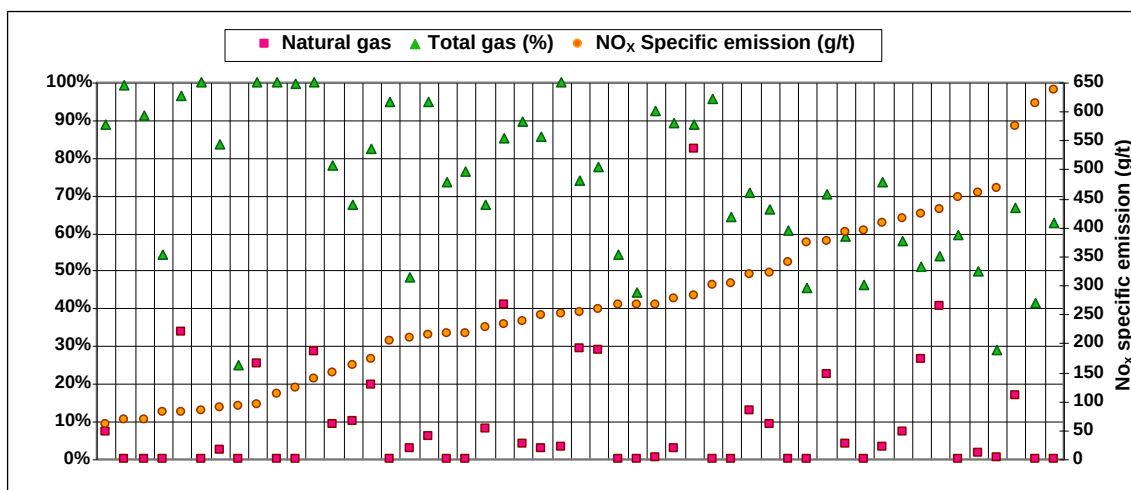


Figure 3.10: Influence of the gaseous fuels used for energy supply on the site NO_x emissions

Table 3.4: NO_x emissions and main contributing unit data for 58 European refineries

Questionnaire	Nelson Index	FCC? (yes=1)	Year	Total NO _x	NO _x specific emission	Furnace + boilers		CHP + stand-alone gas turbines		FCC		SRU		Flares		Others	
				t/yr	g/t	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%
40	6.2	0	2008	337	59	328	97 %	-	-	-	-	7.7	2.3 %	0.8	0.2 %	0	-
53	3.8	0	2008	380	69 ⁽¹⁾	375	99 %	-	-	-	-	3	0.8 %	2	0.5 %	0	-
25	9.7	0	2007	294	81	270	92 %	-	-	-	-	24.2	8.2 %	NA	-	0	-
41	6.5	0	2008	329	83	323	98 %	-	-	-	-	2	0.6 %	4	1.2 %	0	-
26	10.8	0	2008	910	89	536	59 %	366	40 %	-	-	1.66	0.2 %	5.75	0.6 %	0	-
55	5.1	0	2008	85	90	85	100 %	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
44	1.6	0	2007	476	108	389	82 %	-	-	-	-	0	-	18	3.8 %	69	14.5 %
4	3.1	0	2008	548	112	523	95 %	-	-	-	-	0	-	25	4.6 %	0	-
56	12.4	0	2008	1 317	210	824	63 %	431	33 %	-	-	0	-	NA	-	61	4.6 %
19	5.1	0	2008	773	230	NA	-	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
48	8.4	0	2007	1842	267	NA	-	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
3	5.7	0	2006	931	267	NA	-	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
2	11.2	0	2007	165	272	NA	-	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
52	10.9	0	2008	1 384	277	NA	-	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
33	4.6	0	2008	1 725	374	887	51 %	814	47 %	-	-	24	1.4 %	NA	-	0	-
38	7.3	0	2008	3 208	392	2 316	72 %	870	27 %	-	-	0	-	22	0.7 %	0	-
35	5.7	0	2008	1 535	424	927	60 %	609	40 %	-	-	0	-	NA	-	0	-
8	NA	0	2008	477	500	476	100 %	-	-	-	-	-	-	NA	-	0	-
29	9.4	0	2007	2 337	612	NA	-	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
17	4.0	0	2008	463	636	136	29 %	318	69 %	-	-	-	-	9	1.9 %	0	-
23	8.4	0	2007	1 030	(²)	NA	-	NA	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
39	8.2	1	2008	687	68	620	90 %	-	-	48	7 %	0	-	19	2.8 %	0	-
24	4.9	1	2007	694	80	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
49	5.7	1	2008	1 400	93	760	54 %	300	21 %	300	21 %	20	1.4 %	NA	-	0	-
5	6.8	1	2008	343	124	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
1	6.2	1	2008	1 203	132	NA	-	564	47 %	53	4 %	NA	-	NA	-	NA	-
18	12.9	1	2007	1 144	138	959	84 %	-	-	127	11 %	20.7	1.8 %	NA	-	17.65	1.5 %
16	8.7	1	2008	1 064	149	340	32 %	-	-	702	66 %	0	-	21.28	2.0 %	0	-
11	6.2	1	2008	1 512	162	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
46	6.2	1	2008	1 685	173	1 322	78 %	101	6 %	187	11 %	-	-	NA	-	75	4.5 %
54	5.4	1	2007	1 930	179	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
50	10.5	1	2008	944	204	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
51	8.4	1	2007	939	213	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
15	6.9	1	2007	1 049	216	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
47	11.6	1	2008	2 577	217	2 002	78 %	-	-	575	22 %	-	-	NA	-	0	-
10	6.8	1	2007	2 002	226	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
14	9.3	1	2008	3 831	231	2 554	67 %	661	17 %	540	14 %	34	0.9 %	42	1.1 %	0	-
22	7.2	1	2007	2 047	237	1 052	51 %	498	24 %	481	23 %	17.4	0.8 %	NA	-	0	-
9	6.6	1	2008	1 418	248	557	39 %	532	38 %	324	23 %	0	0.0 %	4.9	0.3 %	0	-
42	12.0	1	2008	2 723	249	1 056	39 %	154	6 %	178	7 %	21	0.8 %	21	0.8 %	1 293	47.5 %
32	11.4	1	2008	1 494	254	783	52 %	410	27 %	265	18 %	-	0.0 %	36	2.4 %	0	-
27	10.8	1	2006	4 959	259	3 608	73 %	920	19 %	357	7 %	14	0.3 %	16	0.3 %	44	0.9 %
57	8.2	1	2008	1 535	266	1 261	82 %	-	-	229	15 %	13	0.8 %	0.8	0.1 %	28	1.8 %
6	13.5	1	2008	3 508	283	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
7	6.4	1	2008	984	301	742	75 %	43	4 %	177	18 %	22	2.2 %	NA	-	0	-
31	6.7	1	2008	3 654	302	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
20	12.9	1	2007	2 942	318	1 589	54 %	607	21 %	706	24 %	40	1.4 %	NA	-	0	-
58	10.2	1	2008	3 667	321	3 201	87 %	218	6 %	122	3 %	-	-	29	0.8 %	98	2.7 %

Questionnaire	Nelson Index	FCC? (yes=1)	Year	Total NO _x	NO _x specific emission	Furnace + boilers		CHP + stand-alone gas turbines		FCC		SRU		Flares		Others	
				t/yr	g/t	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%
12	9.0	1	2008	2 175	339	1 608	74 %	-	-	561	26 %	-	-	NA	-	5.89	0.3 %
43	8.7	1	2008	5 803	375	3 339	58 %	1 068	18 %	1 396	24 %	0	0.0 %	NA	-	0	-
36	10.1	1	2008	2 213	394	1 304	59 %	644	29 %	252	11 %	0	0.0 %	14	0.6 %	0	-
13	6.0	1	2008	2 155	406	1 419	66 %	-	-	618	29 %	NA	-	27.6	1.3 %	89	4.1 %
34	8.6	1	2007	4 333	414	3 785	87 %	-	-	542	13 %	NA	-	22.27	0.5 %	0	-
28	9.4	1	2008	6 147	431	968	16 %	4 523	74 %	626	10 %	30	0.5 %	-	-	0	-
45	8.4	1	2008	4 550	453	1 340	29 %	2 080	46 %	1 125	25 %	10	0.2 %	4	0.1 %	0	-
30	6.3	1	2007	4 826	460	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
21	13.1	1	2007	2 634	468	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
37	9.5	1	2008	4 197	575	1 728	41 %	1 792	43 %	381	9 %	1.2	0.03 %	294.2	7.0 %	0	-
Number of values:		58	58	58	57	38	34	24	24	25	25	21	21	22	22	10	10
Sum (kt):		-	-	111.5	-	46 292	-	18 523	-	10 873	-	306	-	639	-	1 781	-
Minimum:		-	-	85	59	85	16 %	0	0 %	48	3 %	0	0 %	0.8	0.1 %	6	0.3 %
5th Percentile:		-	-	369	78	250	29 %	52	5 %	67	5 %	0	0.0 %	0.9	0.2 %	11	0.5 %
50th Percentile:		-	-	1 923	249	943	69 %	548	27 %	357	15 %	14	0.8 %	19	0.8 %	65	3.4 %
95th Percentile:		-	-	4 238	515	3 379	99 %	2 037	65 %	1 041	28 %	34	2.3 %	42	4.5 %	755	32.6 %
Maximum:		-	-	6 147	636	3 785	100 %	4 523	74 %	1 396	66 %	40	8 %	294	7 %	1 293	47 %
(1) Based on 90 % of the production capacity. (2) The annual feedstock refined has not been made available to the TWG. NA These data have not been made available to the TWG. (-) Not applicable. Source: TWG data collection questionnaires																	

3.1.2.3 Particulate emissions

The concern with particulate emissions (including heavy metals) stems from health effects. The main emission sources are process furnaces/boilers (mainly those fired with (liquid) heavy fuel oil), catalytic cracker regenerators, coke plants, incinerators, decoking and soot blowing of furnaces and flares. As shown, the range of emissions found in most European refineries (5th to 95th percentiles within a sample of 43 plants) is approximately from 20 to 700 tonnes of particulates emitted per year, which corresponds to a specific emission range from 4 to 75 tonnes of particulates per million tonnes of crude oil processed. The lower emission value can be achieved in refineries burning substantial amounts of gas or when effective dedusting devices (e.g. ESP) are used.

Table 3.5: Specific emission ranges of PM, PM₁₀ and PM_{2.5} for 43 European refineries

Type of particulates	Unit	Specific load		No
		5th – 95th percentile	50th percentile	
PM (total)	g/t	4 – 75	181	43
PM ₁₀	g/t	0.1 – 45	15	25
PM _{2.5}	g/t	0.01 – 12	4	4

Important heavy metals in crude oils are arsenic, mercury, nickel and vanadium. Nickel and vanadium are enriched in the residues during distillation (see Table 3.55 in Section 3.10.2) and are removed with the particulate matter by ESP or fabric filters after combustion in the furnaces

or after the regeneration of catalysts by burning off. Data on metal emissions collected from a sample of European refineries are available in Table 3.12.

3.1.2.4 Sulphur oxides emissions

Sulphur emissions to the atmosphere have long been an issue for refineries. All crude oils contain sulphur compounds. Consequently, when firing non- or partially desulphurised refinery fuels, SO_2 and SO_3 are emitted. There is a direct relation between the sulphur content of the fuel and the amount of SO_x emitted (for example, a fuel with 1 % sulphur generates a flue-gas with around 1700 mg/Nm^3 of SO_x). The sulphur, which is not extracted from the products in the refinery, will remain in the various products and will be burnt to SO_x by the various end-users. The refinery, as a consumer of fuel for its energy use, similarly emits SO_x . However, natural gas, as a growing external energy supply in oil refining, normally contains only traces of sulphur compounds.

Sulphur input/output mass balance

The sulphur output distribution can vary greatly depending on FCC unit, furnace and boiler operation modes, SRU and hydrotreater performances and the overall share of products not for combustion.

According to a 2006 investigation by CONCAWE based on 67 European refineries (accounting for 68 % of the crude and intermediate feedstock refined in the OECD), 156 kt of sulphur have been emitted to air (i.e. 312 kt of SO_2 after oxidation) out of a 4 183 kt total sulphur intake, representing 3.73 % of sulphur emitted and 45.1 % of sulphur recovered, as shown in Figure 3.11. A similar survey based on 2010 data from 61 refineries shows an increase in the percentage of the recovered sulphur to 55.4 %.

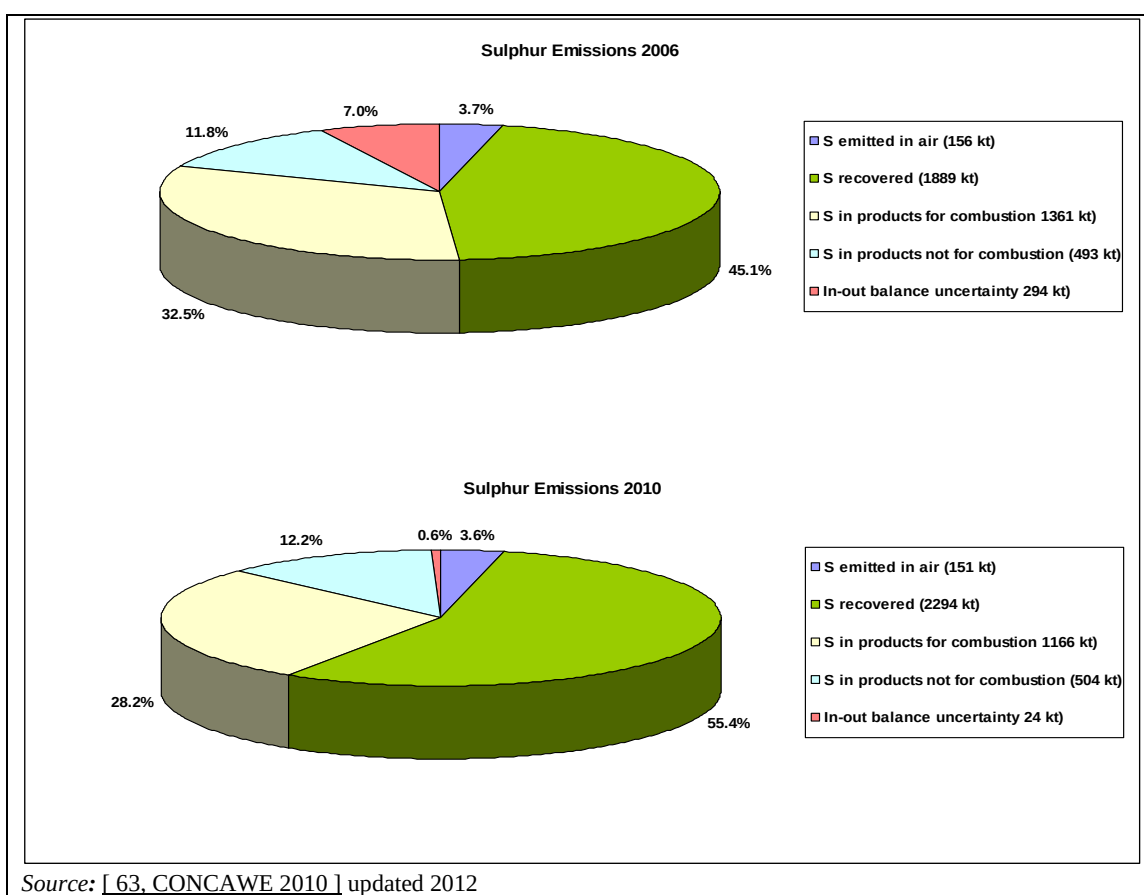


Figure 3.11: Average sulphur output distribution from a sample of European refineries

Moreover, based on the information gathered by the TWG, Table 3.6 displays site-level data on the sulphur input, specific emissions and the fuels used in a set of 49 European refineries. Within this sample, the median percentage of sulphur emitted in the air is 4.4 % and the median percentage of sulphur recovered by the SRUs is 44.7 % of the refinery sulphur input (see Section 3.23.2 on emissions from SRU). These two values are very close to the ratios displayed in Figure 3.11. It means that this European sample is representative of the European global situation as reflected in the CONCAWE survey.

Table 3.6: Sulphur balance and specific emissions to air for a sample of 49 European refineries

Questionnaire (¹)	Specific SO ₂ (g/t crude treated) (²)	Sulphur in crude (%)	Sulphur in intermediate products (%)	Sulphur input in feedstock (t) (³)	Sulphur input in external fuels (t)	Total Sulphur input (t)	Sulphur in RFG (ppm)	Sulphur in liquid fuel (%)	RFG/total fuel burnt (%)	Natural gas/Total fuel burnt (%)	Total gas/Total fuel burnt (%)	Sulphur emitted in air/input (%)
41	12	0.22	-	8 672	0	8 672	15	0.68	100	0	100	0.3
40	29	0.24	NA	12 984	0	12 984	19	0.40	82	7	89	0.6
39	34	1.10	NA	106 458	0	106 458	24	0.002	99	0	99	0.2
4	79	0.50	-	24 500	0	24 500	100	-	100	0	100	0.8
18	161	1.22	0.05	86 856	0	86 857	647	0.09	72	28	100	0.8
25	225	2.16	0.50	75 685	0	75 685	3 200	1.87	63	34	97	0.5
24	254	0.62	0.13	40 517	0	40 517	288	0.81	54	0	54	2.7
44	259	0.25	-	11 025	0	11 025	6	0.49	1	0	1	5.2
55	266	2.00	-	18 800	0	18 800	NA	0.35	25	0	25	0.7
3	268	0.25	0.30	8 816	0	8 816	168	0.40	92	0	92	5.3
26	304	1.30	-	132 506	3 522	136 027	516	-	81	2	84	1.1
49	322	0.50	-	75 000	0	75 000	950	-	75	25	100	3.2
6	428	1.00	0.80	118 020	19	118 039	20	0.80	6	82	89	2.2
48	435	1.30	-	89 700	0	89 700	20	NA	44	0	44	1.7
52	441	0.50	0.20	23 480	0	23 480	400	0.10	86	3	89	4.7
42	466	0.40	0.30	41 086	0	41 086	87	-	97	3	100	6.2
51	502	0.30	-	13 200	0	13 200	20	NA	89	6	95	8.4
5	514	1.30	-	36 036	0	36 036	500	1.00	100	0	100	2.0
33	518	0.85	-	39 185	0	39 185	1 300	0.67	46	0	46	3.0
22	540	0.90	-	77 715	0	77 715	100	1.60	85	4	89	3.0
50	639	0.70	1.20	32 940	0	32 940	500	0.96	95	0	95	4.5
15	667	0.30	0.50	14 946	0	14 946	500	0.37	73	0	73	10.8
28	678	1.30	NA	184 874	1	184 874	10	1.08	13	41	54	2.6
7	724	0.61	-	19 935	0	19 935	5	0.63	96	0	96	5.9
9	741	0.74	1.50	43 262	0	43 262	44	1.60	83	3	86	4.9
11	777	0.80	-	74 800	0	74 800	100	1.12	58	10	68	4.9
47	789	0.32	0.45	40 390	0	40 390	47	0.8	76	0	76	11.6
27	870	1.68	2.50	331 841	0	331 841	652	1.28	49	29	78	2.5
32	908	1.10	0.60	59 569	0	59 569	1 177	1.80	45	29	74	4.5
46	960	0.46	2.00	54 408	0	54 408	49	0.96	62	20	82	8.6
14	966	0.86	2.00	153 941	0	153 941	800	1.28	44	41	85	5.2
31	980	1.36	0.50	161 135	0	161 135	800	0.86	64	0	64	3.7
16	999	0.80	-	57 226	0	57 226	2 000	1.00	69	9	78	6.2
13	1 037	0.47	0.03	24 497	0	24 497	393	0.69	70	3	74	11.2
20	1 045	1.00	1.70	97 730	0	97 730	10	0.87	58	13	71	4.9
30	1 062	1.15	1.50	125 595	0	125 595	0	1.50	48	2	50	4.4
45	1 117	0.30	0.10	29 650	0	29 650	350	1.2	59	0	59	18.9
2	1 119	1.40	-	8 484	327	8 811	1 000	1.00	5	1	6	3.8
43	1 162	0.74	0.05	113 959	0	113 959	2 123	1.79	48	22	70	7.9
10	1 183	0.80	0.70	69 905	0	69 905	NA	1.90	60	8	67	7.5
36	1 210	1.65	0.50	82 303	0	82 303	0.76	1.0	46	0	46	4.1
37	1 242	1.91	-	139 304	0	139 304	49	1.46	50	17	67	3.3
12	1 271	0.30	1.85	30 474	0	30 474	50	1.30	61	0	61	13.4
17	1 370	0.67	-	4 878	0	4 878	16 300	1.12	63	0	63	10.2
35	1 443	1.04	NA	37 551	0	37 551	0	1.71	25	27	51	7.0
34	1 530	1.99	-	208 188	0	208 188	50	1.95	51	7	58	3.8
38	1 589	1.09	NA	88 233	0	88 233	4 900	1.40	55	4	59	7.4
21	2 417	3.10	2.30	157 588	34 220	191 807	380	1.26	29	1	29	3.5
29	2 564	1.05	NA	35 244	0	35 244	0	2.28	41	0	41	13.9

Questionnaire ⁽¹⁾	Specific SO ₂ (g/t crude treated) ⁽²⁾	Sulphur in crude (%)	Sulphur in intermediate products (%)	Sulphur input in feedstock (t) ⁽³⁾	Sulphur input in external fuels (t)	Total Sulphur input (t)	Sulphur in RFG (ppm)	Sulphur in liquid fuel (%)	RFG/total fuel burnt (%)	Natural gas/Total fuel burnt (%)	Total gas/Total fuel burnt (%)	Sulphur emitted in air/input (%)
Number of values	49	49	26	49	49	49	47	43	49	49	49	49
Average	798	0.95	0.86	71 900		72 677	865	1.06	61	9.8	71	5.2
5th percentile	52	0.25	0.035	8 729	0	8 813	0.228	0.125	9	0.0	27	0.5
50th percentile	741	0.85	0.5	54 408	0	54 408	100	1	61	3.0	74	4.4
95th percentile	1 565	2	2	175 378	204	189 034	2 877	2	100	38.2	100	12.7
⁽¹⁾ Refineries with no atmospheric distillation are excluded. ⁽²⁾ The feedstock is calculated as the sum of crude oil and eventual intermediates, with no specific ponderation. ⁽³⁾ When not available (3 sites), the sulphur content of intermediates has been assumed equal to the site crude oil. NA These data have not been made available to the TWG. (-) Not applicable. Source: [TWG data collection questionnaires]												

Main contributing processes and units

The main emission sources of SO₂ are the process furnaces/boilers, sulphur recovery units, FCC regenerators, flares, waste water stripping and incondensable off-gas incinerators, decoking operations and coke calcination. The CONCAWE 2006 investigation already referred to in this section gives an average distribution of the SO_x emissions from the 67 refineries studied, as shown in Table 3.7.

Table 3.7: SO₂ breakdown by main contributing units as an average from a sample of 67 European refineries

SO ₂ emitted by:	Percentage of the sulphur refinery intake	Approximate percentage of refinery SO ₂ emissions
Fuel fired in furnaces/boilers	1.8 %	48 %
FCC units	0.4 %	11 %
Sulphur recovery units	0.6 %	16 %
Flares	0.7 %	20 %
Miscellaneous	0.2 %	5 %
Total:	3.7 %	100 %

For further details, site-level individual data collected through TWG questionnaires have been summarised in Table 3.8 for 57 European refineries. The first part of the table corresponds to the group of sites which do not operate a FCC unit, while FCC sites are gathered in the second part of this table (next page). These data show the distribution of SO₂ emissions according to the main contributing units or processes.

Table 3.8: SO₂ emissions and main contributing units for a sample of 57 European refineries

Site label	Nelson Index	FCC? (yes=1)	Year	Total SO ₂		S emitted/S input (%)		Furnaces + boilers		CHPs + stand-alone gas turbines		FCC		SRU		Flares		Other	
				t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%
41	6.5	0	2008	49	0.3 %	5	10 %	NA	-	-	-	-	-	36	73 %	8	16 %	0	0 %
25	9.7	0	2007	812	0.5 %	568	70 %	-	-	-	-	-	-	244	30 %	0	0 %	0	0 %
40	6.2	0	2008	162	0.6 %	158	98 %	0	0 %	-	-	-	-	4	2 %	0.02	0 %	0	0 %
55	5.1	0	2008	250	0.7 %	111	44 %	NA	-	-	-	-	-	142	57 %	NA	-	0	0 %
4	3.1	0	2008	386	0.8 %	76	20 %	0	0 %	-	-	-	-	0	0 %	310.2	80 %	0	0 %
26	10.8	0	2008	3 101	1.1 %	2 639	85 %	289	9.3 %	-	-	-	-	5	0.2 %	169	5 %	0	0 %
48	8.4	0	2007	3 000	1.7 %	NA	-	NA	-	-	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
56	12.4	0	2008	5 022	3.0 %	3 603	72 %	1 351	27 %	-	-	-	-	NA	-	NA	-	68	1 %
33	4.6	0	2008	2 386	3.0 %	1 746	73 %	188	8 %	-	-	-	-	452	19 %	NA	-	0	0 %
2	11.2	0	2007	678	3.8 %	NA	-	-	-	-	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
52	10.9	0	2008	2 199	4.7 %	NA	-	NA	-	-	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
44	1.6	0	2007	1 144	5.2 %	429	37 %	0	0 %	-	-	-	-	NA	-	4.6	0 %	711	62 %
3	5.7	0	2006	932	5.3 %	NA	-	NA	-	-	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
35	5.7	0	2008	5 228	7.0 %	3 980	76 %	2	0.04 %	-	-	-	-	278	5 %	870	17 %	98	2 %
38	7.3	0	2008	13 002	7.4 %	9 737	75 %	80	0.62 %	-	-	-	-	2 006	15 %	1 179	9 %	0	0 %
17	4.0	0	2008	997	10.2 %	866	87 %	49	4.9 %	-	-	-	-	0	0 %	82	8 %	0	0 %
29	9.4	0	2007	9 789	13.9 %	9 637	98 %	NA	-	-	-	-	-	0	0 %	0	0 %	0	0 %
19	5.1	0	2008	981	NA	NA	-	NA	-	-	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
23	8.4	0	2007	4 818	NA	NA	-	NA	-	-	-	-	-	NA	-	NA	-	NA	-
53	3.8	0	2008	675	NA	50	7 %	0	0 %	-	-	-	-	575	85 %	50	7 %	0	0 %
39	8.2	1	2008	346	0.2 %	38	11 %	0	0 %	68	20 %	102	29 %	138	40 %	0	0 %	0	0 %
18	12.9	1	2007	1 331	0.8 %	304	23 %	0	0 %	42	3 %	941	71 %	0	0 %	39	3 %	39	3 %
5	6.8	1	2008	1 424	2.0 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
6	13.5	1	2008	5 302	2.2 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
27	10.8	1	2006	16 653	2.5 %	8 337	50 %	32	0.19 %	2 630	16 %	312	2 %	4 955	30 %	388	2 %	388	2 %
28	9.4	1	2008	9 668	2.6 %	152	2 %	8 424	87 %	251	3 %	841	9 %	0	0 %	0	0 %	0	0 %
24	4.9	1	2007	2 195	2.7 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
22	7.2	1	2007	4 665	3.0 %	1 621	35 %	131	2.8 %	1 110	24 %	1 802	39 %	NA	-	0	0 %	0	0 %
49	5.7	1	2008	4 823	3.2 %	NA	-	NA	-	3 200	66 %	200	4 %	NA	-	NA	-	NA	-
37	9.5	1	2008	9 055	3.3 %	4 706	52 %	0	0 %	303	3 %	3 430	38 %	616	7 %	0	0 %	0	0 %
21	13.1	1	2007	13 602	3.5 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
31	6.7	1	2008	11 847	3.7 %	5 098	43 %	143	1.2 %	896	8 %	5 710	48 %	NA	-	0	0 %	0	0 %
34	8.6	1	2007	16 008	3.8 %	11 587	72 %	0	0 %	2 137	13 %	2 283	14 %	0.2	0 %	0	0 %	0	0 %
36	10.1	1	2008	6 801	4.1 %	3 470	51 %	241	3.5 %	941	14 %	2 018	30 %	NA	-	131	2 %	131	2 %
30	6.3	1	2007	11 138	4.4 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
50	10.5	1	2008	2 951	4.5 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
32	11.4	1	2008	5 347	4.5 %	4 193	78 %	3	0.06 %	708	13 %	340	6 %	103	2 %	0	0 %	0	0 %
57	8.2	1	2008	8 402	4.6 %	2 781	33 %	0	0 %	2 243	27 %	2 142	25 %	244	3 %	993	12 %	993	12 %
11	6.2	1	2008	7 263	4.9 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
9	6.6	1	2008	4 245	4.9 %	1 560	37 %	0	0 %	986	23 %	1 688	40 %	11	0 %	0	0 %	0	0 %
20	12.9	1	2007	9 658	4.9 %	3 537	37 %	0	0 %	4 911	51 %	976	10 %	231	2 %	0	0 %	0	0 %
14	9.3	1	2008	15 991	5.2 %	9 475	59 %	0	0 %	2 121	13 %	2 604	16 %	1 791	11 %	0	0 %	0	0 %
7	6.4	1	2008	2 365	5.9 %	733	31 %	0	0 %	658	28 %	943	40 %	31	1 %	0	0 %	0	0 %
42	12.0	1	2008	5 089	6.2 %	113	2 %	2	0.04 %	970	19 %	1 535	30 %	449	9 %	2 020	40 %	2 020	40 %
16	8.7	1	2008	7 148	6.2 %	2 525	35 %	0	0 %	864	12 %	1 771	25 %	336	5 %	1 652	23 %	1 652	23 %
10	6.8	1	2007	10 469	7.5 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
43	8.7	1	2008	17 979	7.9 %	9 218	51 %	194	1.1 %	3 779	21 %	4 632	26 %	156	1 %	0	0 %	0	0 %
51	8.4	1	2007	2 210	8.4 %	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
46	6.2	1	2008	9 326	8.6 %	1 784	19 %	0	0 %	1 929	21 %	1 331	14 %	1 475	16 %	2 807	30 %	2 807	30 %

Site label	Nelson Index	FCC? (yes=1)	Year	Total SO ₂		S emitted/S input (%)		Furnaces + boilers		CHPs + stand-alone gas turbines		FCC		SRU		Flares		Other	
				t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%
15	6.9	1	2007	3 239	10.8 %	1 328	41 %	0	0 %	543	17 %	582.9	18 %	32.4	1 %	753	23 %		
13	6.0	1	2008	5 499	11.2 %	1 591	29 %	0	0 %	602	11 %	1 527	28 %	167	3 %	1 611	29 %		
47	11.6	1	2008	9 365	11.6 %	3 061	33 %	0	0 %	1 712	18 %	1 096	12 %	20	0 %	3 477	37 %		
12	9.0	1	2008	8 151	13.4 %	5 903	72 %	0	0 %	1 652	20 %	421	5 %	166	2 %	9	0 %		
45	8.4	1	2008	11 230	18.9 %	6 874	61 %	0	0 %	3 595	32 %	760	7 %	0	0 %	0	0 %		
54	5.4	1	2007	729	NA	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-		
1	6.2	1	2009	539	NA	23	-	454	-	62	-	NA	-	NA	-	NA	-		
58	10.2	1	2008	13 127	NA	11 264	88 %	0.8	0.01 %	262		724	6 %	877	7 %	0	0 %		
No of values:				57	-	57	51	39	39	35	35	27	25	38	38	33	33	39	39
Minimum:				-	-	49	0.2 %	5	2 %	0	0 %	42	3 %	0	0 %	0	0 %	0	0 %
5th Percentile:				-	-	327	0.6 %	49	7 %	0	0 %	64	3 %	0	0 %	0	0 %	0	0 %
Average:				-	-	4 832	5.1 %	4 050	49 %	318	4 %	1 451	20 %	1 170	23 %	438	9 %	378	7 %
95th Percentile:				-	-	15 994	12.5 %	9 890	89 %	608	15 %	3 724	47 %	3 610	71 %	1 601	34 %	2 099	37 %
Maximum:				-	-	17 979	18.9 %	11 587	98 %	8 424	87 %	4 911	66 %	5 710	85 %	4 955	80 %	3 477	62 %
NA: These data have not been made available to the TWG. (-) Not applicable. Source: [TWG data collection questionnaires]																			

As shown in Figure 3.12 and Figure 3.13, no obvious correlation can be graphically observed, for the first group of sites (non-FCC operated) or for the second one (including FCC), between the sulphur emitted/input ratio calculated for these refineries and the respective weight of their different main contributing units or processes. In both cases, furnaces and boilers appear most often as the main contributors, which confirms the trend shown in Table 3.7. It is even truer if emissions from the entire energy system, including eventual CHPs and stand-alone gas turbines, are considered.

For the selected refineries operating a FCC, this unit generates a rather stable proportion, most often within 15 – 30 %, of the SO₂ site emissions. The important role played by sources involved in the ‘Other’ category should also be noted, when they exist. Even if their average weight reported to the overall European refining emissions is low (around 5 %, as shown in Table 3.7), they most often represent a major part of the individual site-level SO₂ emissions for the refineries concerned. These emissions come from:

- the incineration of waste water stripping and/or process incondensable off-gases, when they are eventually not recycled into the RFG treating system;
- the coke plants, when present, and especially the green coke calcination;
- the contribution of flares, which can be very significant, notably for refineries experiencing other than normal operating conditions, such as technical difficulties or major start-up/shutdown episodes.

Influence of crude sulphur content and the site refining overall configuration

An overview of the historic development of the distribution of sulphur output in European refineries is given in Table 3.9. It also presents the average sulphur recovery percentage in the western European refineries that has grown from about 10 % in the late 1970s to more than 45 % now. This table shows the reductions of sulphur content achieved in the oil products destined for combustion (so-called S in fuels) sold to customers. It can be noted that these reductions were achieved while direct sulphur emissions from the refineries have shown a decrease since 1995.

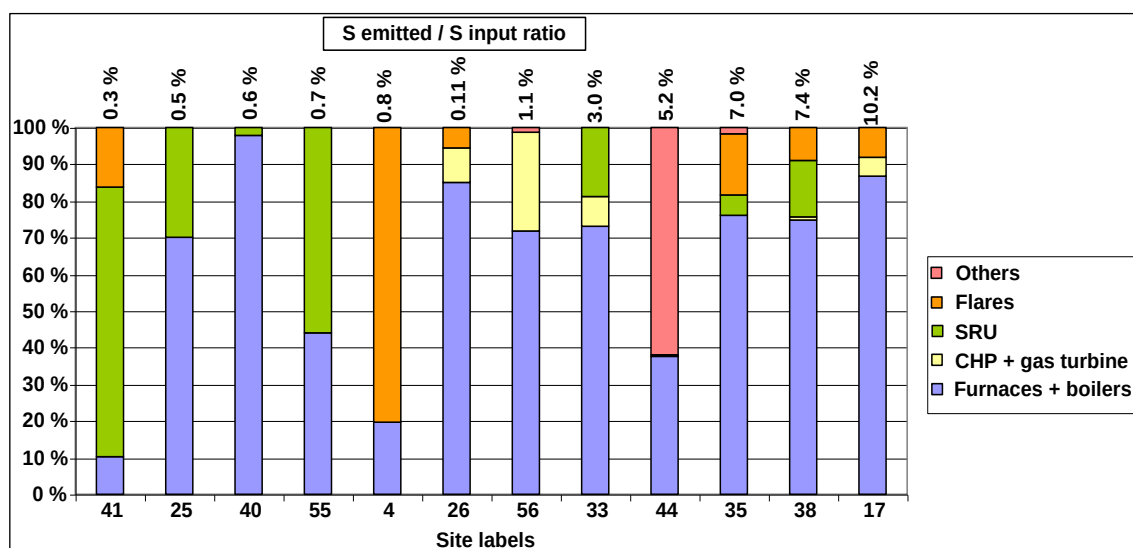


Figure 3.12: Respective weight of main SO₂-contributing processes for 12 European refineries not operating a FCC unit as a function of their sulphur emitted/input ratio

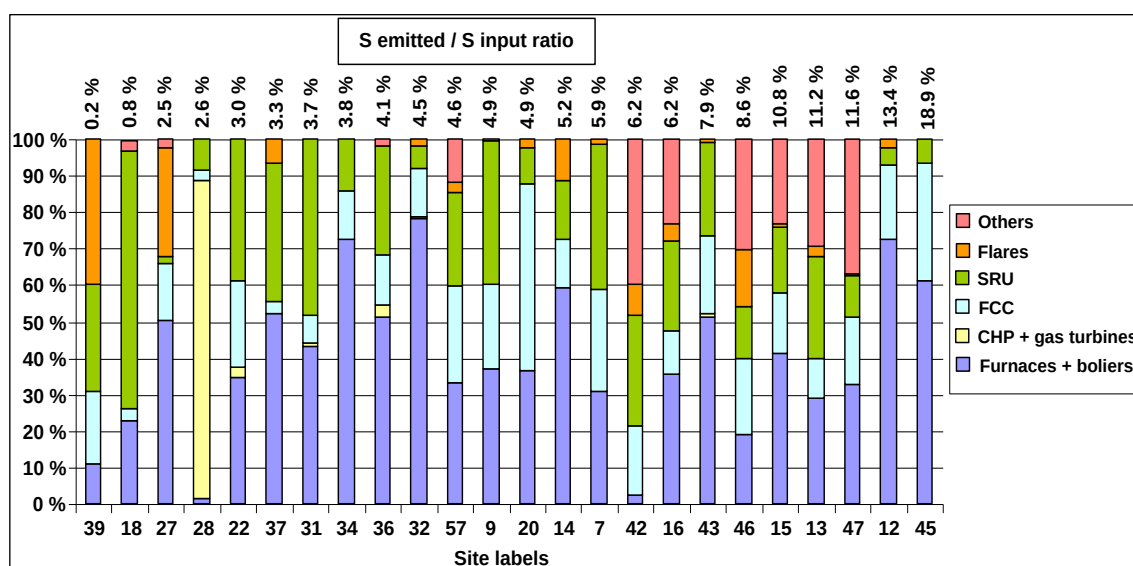


Figure 3.13: Respective weight of main SO₂-contributing processes for 24 European refineries operating a FCC as a function of their sulphur emitted/input ratio

Table 3.9: Trends of sulphur distribution in western European refineries (data in kt/yr)

Year	1979	1982	1985	1989	1992	1995	1998	2002	2006
Crude intake ⁽¹⁾	680 000	494 000	479 000	527 000	624 000	637 000	635 000	684 000	696 000
S in crude % ⁽²⁾	1.45	1.28	0.98	1.10	1.06	1.03	0.97	0.91	0.91
S in crude ⁽¹⁾	9 860	6 323	4 694	5 797	6 615	6 561	6 159	6 224	6 334
S recovered % ⁽²⁾	10.4	17.5	23.2	30.5	26.9	36.1	39.4	47.6	45.0
S emitted in air %	9.0	12.2	11.2	9.1	7.9	8.6	7.2	5.5	3.7
S in fuels % ⁽²⁾	90.7	75.7	73.3	58.3	50.9	40.0	37	29.8	32.5

⁽¹⁾ For all OECD Europe.
⁽²⁾ From the CONCAWE refinery site sample covered by the annual survey.
Source: [152, CONCAWE 1998] [63, CONCAWE 2010]

Figure 3.14 shows, for 51 European refineries, the interaction between various parameters related to the crude quality (% of sulphur), the site complexity (measured with the Nelson Index), and the specific emissions reported to the amount of feedstock treated (SO₂ g/t) and to

the sulphur total intake (% of sulphur emitted/input ratio). Available data are displayed for two site groups according to the presence of a FCC unit (34 sites) or not (17 sites).

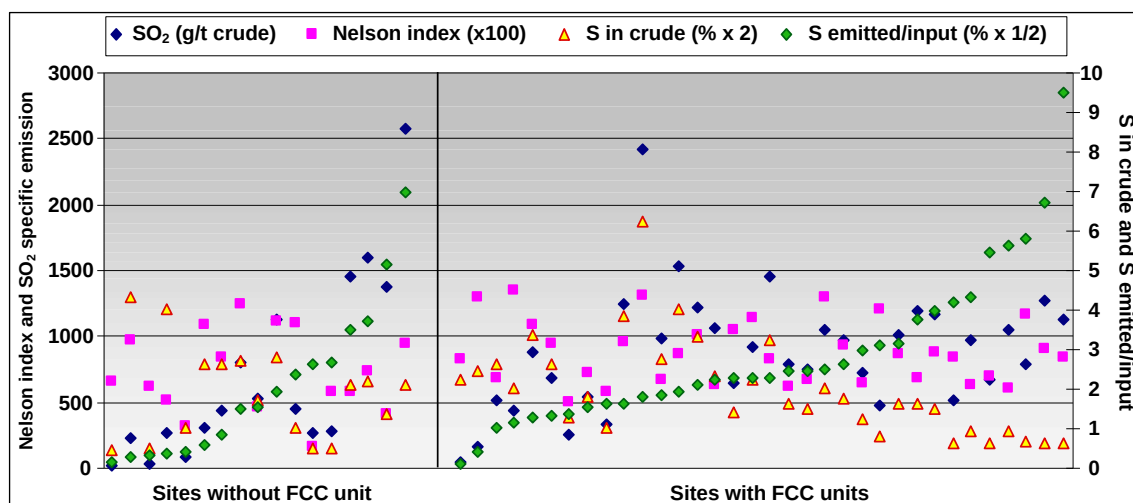


Figure 3.14: Influence of the configuration, complexity and crude quality on SO₂ emissions

Several points can be derived from this graphic.

- The highest SO₂ specific emissions are not necessarily associated with the most complex sites.
- As mentioned at the beginning of this section, FCC units contribute to around 11 % of the SO₂ European refining emissions, and represent on average 20 % (up to 66 %) of the individual emissions of the sites concerned. However, as shown in Figure 3.14, refineries with FCC do not tend to emit more SO₂ than refineries without FCC.
- Another important variable that is typically referred to for explaining the behaviour of SO₂ emissions in refineries is the content of sulphur in the crude oil processed. However, once again, data displayed in Figure 3.14 show that, within this site sample, refineries with similar sulphur content in the treated crude oil can have very high differences in specific emissions, and many sites achieving very high specific emissions are actually those treating the most favourable crudes.

Influence of the refinery fuel mix

Another parameter which could be expected to strongly influence the refinery SO₂ emissions is the ratio of gaseous fuels (including the eventual supply of external natural gas) and residual liquid fuels in the site energy supply. As shown in Figure 3.15, there is a clear correlation within this site sample between the SO₂ specific emissions and the weight of residual fuel oils in the fuel mix, even if some sites with very high liquid fuel ratios can achieve a very good SO₂ performance.

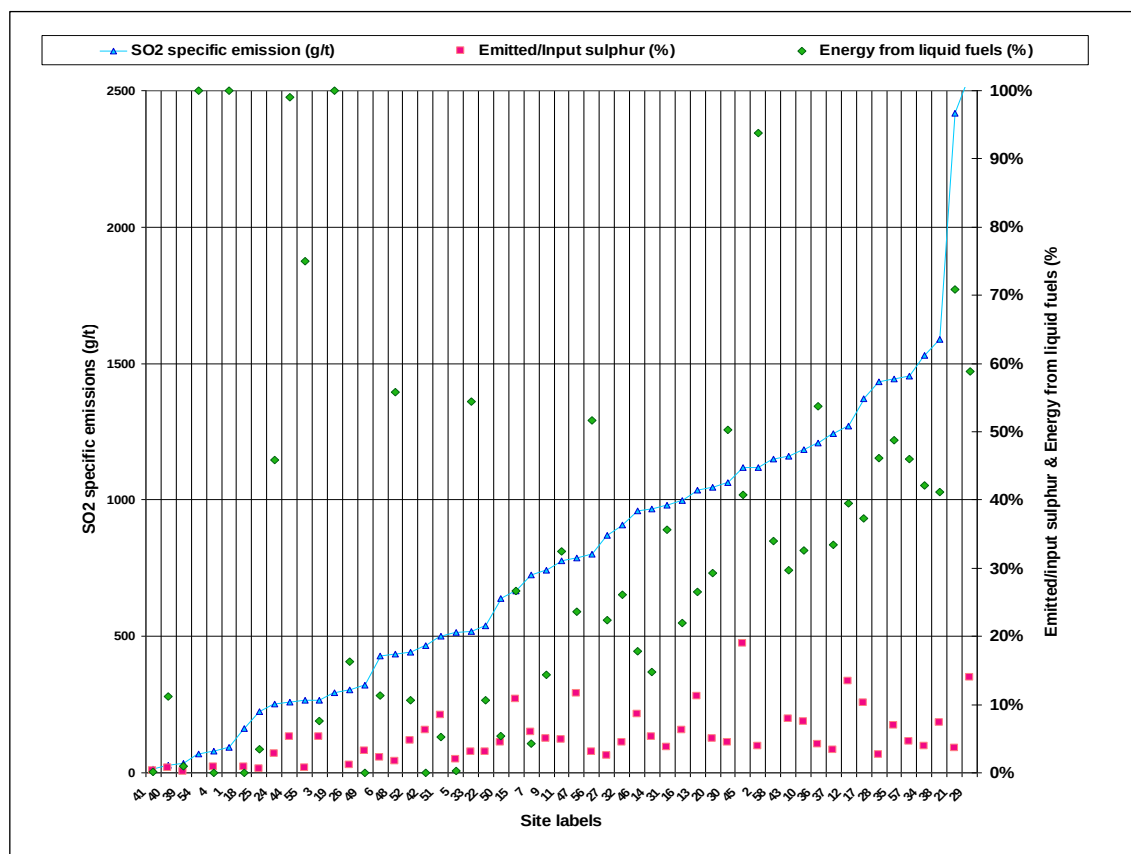


Figure 3.15: Influence of the gaseous fuels used for energy supply on the site SO₂ emissions

3.1.2.5 Volatile organic compounds emissions

Volatile organic compounds (VOCs) is the generic term applied to all compounds containing organic carbon, which evaporate at ambient temperature and contribute to the formation of odour nuisance, ‘summer smog’ and, with sufficient sunshine, tropospheric ozone. VOC losses can be calculated through various methods based on emission factors or directly measured. Extensive information on this issue can be found in Section 3.26.1.3 related specifically to VOC monitoring.

The main sources of VOCs from refineries are fugitive emissions from piping systems, waste water systems, fixed roof storage tanks (tank breathing), loading and unloading systems, other storage, handling, and blowdown systems. Fugitive VOC emission sources such as (single) seals from pumps, compressors, valves and flanges and leaks in pipelines and equipment may contribute significantly to the total VOC emissions. Most of the European refineries (from 5th to 95th percentiles based on the 53 sites gathered by the TWG) emit from 150 to 6 500 tonnes of VOCs per year; the related specific emission range is from 50 to 1 000 tonnes of VOCs per million tonnes of total feed processed. Almost all of these results have been achieved using emission factor estimates. All available data are displayed in Table 3.10. For more details on diffuse VOC monitoring, see Section 3.26.1.3.

Table 3.10: Data on volatile organic compounds emitted by a sample of 53 European refineries

Site label	Nelson Index	Total VOCs		NMVOC		Diffuse VOCs		Benzene	
		t/yr	g/t	t/yr	g/t	t/yr	g/t	kg/yr	g/t
44	1.6	1621	368	NA	NA	1563	354	48 642	11.03
4	3.1	6882	1 404	4 792	978	NA	NA	NA	NA
17	4.0	282	387	NA	NA	NA	NA	3 585	4.92
33	4.6	NA	NA	1 170	254	NA	NA	NA	NA
24	4.9	NA	NA	NA	NA	3 825	442	NA	NA
19	5.1	2 825	841	NA	NA	NA	NA	NA	NA
55	5.1	NA	NA	435	463	435	463	NA	NA
54	5.4	NA	NA	6 161	571	NA	NA	NA	NA
35	5.7	2 388	659	2 012	555	NA	NA	416	0.11
49	5.7	956	64	913	61	758	51	6 742	0.45
3	5.7	1 231	353	1 192	342	NA	NA	NA	NA
13	6.0	NA	NA	1 176	222	NA	NA	31 710	5.98
40	6.2	NA	NA	3 000	529	3 000	529	34 000	6.00
1	6.2	NA	NA	503	55	NA	NA	NA	NA
11	6.2	NA	NA	1 390	149	233	25	11 697	1.25
46	6.2	NA	NA	NA	NA	1 021	105	NA	NA
30	6.3	NA	NA	2 103	200	2 040	194	41 130	3.92
7	6.4	513	157	NA	NA	NA	NA	12 983	3.97
41	6.5	1 071	272	NA	NA	905	230	14 000	3.55
9	6.6	1 077	188	795	139	94	16	14 649	2.56
31	6.7	NA	NA	806	67	NA	NA	6 490	0.54
5	6.8	NA	NA	NA	NA	923	NA	NA	NA
10	6.8	997	113	967	109	897	101	16 177	1.83
15	6.9	558	115	NA	NA	NA	NA	6 000	1.24
22	7.2	NA	NA	3 095	358	3 022	350	33 346	3.86
39	8.2	NA	NA	3 910	387	3 910	387	38 000	3.76
57	8.2	1 175	203	1 123	194	1 019	176	NA	NA
45	8.4	4 300	428	4 270	425	4 100	408	40 000	3.98
23	8.4	NA	NA	2 900	NA	NA	NA	24 008	NA
48	8.4	32 000	4 638	1 000	145	NA	NA	17 835	2.58
51	8.4	666	151	646	147	NA	NA	2 034	0.46
34	8.6	1 750	167	1 537	147	NA	NA	NA	NA
16	8.7	NA	NA	768	107	NA	NA	NA	NA
43	8.7	2 056	133	2 006	130	NA	NA	35 000	2.26
12	9.0	NA	NA	677	106	NA	NA	13 889	2.17
14	9.3	NA	NA	2 252	136	2 355	142	25 251	1.53
29	9.4	NA	NA	780	204	738	193	17 000	4.45
28	9.4	1 110	78	NA	NA	774	54	1 003	0.07
37	9.5	5 651	775	4 862	667	4 490	616	1 660	0.23
25	9.7	236	65	NA	NA	236	65	NA	NA
36	10.1	152	27	151	27	NA	NA	NA	NA
58	10.2	2 227	195	NA	NA	2 086	183	NA	NA
50	10.5	2 552	552	2 376	514	2 271	492	4 216	0.91
27	10.8	3 070	160	2 757	144	207	11	10 000	0.52
26	10.8	2 103	206	2 082	204	1 958	192	43 752	4.29
52	10.9	807	162	783	157	NA	NA	9 600	1.92
2	11.2	151	249	NA	NA	NA	NA	NA	NA
32	11.4	742	126	709	120	67	11	5 300	0.90
47	11.6	4 949	417	NA	NA	NA	NA	64 320	5.42
42	12.0	6 044	554	5 971	547	5 850	536	302 000	27.67
56	12.4	NA	NA	123	20	NA	NA	NA	NA
20	12.9	NA	NA	3 655	395	NA	NA	32 894	3.56
21	13.1	3 326	591	NA	NA	3 288	584	NA	NA
No of values		32	32	38	37	28	27	34	33
5th percentile		198	65	392	50	134	13	1 430	0.2
50th percentile		1 426	205	1 291	194	1 292	193	15 413	2.6
95th percentile		6 421	1 095	5 029	590	4 353	570	54 129	8.0

Figure 3.16 has been constructed from the 39 refineries in this sample for which the full distribution of VOCs (Total VOC or NMVOC) per contributing processes has been made available.

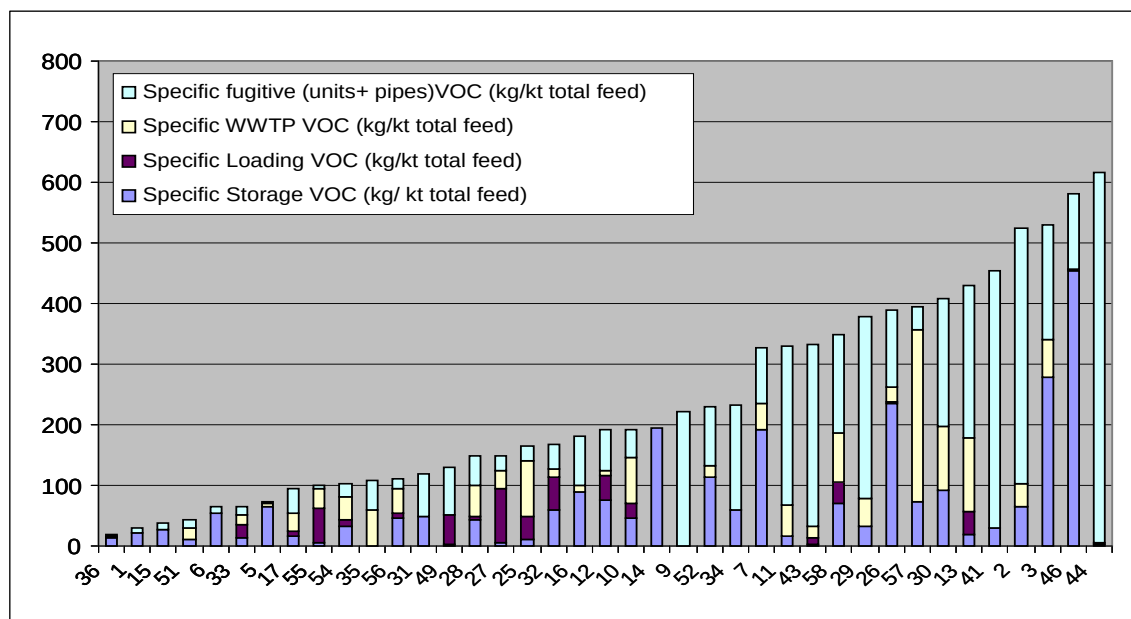


Figure 3.16: VOC specific emission range and breakdown for 39 European refineries

As it appears in Figure 3.16, the highest specific VOC emissions at the site level are mainly driven by fugitive emissions (leakages from units and pipes) and storage emissions. For the lowest ones, the waste water treatment is the most significant.

Some accidental spillages can be of a continuous nature, such as leaking pump seals, leaking valve glands and leaks from pipework. Others, which are of a one-off nature, can occur from sources such as equipment failures, overfilling of tanks and overfilling of road and rail cars. As shown in Figure 3.16 from the TWG 2008 data collection, the fugitive emissions from process equipment are one of the largest single sources of VOCs emitted to the atmosphere in a refinery and can account for 50 % of the total emissions. Fugitive emissions include the emissions that occur from items such as valves, pump and compressor seals, flanges, vents and open ends. Valves are considered to account for approximately 50 – 60 % of fugitive emissions. Furthermore, a major portion of fugitive emissions comes from only a small fraction of the sources (e.g. less than 1 % of valves in gas/vapour service can account for over 70 % of the fugitive emissions of a refinery). Some valves are more likely to leak than others, e.g.:

- Valves that are operated frequently, such as control valves, may wear down more quickly and allow emission paths to develop. However, newer, low-leak control valves provide a good fugitive emissions control performance.
- Valves with rising stems (gate valves, globe valves) are likely to leak more frequently than quarter-turn type valves such as ball and plug valves.

Factors driving these releases of hydrocarbons are equipment design, quality of the sealing system, maintenance programme and properties of the line contents. Poor designs (with wider tolerances), poor sealing systems (e.g. leak-prone valve packings) and limited maintenance will lead to higher emissions. These emissions can be estimated using the factors in Table 3.11.

For example emission factors can be estimated, using the US EPA stratified method as presented in Table 3.15, taking into account that they are derived from short-term

measurements. Other methods have been applied to calculate the fugitive emissions from refineries, the adsorption method and DIAL method (see Section 3.26).

Table 3.11: Emission factors according to the stratified US EPA method for the assessment of fugitive emissions

Emission source	Emission factor in (g/(h. source)) for measured values in ppm v/v in the following three ranges		
	0 – 1000	1001 – 10 000	>10 000
Emission range (ppm v/v)			
Valves for gas or vapour	0.14	1.65	45.1
Valves for liquids with $V_p > 0.3$ kPa (light liquids)	0.28	9.63	85.2
Valves for liquids with $V_p < 0.3$ kPa (heavy liquids)	0.23	0.23	0.23
Pumps for light liquids	1.98	33.5	437
Pumps for heavy liquids	3.80	92.6	389
Compressors	11.32	264	1 608
Safety valves for gases	11.4	279	1 691
Flanges	0.02	8.75	37.5
Open-end valves	0.13	8.76	12.0
Source: [160, Janson 1999] [77, REF TWG 2010]			

3.1.2.6 Other emissions to air

Other pollutants considered are carbon monoxide (process furnaces/boilers, gas turbines, FCC regenerators, flare system, incinerators, cold vents) and methane (storage and handling (loading), cold vents and leaks). Noise, H_2S , NH_3 , CS_2 , dioxins and HF also contribute to the air emissions from a refinery.

Mercury and components of arsenic are volatile and are emitted to some extent with the clean gas. A part of these compounds react with plant material or deposit on the catalysts in the reactors of the conversion plants. Therefore, protective layers are used for the interception of the catalyst poisons.

Flares, compressors, pumps, turbines and air coolers require particular attention as regards sources of noise.

Finally, odours in a refinery are mainly created by sulphur compounds such as H_2S , mercaptans but also by some hydrocarbons (e.g. aromatics). The main sources of odour in refineries are storage (e.g. sour crudes), bitumen production, water desalter, sewers, uncovered dissolved air flotation, oil/water/solid separation and biotreatment units and flaring.

Table 3.12 gathers a set of data illustrating the performance of European refineries, made available from the 61 site-level questionnaires provided by the TWG in charge of the revision of the present document.

Table 3.12: Specific air emission ranges for various substances from European refineries

Substance	Specific load (g/t of feed)		No of values
	5th – 95th percentile	50th percentile	
Carbon monoxide	10 – 415	53	43
Ammonia	0.1 – 22	1.1	17
Hydrogen sulphide	0.15 – 1.1	0.3	4
Hydrofluoric acid ⁽¹⁾	0.01 – 1.6	0.1	6
Benzene	0.18 – 8	2.5	33
BTEX	1 – 70	17	7
PAH-16	0.001 – 0.4	0.005	17
PCDD/F	NA	NA	
As	<0.001 – 0.014	0.002	28
Cd	<0.001 – 0.034	0.002	25
Cr	<0.001 – 0.18	0.007	29
Cu	<0.001 – 0.07	0.009	24
Hg	<0.0001 – 0.038	0.001	23
Mn ⁽¹⁾	0.002 – 0.007	0.004	3
Ni	0.002 – 1.3	0.16	37
Pb	0.001 – 0.1	0.009	27
Se ⁽¹⁾	0.002 – 0.007	0.004	3
V	0.001 – 1.1	0.15	23
Zn	0.001 – 0.62	0.04	33
Metals ⁽²⁾	0.01 – 3.4	0.38	⁽²⁾
⁽¹⁾ For these parameters, only min., max. and average are provided given the limited number of available values.			
⁽²⁾ Sum of individual percentile data for the following metals: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn.			

3.1.2.7 Expression of full or partial site air emissions using ‘bubbles’

The ‘bubble’ approach for the evaluation and monitoring of refinery air emissions

In the context of this BREF and for the purpose of expressing meaningful site or partial site emissions level, the bubble determination should always be based on concentration and specific emission ranges expected at all concerned installations when BAT is applied, and should involve the following steps (regardless of their order):

1. exhaustive identification and geographical mapping of all included sources;
2. determination of the off-gas volumetric contributions expected from all included sources;
3. determination of the mass contributions expected from all included sources;
4. determination of the bubble-associated monitoring regime.

The actual details of the calculation and additional information on each of these steps are given in Annex 8.6. More details on this approach are available in Section 4.15.5.

The total emissions of one substance released by all the stacks on site can therefore be expressed as a single value using this approach based on available data provided through the TWG data collection.

Actual NO_x emissions from European refineries: bubble-expressed examples

Site individual sets of NO_x data collected by the TWG for each site have been gathered in Table 3.13. These data have been processed in order to calculate the annual average equivalent concentration of NO_x in the sum of flue-gases emitted by the four categories of contributing units as listed below. These calculations are based on actual emissions reported for the year 2007 or 2008. Two examples of bubble-expressed emission levels, which correspond respectively to Figure 3.17 and Figure 3.18, are presented for the set of sites concerned.

In the first case, as shown in Figure 3.17, which corresponds to Column (e) in Table 3.13, the full list of contributors has been used, which includes:

- furnaces and boilers
- CHPs and gas turbines
- FCC units
- sulphur recovery units.

Mass and volumetric contribution terms from each of these four categories were fully available for a sample of 25 sites, of which seven were non-FCC sites and 18 were FCC sites; Figure 3.17 shows the range of equivalent concentrations obtained. The unit for which less data were available, in particular as far as volumetric contributions were concerned, is SRU and is mainly responsible for the limited size of this refinery set.

In the second case, illustrated by Figure 3.18, the small NO_x contribution of sulphur recovery units has not been taken into account, and contributors only include:

- furnaces and boilers
- CHPs and gas turbines
- FCC units.

Mass and volumetric contribution from each of these three categories were fully available for a total of 30 sites, of which 10 were non-FCC sites and 20 were FCC sites. The results obtained for the whole group of refineries are very close to the results obtained in the first case.

In both cases, as shown in Figure 3.17 and Figure 3.18, an information summary is provided for each refinery on the part taken by the refinery fuel gas and an eventual additional natural gas supply in the refinery energy mix, together with the main NO_x abatement techniques implemented on the FCC unit and the energy system.

Table 3.13: Equivalent concentrations of NO_x emissions for a sample of European refineries

Questionnaire	Configuration with FCC?	Specific NO _x emission	Furnace +boilers		CHP + gas turbines		FCC		SRU		Bubble CP (a)	Bubble CP+CHP (b)	Bubble CP+CHP+SRU (c)	Bubble FCC (d)	Full bubble (e)
	yes=1	g/t	t/yr	GNm ³ /yr	t/yr	GNm ³ /yr	t/yr	GNm ³ /yr	t/yr	GNm ³ /yr	mg/Nm ³ at 3 % O ₂				
40	0	59	328	3.48	0	0.00	-	-	7.7	0.09	94	94	94	-	94
53	0	69	375	2.09	0	0.00	-	-	3	0.02	179	179	179	-	179
25	0	81	270	2.16	0	0.00	-	-	24.2	0.10	125	125	130	-	130
26	0	89	536	6.15	366	1.51	-	-	1.66	0.06	87	118	117	-	117
44	0	108	389	0.88	0	0.00	-	-	NA	NA	442	442	NA	-	NA
56	0	210	824	2.64	431	0.98	-	-	NA	NA	312	347	NA	-	NA
33	0	374	887	1.73	814	0.86	-	-	24	0.03	512	655	656	-	656
38	0	392	2316	4.73	870	1.32	-	-	NA	0.16	490	527	513	-	513
35	0	424	927	1.75	609	0.27	-	-	0.00	0.35	529	757	645	-	645
8	0	500	476	2.20	0	0.00	-	-	NA	NA	216	216	NA	-	NA
39	1	68	620	6.03	0	0.00	48	0.73	0	0.19	103	103	100	66	96
1(f)	1	92	221	3.03	454	5.61	88	0.76	NA	NA	73	78	78	116	78
49	1	93	760	5.60	300	0.60	300	2.00	20	0.08	136	171	172	150	167
18	1	138	959	6.20	0	0.00	127	0.84	20.7	0.11	155	155	155	151	155
46	1	173	1322	4.00	101	0.66	187	1.70	NA	NA	331	305	NA	110	NA
47	1	217	2002	7.81	0	0.00	575	1.98	0	0.02	256	256	256	290	263
14	1	231	2554	10.12	661	5.55	540	0.94	34	0.37	252	205	203	574	223
22	1	237	1052	4.25	498	5.95	481	1.74	17.4	0.14	247	152	151	276	169
9	1	248	557	2.26	532	0.60	324	0.70	0	0.03	246	380	376	467	394
42	1	249	1056	4.74	154	0.56	178	1.13	21	0.06	223	255	256	158	238
32	1	254	783	3.13	410	1.15	265	0.71	NA	NA	250	279	NA	373	NA
27	1	259	3608	11.91	920	7.58	357	1.43	14	0.65	303	232	226	250	227
57	1	266	1261	5.61	0	0.00	229	0.90	13	0.17	225	225	220	254	225
7	1	301	742	1.54	43	NA	177	0.38	22	0.05	482	NA	NA	466	NA
20	1	318	1589	6.40	607	3.10	706	1.90	40	0.10	248	231	233	372	256
12	1	339	1608	5.03	0	0.00	561	1.31	0	0.05	320	320	317	428	339
43	1	375	3339	7.20	1068	1.00	1396	2.51	0	0.10	464	537	531	556	537
36	1	394	1304	8.24	644	2.62	252	1.40	0	NA	158	179	NA	180	NA
13	1	406	1419	3.39	0	0.00	618	1.24	0	0.08	418	418	408	497	431
28	1	431	968	5.45	4523	11.58	626	0.85	30	0.34	177	322	318	735	337
45	1	453	1340	3.68	2080	3.71	1125	3.95	10	0.05	364	463	461	285	400
37	1	575	1728	4.85	1792	1.79	381	1.25	1.2	0.08	356	530	524	305	489
No of values		32	32	32	32	31	22	22	25	26	32	31	25	22	25
Average		263	1191	5	559	1.84	434	1.38	12	0	274	299	293	321	294
Minimal		59	221	0.88	0	0.00	48	0.38	0	0.00	73	78	78	66	78
5th percentile		69	302	1.65	0	0.00	127	0.70	0	0.02	91	99	95	110	94
50th percentile		252	964	4.49	366	0.63	357	1.25	10	0.09	249	255	233	288	238
95th percentile		474	2907	9.09	1922	6.77	1125	2.51	33	0.37	499	596	622	574	624
Maximal		575	3608	11.91	4523	11.58	1396	3.95	40	0.65	529	757	656	735	656
(a) Equivalent concentration calculated for off-gases emitted by all furnaces and boilers.															
(b) Equivalent concentration calculated for off-gases emitted by all furnaces, boilers, and CHP and stand-alone gas turbines if any.															
(c) Equivalent concentration calculated for off-gases emitted by all furnaces and boilers, CHP and stand-alone gas turbines if any, and SRUs.															
(d) Equivalent concentration corresponding to the FCC alone.															
(e) Equivalent concentration corresponding to the sum of (c) and off-gases emitted by the FCC units if any.															
(f) NB: Site 1 data made available for 2009 emissions- tail gas of SRU treated in SNO _x of CHP plant.															
NB: NA These data have not been made available to the TWG.															
Source: [TWG data collection questionnaires]															

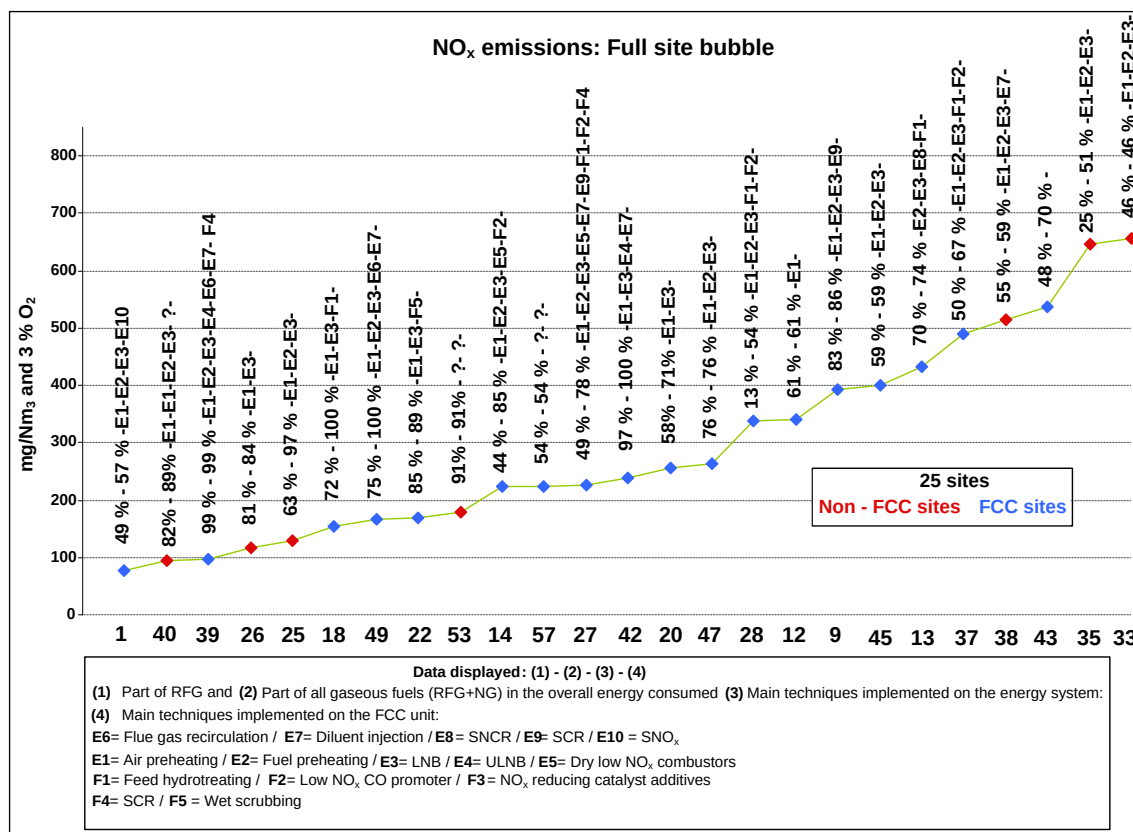


Figure 3.17: Equivalent concentration of the NO_x emissions from the whole energy system, FCC and SRU units of 25 European refineries

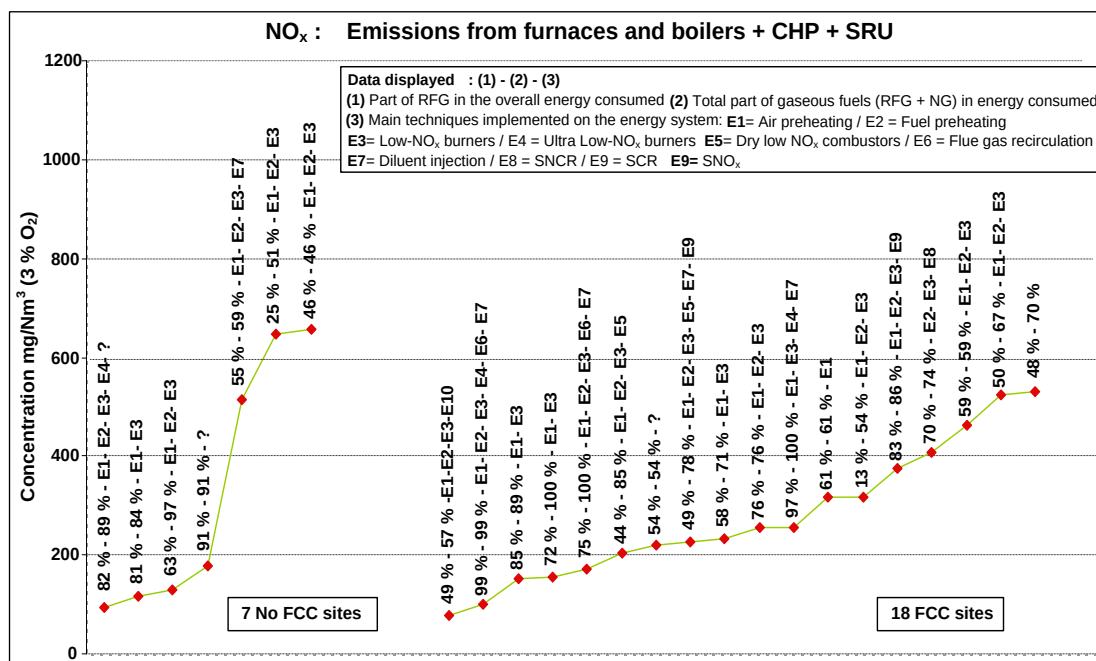


Figure 3.18: Equivalent concentration of the NO_x emissions from the whole energy system and the FCC unit of 30 European refineries

Actual SO₂ emissions from European refineries: a bubble-expressed example

Similar to what has been presented above for the NO_x emissions, individual site sets of SO₂ data collected by the TWG have been gathered in Table 3.14. These data have been processed in order to calculate the annual average equivalent concentration of SO₂ in the sum of the flue-

gases emitted by the four categories of contributing units as listed below. These calculations are based on actual emissions reported for the year 2007 or 2008.

An example of bubble-expressed emission levels is displayed in Figure 3.19, which corresponds to Column (e) in Table 3.14. The full selection of contributors has been used, which includes:

- furnaces and boilers
- CHPs and gas turbines
- FCC units
- sulphur recovery units.

Mass and volumetric contribution terms from each of these four categories were fully available for a sample of 29 sites, of which 10 were non-FCC sites and 19 were FCC sites, and Figure 3.19 shows the range of equivalent concentrations obtained. The contributing unit category for which the data were available, in particular as far as volumetric contributions were concerned, was once again SRUs, mainly responsible for the limitation of this refinery data-set.

As shown in Figure 3.19, an information summary is provided for each refinery on the part taken by the refinery fuel gas and an eventual additional natural gas supply in the refinery energy mix, together with the main NO_x abatement techniques implemented on the FCC unit and the energy system.

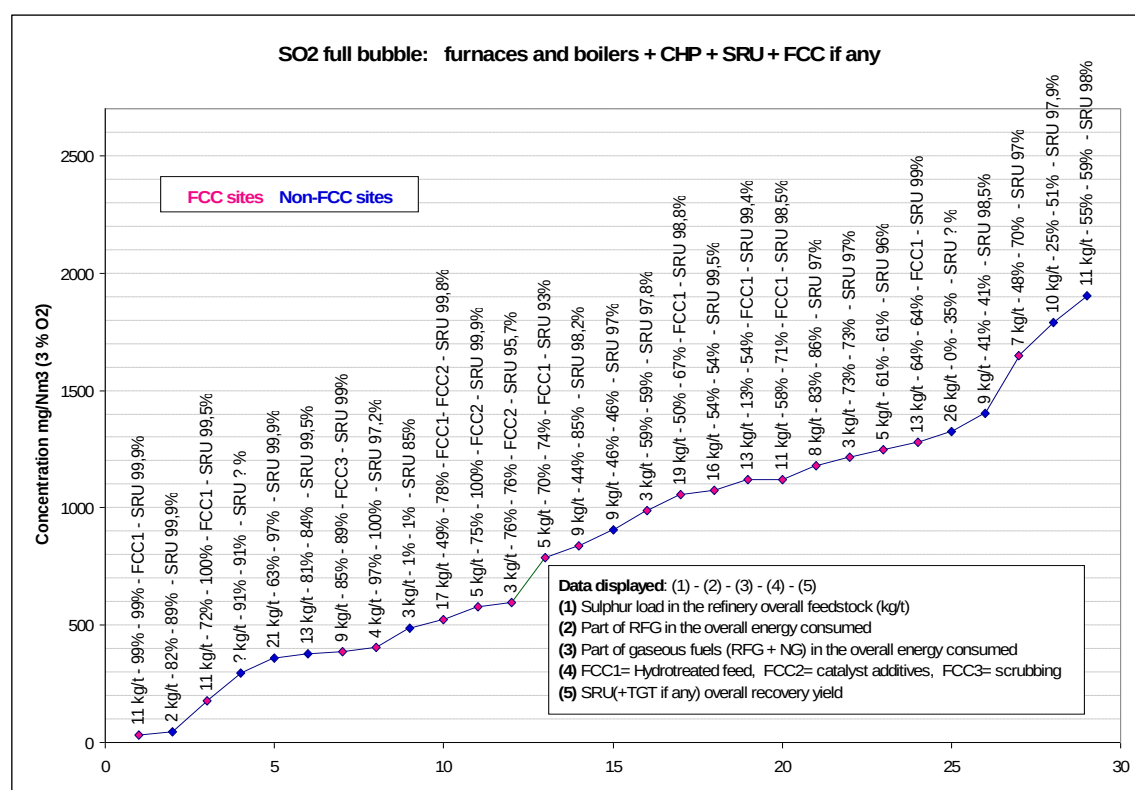


Figure 3.19: Equivalent concentration of the SO₂ emissions from the whole energy system and the FCC and SRU unit of 30 European refineries

Table 3.14: Equivalent concentrations of SO₂ emissions for a sample of European refineries

questionnaire	Configuration with FCC?	Furnaces+boilers		CHP+gas turbines		FCC		SRU		Bubble CP (a)	Bubble CP+CHP (b)	Bubble CP+CHP+SRU(c)	Bubble CP+CHP+SRU+FCC if any (d)	Bubble CP+CHP 'enriched SRU' (e)	Bubble CP+CHP+FCC 'enriched' SRU (f)
	yes=1	SO ₂ (t)	GNm ³ /yr	SO ₂ (t)	GNm ³ /yr	SO ₂ (t)	GNm ³ /yr	SO ₂ (t)	GNm ³ /yr	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³
53	0	50	2.09	0	0.00	-	-	575	0.02	24	24	296	296	299	299
40	0	158	3.48	0	0.00	-	-	4	0.09	46	46	45	45	47	47
25	0	568	2.16	0	0.00	-	-	244	0.10	263	263	360	360	376	376
26	0	2 639	6.15	289	1.51	-	-	5	0.06	429	382	380	380	383	383
44	0	429	0.88	0	0.00	-	-	NA	NA	487	487	487	487	487	487
33	0	1 746	1.73	188	0.86	-	-	452	0.03	1 007	745	908	908	919	919
8	0	2 918	2.20	0	0.00	-	-	NA	NA	1 326	1 326	1 326	1 326	1 326	1 326
56	0	3 603	2.64	1 351	0.98	-	-	NA	NA	1 365	1 369	NA	NA	NA	NA
29	0	9 637	6.86	NA	NA	-	-	0	0.003	1 405	1 405	1 404	1 404	1 405	1 405
38	0	9 737	4.73	80	1.32	-	-	2 006	0.16	2 059	1 623	1 905	1 905	1 954	1 954
35	0	3 980	1.75	2	0.27	-	-	278	0.35	2 269	1 963	1 790	1 790	2 100	2 100
39	1	38	6.03	0	0.00	68	0.73	102	0.19	6	6	23	30	23	31
1	1	23	3.03	454	5.61	62	0.76	NA	NA	8	55	55	57	55	57
42	1	113	4.74	154	0.56	970	1.13	1 535	0.06	24	22	308	404	311	407
28	1	258	5.45	18 044	11.58	640	0.85	1 498	0.34	47	1 075	1 140	1 122	1 163	1 143
18	1	304	6.20	0	0.00	42	0.84	941	0.11	49	49	197	180	201	183
49	1	1 400	5.60	NA	0.60	3 200	2.00	200	0.08	250	226	255	580	258	585
45	1	1 110	3.68	5 800	3.71	3 600	3.95	760	0.05	302	935	1 031	989	1 038	994
22	1	1 621	4.25	131	5.95	1 110	1.74	1 802	0.14	381	172	344	386	348	391
47	1	3 061	7.81	0	0.00	1 712	1.98	1 096	0.02	392	392	531	598	532	599
36	1	3 470	8.24	241	2.62	941	1.40	2 018	NA	421	342	NA	NA	528	544
46	1	1 784	4.00	0	0.66	1 929	1.70	1 331	NA	446	383	NA	NA	668	793
13	1	1 591	3.39	0	0.00	602	1.24	1 527	0.08	469	469	897	788	919	802
7	1	733	1.54	0	NA	658	0.38	943	0.05	476	NA	NA	NA	NA	NA
57	1	2 781	5.61	0	0.00	2 243	0.90	2 142	0.17	496	496	852	1 072	878	1 100
20	1	3 537	6.40	2	3.10	4 911	1.90	976	0.10	553	553	694	1 122	705	1 135
9	1	1 560	2.26	0	0.06	986	0.70	1 688	0.03	689	545	1 124	1 181	1 136	1 191
27	1	8 337	11.91	32	7.58	2 630	1.43	312	0.65	700	429	431	524	445	541
31	1	5 098	6.07	143	1.87	896	1.09	5 710	0.23	839	659	1 338	1 278	1 378	1 311
14	1	9 475	10.12	0	5.55	2 121	0.94	2 604	0.37	936	605	753	836	771	855
37	1	4 706	4.85	0	1.79	303	1.25	3 430	0.08	970	708	1 210	1 058	1 225	1 069
12	1	5 903	5.03	0	0.00	1 652	1.31	421	0.05	1 174	1 174	1 245	1 248	1 257	1 258
43	1	9 218	7.20	194	1.00	3 779	2.51	4 632	0.10	1 280	1 148	1 692	1 649	1 713	1 664
32	1	4 193	3.13	3	1.15	708	0.71	340	NA	1 340	980	NA	NA	1 060	1 051
15	1	1 328	0.75	0	0.00	543	1.21	583	0.06	1 760	1 760	2 351	1 215	2 533	1 251
Number of values		35	35	32	32	24	24	33	30	35	34	30	20 ⁽¹⁾	33	23 ⁽¹⁾
Average		3 060	4.63	842	1.81	1 513	1.36	1 217	0.13	705	671	846	816 ⁽¹⁾	862	824 ⁽¹⁾
Min. value		23	0.75	0	0.00	42	0.38	0	0.00	6	6	23	30 ⁽¹⁾	23	31 ⁽¹⁾
5th perc.		46	1.34	0	0.00	63	0.70	0	0.00	19	23	50	56 ⁽¹⁾	52	70 ⁽¹⁾
50th perc.		1 784	4.73	0	0.76	978	1.23	941	0.08	487	521	802	913 ⁽¹⁾	771	855 ⁽¹⁾
95th perc.		9 524	8.80	3 553	6.68	3 752	2.43	3 911	0.36	1 850	1 671	1 853	1 296 ⁽¹⁾	2 013	1 306 ⁽¹⁾
Max. value		9 737	11.91	18 044	11.58	4 911	3.95	5 710	0.65	2 269	1 963	2 351	1 649 ⁽¹⁾	2 533	1 664 ⁽¹⁾
(a) Equivalent concentration calculated for off-gases emitted by all furnaces and boilers.															
(b) Equivalent concentration calculated for off-gases emitted by all furnaces, boilers, and CHP and stand-alone gas turbines if any.															
(c) Equivalent concentration calculated for off-gases emitted by all furnaces and boilers, CHP and stand-alone gas turbines if any, and SRUs.															
(d) Equivalent concentration corresponding to the sum of (c) and off-gases emitted by the FCC units if any.															
(e) Equivalent concentration calculated as for (c) and (d) but neglecting the volumetric contribution from SRUs.															
(f) NB: Site 1 data made available for 2 009 emissions- tail gas of SRU treated in SNO _x of CHP plant.															
NA: data not available to the TWG.															
⁽¹⁾ These values are calculated only for the FCC refinery sample.															
Source: [TWG data collection questionnaires]															

However, flue-gases emitted by sulphur recovery units are typically highly concentrated, representing, at the site level, small volumetric contributions which are rarely measured and often estimated with rather significant uncertainty. As an alternative - which corresponds to Column (f) in Table 3.14 - these small volumetric contributions could be neglected. The equivalent concentration would then be calculated with the mass contributions from the four categories of sources mentioned above, but only divided into the volumetric contributions from:

- furnaces and boilers
- CHPs and gas turbines
- and FCC units.

With this option, data necessary for the calculation are available for a wider sample of 32 sites, of which 10 are non-FCC sites and 22 are FCC sites. The site equivalent concentrations obtained for the whole group of refineries are, on average, slightly higher than those obtained in the first case, due to their artificial 'enrichment' related to the decrease of the overall flue-gas volume.

3.1.3 Emissions to water

Waste waters consist of cooling water, process water, sanitary sewerage water and storm water. The quantity of waste waters generated and their characteristics depend on the process configuration. This can vary over time and can vary from one refinery site to another, depending on refinery complexities, variability of feedstocks, integration with petrochemical facilities, techniques, etc.

Waste waters are generally treated in on-site waste water treatment facilities or sometimes by external Waste Water Treatment Plants (WWTP) and then discharged. Depending on the origin of the waste water, these can be contaminated with hydrocarbons, inorganics, metals and salts that may have the potential to impact the receiving environment. Nearly all refinery processes have steam injection to enhance the distillation or separation processes. This leads to the production of sour water (containing ammonia, hydrogen sulphide and hydrocarbons). Sour water needs stripping prior to further treatment or reuse as wash water. When off-gases are generated in this pretreatment step these should be properly routed and treated before release (see Section 4.24.2).

Depending on the prevailing climate and the location's housekeeping, storm or rainwater can also generate a significant effluent stream in refineries. When rainwater comes into contact with potentially oil-polluted surfaces ('surface water run-off'), this requires treatment.

The effect of rainwater on both the amount and the quality of the effluent water and the problems that the water discharges to either fresh continental waters or to the sea are issues to consider. Furthermore, sanitary waste water and firefighting water are waste water streams which need attention and quality control prior to deciding on treatment, direct discharge and/or potential reuse.

The water effluent quality parameters to be considered relevant for refining activities are mainly the pH, total suspended solids (TSS), total organic carbon (TOC) or COD, total nitrogen and its various forms (organic R-NH₂, ammonium NH₄⁺, reduced or Kjeldahl NTK, nitrite NO₂, and nitrate NO₃), total phosphorus, BOD, Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), aromatics (BTX), phenols, PAH, metals, temperature. Based on the data collected (see Section 3.1.1.2), an average of 5 – 6 m³ is used (process waste water, cooling water and sanitary waste water) per tonne of feed. This value is strongly dependent on the type of cooling system in use on site, driving the level of water recycling. Water from processes account for around 0.1 – 1.6 m³/tonne of feed (see Section 3.24).

The resulting discharge of the aforementioned substances depends on the ‘in-process’ preventive measures (knowledge of all streams, reduction at source, good housekeeping, reuse) and the presence and technical standards of waste water treatment facilities. The typical process water pollutants and/or waste water parameters relevant to the overall refining process and prior to any purification steps are as stated in Table 3.15.

Table 3.15: Representative concentrations of pollutants in typical refinery effluents before treatment

Source	Oil	H ₂ S (RSH)	NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Phenols	BOD COD TOC	CN ⁻ (CNS ⁻)	TSS
Distillation Units	XX	XX	XX	X	XX	-	XX
Hydrotreatment	XX	XX(X)	XX(X)	-	X(X)	-	-
Visbreaker	XX	XX	XX	XX	XX	X	X
Catalytic Cracking	XX	XXX	XXX	XX	XX	X	X
Hydrocracking	XX	XXX	XXX	-	X	-	-
Lube oil	XX	X	X	-	XX	-	-
Spent caustic	XX	XX	-	XXX	XXX	X	X
Ballast water	X	-	-	X	X	X	X
Utilities (Rain)	-(X)	-	-	-	X	-	-
Sanitary/Domestic	-	-	X	-	X	-	XX
Key: X = <50 mg/l XX = 50 – 500 mg/l XXX = >500 mg/l							
Source: [166, CONCAWE 1999]							

Table 3.16 summarises the annual average range of the water effluents from European refineries. Most data were gathered in 2009 – 2010 by the Technical Working Group set up for the revision of this document, and relate to a sample of 44 sites, all equipped with a dedicated WWTP. These data reflect an annual period of continuous emissions between the years 2006 and 2008.

The details on the various treatment steps in operation at the refinery sites are shown in Section 4.24.

More detailed data on the main parameters used for characterising organic and nitrogen compounds are shown in Table 3.17 and Table 3.18. The actual range and distribution shape of annual average concentrations and their eventual correlation with related specific emissions are displayed in Figure 3.20 to Figure 3.25, respectively for parameters TOC, COD, BOD₅, TSS and Total Nitrogen. These particular figures only concern data relating to refineries where aqueous effluents are treated in a single dedicated waste water treatment plant.

The amount of oil discharged is usually expressed in grams of Total Hydrocarbon Content (THC) per tonne of refinery throughput. According to CONCAWE, nearly 90 % of the European refineries meet the standard of the Oslo/Paris Commission of 3 grams THC/tonne of refinery throughput since the early 1990s.

Table 3.16: Typical refinery influent/effluent annual average composition and load

Parameter		Composition after pretreatment by API, CPI and SWS		Annual effluent composition downstream WWTP		Specific load (g/t feedstock)		No (²)
		Average	Max.	Min. – Max.				
pH (pH unit)		7	10	6 – 9				
Temperature (°C)		25	45	10 – 35				
				5th – 95th Percentile	50th Percentile	5th – 95th Percentile	50th Percentile	
Concentration in mg/l	TOC	100	250	4 – 50	14	1 – 15	5.5	22
	COD	300 – 500	1 000	19 – 125	66	9 – 85	27.2	38
	BOD ₅	80 – 150	300	2 – 30	10	0.5 – 25	4.4	31
	HOI (³)	40 – 50	100	0.05 – 6.3	1.5	0.1 – 3	0.4	15
	HOI (⁴)	NA	NA	0.3 – 5	1.2	0.03 - 10	0.6	11
	TSS	20 – 60	200	4 – 35	15	1 – 30	6.3	37
	AOX (¹)	NA	NA	0 – 6	0.2	0 – 0.5	0.06	14
	Ammonium-N	12 – 15	30	0.3 – 15	2.7	0.1 – 10	1.2	19
	Nitrites-N	NA	NA	0.03 – 1.5	0.2	0.05 – 0.7	0.1	13
	Nitrates-N	NA	NA	0.4 – 12	1.7	0.2 – 3	1.4	15
	Kjeldahl nitrogen	25	50	2 – 20	5.4	1 – 6	2.3	13
	Total Nitrogen	25	50	3 – 22	8	1 – 20	4	38
	Phosphate	5	20	0.1 – 1.5	0.3	0.05 - 1	0.13	7
	Total Phosphorus	NA	NA	0.05 – 4	0.6	0.05 – 2	0.3	26
	Anionic agents	NA	NA	0.2 – 0.3	0.25	0.1 – 0.2	0.15	2
	Cyanide (¹)	0 – 3	5	0.003 – 0.1	0.015	0.001 – 0.03	0.004	16
	Sulphide	5	10	0.005 – 0.2	0.05	0.002 – 0.25	0.025	16
	Phenols	12	25	0.01 – 0.4	0.1	0.001 – 0.3	0.02	29
	MTBE (¹)	0 – 3	15	0.003 – 0.1	0.02	0.001 – 0.03	0.005	3
	Fluoride (¹)	0 – 30	60	0.2 – 3	0.8	0.3 – 2	0.6	7
	Benzene	NA	10	<0.001 – 0.1	0.001	<0.001 – 0.05	0.002	10
	Toluene	NA	NA	<0.001 – 0.6	0.003	<0.001 – 0.1	0.004	10
	Ethylbenzene	NA	NA	<0.001 – 0.005	0.001	<0.001 – 0.007	0.004	9
	Xylenes	NA	NA	<0.001 – 0.2	0.001	<0.001 – 0.15	0.004	7
	BTEX	5	10	<0.001 – 1	0.005	<0.001 – 0.2	0.01	10
	PAH-16	0.1	0.5	<0.000 1 – 0.01	0.000 7	<0.000 1 – 0.005	0.000 3	11
	Arsenic-As	NA	NA	<0.001 – 0.02	0.003	<0.001 – 0.02	0.000 7	21
	Boron-B	NA	NA	0.2 – 0.6	0.4	NA	NA	4
	Cadmium-Cd	NA	NA	<0.001 – 0.05	0.001	<0.000 1 – 0.005	0.001	18
	Chromium-Cr	NA	100	<0.001 – 0.05	0.003	<0.000 1 – 0.005	0.001	23
	Chromium VI	NA	NA	<0.001 – 0.02	0.002	<0.000 1 – 0.002	0.001	7
	Cobalt-Co	NA	NA	<0.001 – 0.003	0.001	NA	NA	3
	Copper-Cu	NA	NA	0.01 – 0.1	0.05	<0.001 – 0.03	0.002	27
	Iron-Fe	NA	NA	0.15 – 3	0.4	0.01 – 0.6	0.15	14
	Mercury-Hg	NA	NA	<0.000 1 – 0.003	0.000 2	<0.000 1 – 0.002	0.000 1	21
	Manganese-Mn	NA	NA	0.02 – 0.5	0.08	0.001 – 1.8	0.04	9
	Molybdenum-Mo	NA	NA	0.004 – 0.02	0.01	NA	NA	4
	Nickel-N	NA	NA	0.002 – 0.1	0.01	<0.001 – 0.03	0.006	22
	Lead-Pb	NA	10	<0.000 1 – 0.01	0.001	<0.000 1 – 0.02	0.005	25
	Selenium-Se	NA	NA	0.003 – 0.08	0.04	NA	NA	5
	Stain-Sn	NA	NA	<0.001 – 0.02	0.01	<0.000 5 – 0.005	0.004	6
	Vanadium-V	NA	NA	0.005 – 0.1	0.02	<0.001 – 0.01	0.003	10
	Zinc-Zn	NA	NA	0.005 – 0.12	0.03	<0.001 – 0.1	0.015	29
	Heavy metals (⁵)		1	2	0.05 – 1.0	0.2	0.02 – 2	0.1

(¹) Dependent on whether or not relevant units are part of the refinery.

(²) Number of available site yearly concentration values provided to the TWG.

(³) Hydrocarbon Oil Index measured according to method EN 9377-1.

(⁴) Hydrocarbon Oil Index measured according to method EN 9377-2:2000 (GC-FID).

(⁵) Sum of individual percentile data for the following metals: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn; V, Zn.

(-) Not appropriate.

Source: [TWG data collection questionnaires]

Table 3.17: Emissions of main organic pollutants and suspended solids from a sample of 48 European sites

Site label	Total feed refined	Dedicated WWTP	TOC			BOD ₅			COD			TSS		
	kt	yes=1	mg/l	g/t	kg/yr	mg/l	g/t	kg/yr	mg/l	g/t	kg/yr	raw	final	kg/yr
38	8 183	0	50.0	5.4	44 000	60	6.5	53 000	170	18.3	150 000		49.0	43 000
1	9 096	0	10	7.4	67 000	5	3.9	35 510	28	20.3	184 920			
6	12 400	0								21.5	266 897			
26	10 193	0				14	7.8	79 967	115	54.3	553 019	71	62.8	350 232
58	11 430	0					6.9	78 937		61.3	700 976			157 515
30	10 490	0				102	16.9	176 843	374	61.7	647 501		72.8	125 970
27	19 151	0				15			115			200	25.0	
31	12 087	0	29.2	10.6	128 406							127	76.9	377 678
48	6 900	0		94.6	652 522									
51	4 400	0		138.4	608 808									
35	3 624	1	20.4	1.3	4 630	8	0.5	1 774	74	4.6	16 771		14.2	3 211
56	6 276	1	20.6	2.4	14 919	4	0.4	2 818	55	6.3	39 701	56	8.6	6 235
11	9 350	1				13	2.2	20 983		9.1	84 684		7.3	11 571
39	10 098	1	9.0	2.5	25 600	3	0.9	9 000	33	9.3	94 000	9	9.0	25 600
40	5 668	1	11.7	3.0	16 900	8	2.1	11 700	42	10.6	60 000	24	4.2	6 000
41	3 942	1					4.3	16 900		11.4	44 900			10 800
4	4 900	1				2	0.7	3 524	37	11.5	56 397		6.5	9 770
19	3 359	1				31	4.4	14 782	82	11.9	39 936			
17	728	1				24	3.0	2 184	112	13.9	10 115		29.7	2 679
47	11 871	1	4.0	1.0	11 857				65	14.8	175 364	72	17.0	45 043
15	4 858	1	18.0	4.1	19 959	10	2.2	10 881	88	16.5	80 365	25	20.0	20 395
42	10 916	1	22.0	5.6	61 139				66	17.1	186 463	36	10.0	29 352
59	3 513	1				9.27	1.5	5 331	95.88	18.6	65 333		22.6	13 007
12	6 412	1	12.8	5.5	35 100	5	2.1	13 329	44	18.8	120 274		7.9	21 569
50	4 620	1	12.5	5.4	25 162	27	11.6	53 508	45	19.7	91 085		17.2	34 557
52	4 990	1	18.1	7.6	38 000				53	22.4	112 000		4.8	10 000
34	10 462	1	1.3	0.5	5 293					23.3	243 508			
28	14 251	1							55	26.2	372 765	100	6.4	43 509
9	5 727	1				2	3.2	18 300	21	26.7	152 838		8.5	61 319
16	7 153	1	15.2	5.6	40 020	8	2.9	21 031	73	27.6	197 587		12.0	32 967
46	9 712	1	12.0	3.7	36 397				98	29.5	286 809		13.0	37 792
36	5 622	1				13	6.8	38 002	59	31.4	176 436		13.5	40 716
7	3 268	1				4	17.9	58 390	8	31.4	102 758		6.3	86 301
10	8 852	1				24	5.5	48 444	136	31.7	280 318	80	32.0	67 095
22	8 635	1	10.0	8.2	70 985	18	14.2	122 237	41	33.0	284 850		19.9	138 938
32	5 886	1	46.8	14.9	87 834				111	35.4	208 325	178	22.4	42 040
25	3 613	1							48	35.9	129 597		21.8	59 375
57	5 778	1				8	5.6	32 318	53	36.3	209 729		23.5	92 272
37	7 293	1							109	38.9	283 706			
5	2 772	1				6	3.5	9 800	90	49.8	138 000		14.8	22 700
49	15 000	1				32	10.7	160 810	149	49.9	748 772		19.0	95 481
13	5 303	1				13	8.3	43 989	76	50.1	265 582		16.3	57 490
18	8 272	1				13	15.3	126 700	47	55.7	460 640			
14	16 552	1				14	9.1	151 450	95	56.2	930 051		10.7	104 707
29	3 817	1	10.7	6.9	26 213	20	13.0	49 733	121	77.3	295 211		22.2	54 387
8	953	1				25	37.7	35 939	80	110.7	105 561		14.0	18 637
33	4 610	1	65.5	18.6	85 800									
53		1	16.0		21 000	10		12 000	40		48 000		15.0	36 000
54	10 794	1	20.3	7.7	82 706								47.0	199 780
60		1	8.2		18 253	2.53		5 256	40.23		83 353		10.3	21 425
61		1	15.0		157 701	15		162 733	97		1 028		23.3	246
No of values	48	51	24	23	26	34	32	35	41	42	45	12	39.0	41
5th percentile (¹)			3.9	0.9	11 528.8	2.4	0.8	3 100	29.4	9.2	35 263	15	5.7	5 004
50th percentile (¹)			13.9	5.5	30 656.5	11.3	4.3	20 983	65.0	26.7	133 799	56	14.0	34 557
95th percentile (¹)			47.7	15.7	91 327.4	29.7	17.2	157 066	125.2	62.5	503 860	147	30.6	114 976

(¹) Only for sites with a dedicated WWTP.

Source: [TWG data collection questionnaires]

Table 3.18: Emissions of nitrogen compounds from a sample of 51 European sites

Site label	WWTP	Total feed	Ammonium (NH ₄ - N)				Nitrites (NO ₂ - N)			Nitrates (NO ₃ - N)			Nitrogen Kjeldahl			Total nitrogen (as N)			
	(¹)	kt	(²)	mg/l	g/t	kg/yr	mg/l	g/t	kg/yr	mg/l	g/t	kg/yr	mg/l	g/t	kg/yr	(²)	mg/l	g/t	kg/yr
1	0	9096		0.9													10.70		
6	0	12400																6.51	80721
26	0	10193									12.52	127639	9.80	4.63	47170	27		17.15	174808
27	0	19151					0.60			1.60			11.00				13.00		
30	0	10490															71.00	11.71	122856
31	0	12087		7.3	2.64	31950											16.80	4.67	56400
38	0	8183		12.0	1.34	11000				16.00	1.71	14000					24.00	2.58	21100
48	0	6900																54.93	378998
51	0	4400																21.02	92483
58	0	11430																17.62	201442
4	1	4900			0.34	1655												1.23	6030
5	1	2772																1.84	5100
7	1	3268														21	4.50	18.67	61017
8	1	953					0.20	0.34	320	1.40	1.95	1858	3.40	4.56	4343		4.90	6.84	6521
9	1	5727															3.57	4.58	26248
10	1	8852											30.00	6.99	61877				
11	1	9350												0.98	9158				
12	1	6412											5.40	2.28	14590				
13	1	5303															23.18	15.62	82859
14	1	16552															8.10	4.80	79500
15	1	4858	11	6.19			0.60			7.00			13.00			21	17.00	4.11	19960
16	1	7153					0.58	0.73	1597	3.77	6.31	10192					11.20	4.08	29215
17	1	728																4.02	2930
18	1	8272	7	0.9	1.10	9096	0.09	0.11	910	0.60	0.71	5846					1.42	1.64	13563
19	1	3359		14.8	2.28	7669													
22	1	8635		1.7	1.37	11838	0.05	0.04	349	2.40	1.91	16536					5.40	4.35	37601
25	1	3613		4.2	2.75	9945	0.08	0.06	220	0.34	0.24	854							
28	1	14251	4	0.	0.41	5805				0.80	0.38	5438				9	2.20	1.09	15541
29	1	3817					0.00			1.70			4.30				6.60	3.27	12494
32	1	5886		16.8	5.36	31530											18.90	6.03	35472
33	1	4610																49.24	227000
34	1	10462			1.66	17371					2.60	27239	5.20						
35	1	3624		2.7	0.17	615												2.39	8660
36	1	5622	15	2.7															
37	1	7293															9.80	3.50	25508
39	1	10098	5	0.5	0.14	1400										8	1.60	0.45	4500
40	1	5668		2.5	0.58	3300											4.00	1.01	5700
41	1	3942			0.46	1800			400		1.24	4900						2.82	11100
42	1	10916	23	0.4	0.10	1037										43	19.50	5.04	55000
46	1	9712		4.2	1.25	12108													
47	1	11871														19	5.00	0.98	11596
49	1	15000					0.12	0.07	1060	0.49	0.16	2467	16.70	5.59	83823		18.32	5.47	82064
50	1	4620					2.24	3.13	4402	5.95	11.80	12261	5.21	2.25	10385		13.42	5.51	25452
52	1	4990	32	2.7													6.00	2.00	10000
53	1		2	0.04		50										40	15.00		18000
54	1	10794		7.5	2.87	30991											9.10	3.51	37851
56	1	6276															4.00	0.45	2837
57	1	5778			5.59	32318												5.88	33955
59	1	3513		4.58	0.75	2635	0.51	0.08	291.7	20.51	3.36	11789	8.12	1.33	4666		27.96	4.80	16856
60	1			1.45		2995	0.12		238.5	5.44		11275	2.98		6171		8.13		16944
61	1			8.95		94475	0.88		9277	1.00		10508	13.04		624.5		13.87		146349
No	51	48	8	22	19	22	13	8	11	15	13	15	13	8	10	8	31	38	41
Average (³)		7579	12	4.71	1.64	14617	0.47	0.23	1733	4.60	2.37	17520	9.86	3.57	24281	23.5	12.84	8.19	56152
5th perc. (³)		2499	2	0.36	0.13	587	0.03	0.05	229	0.43	0.20	1456	3.19	1.08	2112	8.24	1.75	0.69	3872
50th perc. (³)		5753	9	2.70	1.10	6737	0.16	0.10	400	1.70	1.42	10192	5.40	2.28	9158	21.2	8.12	4.05	18000
95th perc. (³)		14363	29	15.00	5.40	35426	1.49	0.74	6840	12.40	3.00	20817	20.35	6.57	75045	42.1	22.26	17.30	108255

(¹): 0 = collective, 1 = dedicated. (²): intermediate concentration (in mg/l) after API, CPI and SWS. (³): only for dedicated WWTP.

Source: [TWG data collection questionnaires]

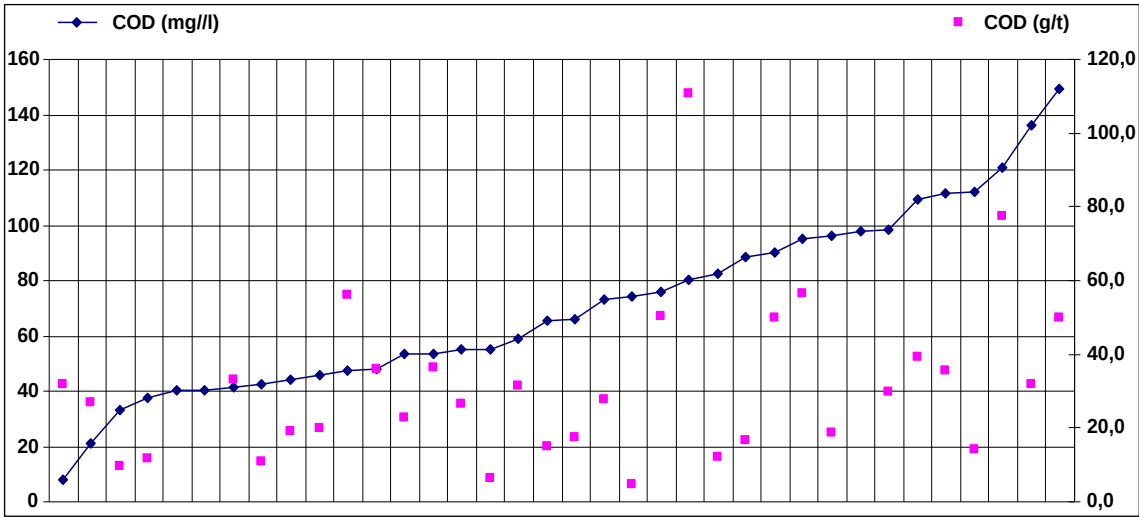


Figure 3.20: Distribution of COD emissions for a sample of 36 European refineries

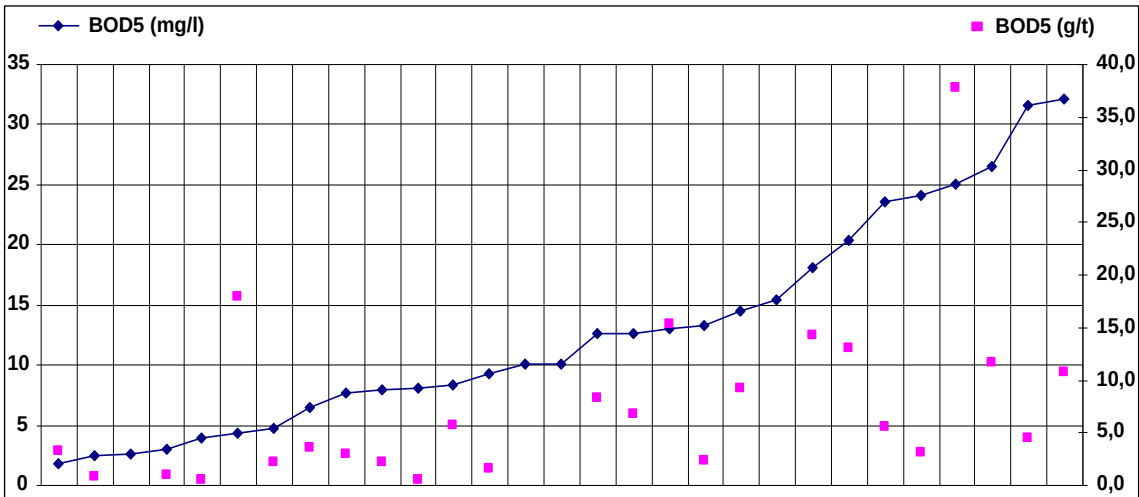


Figure 3.21: Distribution of BOD₅ emissions for a sample of 29 European refineries

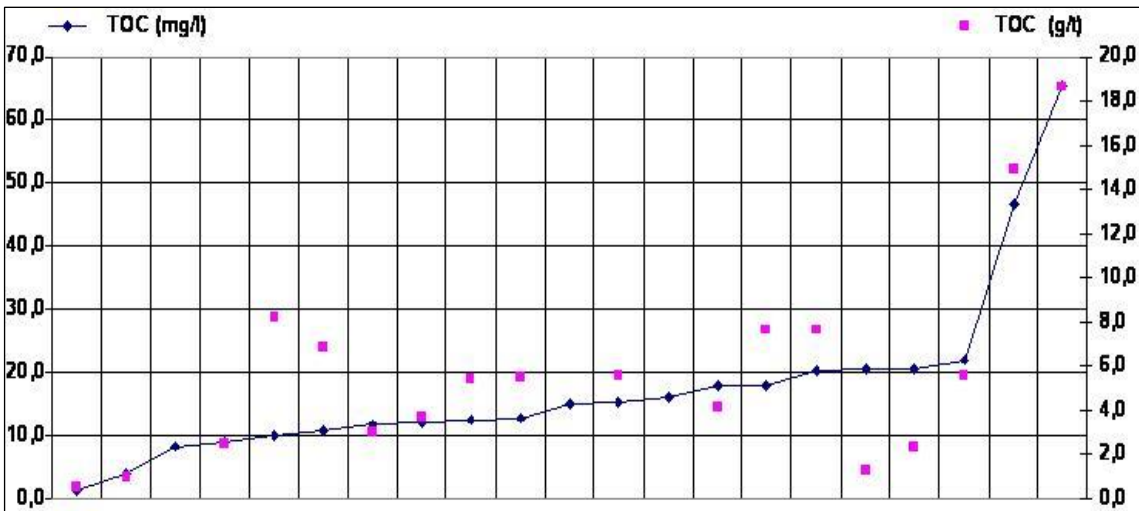


Figure 3.22: Distribution of TOC emissions for a sample of 21 European refineries

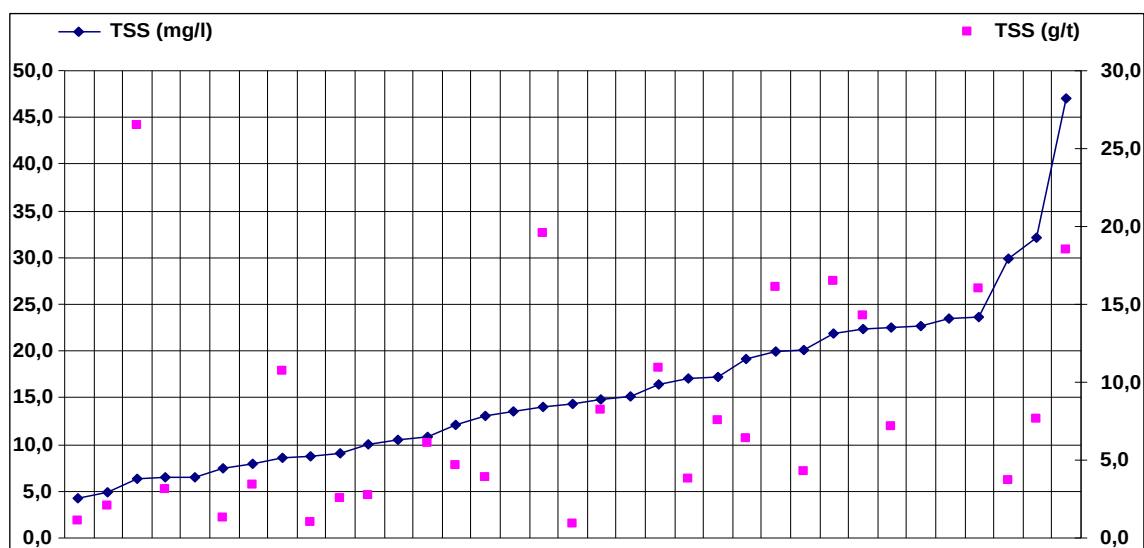


Figure 3.23: Distribution of suspended solid emissions for a sample of 34 European refineries

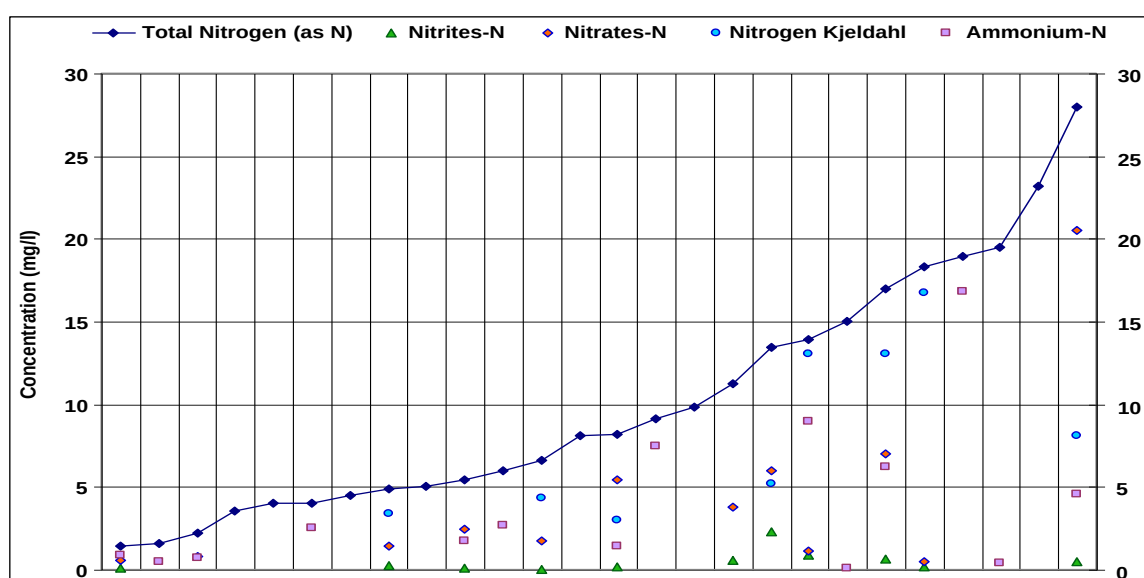


Figure 3.24: Distribution of annual average concentrations of nitrogen compound discharges for a sample of 26 European refineries

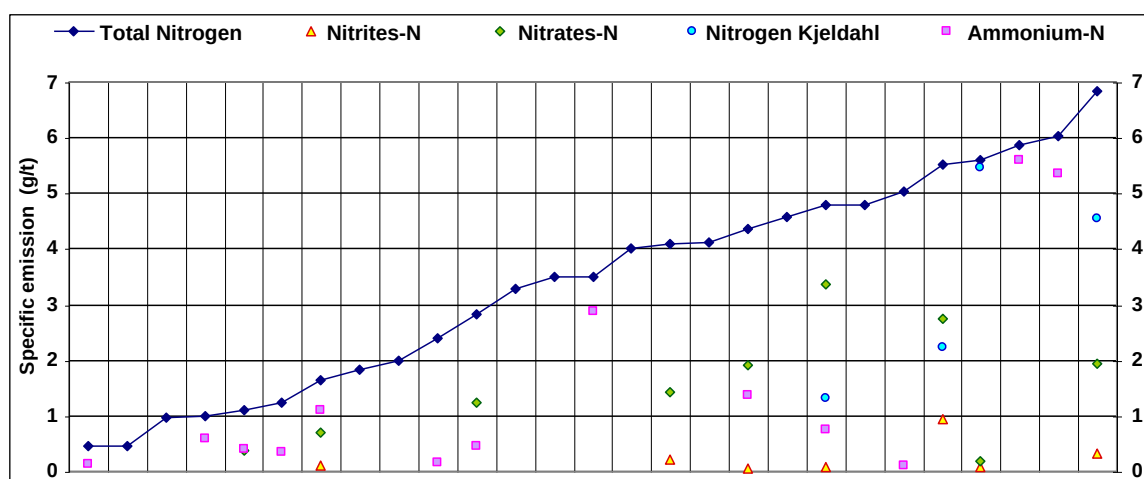


Figure 3.25: Distribution of specific emissions of nitrogen compounds for a sample of 27 European refineries

3.2 Alkylation

This section contains data on consumption and emissions generated by alkylation processes.

Consumption

Table 3.19 gives a summary of the utilities and chemical consumption in the two techniques currently used in the alkylation processes, and for the new solid-acid process.

Table 3.19: Estimated utilities and chemical consumption for the various alkylation techniques

Values per tonne of alkylate produced	Sulphuric acid	Hydrofluoric	Solid acid
Utilities			
Electricity (kWh)	80 – 130	20 – 65	134
Fuel (MJ)	Not required	1 000 – 3 000	Not required
Steam (kg)	815 – 1 200	100 – 1 000	1 028
Cooling water (m ³) ($\Delta T = 11\text{ }^{\circ}\text{C}$)	40 – 83	62	0.78
Industrial water (m ³)	0.08		Not required
Chemicals			
Fresh acid (kg)	78 – 180	1.15	0.14
Caustic (as 100 % NaOH) (kg)	0.41	0.57	Not required
Lime	NA	NA	Not required
NB: AlCl ₃ and water-free CaCl ₂ consumption depend on operating conditions (water content of feed- and side-reactions).			
Sources: [175, Meyers 1997], [168, VROM 1999], [204, Canales 2000]			

Emissions

Emissions generated by the alkylation processes are summarised in Table 3.20 to Table 3.22 [161, USAEPA 1995], as reviewed by the TWG.

Table 3.20: Air emissions generated by the alkylation processes

Air pollutant	Sulphuric acid	Hydrofluoric	Solid acid
CO ₂ , SO ₂ , NO _x and other pollutants from the furnaces(*)	No furnace	From column heating furnaces	No furnace
Hydrocarbons	May be released from pressure reliefs, storage, handling operations, spillages and fugitive emissions		
	May be released from water and waste discharges		No water discharge No waste discharge
Halogens	NA	Fluoride compounds may be released from pressure reliefs, vent gas and spillages	No halogens
Odours	NA	Acid-soluble oil may be released from process shutdown ponds during maintenance work, particularly the descaling of pipes conveying hydrogen fluoride. This may be odorous	No odour
(*) Emissions from these combustion processes are addressed in an integrated way in Section 3.10.3.1.			
Source: [161, USAEPA 1995]			

Table 3.21: Waste water generated by the alkylation processes

Water parameter	Sulphuric	Hydrofluoric	Solid acid
Waste water	Waste water produced in the alkylation process may have a low pH if the neutralisation section operates in abnormal conditions, suspended solids, dissolved solids, COD, H ₂ S, and spent acid.		No liquid waste at all
Hydrocarbons	NA	HC from separator drains (surge drum, accumulator, dryer) and spillages, and of acidic effluent containing dissolved and suspended chlorides and fluorides from the settlement pit or the process shutdown ponds.	
Acid	Sulphuric acid	Effluents from HF scrubber are 2 – 8 m ³ /h with min./max. compositions of 1 000 – 10 000 ppm F; after lime treatment 10 – 40 ppm F.	

Table 3.22: Solid waste generated by the alkylation techniques

Solid waste	Sulphuric	Hydrofluoric	Solid acid
Sludge	NA	The flow 7 – 70 kg sludge per kg used HF (dry solids content 3 – 30 %)	No sludge
Hydrocarbons	Sludge generated in the neutralisation process contains hydrocarbons. Dissolved polymerisation products are removed from the acid as a thick dark oil.	HC from spent molecular sieves, carbon packings and acid-soluble oil. Sludge generated in the neutralisation process contains hydrocarbons. Dissolved polymerisation products are removed from the acid as a thick dark oil.	No acid-soluble oil - No salts
Acid/catalyst products in the sludge	Sludge generated in the neutralisation process contains sulphuric acid.	Inorganic fluorides (Na/KF) and chlorides from treatment stages. Sludge generated in the neutralisation process contains CaF ₂ .	Spent catalyst sent back to supplier for Pt recovery after years of operation
Halides	NA	Composition of sludge is 10 – 40 ppm F ⁻ after lime treatment	No halides

Source: [161, USAEPA 1995]

3.3 Base oil production

This section gives the consumption and emission values that can be found in the base oil production process identified. It also provides additional information about the nature of substances used in base oil production, in order to highlight the more environmentally significant sub-processes.

Nature of substances used

It is reported that unrefined and mildly refined distillate base oils contain the highest levels of undesirable components, have the largest variation of hydrocarbon molecules; and show the highest potential carcinogenic and mutagenic activities. Highly and severely refined distillate base oils are produced by removing or transforming undesirable components from the unrefined and mildly refined ones. In comparison, the highly and severely refined distillate base oils have a smaller range of hydrocarbon molecules and have demonstrated very low toxicity for mammalian species.

3.3.1 Deasphalting

Consumption

A conventional solvent-based base oil lube complex is energy-intensive. The main reason is the high amount of heat required to evaporate the solvents and to separate them from the raffinate and extract streams. Solvent losses are usually in the order of 1 %, despite extensive solvent recovery. In the tower method, for example, four to eight volumes of propane are fed to the bottom of the tower for every volume of feed flowing down from the top of the tower. It is reported, taking into account the specific input of some crudes and the output of crucial specifications (e.g. CCR), that there is a need to use a higher propane ratio, of up to 9 or 11 to 1.

As an example, the figures below give the utility requirements of solvent deasphalting absorption (SDA) units.

Table 3.23: Consumption data of deasphalting units

Utility	Data corresponding to 1 000 tonnes of feedstock
Fuel	136 – 150 MWh
Power	12.2 – 21 MW
Steam	166 – 900 tonnes
Cooling water	Nil (maximum air cooling)
Sources: [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000]	

Table 3.24: Emission data of deasphalting units

Emissions		
Air	Waste water	Solid waste
Air emissions may arise from fugitive solvent emissions and process vents. Heater stack gas	The solvent recovery stage results in solvent-contaminated water which is typically sent to the waste water treatment plant. Oil components	Little or no solid waste generated.

3.3.2 Aromatic extraction

Consumption

As an example, the figures below in Table 3.25 and Table 3.26 give the utility requirements and the emissions data of aromatic extraction units.

Table 3.25: Consumption data of aromatic extraction units

Examples of utilities consumption per m ³ feedstock		
Fuel absorbed	862 – 1 300	MJ
Electricity	5	kWh
Steam	8	m ³
Water cooling ($\Delta T=14$ °C)	12.5	m ³
Source: [183, HP 1998] reviewed by TWG		

Table 3.26: Emission data of aromatic extraction units

Emissions		
Air	Waste water	Solid waste
Fugitive solvent VOC emissions can come from the furfural and NMP from its storage tanks. Flue-gas from fired heater	The total amount of process water is around 2 – 4 m ³ per tonne of product, containing around 15 – 25 ppm furfural, 10 – 15 ppm NMP. The water stream leaving the fractionator is likely to contain some oil and solvents.	Little or no solid wastes generated.
Source: [168, VROM 1999]		

3.3.3 High-pressure hydrogenation unit

As an example, the figures below in Table 3.27 provide the utility requirements data of a high-pressure hydrogenation unit.

Table 3.27: Typical utility consumption of a high-pressure hydrogenation unit

Utilities, typical per kt of feedstock		
Fuel	11.5	t
Electricity	26	kWh
Net steam consumption ⁽¹⁾	200	t
Water cooling ($\Delta T=14$ °C)	110	m ³
⁽¹⁾ 50 % is recovered as condensate.		

3.3.4 Solvent dewaxing

Consumption

The utility requirements in this process together with the aromatic extractions are given in the table below.

Table 3.28: Typical combined utility consumption of solvent dewaxing and aromatic extraction units

Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=10$ °C)
1 000 – 1 300	60 – 160	300 – 800	10 – 20
Source: [168, VROM 1999], [204, Canales 2000]			

Table 3.29: Emission data of solvent dewaxing units

Emissions		
Air	Waste water	Solid waste
VOCs may arise from solvent vapour extraction from the wax filters as well as fugitive emissions. Fugitive solvent VOC emissions can come from the MEK/toluene from storage tanks. Flue-gas from fired heater	The solvent recovery stage results in solvent-contaminated water which is typically sent to the waste water treatment plant. Potential releases into water are hydrocarbons, sulphur compounds and organic compounds from spillages and leaks, and organic compounds from process waters from solvent recovery operations. Waste water contains 1 – 3 ppm MEK/toluene	Little or no solid wastes generated

3.3.5 Hydrofinishing

Consumption

The utility needs for hydrofinishing units are shown in the table below.

Table 3.30: Typical utility consumption of hydrofinishing units

Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$)
300 – 550	25 – 40	100 – 150	5 – 15
Source: [168, VROM 1999]			

Table 3.31: Emission data of hydrofinishing units

Emissions		
Air	Waste water	Solid waste
Pressure relief valves of the hydrofiner, solvent recovery systems and refrigerant systems. Leakages from flanges, glands and seals on pumps, compressors and valves.	Leakages from flanges, glands and seals on pumps, compressors and valves.	NA

Reference literature

[76, Hydrocarbon processing 2011], [168, VROM 1999], [183, HP 1998], [204, Canales 2000], [272, US EPA 2003], [274, IARC 1983].

3.4 Bitumen production

Consumption

Bitumen blowing is a very low energy process. Some electricity is required for the air blower, product run down pump, and the overhead condensing system. The electricity utilisation in this process is 15 – 35 kWh/tonne and the steam produced in the process is 100 – 200 kg/tonne. For cooling-water utilisation, it is assumed that an air cooler is used as a condenser. If a direct water quench is applied instead of scrubbing, more water is normally used.

Emissions

Available information has been gathered in Table 3.32.

Table 3.32: Emission data for bitumen production units

Air	Flue-gas from fired heater
	Flue-gas from the overhead vapours incinerator. The overhead vapours from bitumen production, consisting mainly of light hydrocarbons, N ₂ , O ₂ , CO ₂ and SO ₂ , are incinerated at high temperature (~800 °C) to ensure complete destruction of components such as H ₂ S, CO, complex aldehydes, organic acids, PAH and phenolic, which have a highly unpleasant odour. The flow of the oxidiser overhead is around 0.07 – 0.30 Nm ³ air/kg feed.
	The main problems with bitumen production relate to hydrogen sulphide releases from the distilled residues and sour condensates and gas produced in the blowing process. Hydrocarbons and sulphur compounds may emanate from leakages (particularly from overhead systems) and pressure relief valves and in the form of aerosol-containing liquid droplets from the venting of tanker top-loading operations.
Process waste water	Sour water is produced in the oxidiser overhead waste water. Its flow is up to 5 m ³ /tonne feed and it contains H ₂ S, oil, aromatics, PAH, sulphuric acid, odorous oxidation products (ketones, aldehydes, fatty acids) and particulates.
	Other potential releases into water are of hydrocarbons and sulphur compounds from spillages and leakages.
Solid waste	Slop oil emulsions are formed in the oxidiser overhead slop oil. It consists of an emulsion of light oil, water and particulates.

3.5 Catalytic cracking

3.5.1 Consumption

The next table shows the energy and process materials usage in the catalytic crackers.

Table 3.33: Typical utility consumption of catalytic crackers

Utility	FCC	RCC
Fuel (MJ/t)	120 – 2 000	120 – 2 000
Electricity (kWh/t)	8 – 50	2 – 60
Steam consumed (kg/t)	30 – 90	50 – 300
Steam produced (kg/t)	40 – 60	100 – 170
Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$)	5 – 20	10 – 20
Catalyst make-up (kg/t)	0.4 – 2.5	2 – 4
Sources: [204, Canales 2000], [183, HP 1998], [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997], [207, TWG 2001]		

Virtually all the heat required in a FCC or a RCC unit is generated in the regenerator.

The catalysts consumed and released to air as emissions depend on the type of product processed and can be silica-alumina substrate carrying rare earth and/or precious metals, or more typically consist of rare-earth exchanged zeolites on alumina matrices and clays.

3.5.2 Emissions

3.5.2.1 Air emissions

Within a refining complex, one of the sources with major potential for atmospheric emissions is the catalytic cracking unit. Air emissions arise principally from the regenerator and are mainly CO, CO₂, NO_x, particulates (mainly catalyst fines including their constitutive heavy metals) and SO₂. The emissions from catalytic crackers are very variable, reflecting the variation of the feedstocks used (nitrogen, sulphur, metal contents), and the regenerator and waste heat boiler operating conditions.

Emissions from a FCC unit can increase over time as the quality of air catalyst mixing in the regenerator deteriorates as a result of wear. For example, internal mechanical damage or equipment wear/erosion could occur towards the end of run of the unit and this could significantly increase all unit emissions of CO, NO_x, SO_x and PM.

As already shown in Section 3.1.2, emissions from a FCC unit can be 10 – 30 % of total refinery SO₂ emissions (see Figure 3.13), 15 – 25 % for NO_x (see Table 3.4) and 30 – 40 % for particulates. However, these figures can be subject to wider variation [163, FWE 1999]. The next table shows a summary of the emission factors and emissions from FCCs.

Table 3.34: Emission data and factors found in catalytic crackers (with and without abatement techniques)

Emissions	PM	SO _x (as SO ₂)	CO	HC	NO _x (as NO ₂)	Aldehydes	NH ₃
Emission factors (kg/m ³ of fresh feed)	0.009 – 0.976	0.19 – 1.50	0.08 – 39.2	0.630	0.107 – 0.416	0.054	0.155
Emission data (mg/Nm ³ at 3 % O ₂)	15 – 1 600	320 – 2 500	135 – 66 000	NA	180 – 700	NA	NA
NB: Values attainable in continuous operation. Emissions values as half hourly mean values Lower levels in the range are catalytic crackers with abatement techniques. Sources: [172, MRI 1997], [221, Italy 2000], [204, Canales 2000], [167, VDI 2000], [194, Winter 2000], [208, Confuorto 2000] Updated TWG 2010							

There is a growing trend in the EU towards processing more residual feedstock in FCC units in response to increasing demand for road transport fuels and a decreasing demand for residual fuels. Residual feedstock brings a higher content of coke precursors, sulphur, nitrogen, Ni and V metals, and aromatics. The increased sulphur load has proportional and related effects on the S content in the coke and thus on SO₂ emissions, if abatement provisions as a consequence of the change are not made. The increased nitrogen load potentially leads to the increased production of NO_x precursor compounds NH₃ and HCN, which may or may not lead to increased actual NO_x emissions, depending on the FCC unit regenerator operations.

Potential consequences of the high metals content include:

- a substantial increase in catalyst consumption and potentially higher regenerator PM losses due to increased catalyst attrition;
- the formation of FeS (from the increased feed Fe content) over the equilibrium catalyst, which is then oxidised to SO₂ and SO₃ in the regenerator, thus increasing the flue-gas SO_x content;
- an increase of NO_x emissions, due to the required antimony additions used to passivate nickel to reduce the production of hydrogen.

Residue catalytic crackers (RCC) mainly use atmospheric residue as feedstock. Hence the Conradson carbon, sulphur content and nitrogen content are higher. Therefore, RCCs are potentially a stronger source of SO_x, NO_x, PM and contaminated catalyst than normal FCCs. However, as a consequence of the type of feedstock used in the RCC, the RCC produces more coke and hence more heat should be removed from the regenerators.

Because the catalytic cracker is a significant emitter of pollution in a refinery, there follows a more detailed analysis by type of pollutant.

Carbon dioxide

Carbon dioxide is generated in the catalyst regeneration train and its load depends on the size.

Table 3.35: Range and examples of emissions of CO₂ from catalytic crackers

Throughput (kt/yr)	% S in feed	Flue-gas flow (Nm ³ /h at 3 % O ₂)	CO ₂ emission load (t/yr)	Specific CO ₂ emission (kg/t)
1 314	<0.5	110 000	272 243	207
2 350	0.35	200 000	498 006	212
Range of emissions			130 000 – 600 000	160 – 220(*)
(*) High Conradson carbon feed can lead to increasing CO ₂ emissions. Sources: [194, Winter 2000], [172, MRI 1997] reviewed by TWG				

Carbon monoxide

Relatively high concentrations of carbon monoxide (CO) can be produced during the regeneration of the catalyst. CO is typically converted to carbon dioxide either in the regenerator (full combustion mode) or further downstream in a carbon monoxide boiler (partial combustion mode).

In the full combustion mode, incomplete combustion can lead to releases of carbon monoxide. CO from units operating in full combustion mode ranges typically between 50 and 1 200 mg/Nm³ (depending on temperature, CO promoter level, size of unit).

In the partial combustion mode, depending on the conditions under which the regenerator is operating, the levels of CO in the regenerator exhaust gases feeding the CO boiler may be in the region of 5 % to 10 %, and levels of CO in the exhaust from the CO boiler can be maintained at less than 100 mg/Nm³, depending on the type of CO boiler used [156, MCG 1991].

Table 3.36: Examples of CO from catalytic crackers

Throughput (kt/yr)	% S in feed	Flue-gas flow (Nm ³ /h at 3 % O ₂)	CO concentration (mg/Nm ³)	CO emission load (t/yr)	Specific CO emission (kg/t)
1 314	0.5	110 000	215 – 814	558	0.43
2 350	0.5	200 000	125	194	0.08
NB: Data are related to yearly average, 3 % O ₂ , dry conditions. Source: [194, Winter 2000]					

CO boilers are usually used only in connection with FCCs operating in partial combustion mode with CO concentrations in the flue-gas from 5 % to 10 %. They are not used to further reduce CO emissions from units operating in full combustion mode.

Nitrogen oxides

The wide range in NO_x emissions (levels) from catalytic cracker regenerators (gases) reflects the main effects of different combustion conditions on FCC regenerators or FCC CO boilers, the spread in unit capacities and the coke (feed) nitrogen contents. These depend on crude type and upstream process configuration. NO_x emissions are generated in different ways for the two combustion modes.

In the full combustion mode, key parameters potentially affecting the FCC unit NO_x emissions are:

- uneven regenerator catalyst bed temperature and oxygen profiles and distribution;
- use of a CO combustion promoter containing platinum (contributes to NO_x increase);
- antimony additions, often used for high-metal feed applications.

In the partial combustion mode, key parameters potentially affecting the FCC unit NO_x emissions are (Source: [24, Bruhin et al.2003]):

- The formation of NO_x precursor compounds (HCN and NH₃) from the coke nitrogen, depending upon the CO content. Operating conditions with higher excess CO usually favour the formation of these precursors which react to form NO_x and N₂ in the CO boiler downstream of the regenerator.
- Thermal NO_x generated in the CO boiler and fuel NO_x formed depending upon the nitrogen content of the supplemental fuel, the amount and type of fuel, the burners design and the operating conditions in the CO boiler.

The final stack NO_x emissions for a partial-burn regenerator may be similar to, or even higher than, an equivalent full combustion regenerator. It is typically higher than a full combustion unit operating at low excess O₂ (<2 %). Figure 3.26 displays NO_x yearly average concentrations

achieved in 2007 – 2008 for a sample of 21 European FCC units. When available, summary information is also given on NO_x-reducing techniques that were implemented at these plants (values are expressed in mg/Nm³, dry at 3 % O₂). Lower emission values can be found when the highest NO_x reduction additives rates are applied, or when dedicated end-of-pipe treatment techniques are implemented.

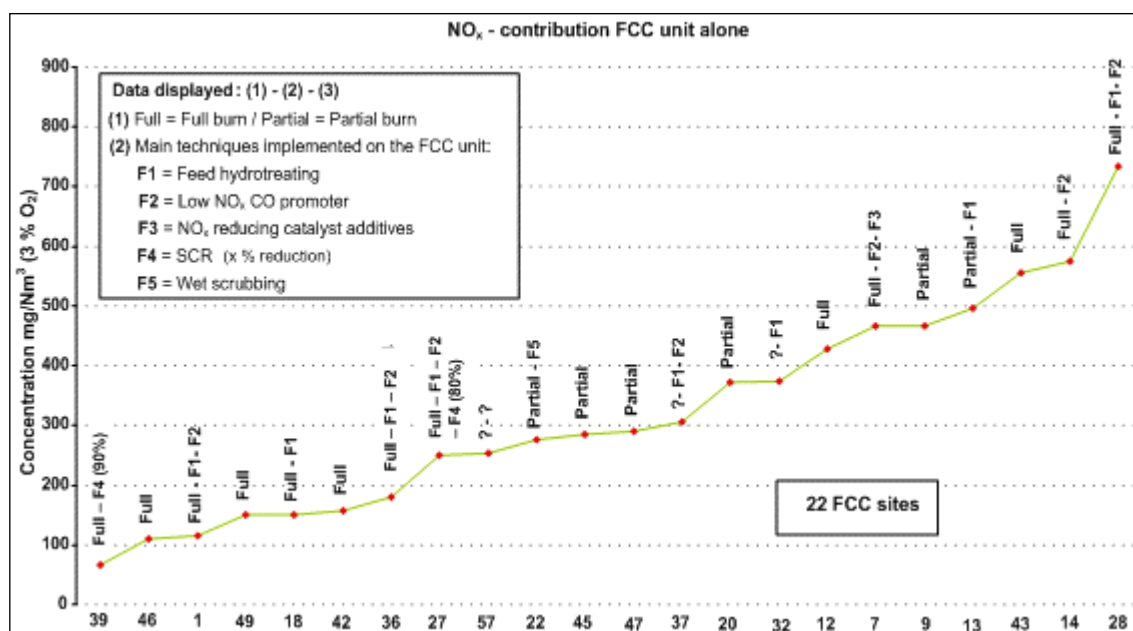


Figure 3.26: NO_x yearly average concentration from a sample of 21 European FCC units

Additional data received for 2009 for a feed hydrotreated (F1) FCC full combustion unit show a yearly average of 116 mg/Nm³ (Source: TWG Austria: Emission declaration for 2009).

According to the CONCAWE 4/09 report, from a nine FCC unit data-set, eight show NO_x emissions under 500 mg/Nm³ and one shows up to 800 mg/Nm³. In the latter case, the unit was using supplementary fuel and firing heavy residue in the CO boiler.

Particulates

Generally a FCC unit is the biggest single emitter of particulates, although the calciner in a coking unit is also a significant emitter. Particulate matter arises from catalyst fines from the catalyst regeneration exhaust gases and catalyst handling and disposal. The emitted catalyst is fine and is produced in a catalytic cracker as a result of the constant movement of the catalyst grains. In the absence of moisture or sulphuric acid condensation, the normal cause of stack plume opacity is the presence of the fine catalyst particles. In practice, operating conditions may have a large effect on particulate emissions. Table 3.37 gives three examples of particulate emissions from catalytic crackers. Lower values in the provided range correspond to FCC equipped with abatement techniques.

Table 3.37: Examples of particulate emissions from catalytic crackers

Throughput (kt/yr)	Flow (Nm ³ /h at 3 % O ₂)	% S in feed	Concentration (mg/Nm ³)	PM load (t/yr)	Specific emissions(*) (kg/t)
1 314	110 000	0.5	17	11.6	0.009
2 350	200 000	0.5	50	44.5	0.033
1 750	NA	NA	47	33.8	0.019
Ranges and averages in a sample of 20 European FCC			[25 – 189] Avg: 69	[13 – 340] Avg: 88	[0.015 – 0.100] Avg: 0.040
(*) Range and average estimated from FCC capacity. Sources: [194, Winter 2000], [172, MRI 1997], [207, TWG 2001], [77, REF TWG 2010]					

Figure 3.27 displays the PM yearly average concentrations achieved in 2007 – 2008 for a sample of 20 European FCC units. Where available, summary information is also given on PM-reducing techniques that were implemented at these plants. Values are expressed in mg/Nm^3 , dry at 3 % O_2 . Lower emission values are not necessarily linked with the combustion mode, but are often related with the most advanced ESP or filtering techniques reported.

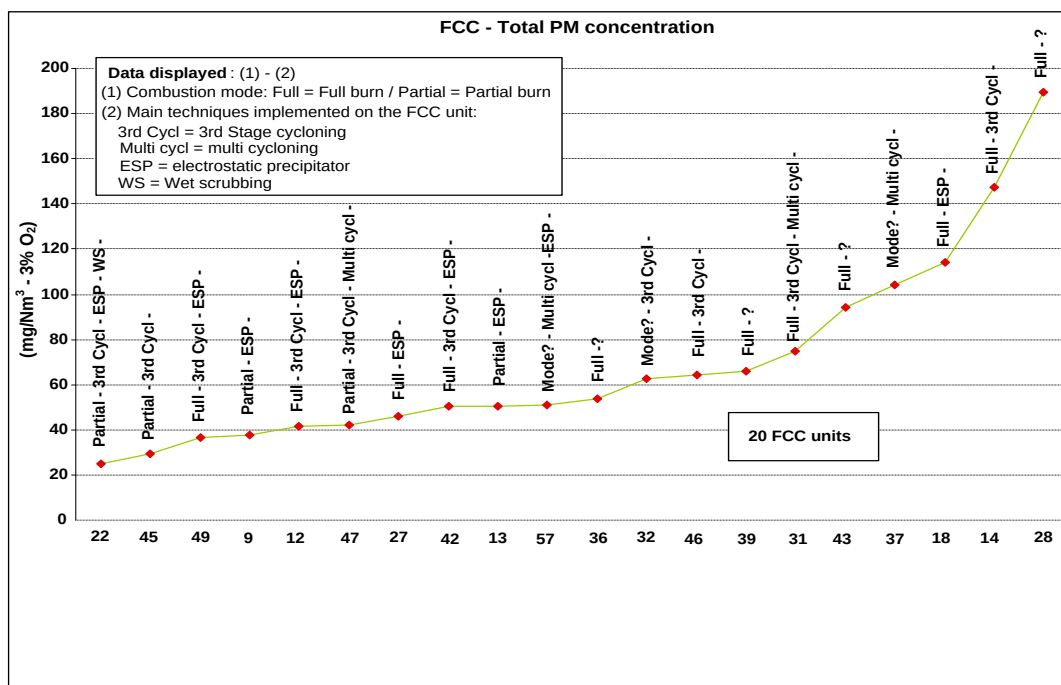


Figure 3.27: PM yearly average concentration from a sample of 20 European FCC units

Additional data received for 2009 for a hydrotreated feed (F1) FCC full combustion unit show a yearly average of $25 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (Source: TWG Austria: Emission declaration for 2009).

Table 3.38: Example of composition of particulate matter generated by catalytic crackers when feedstock is hydrotreated

Parameter	Actual value	Dimension
Total particulate	23	mg/Nm^3
Mass flow	2.0	kg/h
Total metal content	<0.1	%
Nickel	0.05 0.012	% Ni/PM mg/Nm^3
Vanadium	0.02 0.005	% V/PM mg/Nm^3
Platinum	<0.004 <0.001	% Pt/PM mg/Nm^3
Source: [194, Winter 2000]		

Particulates emitted by the catalytic cracker regenerator consist predominantly of catalyst particles with a typical size of $10 \mu\text{m}$ maximum. The particle size distribution shows that, by weight, almost 90 % are smaller than $10 \mu\text{m}$. Much of this dust consists of silica/alumina, nickel and vanadium (as well as other metals) present in the feedstock. The deposited coke (including metals) on the catalyst ranges between approximately 4 % and 5 % w/w. Metal compounds are enriched in the heavy residues during distillation, and are therefore present in the FCC

feedstock. If hydrotreated heavy residues are used as FCC feed, heavy metal concentrations will be smaller.

Sulphur oxides

The sulphur in the feed to the catalytic cracker is split between liquid product streams: H_2S in the gaseous products and SO_2 emissions from the regenerator, with the approximate ratio of 50/45/5. In the case of a RCC, the SO_2 emissions from the regenerator can reach 20 – 30 % of sulphur in the feed. The degree of sulphur dioxide leaving the exhaust gases from the catalytic cracker depends on the sulphur content of the feedstock used, as well as the technology used to control these emissions. SO_3 aerosols will also contribute to the catalytic cracker stack plume opacity.

Figure 3.28 displays SO_2 yearly average concentrations achieved in 2007 – 2008 for a sample of 24 European FCC units. When available, summary information is also given on SO_2 -reducing techniques that were implemented at these plants (values are expressed in mg/Nm^3 dry at 3 % O_2).

It can be noted that lower emission values are not particularly correlated with the sulphur input in the refinery overall feedstock, nor with the FCC combustion mode. However, best performances are linked to the highest hydrotreatment rates directly applied to the FCC feedstock, and dedicated end-of-pipe treatment techniques that are implemented.

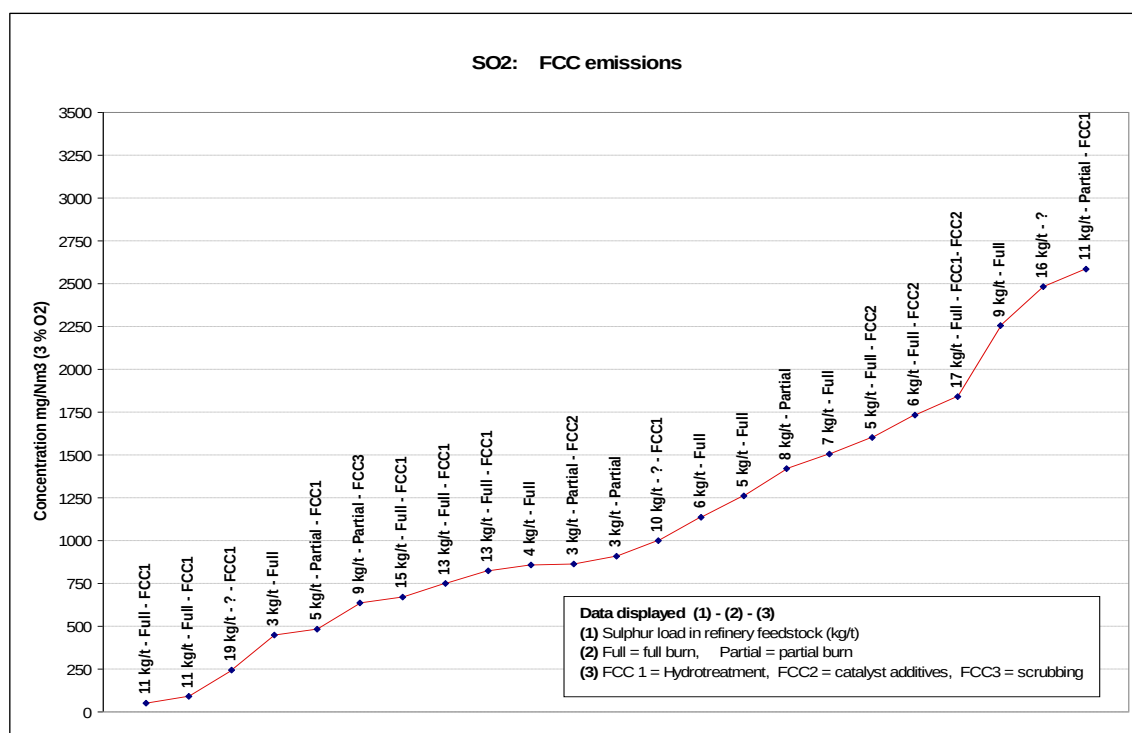


Figure 3.28: SO_2 yearly average concentrations from a sample of European FCC units

Additional data received for a feed hydrotreated (F1) FCC full combustion unit show a yearly average of $82 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ (Source: TWG Austria: Emission declaration for 2009).

Other compounds

Hydrogen sulphide, mercaptans and ammonia may arise from sour waters from reflux condensers. Hydrocarbons (typically 80 % alkanes and typically 15 % olefins) may be released from pressure reliefs, storage and handling operations, spillages and water discharges. Measured dioxin and PAH emission values in two European FCCs are reported below.

Table 3.39: Examples of emission measurements in 2008 of other compounds from two catalytic crackers

Installation	Abatement techniques	Operational conditions	Total dust mg/Nm ³	Dioxins ng TEQ/Nm ³	PAH (16 EPA) µg/Nm ³	Flue-gas flow/ measurement conditions
#1	ESP, SCR and SO _x -reducing catalyst additive	full combustion without CO boiler	14 – 23	0.002	0.46 – 0.6	230 000 Nm ³ /h 2.6 – 2.7 % O ₂
#2	ESP	full combustion without CO boiler	41 – 46	0.002 – 0.03	0.41 – 0.73	220 000 Nm ³ /h 1.4 – 1.7 % O ₂
Average value of three spot measurements under normal operating conditions. Source: [77, REF TWG 2010]						

3.5.2.2 Waste water emissions

The typical flow of waste water generated by a catalytic cracking process is around 60 – 90 litres of waste water per tonne of feedstock treated. Generated waste water is typically from sour water drains and spillages from the fractionator containing some hydrocarbons: high levels of oil, COD, suspended solids, sulphur compounds (H₂S), phenols, cyanides and ammonia. The next table shows an example of loads and composition of waste water generated in the catalytic crackers.

Table 3.40: Waste water emissions generated by catalytic crackers

Source of waste water	Parameter	Value	Units
Steam used to purge and regenerate catalysts	Metal impurities from the feed oil	NA	ppm
Fractionator overhead reflux drum	Percentage of feed intake	7 – 10	% v/v
	Flow	20 – 40	m ³ /h
	H ₂ S	10 – 200	ppm
	HCN	>1	ppm
	COD	500 – 2 000	ppm
	N-Kj	15 – 50	ppm
	Phenols	5 – 30	ppm
Caustic washing of hydrocarbons	Free oil	50 – 100	ppm
	Flow	128	m ³ /h
	Phenolic caustic	NA	
	Cresylic acids	NA	

3.5.2.3 Solid wastes

There are potential releases into land from catalyst in the form of fines from particulate matter arrestment equipment and intermittent spent catalyst discharge. These solid residues are enriched in the heavy cycle oil and clarified oil (distillate of FCC unit) fractions. Catalyst addition rates for operation depend on feed metal levels. Addition rates shown are typical values covering a feed metal range of 10 – 20 ppm Ni+V+Na.

Table 3.41: Solid wastes generated in the catalytic cracking

	Source	Flow	Composition min./max.
Replacement of old catalyst during turnaround maintenance	Regenerator	50 tonnes/4 yr	Spent catalyst: Grey, solid powder consisting of Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , carbon, refractory material and metals
Catalyst fines	Regenerator overhead cyclone/ESP		Dust containing high levels of V, Ni, Sb
Tank sludge slurry		Depends on slurry filtration system	10 – 30 % oil, depending on draining for cleaning, PAH

3.6 Catalytic reforming

Consumption

Table 3.42 shows a summary of the utilities and catalyst requirements for catalytic reforming.

Table 3.42: Examples of utilities requirements for catalytic reforming

Utilities	Reforming	Semi-regenerative process	Continuous regeneration process
Electricity, kWh	-	246(*)	6 142(*)
Specific consumption (kWh/t)	25 – 50	55	-
Fuel fired, GJ	-	185(*)	232(*)
Specific fuel consumption (MJ/t)	1 400 – 2 900	71.5 t/kt	
Cooling water, (m ³ /t, $\Delta T=10$ °C)	1 – 3	0.12 – 3	5.5
High-pressure steam generated, kg/t	50 – 90	64 – 90	97
Boiler feed water, kg/t		170	22
Condensate return, t/h		88	113
Specific value (t/kt)		20	-
Catalyst (containing Pt) t/(Mt/yr)	1.35		

(*) Values related to a capacity of 2 351 t/d. Specific values related to capacity values.
 NB: First column gives ranges for all types of reformers.
 Sources: [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000]

Emissions

Emissions to air

Air emissions from catalytic reforming arise from the process heater gas, fugitive emissions (hydrocarbons from pressure relief valves and leakages) and regeneration. Hydrocarbons and dust releases may arise from venting during catalyst replacement procedures and during clean-out operations.

In the reforming process, very little of the naphtha feed is converted to coke requiring regeneration. In the regeneration process of the catalyst in a continuous catalyst regeneration (CCR) reforming unit, catalyst fines are withdrawn, the coke (0.05 – 0.5 kg coke/tonne feed) is burnt off with hot nitrogen diluted with air. Trace quantities of a promoter (chlorine precursor), normally an organic form of chlorine (such as tri- or per-chloroethylene) are added to retain the catalyst activity. Moisture is removed and the regenerated catalyst is returned to the reformer.

The off-gas from catalyst regeneration varies with the reforming technology employed and the routing of the off-gas. While the off-gas stream from a CCR is continuous, the regeneration emissions from cyclic or semi-regenerative reforming processes are discontinuous. The regeneration vent gas can contain air with diluted oxygen content, steam, CO₂, traces of HCl, Cl₂, CO (<10 mg/Nm³ [167, VDI 2000]), SO₂, hydrocarbons and low levels of dioxins and furans. Depending on the technology and the system design, the regeneration vent gas may be routed over an adsorption bed, through a caustic scrubber, or combined with a basic water wash system. Air emissions of trace components vary significantly depending on the unit configuration.

In addition, catalyst regeneration can be performed in a wet burning loop or in a dry burning loop. Applying the regenerator following the wet burning loop leads to a high water content in the regeneration gas. In addition, this burning gas stays hot in the loop. The dry burning loop process is different as the regeneration gas is quenched and moisture is removed to get a dry gas. These differences of technology lead to different pollutants emissions (like dioxins and furans).

Table 3.43: Data reported on dioxins emissions from catalytic reforming units

Sources	Abatement techniques	Operational conditions	Concentration ng TEQ/Nm ³	Specific dioxins emission ng TEQ/tonne
US EPA Study				0.196 ng/t (semi-regenerative) 1 172 ng/t (CCR)
Measurements in 4 Belgian refineries			<0.1– 0.13 3.3 – 6.7 <0.01 <0.01	
Measurements in 2 Swedish refineries	a. CCR with regeneration gas recycling loop b. Discontinuous with wet scrubber	99 % abatement	a. NA b. NA	a. Total load: 0.045 g TEQ/yr b. NA
NA: these data have not been made available to the TWG. Source: [77, REF TWG 2010]				

The differences in unit configuration and regeneration vent gas routing have not always been taken into account. In some designs, the regenerator gas can be treated in a water or caustic scrubber to remove dust, chlorine compounds and SO₂ prior to release to the atmosphere. The storage and handling of organic chlorides used during the regeneration may also lead to releases. The organic chloride compounds used for catalyst regeneration are thermally and catalytically converted to HCl or Cl₂ in the regeneration process.

Waste water

In the reforming unit, with a design that generates waste water (water or caustic scrubbers), the amount of waste water generated is around 1 – 3 litres per tonne of feedstock. The waste water contains high-level oils, suspended solids, COD and relatively low levels of H₂S (sulphides), chloride, ammonia and mercaptans. These compounds may also be found in the stabilising tower used to remove light ends from the reactor effluent. Hydrocarbons from spillages and leaks may occur. A study shows that, in the case of released water, the untreated waste water and spent caustics from the reformers can contain a wide range of PCDD/PCDF concentrations of 0.1 pg I-TEQ_{DF}/l to 57.2 ng I-TEQ_{DF}/l. [227, USAEPA 2000].

Solid wastes generated

Most reformers do not generate a continuous solid waste stream. CCR generate a small quantity of catalyst fines that are collected and sent for platinum reclamation. CCR unit catalyst fines are typically less than 1 tonne per year for a 1.7 million tonnes per year reformer. On average, catalyst life is around 10 years. Other potential discontinuous solid wastes might include spent promoted alumina adsorbents used as chloride guards and spent molecular sieve dryer adsorbents. Some solid wastes may also be generated during the equipment maintenance.

3.7 Coking processes

Consumption

Delayed coking

Table 3.44 shows the energy and process materials usage in the delayed coking process. The amount of required make-up water for the coking process depends on the evaporation losses and the bleed to the desalter. Treated effluent can be used for this. The water used for coke cutting during decoking of the drums contains (un)saturated hydrocarbons and coke particles.

Table 3.44: Utility requirements of a delayed coking process

Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t) ⁽¹⁾	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$)
800 – 1 200	20 – 30	50 – 60	50 – 125	6 – 10
NB: Electricity including the electric motor drives for the hydraulic decoking pump. (¹) Taking into account the ensemble (including the gas concentration integrated unit) will lead to a steam consumption around three times the production.				

Flexicoking

Table 3.45 shows the energy and process materials usage in flexicoking.

Table 3.45: Utility requirements in the flexicoking process

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$)
60 – 140	300 – 500 (MP)	500 – 600 (HP)	20 – 40

Calcliner

The calciner specific energy consumption and production figures are given per tonne of calcined coke produced in Table 3.46.

Table 3.46: Typical utility requirements in the calcinating unit (updated TWG 2010)

Electricity (kWh/t)	Refinery fuel gas (kg/t)	Steam produced	Steam consumed (kg/t)
13.2	0.03	2.2 t/h (115 barg)	2.4

Emissions

The most important emissions (and also health and safety aspect of these processes) is the handling of the coke fines.

Emissions to the air

Air emissions from coking operations include the process heater flue-gas emissions and fugitive emissions. In addition, the removal of coke from the drum (delayed coking) can release particulate and any remaining hydrocarbons to the atmosphere. The main pollutants generated, as well as the sources, are described below.

- Hydrogen sulphide and sulphur compounds as mercaptans may be released from the sour water stream from reflux condensers.
- Hydrocarbons may be released from pressure reliefs on reflux drums and vessels, quench tower emissions, storage and handling operations, spillages and waste and water discharges.

- Particulate matter may be released from the kiln gas cleaning system, the rotary coker gas cleaning system, coke handling and storage, loading operations and from the calcining process. The back pressures of the gas discharges from the kiln are critical to maintain the flame front in the kiln. This could mean the cyclone operating conditions are dictated by the requirement of the kiln rather than the optimum conditions for dust removal. Overall particulate emissions of 10 – 460 mg/Nm³ are achieved [156, MCG 1991], [195, Krause 2000]. Storage, crushing and handling of green coke take place in the wet state with no releases to air. Typical size distribution profiles for particulate matter in calciner exhaust gases after passing through a cyclone system are given in Table 3.47.

Table 3.47: Typical size distribution profiles for PM emitted from calciner cyclone systems

99 % w/w below	100 microns
98 % w/w below	45 microns
90 % w/w below	8 microns
60 % w/w below	5 microns
20 % w/w below	2.5 microns
10 % w/w below	1.5 microns

Waste water

Waste water is generated from the coke removal, water bleed from coke handling, sour water from fractionator overhead, cooling operations and from the steam injection and should be treated. The amount of waste water generated in the coking processes is around 140 litres per tonne of feedstock. It contains H₂S, NH₃, suspended solids (coke fines with high metal contents), COD, high pH, particulate matter, hydrocarbons, sulphur compounds, cyanides and phenols. Detailed analysis of the contaminants of such waste waters is not available because they are transferred directly to the refinery main waste water system for treatment.

Solid wastes

Solid wastes generated in the coking processes are coke dust (carbon particles and hydrocarbons) and hot oil blowdown sludges containing hydrocarbons. Table 3.48 shows a typical analysis of these sludges.

Table 3.48: Typical chemical characterisation of the sludge generated in the coker

Species	Concentration (ppm)	Species	Concentration (ppm)
Solids	91.4 %	Selenium	53
Oil	8.6 %	Antimony	40
Carbon	28.5 %	Nitrate	35.8
Hydrogen	3.5 %	Naphthalene	32.4
Nitrogen	0.3 %	Vanadium	32
Iron	80537	Phenan	20.1
Sulphur	27462	Phenol	11.2
Calcium	8166	Arsenic	10.5
Aluminium	3098	Toluene	7.8
Magnesium	2237	Fluorine	6.7
Sulphide	613.0	Pyrene	6
Sodium	459	Benzo(A)Pyrene	5.6
Lead	272.9	Benzene	2.2
Nickel	230.4	Ethylbenzene	2.2
Chromium	166.7	Mercury	1.0
Xylene	145.4	Cyanide	1.0
Sulphate	115.0		
NB: Figures quoted on a moisture-free basis. Source: [156, MCG 1991]			

3.8 Cooling systems

The information given in this section should be read in conjunction with the ICS BREF, [69, COM 2001] the reference document on industrial cooling systems, particularly the extensive coverage it gives to the consumption of additives.

The need for cooling in a refinery depends on the processes used and on the degree to which they are integrated but, where water cooling systems are applied, it certainly accounts for the majority of water usage. In a refinery, it is important to maximise heat integration at a plant level and at a process/activity level to minimise cooling duty. Therefore, energy requirements for cooling will depend on the cooling system used, together with the cooling strategy applied.

Table 3.49 shows a typical split of the cooling needs in a refinery (hydrocracking refinery with a throughput of 7 Mt/yr).

Table 3.50 gives a distribution of the cooling capacity according to temperature range within a typical refinery (hydrocracking refinery with a throughput of 7 Mt/yr).

Table 3.49: Cooling needs in a refinery

Application	Cooling capacity	
	MW	%
Process streams	400	94
Pumps, compressors	10	2
Vacuum systems	15	4
Total	425	100
Source: [169, Bloemkolk et al.1996]		

Table 3.50: Typical cooling duty according to temperature range

End temperature (T) process fluid (°C)	Cooling duty	
	MW	%
T>43	380	95
43>T>38	15	4
38>T>30	0	0
30>T	5	1
Total	400	100
Source: [169, Bloemkolk et al.1996]		

Consumption

Power is consumed by pumps in a water cooling system and by fans in an air cooling system. The water cooling system uses water and requires chemicals as corrosion and bacterial growth inhibitors. For more detailed information and annual consumption figures, reference is made to the ICS BREF. Both recirculating and once-through cooling water systems require additives, to prevent fouling and/or corrosion. Because once-through systems generally use surface water (either fresh or salted), the chances of fouling are higher, compared to recirculating systems. Therefore, in these systems, more antifouling additives (i.e. chlorinated biocides) should be used. On the other hand, anti-corrosion additives are mainly applied in recirculating systems and not used in once-through systems.

Water utilisation in cooling systems is lower in a recirculating system, compared to a once-through system (up to only 3 %). In the recirculating system, a certain amount of water exits the system through evaporation, as mist droplets and as bleed or blowdown to the waste water treatment system. Therefore, make-up water in the range of about 5 % of the circulation rate is

required, a figure equivalent to the use of 0.23 m³ of cooling water per tonne of crude oil processed. However, to make a balanced comparison between the two kinds of cooling systems, it is necessary to take into account the quality of the water used (often once-through cooling systems are fed with low quality water, marine or brackish water).

Emissions

The main direct environmental impact of the cooling systems is the heat, increasing the temperature of the cooling fluid used. In refinery water cooling, the increase of the temperature (ΔT) is around 10 – 15 °C.

Water consumption (mentioned above), energy consumption (pumps, air-cooler fans) and water pollution are the main environmental issues of cooling systems. Other environment-related effects include noise production (cooling tower, pumps, air-cooler fans: 97 – 105 dB(A) at source) and plume formation (cooling tower).

The main pollutants to be considered in water cooling systems are the antifouling additives, and anti-corrosion additives containing zinc, molybdenum, etc. Special attention should be paid to the use of dispersing additives in closed cooling water systems, particularly when the bleed is routed to an oil-separating water treatment unit, where it can interfere with the oil-water separation process. A once-through system coupled with a low rate of leaks and a high volume of water mean that cooling water discharges contain between 0.1 mg/l and 1 mg/l oil. Hydrocarbon emissions to air from cooling towers (as a result of leakages and stripping) may occur. Emissions to the air were reported to vary between 0.5 and 85 g hydrocarbons per m³ cooling water recirculating over the cooling tower [169, Bloemkolk et al.1996]. Cooling by quenching (only used in delayed cokers within refineries) results in high vapour emissions, significant energy losses, substantial water use and severe water pollution.

Table 3.51: Environmental impact of different cooling systems for a typical refinery

Emission or effect	Once-through	Once-through (closed-loop)	Cooling tower	Cooling tower (closed-loop)	Air coolers	Air-cooled (closed-loop)
Water						
Thermal heat (MW)	300	300	Negligible	Negligible		
Hydrocarbons (kg/h)	2.6 – 26					
Chemical conditioning ⁽¹⁾ (kg/h)	2.6	2.6	3 – 25	3 – 25		
Water blowdown discharge (m³/h)	26 000	26 000	156	156		
Air						
Visible plume			+(³)	+(³)		
Water vapour (kg/h)			468 000	468 000		
Hydrocarbons (kg/h)			13	(+)(⁵)		
Energy consumption ⁽⁴⁾ (kW)	3 500	5 500	5 600	7 000	2 000	8 700
Fresh water consumption (m³/h)		In closed circuit	624	624		
Other nuisances						
Noise ⁽²⁾	+	+	+	+	+	+
Other	Entrainment of fish in intake	Entrainment of fish in intake	Legionella risk in air releases			
(1) Hypochlorite in once-through cooling water; anti-corrosives, hypochlorite and anti-scalants in cooling tower make-up water.						
(2) See text.						
(3) Suppression of plume possible at extra cost.						
(4) Process energy losses not included.						
(5) Possible effect: the leaking of air coolers is not a well-described phenomenon. The absence of water would suggest that corrosion is not an important factor compared to water-cooled systems. Further study would be needed for an accurate assessment.						
+ Effect occurs.						
Source: [169, Bloemkolk et al.1996] Completed by TWG 2010						

3.9 Desalting

The quantity of inorganic impurities in the crude oil depends very much on both the crude origin and the crude handling during transport from the crude well to the refinery.

Consumption

The water used in crude desalting is often untreated or partially treated water from other refining process water sources. Table 3.52 shows the typical operating conditions and water consumption in the desalters, depending on the type of crude oil used.

Table 3.52: Typical operating conditions of the desalting process

Crude oil density (kg/m ³ at 15 °C)	Water wash (% v/v)	Temp (°C)
<825	3 – 4	115 – 125
825 – 875	4 – 7	125 – 140
>875	7 – 10	140 – 150

For desalting long or atmospheric residue, 10 % w/w water on feed is common. Once the water and the oily phase have been well mixed, the water should be separated from the oil feedstock in a separating vessel. This is done by adding demulsifier chemicals (5 – 10 ppm) to assist in breaking the emulsion and, in addition, by applying a high-potential electric field across the settling vessel to coalesce the polar salt water droplets. The electricity consumption used in the desalting processes varies typically from 0.075 kWh to 0.15 kWh per tonne of crude oil.

Emissions

Air emissions

No major emissions to air are produced during the desalting processes. Air emissions from the heating process are expected, and fugitive emissions (hydrocarbons) may be expected.

Solid wastes generated

The quantities of desalter sludge generated depend on the solid content of the crude, the separation efficiency and the applied desludging mode and frequency. Normally a desalter clean-out is done twice a year, yielding from 60 to 1 500 t/yr oily sludge, dependent on the throughput and efficiency of the process to capture solids. The sludge generated can contain iron rust, clay, sand, water (5 – 10 % w/w), emulsified oil and wax (20 – 50 % w/w) and metals.

Waste water

The desalter contributes greatly to process waste water (30 – 100 litres/tonne feedstock desalted). The desalting process creates an oily desalter sludge and a high-temperature salt waste water stream (possibly the most polluted in the refinery), which is typically added to refinery waste water treatment facilities. The waste water generates a wide variety of pollutants and in considerable amounts that can never be discharged without proper treatment. Table 3.53 shows the ranges to be expected from waste waters from desalters.

Table 3.53: Composition of the waste water generated in the desalting process

Water pollutants	Typical concentration (mg/l)
Temperature (°C)	115 – 150
Suspended solids	50 – 100
Oil/oil emulsions	High
Dissolved hydrocarbons	50 – 300
Phenols	5 – 30
Benzene	30 – 100
BOD	High
COD	500 – 2 000
Ammonia	50 – 100
Nitrogen compounds (N-Kj)	15 – 20
Sulphides (as H ₂ S)	10
Source: [183, HP 1998], [159, WB 1998]	

3.10 Energy system

The energy system is an important, if not the most important, activity from the environmental perspective. The energy (heat and power) necessary to transform the raw materials to products is provided by the combustion of hydrocarbon fractions that mainly generates emissions to air. As mentioned in Section 2.10, this section contains data on the emissions generated by the energy system as a whole. As a consequence of this, the emissions generated by furnaces or boilers of specific processes are integrated here and they are not considered in the other sections.

3.10.1 Energy management

Energy efficiency in refineries

There are currently three methodologies in use in refineries and these are briefly described below.

- The first is *specific energy consumption (SEC)*. This is the most simple index. It is calculated as the ratio between the energy consumed by the refinery and the tonnes of feedstock processed. According to data gathered by the TWG from a sample of 50 European refineries, the specific energy consumption of European refineries (from 5th to 95th percentiles) ranges from 1.6 to 3.7 GJ per tonne of throughput (crude and intermediates). Because it is a simple index, this ratio does not take account of the complexity of the refinery (more complex refineries tend to consume more energy).
- The second methodology is the *products method*. [230, G. J. M. Philipsen, K. Blok, et al.1998] This method considers the products and internal energy products produced in the refinery, giving a specific energy consumption benchmark per tonne of energy product produced. Multiplying these specific energy consumption levels by the amount produced within the refinery and adding all the totals together gives an energy consumption benchmark for that refinery. Some calculations based on 2008 data indicate that the best specific energy consumption figures are between 2.4 and 2.9 GJ/tonnes, whereas actual values were from 1 to 4.8 GJ/tonnes. That means that some European refineries are doing better than figures that are considered a good benchmark.
- The third methodology is the *Energy Intensity Index (EII)*. It is a measure used to compare energy consumption in refineries. The standard energy use is based on the energy consumption at more than 500 refineries worldwide. Since the beginning of this benchmarking (property of Solomon Associates) in the 1980s, an EII of 100 corresponds, by design, to the current average calculated for all the participating US plants. The average EII obtained in a worldwide market survey (Solomon study, 1994) was 92, with a range from 62 to 165 [160, Janson 1999]. More energy-efficient refineries correspond to the lower values of EII. Therefore, some refineries are almost three times as energy-efficient as others. In 2005, the top 10 % of all best EII values reported worldwide were equal to or below 75. This index reflects the types of processes and throughput of each process in the refinery. These data are not available for all refineries and typically are considered confidential by refineries. As shown in Figure 3.29, a total of 41 European refineries have reported their EII (2006, 2007 or 2008) in TWG questionnaires, and the values have been plotted together with specific energy consumption calculated for each of the sites concerned. A clear correlation is naturally observed. Within this European sample, EII ranges from 65 to 124, with an average of 93 very close to the world average, and five plants in the best 10 % in terms of worldwide performance.

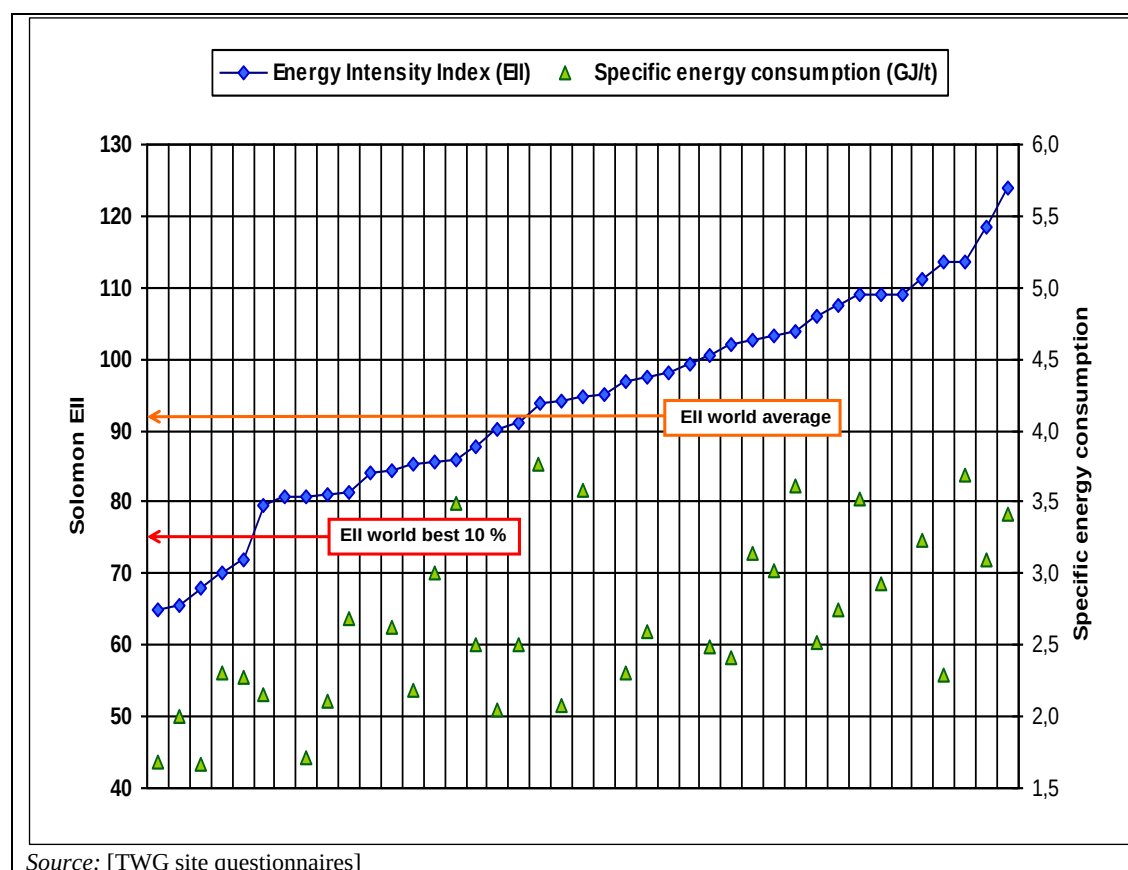


Figure 3.29: Energy Intensity Index and specific energy consumption for 41 EU refineries

3.10.2 Energy capacity and consumption

Capacity of the refinery energy system

The capacity of the individual combustion plants in a refinery varies widely from less than 10 to 200 Megawatts thermal input (MW); and the total installed capacity ranges from several hundred to more than 1 500 MW in the largest refineries. The energy consumed at the combustion plants of the refineries ranges from 200 TJ to more than 17 000 TJ per year. Deep conversion refineries in general use more than three times as much energy (10 % of crude intake) as simple hydroskimming refineries (3 %) [159, WB 1998].

Gasification plant

An IGCC unit produces 130 t/h of syngas mainly composed of CO and H₂ in the ratio 1:1 (calorific values of 9 600 – 10 000 kcal/kg) starting from 58 t/h of feedstock (calorific value of the heavy residue varies between 8 800 and 9 200 kcal/kg, sulphur content: 3.5 – 7 % and metal content: 300 – 800 ppm). A solid effluent in the form of a filter cake (about 160 – 400 kg/h dry) is discharged and sent to external plants for recovery of the metals. Two Claus units recover 4 t/h of elemental sulphur from the H₂S recovered in the acid gas removal section. A tail gas treatment section that permits an overall sulphur recovery of 99.9 %, follows the Claus units [221, Italy 2000].

Refinery fuels

The baseline ratio of gas to liquid refinery fuel used in a refinery is a function of a number of factors, important amongst which are the size, degree of complexity, LPG recovery efficiency and extent to which refinery fuel gas is processed into other products (e.g. olefins) or exported to adjacent chemicals plants (either directly or as energy from common facilities). It varies from 80/20 or 70/30 (gas/liquid) at a stand-alone, moderately complex refinery to 40/60 at a highly complex site which also services a chemicals complex. However, these ratios can be increased when energy conservation measures are applied and the gas availability becomes sufficient for

the energy supply of the refinery. Table 3.54 illustrates the calorific value and the sulphur content of the different fuels.

Table 3.54: Properties of the fuels used within a refinery

Type of fuel	Calorific value (MJ/kg)	Sulphur content
Refinery fuel gas (RFG)	29 – 49	20 – 4 000 mg H ₂ S/Nm ³
Hydrogen gas	55 – 70 (LHV)	20 – 1 200 mg H ₂ S/Nm ³
Catalyst coke from FCC	38 – 40	0.11 – 0.3 % S
Liquid refinery fuel	40	<0.1 – 4 % S
Source: [updated TWG 2010]		

There are differences in the characteristics of the liquid refinery fuel used in European refineries. The data from a CONCAWE report show that in 2006 about 50 % of oil fired had a sulphur content of ~1 % or less, only 10 % of refineries used oil with more than 2 % sulphur in 2006, compared with 20 % in 2002 and 35 % in 1998. The average sulphur content was 1.7 % in 1998, 1.34 % in 2002 and 1.33 % in 2006 [63, CONCAWE 2010].

Table 3.55 shows the chemical characteristics of three different liquid fuels.

Table 3.55: Chemical properties of several typical heavy liquid oils

Property	High sulphur	Intermediate sulphur	Low sulphur
Sulphur % w/w	2.2	0.96	0.50
Carbon % w/w	86.25	87.11	87.94
Hydrogen % w/w	11.03	10.23	11.85
Nitrogen % w/w	0.41	0.26	0.16
Ash % w/w	0.08	0.04	0.02
Vanadium (ppm)	350	155	70
Nickel (ppm)	41	20	10
Sodium (ppm)	25	10	<5
Iron (ppm)	13	9	<5
Source: [243, Blas 2000]			

The nitrogen and sulphur contents are two of the most important chemical parameters and are responsible among other factors for the emissions of NO_x and SO_x. Ash content combined with high sulphur can directly affect particulate matter emissions. Figure 3.30 shows the distribution of nitrogen and sulphur contents in various types of vacuum residues according to their geographical origin.

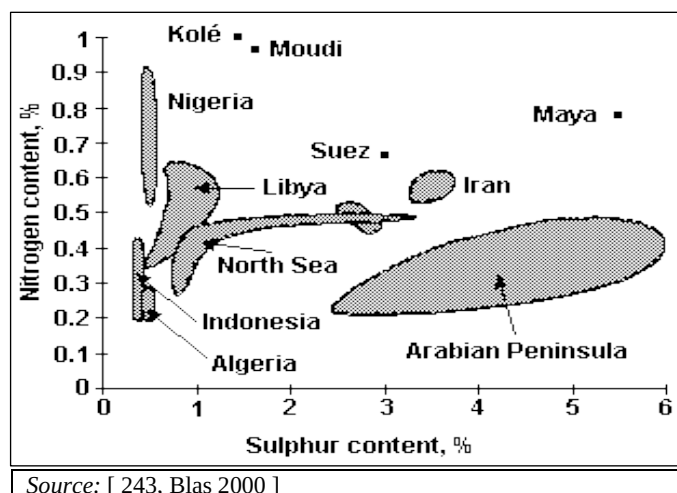


Figure 3.30: Sulphur and nitrogen contents in HFO (vacuum residues) according to their geographical origin

Steam generation

Steam generation requires an energy input of 2 700 – 3 200 MJ per tonne of steam produced. Conditioning chemicals are dosed to the BFW in low concentrations and comprise the following groups of chemicals: anti-scaling agents, corrosion inhibitors and anti-foaming agents. A 100 t/h steam generation system requires approximately 1.5 – 3 t/yr corrosion inhibitors and 2 – 4 t/yr anti-scaling agents. These conditioning chemicals included are:

- Corrosion inhibitors (mainly oxygen scavengers and alkaline compounds). Sulphite (<60 bar), oximes, hydroxyl amines, and hydrazine (declining use due to safety issues) etc. are commonly applied as oxygen scavengers for deaerated boiler feed water prior to pumping into the boiler. Commonly applied alkaline compounds are sodium phosphates (which are also hardness binders), caustic, ammonia and neutralising amines.
- Anti-scaling agents such as polyacrylates and phosphonates that are rest hardness binders and dispersing agents.
- Anti-foaming agents, in general intermittently dosed, to combat foaming in case the condensate contains oil or organics.

3.10.3 Emissions

3.10.3.1 Air emissions

General aspects

Since emissions to water are minimal and very little is generated in the way of solid waste, emissions to air are the primary emissions, both from the energy system and from the refinery as a whole. The sum of flue-gas flows generated from all combustion processes associated with the energy system (i.e. central power plant, process furnaces, stand-alone boilers and eventual gas turbines) in a refinery range from around 1 to 20 GNm³/yr (0.1 to more than 2 million Nm³/h at 3 % O₂), which corresponds to 0.2 – 2 million Nm³/t of feedstock processed.

The main releases to air from combustion processes are stack gases containing oxides of sulphur, oxides of nitrogen, oxides of carbon (carbon monoxide and carbon dioxide) and – particularly important when liquid refinery fuel or coke is combusted – particulate matter, including PM₁₀ and metals (e.g. V, Ni). When operating properly and when burning cleaner fuels such as refinery fuel gas, low-sulphur fuel oil or natural gas, these emissions are relatively low. If, however, combustion is not complete, or heaters are fired with refinery fuel pitch or residuals, emissions can be significantly higher. Incomplete combustion may lead to releases of

carbon monoxide, smoke and, if heavy fuel oils are used, particulate matter. As a result, combustion plants are major contributors to the release of air emissions from refineries. The level of pollutants emitted will depend on the quality of the fuels burnt, which can vary considerably. There are conflicting factors in a combustion process which contribute to emission levels. For example, combustion conditions which favour low particulate emissions for liquid refinery fuel, i.e. excess air, high temperature, good air/fuel mixing and good fuel-atomisation, are not favourable for low NO_x emissions.

Refinery fuel gas, if properly treated, is a low polluting fuel. Liquid refinery fuels generate more emissions to the air than refinery fuel gas. Gas-fired heaters and boilers generate little dust and lower SO₂ emissions, as the refinery fuel gases are usually cleaned in amine scrubbers. NO_x emissions are also much lower than those of liquid-fired boilers and heaters.

By way of example, Table 3.56, Table 3.57 and Table 3.58 show, respectively, the air emissions generated by gas and liquid refinery fuels in two power plants in European refineries.

Table 3.56: Air emissions from boilers and furnaces fired with refinery fuel gas

Fuel Consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	CO ₂	CO	NO _x	Particulates	SO ₂
561.4	41 000	mg/m ³		<80	<100	1	1 – 20
		t/yr	108 917	23.6	75.7	0.6	74
		kg/t feed	2 657	0.58	1.85	0.014	1.81
NB: Data in table refer to daily average, 3 % O ₂ , dry. Source: [191, UBA Austria 1998] updated TWG AT 2010							

Table 3.57: Air emissions from a power plant fired with heavy fuel oil

Fuel consumption (GWh/yr)	Through put (t/yr)	Units	CO ₂	CO	NO _x	Particulates	SO ₂
4 821.5	NA	mg/m ³	-	18 – 79	60 – 98	2 – 3	55 – 159 ⁽¹⁾
NB: Data in table refer to monthly average, 3 % O ₂ , dry. Vacuum cracked flashed residue from the thermal gas oil unit is co-fired. (¹) The flue-gas is treated in a SNO _x plant. RFG and natural gas are co-fired with heavy fuel oil. Source: [191, UBA Austria 1998] updated TWG AT 2010							

Figure 3.31 and Figure 3.32 show the 2009 emissions data for SO₂, NO_x and dust from large combustion plants in refineries reported by the Member States to the Commission.

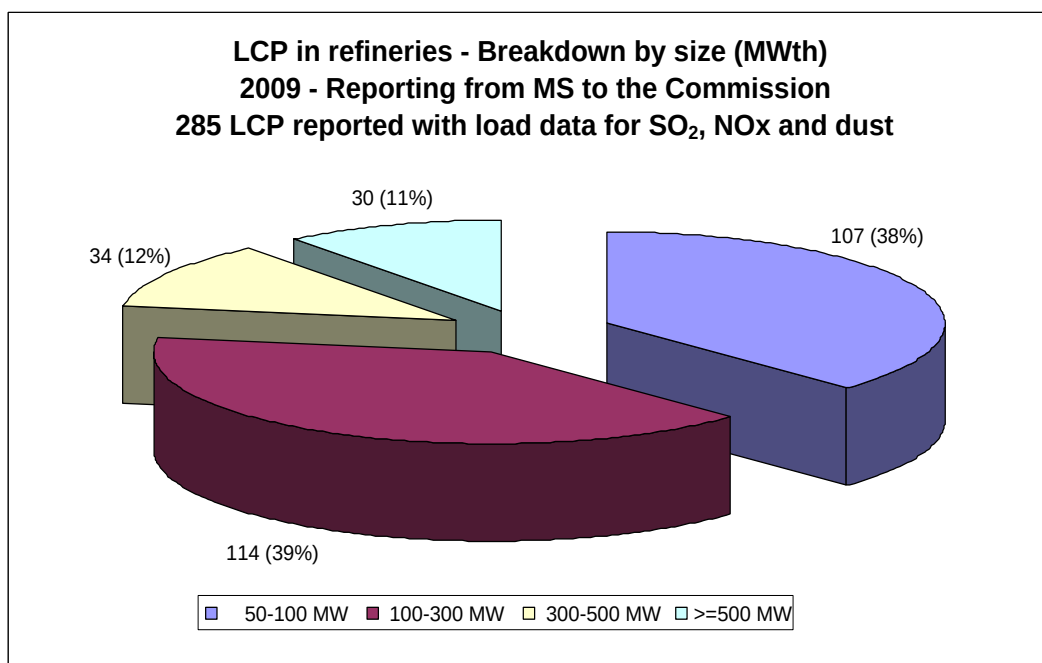


Figure 3.31: Large combustion plants in refineries' 2009 reporting of Member States to the Commission

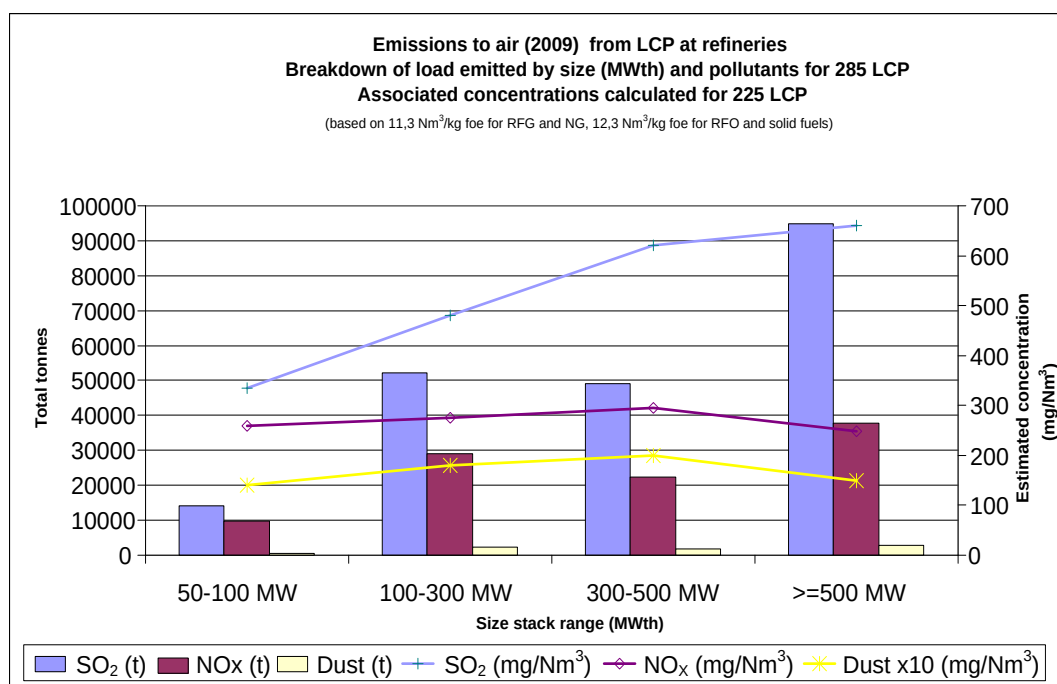


Figure 3.32 Emissions to air from LCP in refineries: loads and associated concentrations

Table 3.58: Air emissions from TOTAL Mitteldeutschland refinery power plant burning refinery liquid residue

Emissions parameters	Raw gas	Clean gas
Volume, wet (m ³ /h, 7 % O ₂)	171 690	188 249
Gas temperature (°C)	180 – 200	up to 72
Particulates (mg/m ³ , 3 % O ₂)	220	<10
NO ₂ (mg/m ³ , 3 % O ₂)	800	<150
SO ₂ (mg/m ³ , 3 % O ₂)	6 500	
SO ₃ (mg/m ³ , 3 % O ₂)	650	<10
SO _x as SO ₂ (mg/m ³ , 3 % O ₂)		<400
NB: It includes a FGD process. Liquid refinery fuel contains 7 % sulphur. Source: [191, UBA Austria 1998]		

Carbon dioxide

Combustion processes of fossil fuels produce CO₂ as a result of the combustion of hydrocarbons. The amount of CO₂ emitted to the atmosphere by European refineries varies from 0.15 to 5.5 million tonnes per year (range depending on the type of refinery and the energy integration). The specific CO₂ emissions (calculated from 5th to 95th percentiles within a sample of 58 European refineries) range from 0.1 to 0.4 tonnes of CO₂ per tonne of feedstock processed. CO₂ emissions from power plants in the refineries correspond to around 42 % of the CO₂ emitted by the refinery. The use of liquid fuels results in lower thermal efficiencies and higher CO₂ emissions than the use of gaseous fuels.

Table 3.59 shows the sources (type of fuels) of the CO₂ emissions of the refining industry. The table also includes the calculated emission factors for CO₂ for various refinery fuels.

Table 3.59: CO₂ emission factors for different types of fuels

Fuel type	Typical composition (% w/w)	kg CO ₂ /kg fuel	kg CO ₂ /GJ
Refinery fuel gas (RFG)	30 H ₂ /35 C ₁ /35 C ₂ % v/v	2.83	43
Natural gas (NG)	100 % methane	2.75	56
Liquefied Petroleum Gas (LPG)	50 C ₃ /50 C ₄	3.02	64
Distillate Fuel oil	60 P/10 O/30 A	3.22	74
Residual Fuel	50 P/50 A	3.26	79
Coke	90 C/10 ash	3.30	117
NB: abbreviations: Carbon, Hydrogen, Paraffins, Olefins, Aromatics Sources: [166, CONCAWE 1999], [202, Dekkers 2000]			

Carbon monoxide

One of the products of partial combustion processes is carbon monoxide. The CO emissions, which range from 20 to 42 mg/Nm³ at 3 % O₂, are very dependent on the type of fuel used and the completeness of the combustion process. Specific emission values for CO are 0.58 kg CO per tonne of refinery fuel gas and 0.24 kg CO per tonne of liquid fuel.

Nitrogen oxides

NO_x emissions from a refinery energy system depend on the fuel type, fuel nitrogen or hydrogen content, combustor equipment design and operating conditions. The formation and release of NO_x from combustion processes arises from the oxidation of nitrogen present in the fuel source and/or the air used. Accordingly, large differences in the NO_x emission level can be expected between refineries and even between different combustion installations at the same refinery at different times. Differences in temperature, residence time and oxygen concentration

result in varying levels of thermally formed NO_x . The influence of temperature is most important, with NO_x emissions increasing exponentially with temperature.

Gaseous fuels typically release less NO_x per unit of energy compared with liquid fuels, especially liquid refinery fuels. Oil burning normally leads to higher levels of NO_x releases for several reasons: the problem of fuel NO_x arising from the nitrogen content (0.03 – 1 %), the way in which the plant is often operated so as to balance NO_x and particulate releases, and the frequent design requirement for firing in combination with gas. However, the latter statement is only true for non-abated emissions, since the inclusion of secondary measures can reduce both NO_x and particulate emissions. One refinery in 1996 found that fuel oil can generate about three times more NO_x than gas fuels. NO_x factors (NO_x produced per tonne of fuel combusted), used by some refineries to report NO_x emissions, indicate NO_x from oil firing to be two to three times that from gas firing.

Figure 3.33 gathers the NO_x equivalent concentrations (expressed as yearly averages in mg/Nm^3 dry at 3 % O_2) of all flue-gases emitted by the overall energy system of some European refineries. For each site, summary information is given on the existence of typical NO_x -related techniques implemented at various parts of the energy system, and on the portion of total gaseous fuels (refinery fuel gas + eventual external natural gas supply) in the site energy mix. Most sites emit in the range of 100 – 500 mg/Nm^3 . As expected, a clear correlation is observed between the highest gaseous fuel ratios in the site energy breakdown and the lowest NO_x equivalent concentrations.

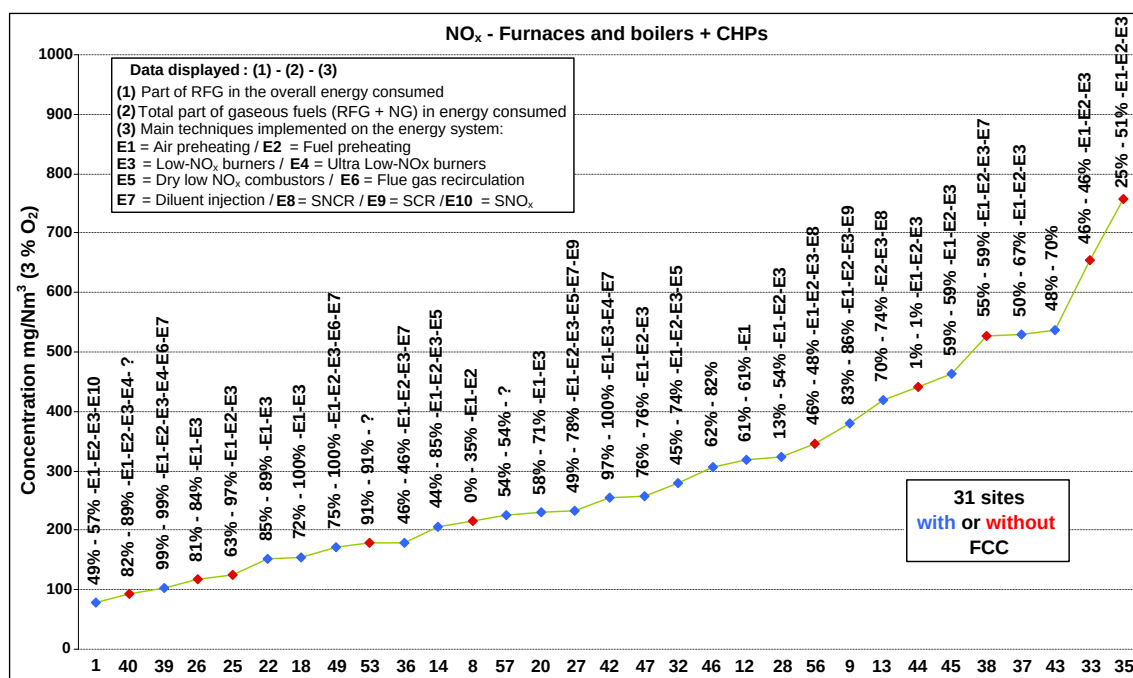


Figure 3.33: Distribution of NO_x yearly average equivalent concentrations from the energy system of a sample of European refineries

Additional data received for 2009 show, for the energy system, a yearly average of 71 mg/Nm^3 of NO_x emissions (*Source*: Questionnaire 1 updated with emission declaration for 2009).

The fired heaters, boilers and gas turbines running on refinery blend gas generate lower NO_x emissions than FCCs. Specific NO_x emissions related to energy consumption range from 15 to 200 mg/MJ for furnaces with 100 % gas fuel. Specific NO_x emissions related to the throughput range from 84 to 700 tonnes of NO_x per million tonnes of crude oil processed. The NO_x load ranges from 20 to more than 2 000 tonnes per year.

Particulates

Under normal operating conditions, the solids in the flue-gases of a furnace or boiler consist mainly of coke particles with some cenospheres, depending on firing conditions. The particulate emissions of oil-fired equipment may vary considerably since they depend on a number of more or less independent parameters such as: fuel type, burner design, oxygen concentration at the outlet of the radiant section, the flue-gas outlet temperature of the radiant box, and the residence time of the fuel droplets. The particle size of the particulate matter (PM) from furnaces and boilers on HFO is in the order of 1 μm . The PM in flue-gases can take any of the following four forms:

- soot where the particle size is below 1 μm (the visible smoke from a stack is caused by all particles but mainly those with a particle size between 0.5 and 5 μm);
- cenospheres: they originate from the liquid phase wastes of combustion of heavy oil droplets at relatively low temperature (<700 $^{\circ}\text{C}$), the size is equal to or larger than that of the original oil droplets;
- coke particles, formed through liquid phase cracking in combustion at high temperatures (>700 $^{\circ}\text{C}$), the particle size is generally from 1 to 10 μm ;
- fine particles (<0.01 μm): their contribution to the total mass emission is negligible.

The PM in the flue-gas of furnaces and boilers fired with heavy fuel oil is a mix of metal compounds and soot/coke. Metals (mainly V and Ni) are a natural constituent (indigenous) of the crude. Soot and coke result from imperfections of the combustion process. Contaminants such as sand, rust and other metals, and coke particles of the fuel itself, may also contribute to the formation of particulates. The indigenous metal content of the heavy fuel oils (see Section 2.10), which can be calculated from the metal content of the crude oil from which the HFO is made, is the basis for calculating the minimum ash content of the HFO and therefore also the basis for the PM in the flue-gas. Ash contents are higher than the metal content itself (as the metal compounds are in the ash), and generally lie in the range of 500 – 1 500 ppm (0.05 – 0.15 % w/w). In practice, the PM content is normally higher by a factor of 2 – 4, because unburnt fuel (soot) adheres to the metallic PM, and because aerosols of SO_3 are also monitored as PM.

The range of the unabated PM (150 – 500 mg/Nm^3) is typical for the current burners application (steam atomisation and low- NO_x), assuming all measures are taken to achieve good combustion (optimum oxygen content and lowest practicable NO_x in the flue-gas), and is directly related to the ash content of the fuel. For older furnaces, liquid refinery fuel-fired flue-gas levels may range from 500 to 1 000 mg/Nm^3 . For boilers, the figures are on average lower. For a new optimal burner design with steam atomisation this can be well below 200 mg/Nm^3 . The range of 150 – 500 mg/Nm^3 represents the current typical range with liquid refinery fuels employed (ash contents) and burners installed (low- NO_x with steam atomisation). Table 3.60 shows the particulate emission range found in current European refineries.

Table 3.60: Particulate emissions ranges for existing installations

	Refinery fuel gas	Liquid refinery fuel
Process furnaces	0.4 – 2.4	5 – 1 000
Boilers	<5	5 – 500
CHP	-	2 – 3 ⁽¹⁾
NB: All figures in mg/Nm^3 at 3 % O_2 (monthly average). ⁽¹⁾ The flue-gas is treated in a SNO_x plant. RFG and natural gas are co-fired with heavy fuel oil. Sources: [151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Austria 1998] updated TWG NL 2010		

Soot blowing is an operation that is carried out at regular intervals to remove soot from the furnace that is accumulating on the furnace equipment and hampers proper functioning. During

this operation the PM content of the exhaust gas can reach values of 2 000 mg/Nm³. Abatement techniques installed for normal operating conditions will be effective to reduce the PM emissions from this operation.

Sulphur oxides

The release of sulphur dioxide is directly linked to the sulphur content of the refinery fuel gas and fuel oils used. Heavy fuel oil residues normally contain significant proportions of sulphur and nitrogen, depending mainly on their source and the crude origin. Data from the 2006 CONCAWE sulphur survey [63, CONCAWE 2010] show that the average SO₂ content in the flue-gas of refinery energy systems (from oil/gas firing) has been roughly reduced by a factor of almost two between 1998 and 2006. The weighted average concentration has been calculated to be 594 mg/Nm³.

Figure 3.34 gathers the SO₂ equivalent concentrations (expressed as yearly averages in mg/Nm³ dry at 3 % O₂) of all flue-gases emitted by the overall energy system of some European refineries. For each site, a summary of information is given on factors likely to influence SO₂ emissions from the refinery combustion plants concerned: the sulphur input from the overall feedstock, and the portion of total gaseous fuels (refinery fuel gas + eventual external natural gas supply) in the site energy mix. Most sites emit in the range of 50 – 1 500 mg/Nm³. As expected, a clear correlation is observed between the highest gaseous fuel ratios in the site energy breakdown and the lowest SO₂ equivalent concentrations reported here.

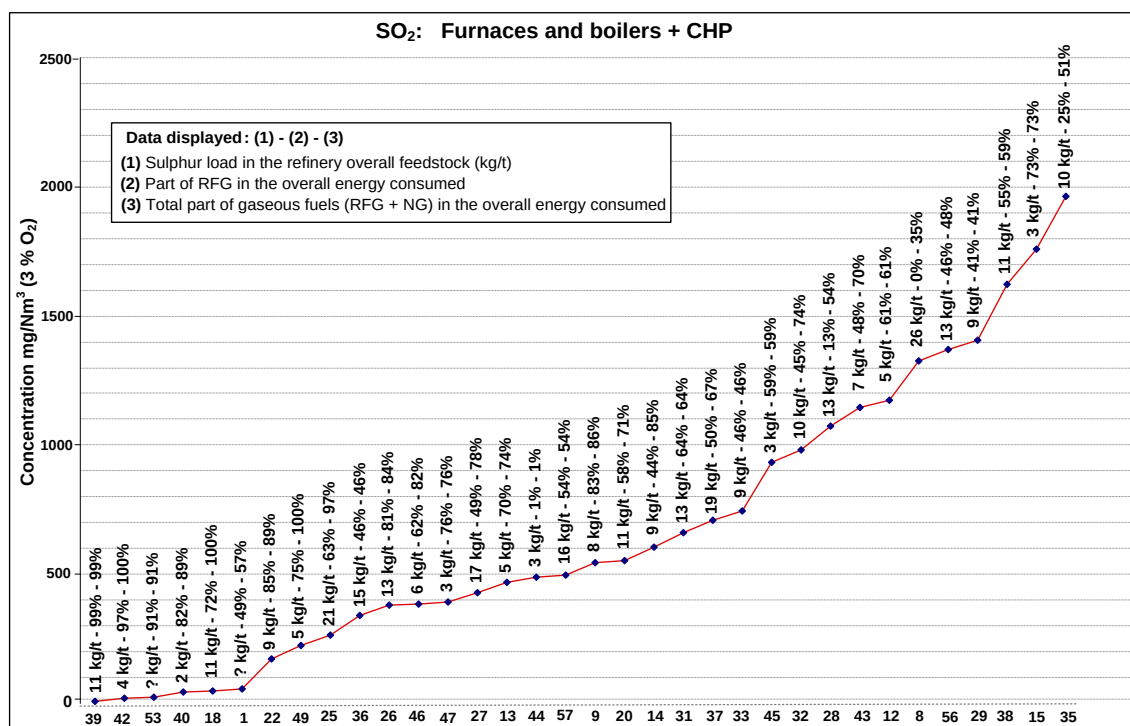


Figure 3.34: Distribution of SO₂ yearly average equivalent concentrations from the energy system of a sample of European refineries

In air-blown gasification of coke, the sulphur content will be about 4 000 mg/Nm³ per unit of % sulphur in the feed.

3.10.3.2 Waste water

Steam used for stripping, vacuum generation, atomisation and tracing is usually lost to waste water and to the atmosphere. The waste water generated in the energy processes comes mainly

from the boiler feed water (BFW) system (i.e. demineralised water plant and condensate treatment plant). The main streams are the boiler blowdown (1 – 2 % of the BFW intake) and the BFW preparation regeneration wash (2 – 6 % of the BFW produced). The main pollutants and composition of the first stream are COD: 100 mg/l; N-Kj: 0 – 30 mg/l; and PO₄: 0 – 10 mg/l. The BFW preparation regeneration stream is combined with NaOH/HCl for pH neutralisation. Normally no biotreatment is required.

3.10.3.3 Solid wastes generated

Releases to land may result from the routine collection of grit and dust and arisings during cleaning procedures. The composition is 0.5 – 1 % w/w Ni and 2 – 3 % w/w V in furnaces and 1 – 3 % Ni/V for boilers. The amount depends on the furnace design and the liquid fuel quality, but in boilers varies from zero to 10 tonnes per year. Liquid refinery fuel tank bottom sludge may be generated in the storage tanks. Sludge may also be generated from the cleaning of fouled exchanger bundles. The flow depends on the liquid refinery fuel quality and the presence of fuel tank mixers. Depending on the mode of draining, 20 – 80 % is oil.

3.11 Etherification

Consumption

The etherification reaction is exothermic, and so cooling to the proper reaction temperature is critical in obtaining optimal conversion efficiency. Methanol is needed for the production of these ethers. The utility consumption levels in Table 3.61 are specified per tonne of MTBE processed in an oxygenate unit.

Table 3.61: Utility requirements in the etherification processes

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$)
12 – 20	1 000 – 2 000	2 – 8

Emissions

Air emissions

Potential releases of hydrocarbons into air come from pressure reliefs on vessels, depentaniser column overheads drum and distillation column reflux drum, methanol plant, steaming vents on scavengers and reactor catalyst.

Waste water

Potential releases of hydrocarbons, methanol and ethers to water come from spillages and water bleed from methanol recovery. The water bleed is generated at a flow of 1 – 2 m³/t and with a composition of COD of 50 – 200 mg/l and a N-Kj of 5 – 20 mg/l. Some components that can be found in this waste water are methanol (ethanol), ethers and formic acid (acetic acid).

Solid wastes generated

Waste generated is the spent catalyst/resin with no possibility of regeneration. Every two years, it should be changed and steamed to flare before recycling. The catalyst is recycled for recovery of its palladium content. Some efforts in the recycling of the resin have not been successful.

3.12 Gas separation processes

Consumption

The electricity demand of a gas separation process varies between 15 and 20 kWh per tonne of feedstock processed. These processes also consume between 300 and 400 kg of steam per tonne of feedstock and between 1 and 2 m³/t of cooling water ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$).

Emissions

Air emissions

Potential releases into air include hydrocarbons from pressure reliefs on vessels, regeneration vent gas from molecular sieves, C₁/C₂ refinery fuel gas, refrigeration system leaks, storage and handling operations. Mercury, if present in the feedstock of the refinery, will concentrate in overhead sections, particularly coolers. LPG, tops and naphtha coolers are most likely involved. Steaming this contaminated equipment may generate mercury emissions to atmosphere. Mercury is sometimes found upon opening equipment for inspection and maintenance.

The final process in LPG production is the addition of some odorants. The odorants used are typically volatile organic sulphur compounds, i.e. mercaptans and sulphides. Potential releases into air include leaks or spillages of odorant and vapours displaced during tank filling or from thermal expansion of blanket gas. They also include the displaced vapours residue post-incinerating or flaring if these techniques are used, including a small release of sulphur dioxide from combustion of the odorant.

Waste water

Potential releases into water include spillages of hydrocarbons, H₂S, NH₃ and amines.

Solid wastes generated

Potential releases into land include hydrocarbons from contaminated spent molecular sieves and from odorant addition including solid waste such as materials used to absorb odorant spillage.

3.13 Hydrogen-consuming processes

Consumption

In this section, two groups of processes have been included: hydrocracking and hydrotreatment. Both types of processes are catalytic and consume hydrogen. Table 3.62 shows the approximate hydrogen consumption for hydrotreatment and hydrocracking of various feedstocks.

Table 3.62: Hydrogen consumption data

Process (Chemical consumption data)	% S w/w in crude	% S w/w in feed	Nm ³ of H ₂ per tonne of feed
Deep atmospheric residue conversion	1 – 2	2 – 3.5	260 – 500
Hydrocracking vacuum gas oil	0.5 – 0.8	2 – 3	260 – 400
Cycle oil hydrogenation	0.3	3	370
Hydrotreating			
FCC naphtha/coker naphtha	0.05 – 0.01	1	110
Kerosene	0.1 – 0.02	0.1	11
Straight-run naphtha	0.01	0.05	4
Hydrodesulphurisation			
FCC gas oil/coker gas oil	0.1	1	130
High-sulphur gas oil to 0.05 % S	0.05	0.35	200
High-sulphur gas oil to 0.2 % S	0.04	0.3	44
Low-sulphur gas oil to 0.05 % S	0.04	0.15	17
Low-sulphur gas oil to 0.2 % S	0.03	0.1	13
Hydroconversion		Metal content <500 ppm	
<i>Source:</i> [175, Meyers 1997], [168, VROM 1999]			

3.13.1 Hydrotreatment

Hydrotreatment units consumption

The H₂ consumption, and consequently the energy requirement, significantly increase in the order naphtha (0.05 % H₂), distillate (0.3 % H₂) and residue hydrotreating (1.8 % H₂). Table 3.63 shows the utility requirements for different hydrotreatments.

Table 3.63: Utility requirements for different hydrotreatments

	Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, ΔT=10°C)	Wash water (kg/t)	H ₂ (kg/t)
Naphtha processed	200 – 350	5 – 10	10 – 60	2 – 3	40 – 50	1 – 15
Distillate processed	300 – 500	10 – 20	60 – 150	2 – 3	30 – 40	1 – 15
Residue processed	300 – 800	10 – 30	60 – 150	2 – 3	30 – 40	10 – 100
<i>Sources:</i> [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999]						

Table 3.64: Catalysts used in hydrotreatments

Process	Composition	Cycle lengths/average consumption (t/Mt feedstock)
Hydrodesulphurisation	CoO/MoO ₃ /Al ₂ O ₃	1 year/46
Denitrification	Ni/Mo catalyst	2 – 6 years/46
Demethalisation	NA	<1 year/NA
Saturation of olefins and aromatics	Ni/Mo catalyst	1 year/NA
Hydrogenation of light dienes	NA	2 years/NA

Emissions from hydrotreatment unitsEmissions to air

Air emissions from hydrotreating may arise from process heater flue-gas (dealt with in Section 3.10), vents, fugitive emissions and catalyst regeneration (CO₂, CO, NO_x, SO_x). The off-gas stream may be very rich in hydrogen sulphide and light fuel gas. The fuel gas and hydrogen sulphide are typically sent to the sour gas treatment unit and sulphur recovery unit. Hydrocarbons and sulphur compounds may be emitted to air from pressure relief valves; leakages from flanges, glands and seals on pumps, compressors and valves, particularly on sour gas and sour water lines; venting during catalyst regeneration and replacement procedures or during cleaning operations. Table 3.65 shows two examples of emissions from hydrotreating processes. These air emissions include the emissions generated by the combustion of fuel required in these processes.

Table 3.65: Examples of air emissions generated by hydrotreatment units

Installation OMV Schwechat(*) (2007)	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Particulates
Naphtha hydrotreater		1 160 000	mg/m ³	700 ⁽¹⁾	74	10		20
	205.9	Naphtha	t/yr	142	15	2	40 152	4.1
			kg/t feed	0.13	0.013	0.002	36	0.004
Middle distillate		1 780 000	mg/m ³	59	242	5		1
	135.8	Kerosene, GO	t/yr	8.1	33	0.7	26 341	0.1
			kg/t feed	0.005	0.019	0	15	0
Vacuum distillate		1 820 000	mg/m ³	700 (1)	442	10		20
	72.4	VGO	t/yr	51.6	32.6	0.7	19 466	1.5
			kg/t feed	0.028	0.018	0	10.7	0.001

(¹) Raw gas was treated in a flue-gas desulphurisation (Wellman-Lord).
Data are related to yearly average, 3 % O₂, dry conditions.
(*) Since 2010, the Schwechat refinery (AT) uses only gas (except for the SNO_x power plant unit) with the following daily average emissions: SO₂: 1 – 20 mg/Nm³, NO_x: <100 mg/Nm³, CO: <80 mg/Nm³, PM: 1 mg/Nm³.
Source: [194, Winter 2000] updated TWG-AT 2010

Installation TOTAL Mitteldeutsche land	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Particulates
Naphtha hydrotreater		1 500 000	mg/m ³	35	100	100		5
	205.9	Naphtha	t/yr	7.1	20.3	20.3	39 937	1
			kg/t feed	0.005	0.014	0.014	27	0.001
Middle distillate		3 000 000	mg/m ³	35	100	100		5
	205.9	GO	t/yr	7.1	20.3	20.3	39937	1
			kg/t feed	0.002	0.007	0.007	13	0
Vacuum distillate		2 600 000	mg/m ³	35	100	100		5
	578.2	VGO	t/yr	18.6	53.2	53.2	164 776	2.7
			kg/t feed	0.007	0.02	0.02	63	0.001

NB: Emissions are only limit values. Loads and specific emissions were calculated.
Data are related to yearly average, 3 % O₂, dry conditions.

Waste water

Hydrotreating and hydroprocessing generate a flow of waste water of 30 – 55 l/tonne. The waste water contains H₂S, NH₃, phenols, hydrocarbons, suspended solids, BOD and COD, and has a high pH and should be sent to the sour water stripper/treatment. Potential releases into water include HC and sulphur compounds from spillages and leaks, particularly from sour water lines. In distillate hydrotreatments, solid deposits such as (NH₄)₂SO₄ and NH₄Cl are formed in the cooler parts of the unit and must be removed by water wash.

Solid wastes generated by hydrotreatments

These processes generate spent catalyst fines (aluminium silicate and metals Co/Mo and Ni/Mo: 50 – 200 t/yr for a 5 Mt/yr refinery). For process units using expensive catalysts, contracts with the supplier exist for taking the spent catalyst back for regeneration and/or recycling. This practice is also being adopted for other types of catalysts. The use of catalytic processes has increased considerably and hence also the regeneration and rework services, particularly for Ni/Mo and Co/Mo hydrotreating catalysts. Molecular sieve beds are sometimes used to capture the water content of some streams (e.g. distillate hydrodesulphurisation).

3.13.2 Hydrocracking

Consumption of hydrocracking units

Hydrocracking is an exothermic process. The heat generated in the reactors is partially recovered in a feed/product heat exchanger. A significant amount of heat is required in the fractionation section. Catalysts used in this process are typically cobalt, molybdenum, nickel or tungsten oxides impregnated on alumina. Fluorided alumina, activated clay, silica-alumina or zeolites are also present. Average consumption of catalysts is 57.4 t/Mt of feedstock. A small amount of coke-like material is formed which accumulates over time on the catalyst. This deactivates the catalyst, requiring regeneration off site every one to four years by burning off the coke. Water is removed by passing the feed stream through a silica gel or molecular sieve dryer. The utility requirements for hydrocracking are shown in Table 3.66.

Table 3.66: Utility consumption of hydrocracking units

	Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$ (* $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$))
Hydrocracking	400 – 1 200	20 – 150	30 – 300	10 – 300
Hydroconversion	600 – 1 000	50 – 110	200 – 300	2 – 10

Source: [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999]

Emissions from hydrocracking units

Emissions to air

Heater stack gas contains CO, SO_x, NO_x, hydrocarbons and particulates that generate smoke, grit and dust in flue-gas (covered in Section 2.10), fugitive emissions (hydrocarbons) and catalyst regeneration emissions (CO₂, CO, NO_x, SO_x, and catalyst dust). Fuel gas and bleed stream will contain H₂S and should be further treated. VOCs are generated by the non-condensables from vacuum ejectors.

Waste water

Hydrocracking generates a flow of waste water of 50 – 110 litres per tonne processed. It contains high COD, suspended solids, H₂S, NH₃ and relatively low levels of BOD. The sour water from the first stage HP separator, LP separator, and overhead accumulator should be sent to the sour water stripper/treatment. Effluents from hydroconversion processes may occasionally contain metals (Ni/V).

Solid wastes

Hydrocracking also generates spent catalyst fines (metals from crude oil, and hydrocarbons). Catalyst should be replaced once every one to three years, generating an average of 50 – 200 t/yr for a refinery of 5 Mt/yr. Hydroconversion normally generates between 100 and 300 t/yr of spent catalysts which contain more heavy metals than hydrocracking catalysts.

3.14 Hydrogen production

Consumption

Steam reforming

The steam reformer has to supply a large amount of heat at high temperature for the steam reforming reaction by burning fuel. Global fuel consumption of a unit includes the one for hydrogen production plus that associated with steam export to nearby installations.

Fuel requirement values indicated in Table 3.67 are those strictly associated with hydrogen production. They refer to large size equipment (50 000 Nm³/h of H₂ or more). Achieving such values requires both the use of the technique described further in Section 4.14.1 (preheating feed process, steam superheating, combustion air preheating) and the use of the PSA separation process in order to recover energy contained in by-products, mainly CO and CH₄, and feed it back to burners (up to 90 % recovery of the required energy for steam reforming).

As more and more steam is produced and exported, total energy requirements can be higher.

Values of the electricity requirement do not include product compression. Also, the cooling for such compressors is not included in the values presented for the cooling water utility.

Table 3.67: Utility requirements for steam reforming (large sized recent equipment)

Fuel (MJ/t H ₂)	Electricity (kWh/t)	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, ΔT=10 °C)
20 000 – 30 000	200 – 400	2 000 – 8 000	25 – 100
Source: [151, Sema, Sofres 1991], TWG 2010 (EIGA)			

On average, these processes produce 3 000 – 3 600 Nm³ of hydrogen (240 – 310 kg) per tonne of feedstock. The catalyst for reforming is 25 – 40 % nickel oxide deposited on a low-silica refractory base. The catalyst used in the reformer furnace is not regenerable and is replaced every four or five years. Longer lifetimes can be achieved when the feed is light, such as CH₄, of constant quality and the catalyst is well sulphur-protected. Lifetime doubling may be achieved, especially when desulphurised feed is first fed to a pre-reformer unit installed upstream of the reformer.

The composition of the product depends on the purification technique, as shown in Table 3.68.

Table 3.68: Composition of the hydrogen product in steam reforming

Parameter	Wet scrubbing technique	Pressure swing adsorption
Hydrogen purity, % v/v	95 – 97	99 – 99.99
Methane, % v/v	2 – 4	100 ppm v/v
CO+CO ₂ , ppm v/v	10 – 50	10 – 50
Nitrogen, % v/v	0 – 2	0.1 – 1.0
Source: [175, Meyers 1997]		

Coke gasification

Coke gasification produces between 2 600 and 3 500 Nm³ of hydrogen (210 – 300 kg) per tonne of gasified coke. Figure 3.35 shows a scheme of the hydrogen production from a coke gasifier and the amount of hydrogen produced per tonne of petroleum coke.

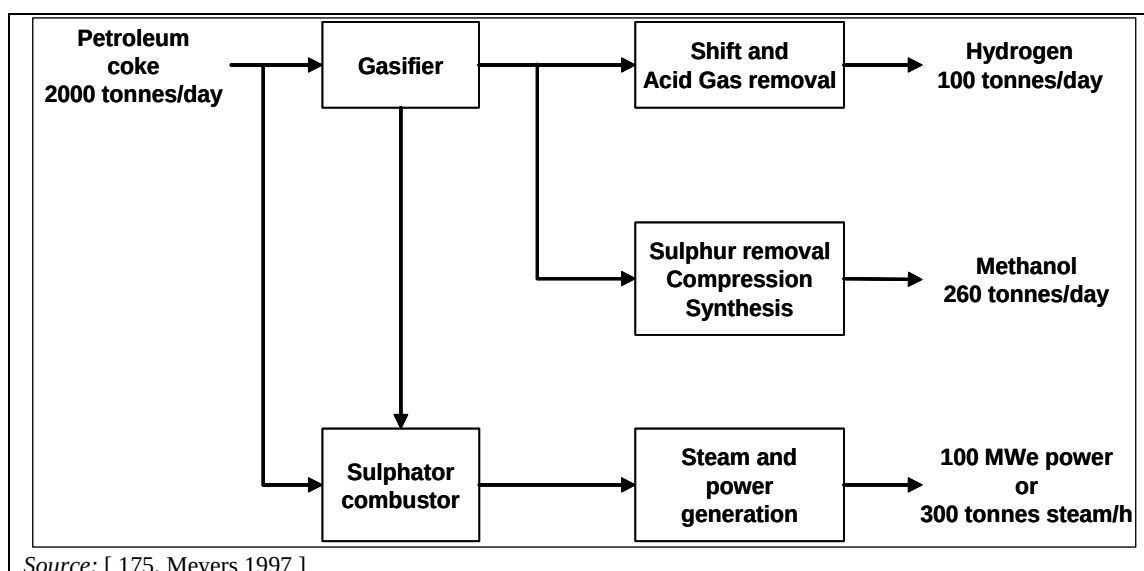


Figure 3.35: Petroleum coke commercial process

Heavy fuel gasification

Bitumen and heavy fuel can be gasified. The bitumen used in the gasification has the characteristics that are shown in Table 3.69.

Table 3.69: Characteristics of bitumen used as partial oxidation feedstock

Parameter	Typical value	Unit
Density at 15 °C	1.169	kg/l
Carbon	85.05	% w/w
Hydrogen	8.10	% w/w
Nitrogen	0.80	% w/w
Sulphur	6.00	% w/w
Ash	0.05	% w/w
Vanadium	600	ppm
Nickel	200	ppm

Source: [175, Meyers 1997]

Air emissions

Steam reforming

NO_x emissions are the most important to consider. Other emissions such as SO_x or water emissions are minimal, because low-sulphur fuel is typically used and there are few emissions other than flue-gas. The choice of heat recovery system can have a major effect on NO_x production, since both the amount of fuel fired and the flame temperature will be affected. NO_x emissions from a steam reforming unit using gas or light gasoline as fuels and with low-NO_x burners are 25 – 40 mg/MJ (100 – 140 mg/Nm³, 3 % O₂) [160, Janson 1999]. In case air is preheated, those values reach up to 200 mg/Nm³ (3 % O₂) [56, EIGA 2009]. Other emissions, such as CO₂, originate from carbon in the feed.

Coke gasification

Sulphur sorbents, such as limestone (CaCO₃) or dolomite (Mg, Ca carbonate), are normally used in the gasifier, drastically reducing the sulphur content. Sulphur composition in the exhaust gas ranges from 600 to 1 200 mg/Nm³ of H₂S and COS. If no sorbent is used, the sulphur content of the gas will be in proportion to the sulphur in the feed. In oxygen-blown gasification, the sulphur content will be about 10 000 mg/Nm³ per unit of % sulphur in the feed. Ammonia is

formed in the gasifier from the fuel-bound nitrogen. Ammonia in the product gas typically contains less than 5 % of the fuel-bound nitrogen when limestone is present in the gasifier.

Heavy fuel gasification

For the TOTAL Mitteldeutschland refinery, data are available concerning air emissions of the partial oxidation unit and are given in Table 3.70.

Table 3.70: Example of air emissions generated by heavy fuel gasification

Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Particulates
2452.8	670 000	mg/m ³	35	158	100		5
		t/yr	243.4	1 099	695.5	475 843	34.8
		kg/t feed	0.363	1.64	1.038	710	0.052
NB: For the emissions, only limit values are given. Loads and specific emissions were calculated. Data are related to yearly average, 3 % O ₂ , dry conditions. Source: [191, UBA Austria 1998]							

Solid waste

Coke gasification

The solid waste from the process consists mainly of spent limestone and metals from the pet coke. The particulates in product gas are removed in the barrier filter to a level of less than 5 ppm. Volatile metals and alkalis tend to accumulate on the particulate as the gas is cooled. The particulates contain a high percentage of carbon and are usually sent with the ash to a combustor, where the remaining carbon is burnt and the calcium sulphide is oxidised to sulphate. In this hot-gas clean-up system, there is no aqueous condensate produced, although some may be produced in the subsequent processing of the gas. The solid waste from the process consists mainly of spent limestone and metals from the pet coke. After processing in the combustor/sulphator, this material is sent to disposal. Vanadium and nickel are found in most petroleum cokes in concentrations far greater than in coals or lignites. They remain in the ash product.

3.15 Integrated refinery management

Emissions in abnormal circumstances

Accidental discharges of large quantities of pollutants can occur as a result of abnormal operation in a refinery and potentially pose a major local environmental hazard. Emergency situations are normally regulated in the refinery permit. Quantification of these emissions is difficult.

Start-up and shutdown

Conditions such as start-up and shutdown operations occur fairly infrequently and are normally of short duration. Modern designs include fully automated fail-safe start-up and shutdown systems with interlocks to maximise safety and to minimise risk and emissions. Start-up and shutdown of a full refinery or part of the installation may result in substantial emissions to atmosphere, mainly VOC, SO₂, CO₂ and particulates. Effluent drainage and treatment facilities could also be temporarily overloaded. Refinery design and operational constraints call for safe and environmentally acceptable management and disposal of emissions, discharges and waste in upset conditions. Start-up and shutdown procedures, and hence emissions and discharges, vary according to the type of unit and the purpose of the shutdown. If a particular unit is only to be depressurised and heavy components flushed out for a temporary stop, the emissions will be far less than if all equipment must be purged, steamed out and filled with air to allow workers to enter. Stringent safety and health care procedures are normal practice in present-day refineries. Not only personnel but also contractors have to adhere to these procedures. Nevertheless, occasional accidents take place and safety precautions should be practised regularly. Shutdown or blowdown can also have an impact on neighbouring dwellings (noise and light flaring).

Heat exchangers cleaning

The bundles of heat exchangers are cleaned periodically to remove accumulations of scale, sludge and any oily wastes. Because chromium has almost been eliminated as a cooling water additive, wastes generated from the cleaning of heat exchanger bundles no longer account for a significant portion of the hazardous wastes generated at refining facilities. The sludge generated (oil, metals and suspended solids) may contain lead or chromium, although some refineries which do not produce leaded gasoline and which use non-chrome corrosion inhibitors typically do not generate sludge that contains these constituents. Oily waste water is also generated during heat exchanger cleaning. VOC emissions may occur during these processes.

Utilities management

Water management

Surface water run-off is intermittent and will contain constituents from spills to the surface, leaks in equipment and any materials that may have collected in drains. Run-off surface water also includes water coming from crude and product storage tank roof drains.

The daily sanitary waste water production of an individual is about 120 litres, so the total sanitary effluent of the refinery can be easily calculated. Normally this domestic effluent is collected in a septic tank and then treated in the waste water treatment plant.

Ballast water is relevant to these refineries that have crude receipt facilities or handle large product tankers or inland barges. This ballast water can be high in volume and salt content (seawater), and heavily polluted with oil. It can easily lead to an upset of existing effluent treatment systems. The use of ballast water tanks is therefore an important equalisation tool for feeding the water in a controlled way to either the process water system or the continuously oil-contaminated system, if the COD is lower than 100 ppm. As more and more tankers are equipped with segregated ballast tanks, the ballast water problem is slowly phasing out.

Water used in processing operations also accounts for a significant portion of the total waste water. Process waste water arises from desalting crude oil, steam stripping operations, pump gland cooling, product fractionator reflux drum drains and boiler blowdown. Because process

water often comes into direct contact with oil, it is usually contaminated and requires adequate treatment before reuse or discharging.

The water usage depends both on the purpose and complexity of the refinery. While there are usually opportunities to economise on water use, the scope for major reductions in existing refineries is sometimes limited. The CONCAWE 2010 survey (100 refineries) reports the following data on water usage (annual data).

Annual median total fresh water intake:	5.7	Mm ³ /yr
Range (5th – 95th percentile):	0.4 to 220	Mm ³ /yr
Annual median fresh water:	3.7	Mm ³ /yr
Range (5th – 95th percentile):	0.14 to 37.8	Mm ³ /yr
Annual median fresh water per tonne throughput:	0.70	m ³ /yr
Range of fresh water per tonne throughput:	0.1 to 8.6	m ³ /yr.

The recorded fresh water consumption is that taken from:

- potable (mains) water;
- river water;
- privately extracted groundwater (including in some cases contaminated groundwater extracted for purposes of treatment).

It does not include:

- recycled final effluent;
- storm water;
- ballast water from ships;
- waste water from adjoining facilities;
- seawater.

Blowdown systems

The gaseous component of the blowdown system typically contains hydrocarbons, hydrogen sulphide, ammonia, mercaptans, solvents and other constituents, and is either discharged directly to the atmosphere or is combusted in a flare. The major air emissions from blowdown systems are hydrocarbons, in the case of direct discharge to the atmosphere, and sulphur oxides, when flared. The liquid is typically composed of mixtures of water and hydrocarbons containing sulphides, ammonia and other contaminants, which are sent to the waste water treatment plant.

A seal drum blowdown generates an effluent of 1 – 2 m³/h and 10 times as much in the case of an emergency, with a composition of (analysis of water seal after e.g. visbreaker start-up):

- COD: 500 – 10 000 mg/l;
- H₂S: 10 – 1 000 mg/l;
- NH₃: 10 – 1 000 mg/l.

3.16 Isomerisation

The main environmental problems for isomerisation, apart from the energy consumption, are the catalyst promotion and the possible side effects.

Consumption

The total energy requirement depends mainly on the isomerisation catalyst technology used, the configuration including for the hydrogen recycle, the hydrocarbon recycle operation (2 – 2.5 times higher than once-through), and the technology used to separate the n- from the iso-paraffins; absorption/desorption process or a deisohexaniser column. The isomerisation processes require an atmosphere of hydrogen to minimise coke deposits. The utility requirements for the isomerisation processes vary widely depending on the design options. An example of the utility requirements for an isomerisation process is shown in Table 3.71:

Table 3.71: Utility requirements of the isomerisation processes

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$)
20 – 30	300 – 600	10 – 15

Catalyst life can range from two to more than ten years depending on unit operation. The chloride-promoted catalyst (chlorinated alumina containing platinum) requires the addition of very small amounts of organic chlorides to maintain high catalyst activity, to avoid catalyst deactivation and potential corrosion problems. See Section 2.16 for further information about the type of catalysts used.

Table 3.72 shows the utility and chemical requirements for the adsorption process for a feed rate of 600 tonnes per day.

Table 3.72: Utilities and chemical requirements of an adsorption process

Utilities and chemical requirements of the adsorption process	
Fuel consumed (90 % furnace efficiency), MW	9
Water ($\Delta T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$), m ³ /day	2 159
Power, kWh	1 455
Steam at 10.5 kg/cm ² , saturated, kg/h	2.8
Hydrogen consumption, Nm ³ /day	17.7
Soda consumption, kg	8.4
Hydrogen chloride, kg	6
Catalyst consumption, kg	0.12
Sources: [175, Meyers 1997], [241, O. G. Journal 2000]	

Emissions

Air emissions

Air emissions may arise from the process heater (used in some designs), vents and fugitive emissions. Other emissions are HCl (potentially in light ends from organic chloride added to maintain the catalyst activity), from vents and fugitive emissions, pressure reliefs on surge drum, separators and column reflux drum, regeneration vent gas from dryers, storage and handling operations and spillage (hydrocarbons). Releases of hydrogen may occur from pressure relief on the hydrogen system. Product stabilisation, however, does result in small amounts of LPG (C₃+C₄, rich in i-C₄) and in stabiliser vent (H₂+C₁+C₂) products. The stabiliser

vent products are usually used as refinery fuel. In the chloride alumina catalyst isomerisation design, fuel gas is normally caustic-treated to remove HCl.

Process waste water

Potential releases into water include hydrocarbons from the reflux drum boot drain and spillages. With the chlorided alumina isomerisation catalyst design, additional waste water is generated by spent sodium hydroxide from the scrubber system. In this design, the process waste water contains chloride salts, caustic wash, traces of H_2S and NH_3 and has a high pH. Brine from the feed dryer (desiccant, water free CaCl_2) contains dissolved CaCl_2 and hydrocarbons. Its flow depends on moisture content and is usually drained to the effluent treatment plant.

Residual wastes generated

Potential releases to land include hydrocarbons from spillages/contaminated molecular sieves and catalyst. Calcium chloride sludge (or other desiccants) is the waste generated in this process. The catalyst used in these processes is normally regenerated by the catalyst manufacturers. Mainly platinum is then recovered from the used catalyst off site. Molecular sieves can be used as feed drying agent. The flow and composition are plant-specific and the spent molecular sieves are disposed of as non-regenerable solid waste.

3.17 Natural gas plants

Consumption

Water and energy consumption within natural gas plants is shown in Table 3.73.

Table 3.73: Example of utility consumption in natural gas plants (Norway)

Water and energy consumption	Existing plant (Kårstø Plant)	New plant (Ormen Lange Plant at Nyhamna)(*)
Capacity	88 million Nm ³ /day of rich gas 840 t/h unstabilised condensate	70 million Nm ³ /day export gas 8 400 Nm ³ /day condensate
Fuel gas	60 tonnes/h at full capacity	8 tonnes/h
Power (gas power))	775 MW	2 x 42.1 MW installed
Water (steam production)	60 m ³ /h	NA
Seawater cooling	44 000 m ³ /h	14 400 Nm ³ /h (Energy flux ~160 MW for normal operations)
(*) Norske Shell operates the gas plant at Nyhamna for the processing of gas and condensate from the Norwegian offshore Ormen Lange gas field. Source: [217, Statoil 2000] Updated TWG NO 2010		

Emissions

Emissions to air

The major emission sources in the natural gas processing industry are compressors, boilers and furnaces, acid gas wastes, fugitive emissions from leaking process equipment and, if present, glycol dehydrator vent streams. Regeneration of the glycol solutions used for dehydrating natural gas can release significant quantities of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene, as well as a wide range of less toxic organics.

Potential release routes for prescribed substances and other substances which may cause harm are shown in Table 3.74.

Emissions of SO₂ will result from gas sweetening plants only if the acid waste gas from the amine process is flared or incinerated. Most often, the acid waste gas is used as a feedstock in nearby sulphur recovery (see Section 4.23.5.2) or sulphuric acid plants. When flaring or incineration is practised, the major pollutant of concern is SO₂. Most plants employ elevated smokeless flares or tail gas incinerators for complete combustion of all waste gas constituents, including virtually 100 % conversion of H₂S to SO₂. Little results from these devices in the way of particulates smoke or hydrocarbons and, because gas temperatures do not usually exceed 650 °C, no significant quantity of nitrogen oxides is formed. Emission factors for gas sweetening plants with smokeless flares or incinerators are presented in Table 3.75. Factors are expressed in units of kilograms per 1 000 cubic metres. Emission data for sweetening processes other than amine types are very meagre, but a sulphur mass balance will give accurate estimates for sulphur dioxide (SO₂).

Table 3.74: Releases to the environment commonly associated with the natural gas processes

Type of process	H ₂ S	SO ₂	NO _x	CO, CO ₂	Organic compounds	Oily waters	N ₂	Spent catalysts/ adsorbents	Sand/ corrosion products	Acids/ alkalis/ salts, etc.
Onshore reception	A(*)				AW	W			L	
Gas treatment processes	A(*)		A	A	AW	W		L		L
Acid gas processes	A(*)	A(*)	A	A	AW	W		L		
Nitrogen removal	A(*)				A		A			
Hydrocarbon removal					AW	W				
Gas compression			A	A	A					
Condensate treatment			A	A	AW			L		W
Field water treatment					W	W				
Flares/vents	A(*)	A(*)	A	A	A					
Gas storage sites	A	A	A	A	AW	W		L		

(*) If sour gas is being processed.
 NB: A: air, W: water, L: land.
 Source: [173, HMIP UK 1997]

Table 3.75: Emission factors for gas sweetening plants

Amine process	kg/10 ³ Nm ³ gas processed	Comments
Particulate	Negligible	
SO _x (as SO ₂)	26.98	Assumes that 100 % of the H ₂ S in the acid gas stream is converted to SO ₂ during flaring or incineration and that the sweetening process removes 100 % of the H ₂ S in the feedstock.
	0.408(*)	For an emission ratio of 0.75 %
	0.272(*)	For an emission ratio of 0.50 %
CO	0.25(*)	
Hydrocarbons	-	Flares or incinerator stack gases are expected to have negligible hydrocarbon emissions.
NO _x	Negligible	

Sources: (*) [172, MRI 1997], [54, Gallauner et al.2009]

Emissions to water

Routine process-derived liquid effluent produced by natural gas plants is normally derived mainly from water arising from the drying of the gas and associated condensate. The effluent principally occurs as condensed steam from the glycol or methanol regeneration plants and usually contains a number of organic contaminants, including glycol, methanol, aliphatic and aromatic hydrocarbons, amines and mercaptans. The presence of these contaminants typically causes the effluent to have a very high biochemical and chemical oxygen demand. The process of refining natural gas which contains mercury can generate waste water which contains that metal.

Solid waste

Natural gas refining gives rise to relatively small quantities of process wastes. These typically include occasional disposal of spent catalysts, activators, corrosion inhibitors, absorbents,

adsorbents, filter cartridges, separator dusts, etc. and they may be contaminated with trace amounts of hydrocarbons. Some natural gas sources contain traces of Hg which should be collected (generating spent adsorbent) and safely disposed of. For every 1 000 kg of sludge treated, 12 kg of metallic mercury is produced. Total sludge production within some Dutch natural gas plants is on average 250 tonnes/yr, with a maximum of 400 tonnes/yr. This corresponds to 3 – 5 tonnes of mercury annually.

3.18 Polymerisation

Consumption

The reactions typically take place under high pressure in the presence of a phosphoric acid catalyst. Typically 0.2 grams of phosphoric acid are consumed to produce 1 tonne of polymer or 1.18 kg of catalyst (phosphoric acid + support) per tonne of product. Catalyst life is normally limited from three to six months, depending on unit size and operating conditions. A typical unit, capable of producing 25 tonnes of polymerised gasoline per day, is customarily filled with 12 tonnes of catalyst.

Caustic solution is used to remove mercaptans from the propene/butene feed, followed by amine solution to remove hydrogen sulphide, then, water to remove caustics and amines. It is finally dried by passing through a silica gel or molecular sieve dryer.

Table 3.76 shows the typical utility consumption of a polymerisation process.

Table 3.76: Utility consumption in polymerisation process

Utility	Consumption	Unit
Electric power	20 – 28	kW/t of product
Steam	0.7 – 1.1	t/t of product
Cooling water	4.4 – 6.0	t/t of product
Source: [175, Meyers 1997]		

Emissions

Emissions to air

Potential releases into air include hydrocarbons from pressure reliefs, storage and handling operations, spillages and water and waste discharges, and of particulate matter from catalyst fines, from handling and disposal of spent catalysts. Sulphur dioxide and H₂S may arise during the caustic washing operation.

Process waste water

Potential releases into water include hydrocarbons from sour water purge from the wash tower, condenser drains and spillages, and of particulate matter from spillages of catalyst fines. Waste water streams will contain caustic wash and sour water with amines and mercaptans. The most important parameters are H₂S, NH₃, caustic wash, mercaptans and ammonia, and low pH (2 – 3) due to the phosphoric acid.

Solid waste generated

Spent catalyst containing phosphoric acid, which typically is not regenerated, is occasionally disposed of as a solid waste. Potential releases into land include acids in solid form and hydrocarbons from spent catalyst. Typically, 0.4 grams of used silica are disposed of per tonne of polymer gasoline produced.

3.19 Primary distillation units

Consumption

Despite the high level of heat integration and heat recovery that is normally applied, crude distillation units (CDU) are among the most intensive energy-consuming units in a refinery, because the total volume of crude oil being processed has to be heated to the elevated processing temperature of 350 °C. The overall energy consumption of a refinery is normally dominated by a few processes. Atmospheric and vacuum distillation account for 35 – 40 % of the total process energy consumption, followed by hydrotreating with approximately 18 – 20 % [177, WRA 1999]. The various processes downstream of the CDU make use of the elevated temperatures of the product streams leaving the CDU. The number of side-streams in a high vacuum unit is chosen to maximise heat integration of producing streams at different temperatures, rather than to match the number of products required. The utility requirements for the atmospheric and vacuum distillation units are shown in Table 3.77.

Table 3.77: Utility requirements for atmospheric and vacuum distillation units

Type of unit	Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m ³ /t, $\Delta T = 17\text{ °C}$)
Atmospheric	400 – 680	4 – 6	25 – 30	4.0
Vacuum	400 – 800	1.5 – 4.5	20 – 60	3 – 5
NB: Replacement of the steam ejectors by vacuum pumps will reduce steam consumption and waste water generation but increase the electricity consumption. Sources: [168, VROM 1999], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001]				

Emissions

Air emissions

Potential releases into air are from:

- Flue-gases arising from the combustion of fuels in the furnaces to heat the crude oil.
- Pressure relief valves on column overheads; relief from overhead accumulators are piped to flare as well as the vent points.
- Poor containment in overhead systems, including barometric sumps and vents.
- Glands and seals on pumps, compressors and valves.
- Decoking vents from process heaters. During furnace decoking (once or twice a year), some emission of soot can occur if the operation is not properly controlled in terms of temperature or steam/air injection.
- Venting during clean-out procedures.
- Some light gases leaving the top of the condensers on the vacuum distillation column. A certain amount of non-condensable light hydrocarbons and hydrogen sulphide passes through the condenser to a hot well, and is then discharged to the refinery sour fuel system or vented to a process heater, flare or other control device to destroy hydrogen sulphide. The quantity of these emissions depends on the size of the unit, the type of feedstock and the cooling water temperature. If barometric condensers are used in vacuum distillation, significant amounts of oily waste water can be generated. Oily sour water is also generated in the fractionators. The emissions of non-condensables from vacuum ejector set condensers are between 50 and 200 kg/h, depending on furnace design and type of crude and throughput. They include hydrocarbons and H₂S.
- Fugitive emissions from atmospheric and vacuum distillation units account for 5 –190 t/yr for a refinery with a crude capacity of 8.7 Mt/yr [155, API 1993].

Table 3.78 gives some examples of the air emissions generated by the atmospheric and vacuum distillation units of two European refineries. This table includes the emissions from combustion of fuels in the furnaces.

Table 3.78: Examples of air emissions generated by crude oil and vacuum distillation units

Installation	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Particulates
CDU TOTAL Mittel Deutschland		8 500 000	mg/m ³	35	100	100		5
	1 138.8	Crude oil	t/yr	35.2	100.4	100.4	220 927	5
			kg/t feed	0.004	0.012	0.012	26	0.001
Vacuum distillation TOTAL Mittel Deutschland		4 500 000	mg/m ³	35	100	100		5
	639.5	Atm. Res.	t/yr	19.8	56.6	56.6	182 252	2.8
			kg/t feed	0.004	0.013	0.013	41	0.001
(1) Raw gas was treated in a flue-gas desulphurisation (Wellman-Lord). NB: Data are related to yearly average, 3 % O ₂ , dry conditions. For the emissions from the TOTAL Mitteldeutschland refinery, only limit values are given. Loads and specific emissions are calculated. Source: [194, Winter 2000]								

Process waste water

Process waste water generated in the atmospheric distillation units is 0.08 – 0.75 m³ per tonne of crude oil processed. It contains oil, H₂S, suspended solids, chlorides, mercaptans, phenol, an elevated pH, and ammonia and the caustic soda used in column overhead corrosion protection. It is generated in the overhead condensers, in the fractionators, and can also become contaminated from spillages and leaks. The overhead reflux drum (gas oil dryer condensator) generates 0.5 % water on crude + 1.5 % steam on feed, with a composition of 10 – 200 mg/l H₂S and 10 – 300 mg/l NH₃. Sour water is normally sent to water stripper/treatment.

Waste water (sour water) is generated in the vacuum distillation units from process steam injection in the furnace and the vacuum tower. It contains H₂S, NH₃ and dissolved hydrocarbons. If steam ejectors and barometric condensers are used in vacuum distillation, significant amounts of oily waste water can be generated (± 10 m³/h) containing also H₂S, NH₃.

Residual wastes generated

Sludges can be generated from the cleaning-out of the columns. The amount depends on the mode of desludging and the base solid and water content of the crude processed. The range of solid waste generation from a crude unit of 8.7 Mt/yr ranges from 6.3 – 20 t/day.

3.20 Product treatments

Consumption

Gasoline sweetening

Utility requirements in a gasoline sweetening process are shown in the table below.

Table 3.79: Typical utility consumption of a gasoline sweetening process

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Caustic (kg/t)
1 – 10	10 – 25	0.02 – 0.15
Sources: [204, Canales 2000], [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997]		

Catalytic dewaxing

Catalytic dewaxing catalysts typically last six to eight years. During that time, they are regenerated as needed. Typical cycles last two to four years between regenerations. Utilities needed in the catalytic dewaxing process are summarised in the following table.

Table 3.80: Typical utility consumption of catalytic dewaxing units

Utilities for a feed capacity of 3500 tonnes per stream day	
Power, kW	5 100
Steam (tracing only)	Minimal
Cooling water, m ³ /h	80
Condensate, m ³ /h	4
Fuel absorbed, MW	23 084
Source: [175, Meyers 1997]	

Emissions

Air emissions

Potential releases into air from oxidation-extraction processes include hydrocarbons, sulphur compounds (e.g. disulphides); and nitrogen compounds from sour water drains, pressure relief valves, vents from feed vessels, spillages and leakages from flanges, glands and seals on pumps and valves – particularly from overhead systems and fugitive emissions. Emissions may occur from the spent air from the disulphide separator that contains less than 400 ppm of disulphides and is normally incinerated.

Process waste water

Product treating processes do not generate much waste water. The potential releases into water are from spillages and leakages (hydrocarbons), and the sulphur and nitrogen compounds arising from inadequate stripping performance.

Residual wastes generated

In the extraction process, an oily disulphide waste stream leaves the separator. Most refineries are able to regenerate their spent caustic, but sometimes they have to dispose of some excess quantities of spent caustic, mainly from caustic prewash activities. Usually these quantities are small and can be managed within their effluent treatment system or they are disposed of externally via contractors or may be reused elsewhere. From the extraction process, the disulphide recovered can be sold as product, or recycled to a hydrotreater or incinerator. The amount of spent caustic generated varies between 0.05 and 1.0 kg/tonne feed and contains sulphides and phenols. The concentration of organic compounds in spent caustic solutions is typically higher than 50 g/l.

Table 3.81: Typical emissions from the catalytic dewaxing process

Catalytic dewaxing process		
Air	Waste water	Solid wastes
Flue-gas from fired heater. VOCs may arise from venting during catalyst regeneration/replacement procedures and cleaning.	None	Potential releases into land are from disposal of spent catalytic dewaxing catalyst (50 t/yr for a 50 000 t/yr hydrofining process). Spent Ni-W catalysts containing sulphur and carbon sent to specialised off-site regeneration companies. After two to three regenerations, catalyst is disposed of and subjected to metal reclaiming.

3.21 Storage and handling of refinery materials

Consumption

No energy or process material is required for balancing lines, double seals or floating roofs on tanks. However, some tanks need mixers (a heavy user of power) and some need heating too. Handling refinery materials also requires electricity for the pumps that move the materials through the pipes.

Emissions

Air emissions

Air emissions, and more specifically VOC emissions, are the main emissions that occur during the storage and handling of refinery materials. Emissions from hydrocarbon liquids in storage occur because of evaporative loss of the liquid during storage and as a result of changes in the liquid level. Even if equipped with floating tops, storage tanks account for considerable VOC emissions at petroleum refineries. Moreover, fugitive emissions in storage systems are mainly from imperfect seals or tank fittings. The amount of emissions from a particular tank will directly depend on the vapour pressure of the product stored. A study of petroleum refinery emissions found that the majority of tank losses occurred through tank seals on gasoline storage tanks [161, USAEPA 1995]. Since that time, emissions from gasoline tanks in Europe have been significantly reduced by the installation of control measures mandated by Directive 94/63 on the control of VOC emissions resulting from the storage of petrol.

VOC emissions from storage can represent more than 40 % of the total VOC emissions in a refinery. The emissions from tanks have been estimated by using API estimations [100, API 2002]. As an example, these emissions can lead to 320 tonnes per year from the storage systems. It is a much lower figure than the one calculated from the DIAL measurements: 1 900 tonnes per year for a refinery processing 11 million tonnes per year [160, Janson 1999]. However, API methods have been updated and storage losses can be predicted with acceptable accuracy [202, Dekkers 2000]. A CONCAWE study [186, Smithers 1995] was the first trial of DIAL where measurements were conducted over a reasonably long period and showed that there was reasonable agreement between DIAL and the latest API estimation methods as to when the test times were long enough. In that case, the estimation method was acceptable to provide annual inventory values. It is important to take into account that the API emissions factor method assumes that no technical problems occur with the considered tank.

DIAL and SOF have now been used for over 20 years, e.g. at Swedish refineries and in France, Belgium, the Netherlands and the US. These monitoring campaigns all give higher results for emissions than calculations. In the beginning, in Sweden, the difference was often close to a factor 10 – 15. Over the years, the factor has become smaller, but a factor 2 – 5 is still common (see also Section 3.26.1.3).

When transferring liquids to vessels at atmospheric pressure, the vapour phase in the receiving vessel, comprising both the vapours existing in the vessel prior to loading and those generated by evaporation of the loaded liquid, is often emitted to atmosphere. Such loading operations are recognised as having an impact on the environment due to the presence of VOCs. VOC emissions from blending come from blending tanks, valves, pumps and mixing operations. The amount depends on design and maintenance of the systems. Although barge loading is not a factor for all refineries, it is an important emissions source for many facilities. One of the largest sources of VOC emissions identified during the Amoco/USAEPA study was fugitive emissions from the loading of tanker barges. It has been estimated that during the loading of products with high partial pressure, 0.05 % of the throughput can be emitted to the air. As previously stated, through the impact of Directive 94/63, air emissions have been significantly reduced in Europe, including those from the barge loading of gasoline.

VOC emissions to the air from cavern storage of hydrocarbon materials can be prevented by connecting the gas spaces of several caverns, so the breathing gases when filling one cavern are led to the other caverns. In the case of only one cavern, the breathing gases must be sent to the

air. For a given product, the VOC emissions from cavern storage are generally slightly lower than from a conventional aerial vessel (of group of vessels) of the same capacity, and the yearly average temperature of storage is lower (5 – 10 °C).

Waste water

Leaking flanges and valves may contaminate rainwater. The amount depends on the maintenance service. Liquid tank bottoms (primarily water and oil emulsions) are periodically drawn off to prevent their continued build up. That waste water is contaminated with tank product. Oil levels of up to 5 g/l in tank water bottoms can be found [159, WB 1998]. However, if the draw-off rate of the water is too high, oil can be entrained with the water, thereby giving a false high reading of oil in the water.

Groundwater leaking into underground storage systems (caverns) should be pumped out and led to the waste water treatment system of the refinery. The amount of water depends on the solidity of the rock and how carefully the fractures in the rock are sealed by injection of concrete [199, Lameranta 2000]. The quality of waste water depends on the product (or crude) which is stored in the cavern. Typically the waste water contains hydrocarbons as emulsion and water-soluble components of stored liquid. Some examples of waste water generated by cavern storage are given in Table 3.82.

Table 3.82: Examples of waste water generated by caverns

Cavern	Volume of the cavern (m ³)	Product	Seeping water removed (m ³ /yr)	Amount of hydrocarbons discharged after oil separation (kg/yr)
A	40 000	Light fuel oil	22 300	49
B	2x75 000	Heavy fuel oil	25 800	104
C	50 000	Light fuel oil	36 900	40
D	105 000	Light condensate	140	NA
E	52 000	Propane/butane	80	NA
F	150 000	Propane/butane	150	NA
G	430 000	Heavy fuel oil	50 000	76
H	100 000	Car fuel (diesel)	5 000	NA
I	100 000	Car fuel (petrol)	3 000	NA

Source: [199, Lameranta 2000]

Waste and soil contamination

The primary subsurface (soil and groundwater) contamination threats posed by above-ground storage tanks include the disposal of sludges from the bottoms of the tanks during periodic cleaning of tanks for inspections, loss of product from the tanks during operations such as tank water drainage, and product leakage to the ground caused by tank or piping failures or overfilling accidents. Spills may result in contamination of soil from handling processes, especially in loading, mainly due to human error. Storage tank bottom sludge contains iron rust, clay, sand, water, emulsified oil and wax, phenols and metals (lead for leaded gasoline storage tanks). Table 3.83 shows some analyses of sludges taken from the sewerage system around tank storage facilities. The analyses are unique to that site and are reproduced to show what may occur.

Table 3.83: Composition of the sludge taken from four different sewer systems close to the storage tanks

Species	Tank field sewers (two different sources)		Gasoline tank field sewers	Distillate tank field sewers
	Source 1	Source 2		
Solids	92.7 %	91.2 %	81 %	97.0 %
Oil	7.3 %	8.8 %	19 %	3.0 %
Carbon	26.9 %	27.1 %	44.9 %	58 %
Hydrogen	10.2 %	15.1 %	7.8 %	7.3 %
Nitrogen	1.2 %	<0.6 %(*)	0.4 %	0.6 %
Sulphur	64441	70034	58222	13514
Iron	25000.0	174024.0	62222.0	105326.0
Magnesium	9317.0	2695.0	4430.0	1331.0
Sulphide	8327.0	3624.8	4325.9	4238.9
Aluminium	4193.0	3969.0	8148.0	3180.0
Nitrate	2290.4	10.8	91.9	8.9
Sodium	1180.0	772.0	770.0	445.0
Sulphate	1037.3	165.5	19.3	39.7
Xylene	746.9	<4.2(*)	1121.5	4.0
Toluene	478.3	<4.2(*)	794.1	4.0
Ethylbenzene	158.4	<4.2(*)	106.8	4.0
Naphthalene	130.4	27.6	-	25.8
Benzene	80.7	<4.2(*)	35.6	4.0
Phenol	71.4	129.5	-	69.6
Nickel	68.3	106.1	500.7	190.8
Lead	55.9	492.4	308.1	234.5
Chromium	35.4	70.5	154.1	81.5
Pyrene	30.0	<105.0(*)	-	39.0
Carbonate	29	2.0	0.3	0.3
Vanadium	27.0	72.0	49.0	25.0
Antimony	19.0	42.0	15.0	20.0
Phenols	18.6	<105.1(*)	-	39.3
Fluorine	15.5	<105.1(*)	-	39.3
Benzo(a)pyrene	<7.8(**)	<105.1(*)	-	39.3
Selenium	7.0	<4.0(*)	4.3	5.0
Arsenic	5.0	16.1	14.5	15.9
Mercury	4.0	1.6	9.5	0.2
Cyanide	0.6	1.0	0.5	0.7
Calcium	<0.3(*)	39261.0	13185.0	11725.0
(*) Below detection limit. (**) Estimated value below detection limit. NB: Figures quoted on a moisture free basis, all units mg/kg unless otherwise stated. Figures do not sum to 100 % because of double counting. Source: [156, MCG 1991]				

3.22 Visbreaking and other thermal conversions

3.22.1 Visbreaking

Consumption

Table 3.84 represents the typical utility consumption for a visbreaker.

Table 3.84: Utility consumption of a visbreaker

Utility (unit)	Consumption range
Fuel (MJ/t)	400 – 800
Electricity (kWh/t)	10 – 15
Steam consumed (kg/t)	5 – 30
Cooling water (m ³ /t, $\Delta T=10$ °C)	2 – 10
NB: The power consumption given is for furnace cracking. Sources: [168, VROM 1999], [204, Canales 2000]	

For visbreaking, fuel consumption accounts for about 80 % of the operating costs, with a net fuel consumption of 1 – 1.5 % w/w on feed. Fuel requirements for soaker visbreaking are about 30 – 35 % lower.

Emissions

Air emissions

Air emissions from visbreaking include emissions from the combustion of fuels in the process heaters, vents and fugitive emissions. A sour water stream is generated in the fractionator. The gas produced contains H₂S and should be further treated. Hydrogen sulphide and mercaptans are released from the sour water stream from reflux condensers. Hydrocarbons are released from pressure reliefs on reflux drums and vessels, storage and handling operations, spillages and discharges of waste water. Particulate emissions occur during furnace decoking and cleaning operations about twice a year.

Table 3.85 shows the air emissions from visbreaking processes in a European refinery.

Table 3.85: Example of air emissions generated by visbreaking processes

Installation	Fuel Consumption (GWh/yr)	Throughput (Mt/yr)	Units	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Particulates(*)
TOTAL Refinery Mittel-Deutschland	306.6	1.20	mg/m ³	35	100	100		5
			t/yr	13	50.6	1.4	59 480	0.3
			kg/t feed	0.011	0.042	0.001	50	0
Emissions from TOTAL Mitteldeutschland refinery: only limit values are given, loads and specific emissions were calculated.								
NB: Data are related to yearly average, 3 % O ₂ , dry conditions.								
(*) No information available on PM size.								
Source: [191, UBA Austria 1998]								

Process waste water

The fractionator overhead gas is partly condensed and accumulated in the overhead drum to separate into three phases: a hydrocarbon gas stream, a hydrocarbon liquid stream and a sour water stream. The sour water stream should be sent to the sour water stripper for purification. The flow of waste water generated in the visbreaking process from the sour water drain is around 56 litres per tonne of feedstock. It represents between 1 and 3 % v/v on feed intake.

Table 3.86 shows the range of composition of the visbreaker waste water.

Table 3.86: Typical composition of the waste water produced in visbreaking

Substance or parameter	Concentration (mg/l)
PH	High
Free oil	50 – 100
COD	500 – 2 000
H ₂ S	10 – 200
NH ₃ (N-Kj)	15 – 50
Phenols	5 – 30
HCN	10 – 300

Solid wastes generated

The waste generated in visbreaking comes from the cleaning and turnaround of the process. It is generated discontinuously at a rate of 20 – 25 tonnes per year for a 5 million tonnes per year refinery. It contains between 0 and 30 % oil/sludge.

The following sections cover the emissions arising from refinery processes that are used for the treatment of waste gas, waste water and solid waste. These techniques are described in Chapter 4 (Sections 4.23 to 4.25). The main objective of these processes is to reduce the concentration of pollutants in the effluents. Obviously the loads and concentrations of pollutants in these streams will be reduced by these processes, but some pollutants will remain in the streams and others may be generated. That is the purpose of the next three sections. Emissions from the refinery as a whole are included in Section 3.1.

3.22.2 Thermal gas oil units (TGU)

Emissions

Table 3.87 shows the emissions to air from one European thermal gas oil unit in OMV Schwechat refinery (Austria).

Table 3.87: Example of emissions of a thermal gas oil unit in a European site

Installation	Fuel consumption (GWh/yr)	Annual capacity (tonnes/yr)	Units	SO ₂	NO _x	CO	PM
TGU OMV Schwechat	450.1	730 000	mg/m ³	0	27 – 38	2 – 16	1
			t/yr	<0.1	41.7	9.3	1.3
All data are monthly averages from 2009 at 15 % O ₂ .							

3.23 Emissions from waste gas treatment techniques

This section includes end-of-pipe or abatement techniques for CO, CO₂, NO_x, particulates, sulphur compounds, VOCs, and combined techniques for the abatement of air pollutants, odour and noise.

3.23.1 Sour gas treatments

The sour gas is sent to the refinery sour gas treatment system which separates the fuel gas so that it can be used as fuel in the refinery heating furnaces. The area of the amine treating unit poses health risks because of the presence of H₂S, possibly by inadvertent leakages.

3.23.2 Sulphur recovery units (SRU)

In 1995, the average percentage of sulphur recovered in the SRU represented 42.6 % of the sulphur entering the refinery with the crude oil. From the data gathered for a sample of 50 European sites by the Technical Working Group (TWG) set up for the review of this document, this percentage can be estimated for the period 2007 – 2008 at 44.7 % (50th percentile). However, this median value hides a rather wide range of site performances from 10.7 % to 79.9 % (5th to 95th percentile).

Sulphur is recovered in sulphur recovery units, extensively described in Section 4.23.5. As already shown in Figure 3.12 and Figure 3.13 in Section 3.1.2.4, they represent around 10 – 25 % of the SO₂ emissions from refineries, even if the fuel gas volume from SRU represent only around 1.5 % of the total flue-gas volume emitted by a refinery.

The sulphur recovery yield of SRU operated in a sample of 47 European sites is displayed in Figure 3.36. Values reflect the overall SRU performance, including the utilisation factor achieved by the whole set of available treatment lines. The installed base of SRU has a recovery ranging from 93 % to 99.99 %, with a median value (50th percentile) around 98.5 %.

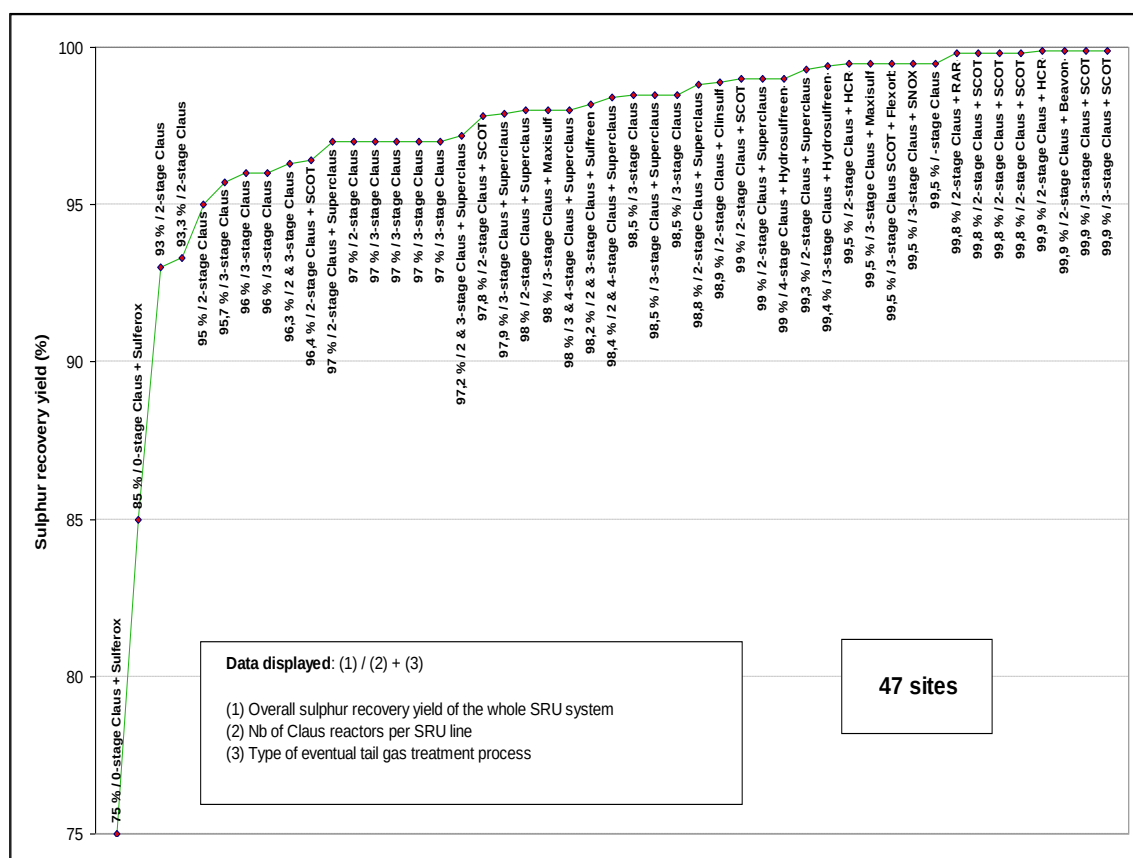


Figure 3.36: Sulphur recovery yield range of SRUs operated in a sample of 47 European sites

From the questionnaire data collection on SRU, SO_2 emissions range from 50 to 52 000 mg/Nm^3 . Emissions from these units typically contain some H_2S , SO_x and NO_x . They also generate process waste water that contains H_2S , NH_3 , amines and Stretford solution. Residual wastes are spent catalysts. The next table shows one example of emissions from European refineries.

Table 3.88: Examples of air emissions generated by sulphur recovery units

Installation	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Particulates(*)
SRU TOTAL Mittel- Deutschland	131.4	90 000 of sulphur	mg/m ³	4 322	200	100		50
			t/yr	1 125.6	52.1	26.0	25 492	13
			kg/t feed	12.5	0.58	0.29	283.2	0.15
NB: Data are related to yearly average, 3 % O ₂ , dry conditions. For the Mitteldeutschland refinery, only limit values are given. Loads and specific emissions were calculated. (*) No information available on PM size.								

3.23.3 Flares

Flaring is both a source of air emissions and has the potential to burn valuable products. Therefore, for environmental and energy efficiency reasons, its use must be limited and the amount of flared gas reduced as much as possible. It is generally restricted to unplanned shutdowns or emergency cases. More information is available in the CWW BREF [6, COM 2003].

Consumption

The main utilities that flare systems will use are refinery fuel gas or nitrogen for purging the flare headers, fuel gas for the pilot burners and steam for heating purposes. However, the consumption of these utilities is very low under normal operating conditions.

Emissions

Flaring activity varies according to the real-time opportunity for refinery management optimisation. It may lead to extreme values during incidents, shutdowns or major maintenance periods. As an example, the following gives the evolution of the annual flare output for a German refinery which faced a major maintenance period for the installation of a new technique in 2007, as compared with the seven previous years.

Table 3.89: Evolution of the flaring activity according to annual maintenance programme

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Crude input (Mt/yr)	3.08	3.42	3.40	3.43	3.53	3.41	3.35	2.53
Flare output (t/yr)	704	201	560	1 003	390	753	165	6 155
Flaring ratio (‰)	0.23	0.06	0.16	0.29	0.11	0.22	0.05	2.43

Source: [28, Tebert et al.2009]

Another example, from two refineries in Sweden, gives the following flaring ratios.

Table 3.90: Example of flaring ratio of two refineries in Sweden

	Flaring ratio (‰)	
	2008	2009
Preem Gothenburg refinery	0.6	0.6
Preem Lysekil refinery	0.8	1.0

Flares emit at least CO, CO₂, SO₂ and NO_x. Under specific conditions, flaring leads to soot formation and VOC emissions. Small amounts of complex hydrocarbons (e.g. PAH), may also be released. Based on [86, SFT 2009], there is a clear link between soot formation and small emissions of PAH compared to other sources. Emissions of dioxins from flaring were considered as non-existent, mainly due to the absence of necessary formation conditions. Conditions for emissions of PCB were regarded as highly unlikely.

The composition depends on a number of factors, including the composition of flare gas, flaring rate, flare system, wind and combustion efficiency at the flare tip. Flares are a very important point source of refinery emissions. Some plants still use older, less efficient waste gas flares. Because these flares usually burn at temperatures lower than necessary for complete combustion (minimum 850 °C), larger emissions of hydrocarbons and particulate, as well as H₂S, can occur. Noise from a flare has two components: flow noise and combustion noise. Flow noise occurs when the flare gas is flowing out of the flare tip at high speed. The greater the amount of flare gas, the more noise. Combustion noise is generated in the combustion zone. A short intense flame, where the energy turnover is fast and in low volume, generates more noise than if this occurs in a larger volume.

3.24 Emissions from waste water treatment techniques

Large volumes of waste water are released by the petroleum refining industry. Waste water treatment plants are advanced environmental protection systems for the control of surface water pollution. However, as this treatment is not complete the resulting discharges still contain pollutants that can contaminate the receiving environment. Moreover, during treatment a portion of the pollutants evaporate, leading to aerial emissions that may be significant depending on the type of treatment applied. The contributors to the influent of the treatment process are the desalters, storage tank drainage systems, slop system and other processes that have direct water-product contacts.

Process effluent volume can be compared to the volumes of process effluent discharged (excluding once-through cooling water). Although related, the values are not identical given that there are other sources of water to the effluent system including rainwater on plant surfaces, water separated from crude, ballast water, etc. Moreover, some water will be consumed by evaporation, be used in chemical reactions, etc. As a general trend, refineries are progressively treating less crude or throughput compared to their capacity because of more complex refining schemes, products specifications, and choices (e.g. more gas oil and less gasoline). Thus, the effluent volume per tonne of throughput also depends on the operations performed at the refinery.

Table 3.91 displays the data on water discharge volumes that have been made available to the TWG for 41 European refineries with dedicated waste water treatment plants. Data displayed here are drawn from released waste water while those in Table 3.3 are from consumption water.

Table 3.91: Summary data on the volume of waste water from 41 European refineries

Type of waste water	Volume discharged	Unit	Range (5th – 95th percentiles)	Median (50th percentile)
Waste water from process(*)	Annual	million m ³ /yr	0.55 – 10	2.58
	Specific	m ³ /t	0.11 – 1.57	0.38
Waste water from cooling	Annual	million m ³ /yr	0 – 212	0.9
	Specific	m ³ /t	0 – 58	0.08
Potentially contaminated rainwater	Annual	million m ³ /yr	0.09 – 2.3	0.48
	Specific	m ³ /t	0.02 – 0.2	0.08
Total waste water	Annual	million m ³ /yr	0.54 – 65	2.9
	Specific	m ³ /t	0.15 – 11.68	0.44

(*) Waste water from process: Waste water annual release reported as from process.
 Sources: [TWG site questionnaires]; annual averages reported for 2006, 2007 or 2008 - Dedicated WWTP

Emissions

Air emissions

- The air emissions from waste water treatment plants stem from evaporation (hydrocarbons, benzene, H₂S, NH₃, mercaptans) from the numerous tanks, ponds and sewerage system drains that expose their surfaces to air. The sewage system and the waste water treatment in a refinery may be sources of odour nuisance, particularly from open drains and from oil separators. VOCs are also emitted during air stripping in flotation units and in the biotreater. The HC emissions from the waste water systems can be determined by calculation from the exposed surface area of the oil-contaminated untreated water tank (API separator) and an empirical oil evaporation factor of [167, VDI 2000]:
- 20 g/m² per hour for open oil separator;
- 2 g/m² per hour for covered oil separator;
- 2 g/m² per hour for flotation;
- 0.2 g/m² per hour for biological treatments.

Other methods to calculate emissions are available such as the Litchfield correlation. [275, Litchfield 1971].

Emissions to water

Potential releases into water consist of the residual substances contained in the effluent after treatment. Depending on the nature of the refinery and the treatment efficiency, these may include carbon compounds (insoluble and soluble), nitrogen compounds (organic and inorganic; oxidised and reduced), sulphur compounds (oxidised and reduced), and metals and their compounds. More information on effluent composition downstream of a waste water treatment based on a questionnaire data collection (2008) is included in Section 3.1.3.

Solid wastes generated

The limited information reported in the survey (for three units [166, CONCAWE 1999]) indicated an annual sludge production of about 2 400 tonnes per year for a throughput of 600 m³/h. The induced air flotation generates 600 tonnes per year with a unit operating at 600 m³/h.

Refinery waste water collection and pretreatment systems generate important amounts of solid wastes that have been in direct contact with hydrocarbons:

- Settleable solids (specific gravity greater than water) can separate from waste water in the collection and primary treatment systems. The collection system can include individual drain systems serving production areas as well as other areas affected by refinery activities and may include basins and/or tank systems to contain and manage peak flows of storm water.
- Suspended solids (specific gravity less than or equal to water) may be separated and extracted in gas flotation or sand filtration processes. Secondary biological treatment processes can generate important amounts of excess biosolid waste that must be continually removed from the process, as soluble substances are assimilated into new biomass in the bioreactors.

Table 3.92 shows the composition of the different sludges generated in the waste water treatment plants.

Table 3.92: Examples of analysis of refinery sludges

Species	API separator	Activated sludge	Settling basin plant
Solids	90.4 %	94.3 %	99.7 %
Oil	9.6 %	5.7 %	0.3 %
Carbon	25.8 %	13.1 %	1.7 %
Hydrogen	13.1 %	51.8 %	6.3 %
Nitrogen	0.6 %(*)	1.7 %	0.5 %
Sulphur	40 733	9 479.0	4 214.0
Carbonate	0.3 %	0.2 %	0.1 %
Iron	48 269.0	10 900.0	7 131.0
Aluminium	43 177.0	2 322.0	4 878.0
Calcium	11 609.0	4 692.0	8 104.0
Sulphide	6 180.2	2 165.9	103.7
Magnesium	4 878.0	1 351.0	1 767.0
Sodium	1 711.0	3 981.0	3 971.0
Xylene	469.5	9.5	3.2
Naphthalene	288.2	46.9	16.0
Lead	279.0	49.3	15.2
Phenol	265.0	46.9	16.0
Nickel	252.5	37.9	8.8
Nitrate	228.1	2 066.4	194.5
Toluene	138.5	9.5	32
Styrene	134.4	47	16.0
Vanadium	99.0	18.0	24.0
Ethylbenzene	82.5	9.5	3.2
Chromium	80.0	8.1	11.2
Fluorine	59.1	46.9	16.0
Antimony	49.0	14.0	5.0
Benzo(a)pyrene	42.6	46.9	16.0
Phenol	40.3	46.9	16.0
Selenium	35.4	26.0	9.0
Benzene	13.2	9.5	3.2
Sulphate	12.2	2 767.8	285.3
Arsenic	6.5	15.2	5.2
Mercury	3.0	1.0	0.0
Cyanide	1.0	7.0	0.7
(*) Below detection limit. NB: Figures do not sum to 100 % because of double counting. Figures quoted on a moisture-free basis, all units mg/kg unless otherwise stated. Source: [156, MCG 1991]			

3.25 Waste generation

An important issue when considering refinery waste is that there are still many differing definitions between countries, which makes comparisons of waste difficult.

Sludges

The amount of sludge generated depends on the types of processes and the availability of incineration. As a common figure, the generation rate of solid waste and sludges is normally less than 0.5 % of crude processed, but in some refineries it is less than 0.3 %. Annual sludge generation was 1 250 kt per year (in 1993), some 0.2 % of refinery intake.

In 1993, CONCAWE carried out a survey of waste in western European refineries [157, CONCAWE 1995]. In this survey 89 refineries reported their sludge production from all sources as one million tonnes. That means an average of 11 000 tonnes per year per refinery. This figure represents 0.20 % of the crude oil processed by these refineries. However, a variation range from 2.5 % to less than 0.02 % was found in European refineries, with the value being independent of the type of refinery. From that million tonnes of waste, 45 % was sludge, 20 % other refining wastes and the rest non-refining wastes. Sludges come from stabilisation processes (4.7 % of the total sludge generated after treatments), waste water sludges (39.8 %) and sludges with no treatment (55.5 %).

The total amount of identified other refining wastes which are specific to the refining process (e.g. spent catalysts, tank scales, contaminated soils) produced in 1993 by the 89 European refineries reporting was 201 983 tonnes (i.e. 0.04 % w/w of the total refinery throughput). Data provided by 16 EU+ refineries show that the specific production of waste ranges from 133 to 4 200 t/million t of crude. Table 3.93 shows the waste routes statistics for 2007 and 2009 in refineries.

Table 3.93: Waste routes and transfers in the refinery sector in 2007 and 2009

Type of waste and transfer	Routes	2007		2009	
		Tonnes	Number of sites	Tonnes	Number of sites
Hazardous waste in the country	Disposal	294 000	103	405 000	105
	Recovery	306 000	98	372 000	103
Hazardous waste outside the country	Disposal	3 000	5	4 000	3
	Recovery	34 000	30	19 000	23
Total hazardous waste		637 000	-	800 000	-
Non-hazardous waste	Disposal	372 000	60	262 000	59
	Recovery	538 000	61	500 000	64
Total non-hazardous waste		900 000	-	762 000	-

Sources: E-PRTR and CONCAWE

Spent catalyst

Hydroprocessing requires the use of catalysts to remove impurities and to convert the oil into more useful products. The catalysts used consist mainly of oxides of nickel, cobalt and molybdenum on an alumina carrier. During hydroprocessing operations, the catalysts are loaded with sulphur, vanadium and coke. The porosity of the catalysts decreases and their activity is reduced, which eventually requires replacement of the catalyst in the reactors. Consequently, the catalysts become spent and must be replaced.

Co/Mo catalysts are used in hydrodesulphurisation, hydrocracking and hydrotreating. A 5 Mt/yr refinery typically generates from 50 to 200 t/yr spent Co/Mo catalyst.

Ni/Mo catalysts are typically used in hydrotreaters and hydrocracking units. A 5 Mt/yr refinery typically generates 20 – 100 t/yr spent Ni/Mo catalyst.

Ni/W catalysts are used in lube oil hydrofinishing. There are limitations for disposal in view of the high tungsten content (24 % w/w). A 50 000 t/yr lube oil plant can generate 50 t/yr of this catalyst waste.

FCC spent catalysts, also including heavy oil and residue cracking spent catalysts (RCC), are the largest catalyst waste category in refineries (world production is about 0.5 Mt/yr). A 1 Mt/yr FCC unit generates 400 – 500 t/yr, predominantly as FCC fines if an ESP is installed. For a RCC, this amount can be a factor of 5 – 10 higher, depending on the type of feed, as spent catalyst is withdrawn from the regenerator.

Reformer and isomerisation catalysts are exclusively reprocessed by the suppliers of the fresh catalysts. Replacement contracts have been concluded since the introduction of these processes due to the very expensive noble Pt metal involved. Typical average amounts involve 20 – 25 t/yr for a 5 Mt/yr refinery. If necessary, guard beds of HDS catalysts are used for protection and extension of the lifetime of the expensive catalysts.

Hydrodemetallisation catalysts typically have high vanadium contents (10 – 20 %) and are currently alumina based (used to be silica). The annual amount for regeneration is in the order of 500 – 1 000 t/yr for Hycon (Shell Pernis NL), dependent on the feed quality.

Zn-containing beds from H₂ plants are typically recycled to the zinc industry where ZnS ores are processed. Amounts are some 50 t/yr.

In hydrodesulphurisation, hydrotreating and hydrocracking, the world catalyst production (and thus also the generation of spent catalysts) grew considerably during the 1990s and was estimated at 100 kt/yr (1998). At the same time, regeneration capacity was estimated at 125 kt/yr. It was also estimated that 5 – 10 % of this category of spent catalysts was still being landfilled.

Table 3.94: Composition of spent catalysts from various sources in % w/w

Process	S	C	Mo	V	Ni	Co	Al	Other
FCC, RCC	<1	<1		4 – 8 000(*)	2 – 3 000(*)		30	
Reforming and isomerisation							30	0.5 Pt, Pa, Rh
Hydro-processing	6 – 16	10 – 30	4 – 8	2 – 12	1 – 2	1 – 2	20 – 30	
Claus plant	5	5	4 – 8		2 – 3		20 – 30	
Hydrofinishing	5	1 – 2			2 – 4		30	24 W
Hydrogenation	5 – 15						0	30 Zn
Hydro-demetallisation	5 – 15	10 – 30		10 – 20	2 – 5		30	

(*) In ppm

3.26 Monitoring

There is a specific document [46, COM 2003] on monitoring (MON) and an expanding series of literature published by competent authorities at federal and national levels (e.g. HMIP Technical Guidance Notes in the UK). These documents contain information on theory, methodology and related techniques. It should be considered that the requirements and frequency of sampling, analysis and type of monitoring requirements are site- and/or process-specific. They are influenced by consideration of the anticipated volume and composition of the waste streams and are included in the permits. The MON document also provides guidance to permit writers on compliance assessment and environmental reporting, and encourages the comparability and reliability of monitoring data across Europe. To enable the comparability of data monitored in Europe, attention should be paid to different monitoring standards and the reference conditions used for example. Details on detection limits of current monitoring methods, e.g. for emissions to water, are available in the MON document.

This section aims to give recommendations on the scope and frequency (continuously or discontinuously) of monitoring streams in a refinery. Monitoring should be undertaken during commissioning, start-up, normal operation, and shutdown unless it is agreed that it would be inappropriate to do so.

The monitoring system should allow adequate processing and emission control. A monitoring system in a refinery generally includes:

- continuous monitoring of pollutants for high volume flows with high variability in pollutant concentrations;
- periodic monitoring or the use of emission relevant parameters for flows with a low variability and calculation based on high-quality emission factors;
- regular calibrating of measurement equipment;
- periodic verification of measurement by simultaneous comparative measurements.

In order to have a good idea of the emissions generated by an installation (e.g. a refinery), the emissions need to be quantified. This will give the refinery and permit writer the ability to know where the actions to reduce a certain pollutant may be more economical. Typically abating higher emissions at high concentrations is more economical than lower emissions at low concentrations. As a consequence, a quantification of the emissions for each single refinery is the first starting point in any environmental assessment. This quantification may contain a full mass balance also considering other outputs (e.g. products).

3.26.1 Monitoring of emissions to air

SO₂, NO_x, particulate matter and CO are typically continuously monitored (on-line or predictive) in the refineries. Records of the volumes are also required for the calculation of the load (tonnes of pollutant per year) or for the application of the bubble concept. Table 3.95 shows the locations where the main air pollutants are typically monitored in a refinery.

Table 3.95: Examples of the most common air emission monitoring in oil refineries

Parameter	Example of monitoring	Location where normally is measured
Sulphur dioxide	Continuous if P>30 MW (except for natural gas) Continuous if P >20 MW and desulphurisation unit (elsewhere, daily estimation) or P >100 MW	FCC unit regenerators Sulphur recovery units (i.e. from tail gas incinerators) Incinerators or furnaces used to burn sour gas or liquid fuels Bitumen production units Gasification units Coking processes
Oxides of nitrogen	Continuous if >30 MW (except for natural gas) Continuous if P>20 MW and abatement unit or P >100 MW	Combustion processes FCC unit regenerators Gasification units Coking processes
Carbon monoxide	Continuous if P >10 MW Continuous if P >50 MW	FCC unit regenerators (for partial combustion type units if CO release is significant). Combustion processes
Particulate matter	Continuous for solid and liquid fuels if >10 MW Not relevant for natural gas or RFG (Examples from Austria) Continuous if P >50 MW (Examples from France – P expressed as MW th)	Combustion processes burning fuel oil FCC unit regenerators Coking processes and petroleum coke calciners and coolers Gasification units Catalyst regeneration (e.g. reforming)

Other common emission components to air commonly monitored are:

- carbon dioxide
- nitrous oxide
- volatile organic compounds (VOCs)
- heavy metals
- hydrogen fluoride
- halide compounds
- ammonia (NH₃)
- hydrocarbons (as unburnt hydrocarbons, UHC)
- dioxins and/or POPs.

The following sections include monitoring practices that have been found in European refineries.

3.26.1.1 Sulphur monitoring

It can be expected that the operators compute site sulphur balances over appropriate time periods as a part of monitoring their operations. The time period may vary according to the circumstances (e.g. how often feedstocks change) but could typically be quarterly. In the case of SO_x, the amount emitted by combustion processes may be calculated from the analysis of the fuel being burnt. In some countries (e.g. France), a sulphur balance is established daily by the operator and sent monthly to the competent authorities.

3.26.1.2 Emissions from combustion processes

The monitoring of emissions is carried out to determine the concentration of regulated substances in the flue-gas under standard conditions so that they can be reported, or to control

the combustion process or abatement plant. Gaseous releases from gas turbines used for electrical generation or gas compression are typically also monitored.

In order to relate emission concentrations to mass releases, it will be necessary to determine the gas flow by direct measurement or other means. Additionally, in order to relate measurements to reference conditions, the temperature will need to be determined. The determination of oxygen and water vapour content may also be required. Monitoring and averaging periods required by the type of substances and the techniques used also need to be reported.

3.26.1.3 Diffuse VOC monitoring

Diffuse VOC emissions are emissions arising from direct contact of gaseous or liquid volatile organic compounds with the environment (atmosphere, under normal operating circumstances). These can result from:

- inherent design of the equipment (e.g. uncovered oil/water separators);
- operating conditions (e.g. non-collected vent of a fixed roof tank during loading);
- or fugitive emissions caused by an undesired gradual loss of tightness from a piece of equipment and a resulting leak. Fugitive emissions are a subset of diffuse emissions.

VOC emissions from refineries come mainly from diffuse emissions. Four major diffuse emissions sources can be identified.

- Fugitive emissions from leaking equipment in the process area, such as valves, flanges, pumps, safety valves, etc. They usually account for 20 – 50 % of the total refinery VOC emission. Emissions may also be high after start-up operations due for example to a poorly undertaken tightening of equipment.
- Crude oil and products storage. External and internal floating roof tanks are emission sources because of evaporative losses that occur during standing storage and withdrawal of liquid from the tank. Emissions from fixed roof tanks are due to the venting during operations or to breathing due to variation of ambient temperature. Emissions from floating roof tanks occur from losses from seals and roof fittings. They typically represent 20 – 40 % of the refinery emissions.
- Loading and unloading facilities, including road tankers, rail tank cars, barges and sea-going vessels. They account for 5 – 10 % of site emissions.
- Waste water treatment plants, where a gradual release of VOCs may occur at all water/air interfaces. Depending on VOC-reducing techniques applied, WWTPs usually generate 5 – 30 % of the total site emissions.

Overview of available methods for detection/quantification

The main available methods with their respective field and scale of application are displayed in Table 3.96. It can be remarked that all these methods are complementary and all potentially useful in order to build up an efficient monitoring programme. Some are appropriate for the detection and/or the quantification of spot sources, whereas others are devoted to area sources, and unit-scale or even site-scale global emissions. Moreover, each of these methods enables the monitoring of a different scope of VOC species, as seen in Table 3.97.

On one hand, it has to be emphasised that calculation methods based on emission factors and algorithms are reported to be unreliable and give significantly underestimated results, in particular for tank farms, cokers and flares [50, White.2008], [51, Chambers et al.2006].

On the other hand, a CONCAWE report [62, CONCAWE 2008] highlighted the potential errors introduced by using short-term values for extrapolation to annual ones due to the temporal variations in the emissions from diffuse sources. Some estimation algorithms (e.g. for storage) have been derived from extensive tests and are designed specifically to provide long-term estimates. However, these calculation methods represent an average situation and do not

take into account unexpected emissions causes (e.g. defective seals, contaminated cooling water). In addition, refineries need to perform measurements to obtain information on these unknown emission sources.

Table 3.96: Overview of main available methods for VOC detection and quantification

Type of diffuse VOC source	Calculations		Measurements				
	Emission factors and/or algorithms	Specific modelling (e.g. US TANKS, WATERS 9 codes, ToxChem+)	'Sniffing' and correlation curves (EN 15446:2008)	Optical gas imaging (OGI)	Solar Occultation Flux (SOF)	Differential absorption (LIDAR – DIAL)	Flux chamber
Small individual equipment (pumps, valves, flanges, etc.)	Q		D/Q	D⁽¹⁾			
Storage tanks	Q⁽³⁾	Q		D⁽¹⁾	D/Q⁽²⁾	D/Q⁽²⁾	
Loading/unloading facilities	Q			D⁽¹⁾	D/Q	D/Q	
Water treatment plants	Q	Q			D/Q⁽²⁾	D/Q⁽²⁾	Q
Full scale unit/Whole site	Q⁽⁴⁾				D/Q	D/Q	
NB: D = detection Q = quantification ⁽¹⁾ The detection exhaustiveness regarding mass flow rate has to be confirmed. ⁽²⁾ Active area sources can be detected if they generate individual plumes that can be distinguished from the rest of the site, and if emissions occur during the measurement. ⁽³⁾ Algorithms designed for annual emission quantification. ⁽⁴⁾ Emission factors and algorithms cannot estimate the complete set of possible emissions sources and operating conditions (e.g. heat exchangers, defective floating roof seals, inaccessible leaking equipment).							

Table 3.97: Overview of VOC species according to the measuring method applied

VOC species	Measurements				
	'Sniffing' and correlation curves (EN 15446:2008)	Optical gas imaging (OGI)	Solar Occultation Flux (SOF)	Differential absorption (LIDAR – DIAL)	Flux chamber
Alkanes	Y	Y	Y	Y⁽¹⁾	Y⁽⁴⁾
Alkenes	Y	Y	Y	Y⁽¹⁾	Y⁽⁴⁾
Aromatics	Y	Poor⁽³⁾	N	Y⁽²⁾	Y⁽⁴⁾
Cyclic hydrocarbons	Y	Y	Y	Y⁽¹⁾	Y⁽⁴⁾
Methane	Y	Y	N	Y⁽¹⁾	Y⁽⁴⁾
Total VOC	Y	Y	Y	Y	Y
⁽¹⁾ When based on IR light. ⁽²⁾ When based on UV light. ⁽³⁾ Poor for light aromatics when based on passive systems (2009 data). ⁽⁴⁾ With GC/MS used for speciating samples.					

Description, main features and limitations of most used measuring techniques

This section gives a short description of the four monitoring techniques based on actual measuring which are most commonly used for the monitoring of diffuse VOC emissions. Respective costs, detection limits together with a comparison of their specific advantages and drawbacks are summarised in Table 3.99. Calculation methods cannot be considered measurements and will not be described in this section.

Method EN 15446:2008: conventional VOC ‘sniffing’

This method was originally developed as a support for the implementation of a LDAR programme (see Section 4.23.6.1) for the detection and ranking of leaking equipment pieces to be repaired. The first step is the detection (‘sniffing’) which is achieved using hand-held VOC analysers measuring the atmospheric VOC concentration adjacent to the equipment, as shown in Figure 3.37. The most frequently used measuring techniques are the flame ionisation (FID) and the photo-ionisation (PID), calibrated to operate in the range of 10 – 100 000 ppmv. The probe is characterised by a ‘response factor’ which takes into account the sensitivity to the actual VOC mixture measured compared to a reference gas, and a ‘response time’ defined as the time needed to register 90 % of a concentration step change. Both factors greatly influence the results and have to be optimised according to the EN 15446 standards.



Figure 3.37: Leak concentration measurement



Figure 3.38: Bagging of a leaking valve

For mass flow quantification, the second step proposed by the standard method consists of bagging the source component as shown in Figure 3.38. This bagging is the only step of this method allowing for a direct measurement at the source of emission. However, as bagging is an extremely burdensome operation and is not always possible, mathematical correlation curves can be derived from statistical results obtained from a sufficiently large number of previous measurements of both leak concentration (Step 1) and mass flow (Step 2) made on similar components. Very few refineries have developed such correlation curves corresponding to their own set of components, related VOC leakage mixtures, and concentration measurement skills and real practices. Alternatively they use generic curves from the literature based on extensive measurement campaigns carried out on US facilities in the 1950s – 1980s and 1990s.

Optical gas imaging techniques (OGI)

Optical imaging uses small lightweight hand-held cameras which enable the visualisation of gas leaks in real time, so that they appear as ‘smoke’ on a video recorder together with the normal image of the component concerned. This technique is primarily used to easily and rapidly locate significant VOC leaks, e.g. on process components, storage tanks fittings, pipeline flanges or vents. Most current commercial OGI cameras fall under one of these two categories.

- *Active systems* where the image is produced by a back-scattered IR laser light reflected on the component and its surroundings. The laser wavelength is optimised to be absorbed by the VOC concerned.
- *Passive systems* based on the natural IR radiation of the equipment and its surroundings. The contrast of the VOC image is based on the plume IR absorption and the heat radiance difference between the plume and its background. An optical filter selects the optimal IR wavelength according to the VOC nature.

Detection limits are related to the minimal thermal gradient for visualisation, and will depend on the gas temperature, the distance from the source, and the wind speed. Although these are higher than achieved by ‘sniffing’, OGI technology can more efficiently identify the main fugitive

emission sources. The mass emission rate is still not directly quantified. Specific work is being done in order to propose and validate appropriate OGI emission factors based on comparison with EN 15446 quantification on the same set of components in an actual unit. In addition, the US API also developed OGI leak/no-leak factors.



Figure 3.39: An OGI video camera

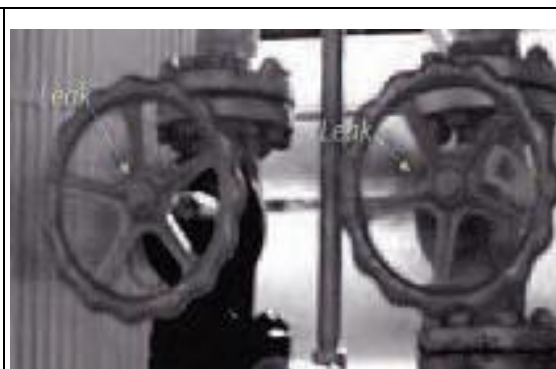


Figure 3.40: Typical visualisation of gas leak

Differential absorption lidar (DIAL)

DIAL is a laser-based technique using differential adsorption LIDAR (light detection and ranging) which is the optical analogue of radio wave-based RADAR. As shown in Figure 3.41, the technique relies on the back-scattering of laser beam pulses by atmospheric aerosols, and the analysis of spectral properties of the returned light collected with a telescope. As each molecule present will absorb and re-emit a typical light, the returned beam acts as an optical signature of the concentration of most molecules present between the DIAL source and the reflecting particulate. By sampling the returned light pulse rapidly according to time, it is possible to distinguish how far each sample of the light pulse has travelled and, thus, locate it with the precision of a few metres in optimum conditions.

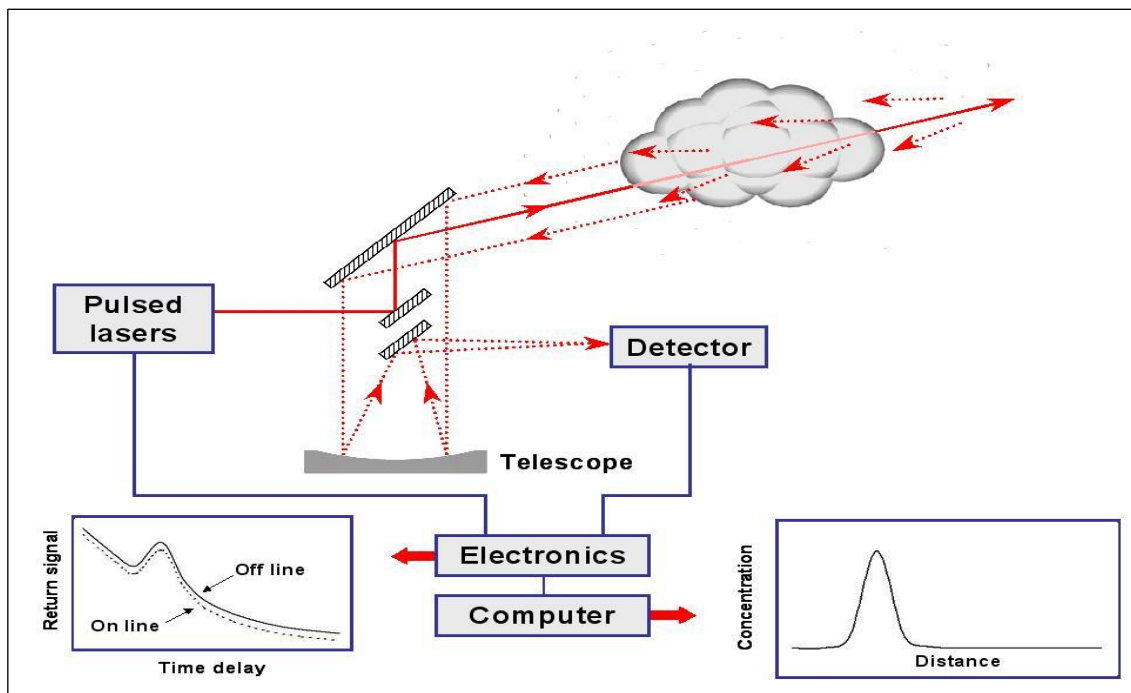
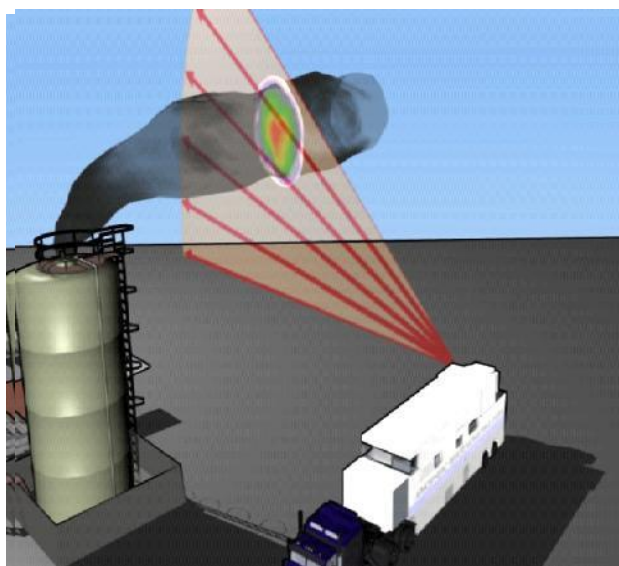


Figure 3.41: Scheme of the DIAL process



The laser beam and the optical reception system are rotated in order to cover a plane crossing the atmospheric VOC plume. The result of it is a two-dimensional map where the concentration can be integrated, as shown in Figure 3.42.

To obtain mass emission flux, the concentration data across the plume section should be multiplied by the wind velocity reported perpendicularly to the measurement plane.

Wind data availability, accuracy and representativeness are essential for reducing quantification uncertainties.

Typical sensitivities and maximum distance ranges are given in Table 3.98 for various emitted VOCs and other compounds of interest. Sensitivities apply at a range of 200 m for a 50 m wide plume.

Table 3.98: DIAL sensitivity and maximal distance range for various emitted compounds

Infrared DIAL system			UV/Visible DIAL system		
Species	Sensitivity (ppb)	Max. range	Species	Sensitivity (ppb)	Max. range
Methane	50	1 km	Benzene	10	800 m
Acetylene	40	800 m	Toluene	10	800 m
Ethylene	10	800 m	Xylenes	20	500 m
Ethane	20	800 m	NO	5	500 m
Higher alkanes	40	800 m	NO ₂	10	500 m
HCl	20	1 km	SO ₂	10	3 km
N ₂ O	100	800 m	Ozone	5	2 km
Methanol	200	500 m	Mercury	0.5	3 km

Various field validation measurements were performed and gave the following results:

- Repeated DIAL measurements downwind of a calibrated (10 kg/h) source of methane agreed to within +/- 10 % of emitted value;
- Comparison with a line of pumped absorption tube samplers inside a chemical plant agreed with DIAL measurements of aliphatic hydrocarbons to within +/- 12 %, and toluene to within +/- 15 %;
- VOC emission measurements from a petrochemical storage facility made by DIAL and standard point sampling methods agreed to within +/- 8 %;
- SO₂ plume from a tail gas incinerator (340 kg/h) agreed to within -11 %;
- NO plume from a gas turbine power plant (66 kg/h) agreed to within +1 %.

However, the overall uncertainty in industrial field conditions is evaluated at around 30 – 50 %, most of it from wind speed evaluation. A reduction of this uncertainty may be possible by making wind measurements at various heights in, or close to, the DIAL scan plane. As with all short-term measurement techniques, the extrapolation to provide values of annual emissions for inventory purposes introduces further potential for error, particularly as the majority of refinery VOC sources have significant emission variations with time.

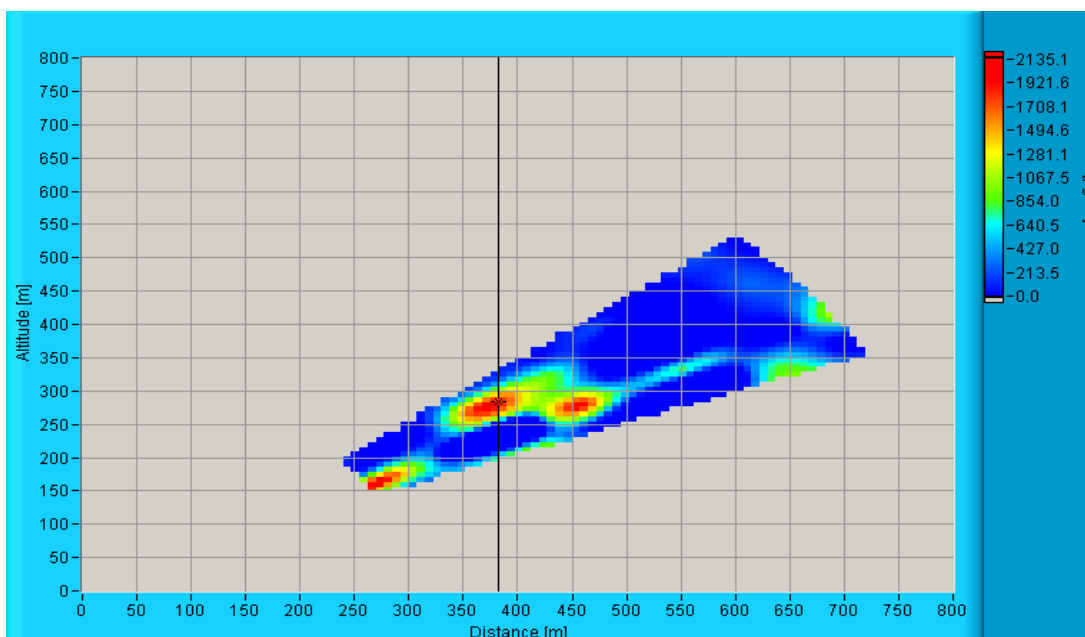
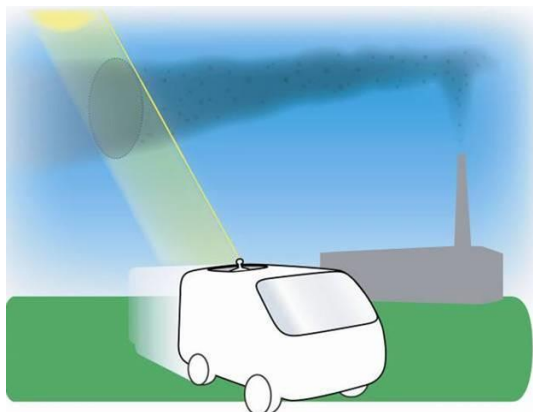


Figure 3.42: Typical DIAL concentration map obtained with DIAL measuring system

Solar Occultation Flux (SOF)

The technique is based on the recording and spectrometric Fourier Transform analysis of a broadband IR or UV/Visible sunlight spectra along a given geographical itinerary, crossing the wind direction and cutting through VOC plumes



The system is permanently guided to the sun by a solar tracker mirror, which reflects the sunlight into the spectrometer independent of its position. On short distance segments identified by GPS coordinates, path-integrated concentrations in mg/m^3 are calculated for various species present between the sun and the system. Results can be gathered on the same map for the whole measuring itinerary, giving an overall shape of main emitting areas and associated concentrations as shown in Figure 3.43

The spectral retrieval is based on a multivariable analysis in which lab-recorded calibration spectra from literature are fitted to the actual spectra measured, for all target species but also for other interfering species like H_2O and CO_2 . Alkanes, which correspond (in mass) to the main part of refinery VOCs, are summed but cannot easily be distinguished due to spectral overlap based on common C-H bond vibration. In contrast, individual olefins can be measured with good specificity. Aromatics cannot be measured directly. In case of need, canister samples are taken at various positions downwind of the target source, and resulting mass distributions are used for the calculation of missing concentrations in the plume on a *pro rata* basis.

The overall uncertainty for quantification in industrial field conditions is evaluated [32, Mellqvist et al.2008] at around 35 – 40 %. Most of it originates from wind (speed and direction) evaluation uncertainty and retrieval uncertainty (combined effect of instrumentation and retrieval stability on the retrieved total columns during the course of a plume transect).

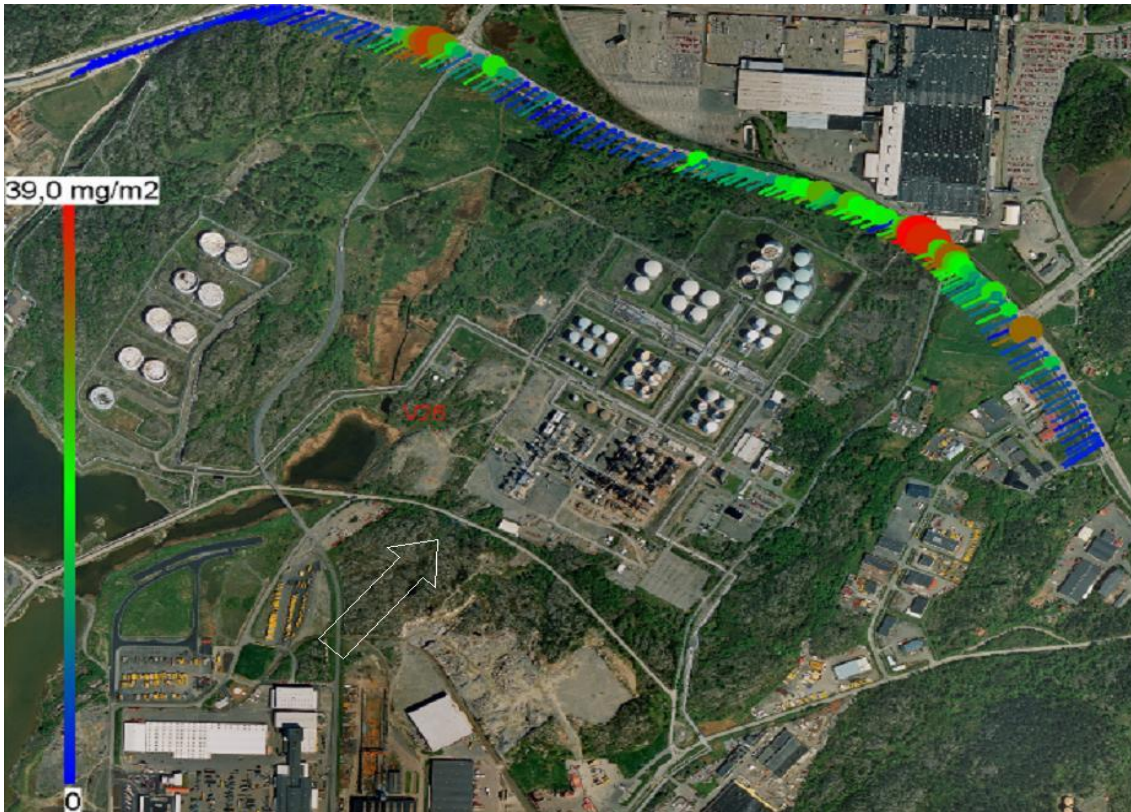


Figure 3.43: Overall shape of alkane emissions from an oil refinery as measured with SOF (the white arrow indicates the wind direction)

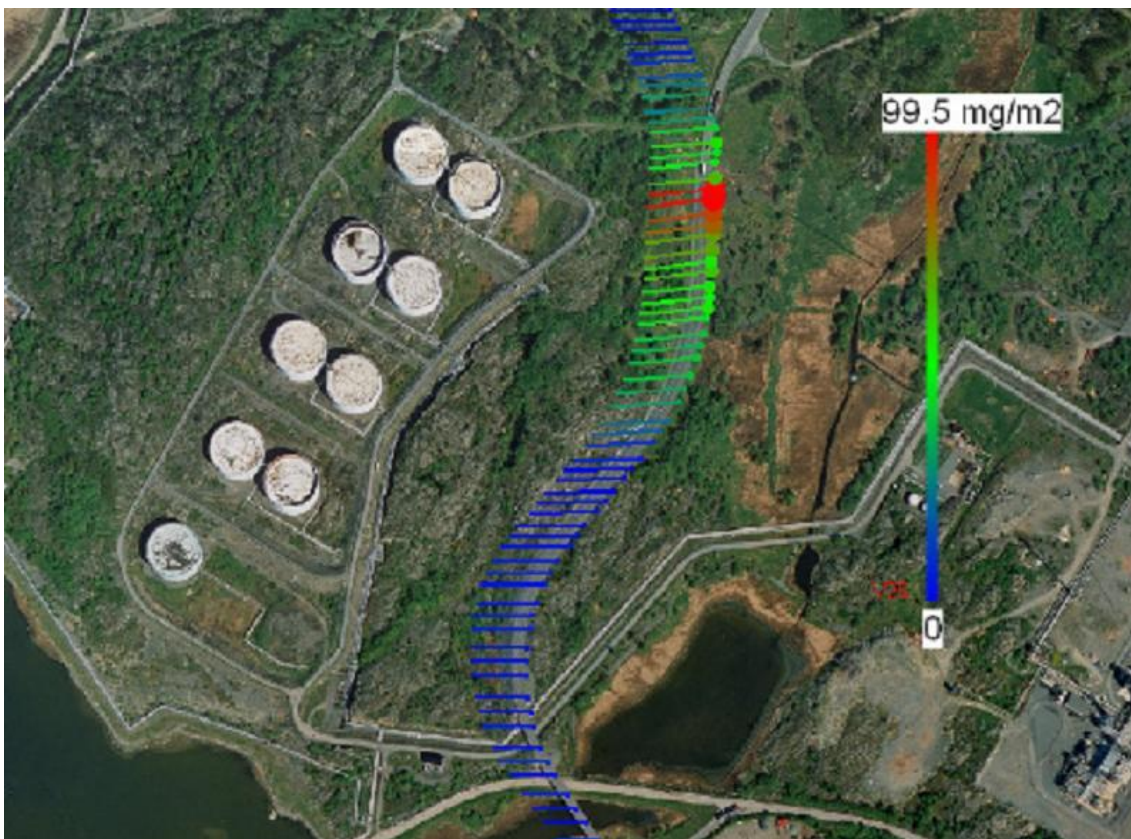


Figure 3.44: Detection of high leaking storages within a refinery tank farm using SOF

Table 3.99: Overview of performances, costs, advantages and drawbacks of diffuse VOC measuring techniques

	Detection limit	Indicative costs (EUR)	Advantages	Drawbacks
EN 15446	10 ppm at leak source <10 mg/h for correlated mass flow Increasing with wind	5 000 – 25 000 for one detector, depending on complexity 60 000 per campaign (2 000) for a 30 000 component site 600 000 for a mini 6-month campaign in a complex refinery	Low detection limit Low instrumentation cost Applicable in hazardous/congested areas	Not applicable to diffuse area sources Direct mass flow measurement not possible Low reproducibility (standard deviation 50 %) and repeatability (standard deviation 35 %) on measured concentration Low reproducibility (standard deviation 40 %) and repeatability (standard deviation 25 %) on indirect mass flow calculations High manpower requirement and operational costs (500 components per day per surveyor) Fully applicable to components only accessible by staircases or ladders (typically around 80 %).
OGI	0.4 – 60 g/h (<35mK at 30 °C) depending on operational conditions 3 000 – 10 000 ppm	70 000 – 110 000 for one camera	High mobility Low manpower requirement (5 000 components per day per surveyor) Large monitoring scope, including remote or non-accessible large leaks detection Limited training required for operators	Presence of a background surface imperative for the active system Sensitivity related to actual thermal gradients: OGI is less efficient with uniform temperature conditions Not applicable to explosive atmospheres, but can be used under permit to work scheme; Not applicable with rain or fog.
DIAL	10 – 50 ppbv at 200 m for a 50 m wide plume Increasing through dust and water vapour plumes	A single 1 – 2 week campaign costs around 30 000 – 100 000 including data processing and report Device investment >0.2 million	Well established Open path ‘single-ended’ system independent from sun direction Day and night Significant area sources can be localised with horizontal plane scanning (e.g. tank farm) Possible ‘free space’ on-site calibration using calibrated gas mixtures	Limited commercial availability Logistics (12 m long – 7 to 12 t lorry) Heavy rain and fog not suitable No precise location of individual point sources Uncertainty of mass flow calculations (wind) ‘Snap shot’ measuring: must be repeated to take into account temporal variations (e.g. tank farms) Upwind sources cannot be simultaneously determined without upstream scan (time and logistics constraints)
SOF	0.5 – 1 mg/m ² 1 kg/h can be detected at 50 m distance	A single 2 week campaign costs around 60 000 including data processing and report Device investment >0.2 million	Recent but well established Well adapted to whole site estimates Significant area sources can be localised Comparatively simpler, quicker and cheaper than DIAL in favourable meteorological conditions	Limited commercial availability Only daytime and sunny conditions No precise location of individual point sources No range resolved data for alkane species No direct measurement for aromatics Uncertainty of mass flow calculations (wind + unknown VOC plume height) As for DIAL ‘snapshot’ measuring and upwind sources.

Site-scale VOC monitoring and quantification using available measuring techniques

A number of investigations have been carried out in the US and Europe since the 1990s in order to compare the results given by conventional methods (e.g. TANKS emission factors for tank farms, EN 15446 point measuring with correlation curves for production units) with DIAL and, more recently, with SOF long-range screenings. Generally, results obtained with the latter have been shown to be higher (usual factors 2 – 5, sometimes more). Reasons were often linked to:

- results obtained with DIAL and SOF were made from extrapolated short-term measurements and have been compared to annual inventory emission estimates made by conventional methods;
- large missing sources, which were not taken into account in conventional methods (e.g. gasoline blenders in a tank farm, cooling towers, unknown leakage located in remote parts of pressurised process units, tank cleaning operations);
- underestimating assumptions about some key emission factors (e.g. flares, crude oil tanks, gas oil tanks, hot heavy fuel oil tanks) and the average mass composition of VOC mixtures (part of heavy alkanes evaporated from tanks).

However, one comprehensive study in which DIAL was used for a long, continuous period (four days), compared to a typical measurement period of a few hours, showed that there was agreement between the DIAL estimate and calculations using TANKS in the case of a new tank farm with well-maintained tanks.

In Sweden, the results of measurements undertaken with SOF and DIAL during limited periods (weeks) have been very consistent through the years.

Modern fugitive VOC monitoring should be more and more based on exhaustive screening methods and real measurements. It can also benefit from recent improvements of component-scale conventional methods together with specific opportunities introduced by short and long range optical and airborne remote techniques.

Site level monitoring of the overall VOC diffuse emissions from refineries should be derived from a well-balanced approach using all complementary techniques described below, and can be conducted mostly using the following steps.

- Fugitive emissions from leaking components can be evaluated within the implementation of a rigorous LDAR programme, using sniffing methods associated with correlation curves better established at the site level from the bagging of key equipment or, when not available, correlation curves developed for specific component types (e.g. by US EPA). Non-accessible sources are taken into account, as described in EN 15446, using these factors.
- OGI cameras should be introduced within ‘smart’ LDAR programmes for easier and faster identification of significant leaking components, in particular in remote areas, allowing for better LDAR prioritisation and focus. This includes the identification of leaks from storage tank roof seals and fittings which cannot be detected by LDAR or by DIAL/SOF technique.
- Permanent or chronic emissions from area sources (e.g. tank farms, WWTPs) still estimated from emission factors should be regularly validated by actual physical measurements, using point samplers (e.g. pumped sorbent tubes) or time correlation tracers (TCT).
- A regular full screening and quantification of site emissions undertaken with an appropriate combination of complementary methods, e.g. SOF and/or DIAL campaigns, using the results for trend evaluation in time, cross-checking and updating/validation of the ongoing LDAR programme.

Reference literature

[32, Mellqvist et al.2008], [50, White.2008], [51, Chambers et al.2006], [59, TOTAL - Béraud-Dufour, P 2009], [60, ENI - A. Selvaggi 2009], [61, INERIS 2009], [62, CONCAWE 2008]

3.26.1.4 Odour monitoring

Odour is potentially related to the emission of a large number of chemical substances and compounds. In oil and gas refining, these are most likely to be:

- **sulphur** compounds (e.g. hydrogen sulphide, mercaptans, sulphides, disulphides);
- **nitrogen** compounds (e.g. ammonia, amines);
- **hydrocarbons** (e.g. aromatics).

The perception of an odour in the surroundings of a refining plant and, eventually, the nuisance related to it, and the possibility to prevent or reduce this nuisance will depend on various parameters, highlighted below:

- The number of different sources and substances: the resulting odour from a combination of different substances can be perceived as more of a nuisance than the odour of substances emitted separately at the same concentration. Furthermore, in combination with other substances, the characteristic odour of a single substance can be modified so as to be unrecognisable.
- The olfactive thresholds of emitted substances: at the same concentration (or distance from the source), some substances will be strongly perceived as others will have disappeared. In case of a mixture, the combined odour will change as the mixture becomes diluted, until the concentration of each component falls below its own threshold.
- The individual olfactive ability and subjective reaction of exposed persons: odours can be judged as acceptable or unacceptable depending on the physical sensitivity to it, as well as on psycho-sociological factors which can influence personal preferences. For the same person, an odour can be pleasant when the substance is diluted and become offensive when concentrated.

In general, the human nose is very sensitive to certain substances or components that are typically emitted by oil and, to a lesser extent, by gas refining activities. Table 3.100 gives a selection of values according to different sources. It should be noted that most of these substances, and especially sulphur compounds, generate odours that are generally perceived as very unpleasant or aggressive.

Table 3.100: Odour thresholds of some substances and compounds typical of refining activities

Substances or compounds		Odour thresholds	
		Reported ranges ⁽¹⁾ (ppm weight)	Typical ⁽²⁾ (mg/m ³)
Methylmercaptan	CH ₃ SH	0.000 07 – 0.004	0.002 1
Ethylmercaptan	C ₂ H ₅ SH	0.000 008 7 – 0.002	0.002 77
Hydrogen sulphide	H ₂ S	0.000 41 – 0.002	0.025 3
Dimethylsulphide	(CH ₃) ₂ S	0.002 2 – 0.3	0.005 8
Diethylsulphide	(C ₂ H ₅) ₂ S	0.002 – 0.4	0.001 46
Dimethylamine	(CH ₃) ₂ NH	0.033	0.153
Diethylamine	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0.048	0.567
Benzene	C ₆ H ₆	1.5 – 4.7	11.8
Ethylbenzene	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)	0.17 – 2.3	7.3
Toluene	C ₆ H ₆ (CH ₃)	0.33 – 50	5.95
o -, m-, p-Xylene	C ₆ H ₆ (CH ₃) ₂	0.08 – 3.7	1.43 – 3.77
Lighter alkanes	(from C ₂ H ₆ to C ₄ H ₁₀)	>50	>500
Mid range alkanes	(from C ₅ H ₁₂ to C ₈ H ₁₈)	>2	>30
Heavier alkanes	(from C ₉ H ₂₀)	<2	<6
⁽¹⁾ [40, Nagata Y 1990], [42, Devos et al.1990]			
⁽²⁾ [41, ADEME 2005]			

Refineries should have an odour management plan as a well identified part of their environmental management system (see Section 4.15.1.1). The odour management plan should include all of the following elements:

- an odour management strategy;
- protocols for conducting odour monitoring;
- a protocol for response to identified odour events;
- an ongoing odour prevention and elimination programme designed to identify the location, nature, emission and dispersion of on-site odours, to characterise the odours, and to implement elimination and/or reduction measures in relation to these odours;
- an implementation timetable for all actions to be taken within this programme;
- reporting procedures to regularly advise management on the results of the plan;
- a review programme for regularly updating the plan.

Because odorous compounds are primarily VOCs and sulphur and nitrogen compounds, various prevention, reduction and abatement techniques already described in Section 4.23, in particular when applied to fugitive emissions, prevent and limit odour pollution. Furthermore, an overview of main odour management and treatment techniques is available in the CWW BREF [6, COM 2003].

The following sections focus on specific techniques that can be most appropriate to the oil refining sector.

3.26.1.4.1 Dynamic olfactometry with human assessors

Description

Odour concentration is determined by a panel of trained human assessors or panellists. Odour concentration is measured according to the European standard EN 13725-2003. The basis of this measurement method is that odour can be detected by a person if the individual odour threshold is exceeded, independently of the preliminary knowledge of the odorous substance concerned.

The gaseous sample of odorants is collected on site using special bags to prevent the sample from being polluted by the pumping system used to collect it. The odour concentration is determined by olfactometry, that is by presenting a panel of selected and screened human subjects with that sample, varying the concentration by diluting the sample with odour-free gas in order to determine the dilution factor at the 50 % detection threshold (that is when the odour can just barely be perceived by 50 % of the test panel). The numerical value of the odour concentration is equal to the dilution factor that is necessary to reach the odour threshold. Its unit is the European Odour Unit (ou_E). Therefore, the odour concentration at the odour threshold is 1 ou_E by definition.

The persons that are members of the panel must fulfil certain requirements, for example regarding their sensitivity to odour perception. The main panel calibration gas used to verify this requirement is n-Butanol. To ensure the required level of accuracy, odour concentration is determined by a panel composed of six to eight members. The laboratory must be ventilated to isolate the panellists from the odours in the ambient environment. Samples must be analysed within 24 hours of sampling.

Achieved environmental benefits

This method provides the necessary input for a well-established odour management plan (OMP).

Cross-media effects

None.

Operational data

No data submitted.

Applicability

The technique is fully applicable to new and existing installations.

Economics

The cost reported for one analysis is in the range of EUR 300 – 400. The cost for a complete survey including panellist training is in the range of EUR 50 000 (refinery in Spain).

Driving force for implementation

This technique is used at installations when odour nuisance is an issue or when complaints occur in the vicinity of the industrial site.

Example plants

The technique is reported to have already been used successfully for various public or industrial activities (e.g. municipal waste water treatment plants, waste elimination, animal by-products manufacturing).

Reference literature

[41, ADEME 2005], [43, INERIS 2009].

3.26.1.4.2 Odour surveys by a committee of residents

Description

Odour nuisance is assessed by a committee of residents using different questionnaire techniques in order to evaluate the perceived nuisance. Questionnaires are filled in regularly, but always on a voluntary basis. The answers are correlated with meteorological conditions to get a link between actual emission sources and the described nuisance.

At a basic or preliminary step, the respondents are requested to rate the odour perception, the quality, and the level of nuisance on a multi-points scale. As an example, a conventional five-

point scale can include the following ratings: ‘definitely not annoying’, ‘slightly annoying’, ‘annoying’, ‘highly annoying’ and ‘extremely annoying’.

As a second step, after specific training, residents can also establish site olfactory imprints from a collection of odorous molecules organised in accordance with their dominance (e.g. amine, sulphurous, pyrazine) using recognised methodologies. One of these called ‘Le Champ des Odeurs®’ (developed by IAP Sentic) has been used since 1998 around industrial areas of the Seine estuary in France [47, AIR NORMAND 2006]. Site odour profiles are determined according to individual reference odours distributed as follows in Figure 3.45.

Conducting a survey requires enough responses to carry out a statistical analysis. Representative sampling observations (in space and time) are obtained by considering, in particular, the population density, and the direction and the velocity of the prevailing winds. The theoretical impact distances (determined by odour dispersion modelling) can also be used for sampling validation.

Achieved environmental benefits

This technique allows for a better knowledge and understanding of the conditions under which odour nuisances occur. The results can be used for adjusting plant configuration and operations to reduce odour nuisance and the parameters which have to be assessed to limit olfactory impacts can be determined. Recommendations can be proposed and circulated back to the residents, e.g. specific practices to be avoided under characteristic meteorological conditions, and main sources identified as actually a nuisance and deserving newly adapted prevention measures or abatement techniques. This improves the preparedness, participation and response of the local community potentially exposed to odour.

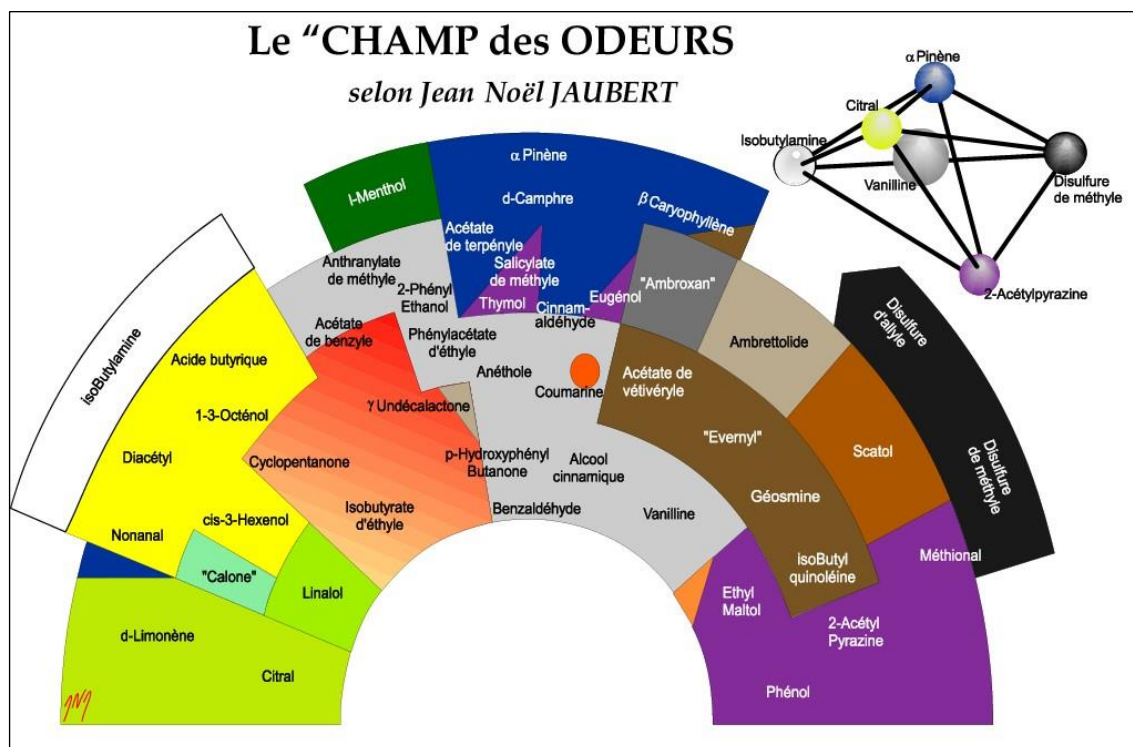


Figure 3.45: References used in a methodology for odour profile identification

Furthermore, the technique can also play a key role in the control of the effectiveness and efficiency of odour-reducing actions taken from previous monitoring campaigns. As an example, the latest olfactory profile carried out around the ExxonMobil refinery in Port-Jérôme (2006) identified a 20 % odour reduction compared to initial campaigns (1998), enabling

residents to perform by themselves a clear quantification of the results obtained from the odour-reducing action plans implemented by the refinery and neighbouring plants along this period.

Cross-media effects

There are no cross-media effects associated with the technique.

Operational data

Investigation campaigns can last quite some time (six months to one year) and require numerous observations and enough residents to be appropriately sampled on a spatial basis. As a consequence, steering resources should be put in order to ensure:

- there are enough volunteers to perform relevant statistical analysis;
- motivation of respondents during a minimal period lasting from a few months to one year, and ideally even longer in order to keep the same panel for several consecutive campaigns;
- the careful cross-analysis of all data.

In the case of the ExxonMobil refinery in Port-Jérôme (Rouen, France), typical training of residents for specific odour identification and site imprints lasts 72 hours spread over four to five months. They involve 30 external voluntary ‘noses’ living in the vicinity, together with 12 internal ‘noses’ from the refinery staff. The odour profile of the refinery has been determined as shown in Figure 3.46.

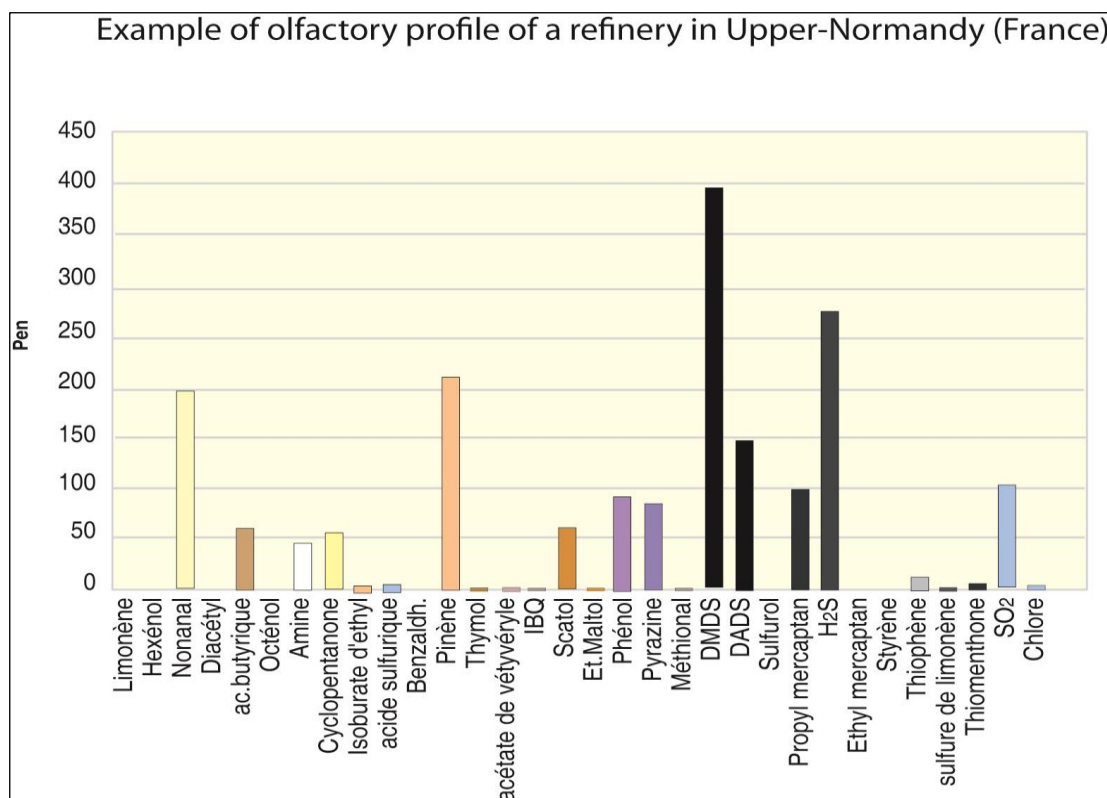


Figure 3.46: Olfactory profile of the ExxonMobil refinery in Port-Jérôme (France)

Complementary methods (such as the dynamic olfactometry described in Section 3.26.1.4.1 in particular) can be used to qualify and describe the perceived odour in order to determine the odour sources responsible for the annoyance. Implementing this technique involves setting up a training programme for the volunteers and regular debriefings.

Applicability

The technique is fully applicable to new and existing installations. As an example, over 60 industrial companies are due to have their olfactory imprints defined so far, and have their odorous impact regularly tracked along the Seine estuary industrial area.

Economics

The technique costs for an odour survey are in the range of EUR 20 000 – 30 000 for a 6-month study including the recruitment of volunteers, management of questionnaires (by post, internet or by phone), analysis of the filled-in questionnaires, and meeting management for the presentation of the results to residents and other stakeholders (specific odour identification trainings excluded).

All of this can be managed by an external consulting firm. Equipment needed generally includes a PC, statistical software, and a weather station at a cost of about EUR 10 000.

Driving force for implementation

This technique is used at installations when odour nuisance is an acute issue, in order to provide the necessary input for a well-established odour management plan (OMP). It will help to solve complaints and to build up and maintain constructive relationships between the operator and the residents.

Example plants

The technique is reported to be used in several industrial areas in France, where oil and petrochemical plants in particular are in operation.

Reference literature

[44, INERIS 2009], [47, AIR NORMAND 2006], [49, ExxonMobil 2009]

3.26.2 Monitoring of releases to water

Continuous monitoring and flow-proportional sampling for releases to water are always preferable but the use of a fixed interval or time-proportional sampler for low flow rates (less than 1 litre per second) may be acceptable.

The monitoring of process effluents released to controlled waters and sewers will commonly be carried out for the following: flow rate, pH, temperature, and TOC (surrogate for COD/BOD). Samples are also being monitored for other appropriate parameters such as COD, BOD, Total Petroleum Hydrocarbons, suspended solids, nitrogen compounds, phenols, benzene, metals (typically Cd, Hg, Ni, and Pb). The periodicity can be typically daily, weekly or monthly, depending on the risk assessment and on local circumstances.

One problem with effluent discharge monitoring from refineries is related to the analytical method. For example, for the analysis of petroleum hydrocarbons (oil) there are many different methods (e.g. GC-MS, IR one wavelength, IR two wavelengths, gravimetric) which give completely different results which prohibit a clear comparison. Unification of analytical methods or calibration against a standard preferred method can circumvent this issue.

3.26.3 Monitoring solid wastes

A recording of the quantity and composition (including prescribed substances) of residues generated is typically carried out. In addition, the operator typically has written procedures which ensure that releases are handled, treated and disposed of in an approved manner, and which specify how the accumulation and storage of waste are to be controlled. The frequency of analysis of the waste is site-and/or process-specific.

3.26.4 Soil and groundwater monitoring

Groundwater is an important resource and is protected from deterioration and pollution. In Europe, protecting groundwater is addressed through the Water Framework Directive (2000/60/CE establishing a framework for Community action in the field of water policy) and its daughter Directive (2006/118/CE on the protection of groundwater against pollution and deterioration).

As groundwater may be an important way of transfer for pollutants, the implementation of a groundwater monitoring network around industrial sites which could be at the origin of pollution is essential. Therefore, the protection of this environmental compartment is integrated into the location's environmental management plan which includes the prevention of spills that could lead to groundwater contamination and a response plan to deal with unforeseen incidents.

Moreover, the collection of data on groundwater quality and quantity on a regular basis helps warn in the case of unnoticed accidental or chronic pollution, and will allow corrective control measures, if required. In addition, it is considered normal practice to install a groundwater monitoring system within the site's boundary to warn of groundwater contamination before it reaches the site boundary or enters the site from neighbouring installations. An example of soil and groundwater monitoring is provided in Annex 8.5 below.

4 FÜR DIE BESTIMMUNG DER BVT IN BETRACHT KOMMENDE TECHNIKEN

Im vorliegenden Kapitel werden die Techniken (einzeln oder in Kombination) sowie die zugehörigen Überwachungsmethoden beschrieben, die zum Erreichen eines hohen Umweltschutzniveaus der in den Anwendungsbereich des vorliegenden BVT-Merkblatts fallenden Tätigkeiten geeignet erscheinen. Bei der Beschreibung der einzelnen Techniken wird jeweils auf die eingesetzte Technologie sowie die Auslegung, Ausführung, Instandhaltung, den Betrieb und die Stilllegung der Anlagen eingegangen.

Die Beschreibung umfasst Umweltmanagementsysteme, prozessintegrierte Techniken sowie Sekundärmaßnahmen, sogenannte End-of-Pipe-Techniken. Betrachtet werden weiterhin Techniken zur Abfallvermeidung und zum Abfallmanagement einschließlich Techniken zur Abfallminimierung und -verwertung sowie Techniken zur Ressourceneinsparung durch optimierten Einsatz und Wiederverwendung von Rohstoffen, Wasser und Energie. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf Maßnahmen zur Vermeidung und Begrenzung nachteiliger Auswirkungen auf die Umwelt bei Störfällen und Vorfällen sowie auf Standortsanierungsmaßnahmen. Dazu zählen auch Maßnahmen zur Vermeidung oder Verminderung von Emissionen beim nicht bestimmungsgemäßen Betrieb (wie z.B. Anfahr- und Abfahrbetrieb, Leckagen, Störungen, Notabschaltungen und die endgültige Stilllegung des Betriebs).

Die in Anhang III zur Industrieemissionsrichtlinie aufgeführten Kriterien zur Ermittlung der BVT wurden im vorliegenden Kapitel berücksichtigt. Um einen Vergleich der Techniken und deren Bewertung im Hinblick auf die in der Industrieemissionsrichtlinie festgelegten Kriterien zu ermöglichen, wird nach Möglichkeit die in Tabelle 4.1 dargestellte Struktur verwendet.

Die Liste der in diesem Kapitel beschriebenen Techniken ist nicht erschöpfend für den betrachteten Sektor. Möglicherweise existieren weiteren Techniken oder es werden neue Techniken entwickelt, die im Einzelfall zur Bestimmung der BVT für die einzelnen Anlagen in Betracht kommen können.

Tabelle 4.1: Gliederung der Informationen zu den in diesem Kapitel beschriebenen Techniken

Überschriften innerhalb der Unterkapitel
Beschreibung
Technische Beschreibung
Ökologischer Nutzen
Umweltleistung und Betriebsdaten
Medienübergreifende Auswirkungen
Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit
Wirtschaftlichkeit
Treibende Kraft für die Umsetzung
Anwendungsbeispiele
Literatur

Dieses Kapitel ist als Hauptinformationsgrundlage für die Bestimmung der besten verfügbaren Techniken für den Raffineriesektor (Kapitel 5) zu verstehen. Techniken, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt. Ferner ist zu beachten, dass nicht alle im Raffineriesektor angewandten und in Kapitel 2 beschriebenen Techniken Berücksichtigung finden. Die Betrachtung beschränkt sich auf Techniken mit einer guten Umweltschutzleistung.

Betrachtet werden Produktionsverfahren sowie Techniken zur Vermeidung, Verringerung und Minimierung umweltschädlicher Auswirkungen einschließlich Recyclingverfahren. Diese Zielsetzung kann auf verschiedene Art und Weise umgesetzt werden, wie zum Beispiel durch den Einsatz umweltfreundlicherer Produktionsverfahren, Änderung der Betriebsparameter, Verringerung des Rohstoffeinsatzes, Verfahrensoptimierung im Hinblick auf die Nutzung von Nebenprodukten, verbesserte Managementpraktiken oder die Substitution von toxischen Chemikalien durch weniger umweltschädliche Stoffe. Darüber hinaus werden neuere Techniken behandelt, die in der Industrie und insbesondere im Raffineriesektor zum Umweltschutz allgemein und zur Vermeidung und Verminderung spezifischer Umweltschutzprobleme eingeführt wurden.

Wie in den vorhergehenden Kapiteln 2 und 3 wird pro Unterkapitel jeweils ein Raffinerieprozess bzw. eine Aktivität behandelt zusammen mit den bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigenden Verfahren und Minderungstechniken. Sofern verschiedene Techniken für einen Prozess/eine Aktivität in Betracht kommen, werden diese in dem jeweiligen Unterkapitel aufgeführt. Unterkapitel 4.2 bis 4.22 sind in sich nach dem gleichen Prinzip aufgebaut. Zunächst werden die für den jeweiligen Prozess/die jeweilige Aktivität in Betracht kommenden Primärmaßnahmen zur Vermeidung umweltschädlicher Auswirkungen erläutert, gefolgt von den in Frage kommenden Sekundärmaßnahmen (End-of-Pipe-Techniken) zur Minderung der von dem Prozess/der Aktivität ausgehenden Emissionen. Wegen der Vielzahl von Sekundärmaßnahmen, die in einigen Fällen in Betracht kommen, wurden diese zur besseren Übersicht nach Umweltmedien/Schadstoffart gegliedert, um die Reihenfolge zu verdeutlichen.

Die letzten drei Unterkapitel dieses Kapitels sind Sekundärmaßnahmen für Abgas, Abwasser und Abfallmanagement gewidmet. Hier werden End-of-Pipe-Techniken behandelt, die nicht nur auf einen Raffinerieprozess/eine Aktivität zutreffen, sowie eine Reihe weiterer Sekundärmaßnahmen. Die im vorliegenden Kapitel berücksichtigten Sekundärmaßnahmen erscheinen daher nicht in den Ausführungen zu den jeweiligen Aktivitäten/Prozessen sondern unter Unterkapitel 4.23, 4.24 und 4.25.

4.1 Allgemeiner Überblick

Die nachfolgende Tabelle 4.2 vermittelt einen Überblick über die Anzahl der in diesem Dokument für die einzelnen Raffinerieaktivitäten bzw. -prozesse berücksichtigten Techniken, aufgeteilt in Produktions-/Vermeidungstechniken und End-of-Pipe-Techniken. Bei den Zahlenangaben handelt es sich nicht um eine einfache Addition der Abschnitte der einzelnen Unterkapitel sondern um überschlägige Angaben, da in einigen Abschnitten mehr als eine Technik behandelt wird. Die Tabelle soll lediglich einen Überblick über die Anzahl der in den einzelnen Unterkapiteln von Kapitel 4 berücksichtigten Techniken geben. Diese Zahlenangaben können als ein erster Anhaltspunkt dafür dienen, welche Aktivitäten/Prozesse vom Gesichtspunkt des Umweltschutzes die wichtigsten sind (z.B. Energiesystem, Lagerung und Umschlag, integrierte Managementsysteme, katalytisches Cracken, Verkokung).

Tabelle 4.2: Anzahl der in Kapitel 4 behandelten Techniken (oder Gruppen von Techniken)

Unter- kapitel	Aktivität/Prozess	Anzahl Techniken		Insgesamt
		Produktion und Vermeidung	End-of-pipe	
2	Alkylierung	3	-	3
3	Grundölherstellung	8	2	10
4	Bitumenherstellung	2	5	7
5	Katalytisches Cracken (FCC)	6	11	17
6	Katalytisches Reformieren	1	3	4
7	Verkokung	21	12	33
8	Kühlsysteme	3	-	3
9	Entsalzung	13	4	17
10	Energiesystem	57	8	65
11	Veretherung	3	-	3
12	Gastrennverfahren	2	-	2
13	Wasserstoff verbrauchende Verfahren	4	-	4
14	Wasserstoffherzeugung	4	-	4
15	Integriertes Raffineriemanagement	13	-	13
16	Isomerisation	2	-	2
17	Erdgasanlagen	15	6	21
18	Polymerisation	3	-	3
19	Primärdestillationsanlagen	21	2	23
20	Produktraffination	4	-	4
21	Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen	21	-	21
22	Visbreaking und sonstige thermische Umwandlungsverfahren	3	1	4
23	Abgasminimierung und -behandlung	5	22	27
24	Abwasserbehandlung	8	17	25
25	Abfallmanagement	12	2	14
	INSGESAMT	234	95	329

4.2 Alkylierung

Zur Bestimmung der BVT werden drei Alkylierungsverfahren betrachtet: die Flusssäurealkylierung (HF-Alkylierung), die Schwefelsäurealkylierung (H_2SO_4 -Alkylierung) und die Alkylierung an festen sauren Katalysatoren. Da es sich bei dem letztgenannten Verfahren derzeit noch um eine Zukunftstechnologie handelt, wird es Kapitel 6 behandelt.

4.2.1 HF-Alkylierung

Beschreibung

Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens ist in Unterkapitel 2.2 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Die HF-Alkylierung bietet gegenüber dem Schwefelsäureverfahren den wesentlichen Vorteil, dass die als Katalysator eingesetzte Flusssäure regeneriert werden kann und somit weniger Abfallstoffe zur Entsorgung anfallen. Weitere Vorteile sind der niedrigere Säurekatalysatorverbrauch, der geringere Energieverbrauch sowie auch der geringere Kühlwasserbedarf.

Medienübergreifende Auswirkungen

Abgas:

Die bei dem Verfahren entstehenden HF-haltigen unkondensierbaren Gase müssen einer Alkalilaugewäsche (NaOH oder KOH) unterzogen werden. Im Wäscher wird HF bis auf einen geringen Restgehalt wirkungsvoll aus den unkondensierbaren Gasen abgeschieden. Reingaskonzentrationen $<1 \text{ mg/Nm}^3$ sind erreichbar. Das gereinigte Abgas sollte zur Fackel geleitet werden und nicht in das Raffinerieheizgasnetz. Zu diesem Zweck wird in der Regel eine separate Fackel/ein separater Kamin vorgesehen. Abhängig von der Gaszusammensetzung ist jedoch auch eine Ableitung über eine nicht direkt dem Prozess zugeordnete Fackel möglich, wie z.B. in einer spanischen Raffinerie praktiziert. Darüber hinaus entstehen bei diesem Verfahren diffuse Emissionen.

HF ist wegen seiner stark ätzenden Eigenschaften als *Gefahrstoff* eingestuft. Sowohl flüssiges als auch gasförmiges HF verursachen schwere Verätzungen der Haut, Augen und Schleimhäute. Daher sind für den Umschlag und die Lagerung dieses Gefahrstoffs strenge Sicherheitsvorschriften einzuhalten.

Bei der Alkalilaugewäsche entsteht KF (oder NaF). Die beladene Waschlösung wird zwischengelagert und muss anschließend mit Kalk regeneriert werden. Im Gegensatz zur regenerierten NaOH-Lösung wird die regenerierte KOH-Lösung wieder in den Prozess zurückgeführt. CaF_2 wird regelmäßig abgetrennt und in der Regel auf einer Deponie entsorgt. In der Neutralisationsstufe können sich Dämpfe entwickeln. Um zu verhindern, dass diese geruchsintensiven Gase in die Umgebung austreten, werden die Neutralisationsbecken gasdicht abgedeckt und mit einem Abgaswäscher zur Entfernung geruchsintensiver Stoffe ausgestattet.

Wasser

Da die Abwässer der HF-Alkylierungsanlage zu unzulässigen pH-Werten im Raffinerieabwassersystem führen können, werden an die Überwachung der Neutralisationseinrichtungen hohe Anforderungen gestellt, z.B. online pH-Wert-Überwachung. Das HF-haltige Abwasser kann mit Kalk (CaO-Ca(OH)_2), AlCl_3 oder CaCl_2 behandelt oder indirekt in einem KOH-System neutralisiert werden, wobei (unlösliches) CaF_2 bzw. AlF_3 gebildet wird, das als Wertstoff in einem nachgeschalteten Absetzbecken abgetrennt wird. Das Klarwasser wird einer weiteren Behandlung unterzogen. Dabei kann KOH aus der wässrigen Lösung regeneriert und wiederverwendet werden. Das behandelte Klarwasser enthält noch 10 – 40 ppm Fluor sowie Restkohlenwasserstoffe und wird in die zentrale Abwasserbehandlungsanlage geleitet.

Abfallstoffe:

Darüber hinaus fallen bei der HF-Alkylierung Teere (Polymere) an, die jedoch weitgehend frei von HF sind. HF-haltige Teere werden neutralisiert und thermisch entsorgt oder in kleinen Mengen als Heizölkomponente eingesetzt. Eine Verwendung als Heizgaskomponente in größeren Mengen ist aufgrund der Geruchsintensität dieser Teere nicht möglich. Dank verfahrenstechnischer Verbesserungen und optimierter Betriebsweise, wie z.B. integrierte Säureregeneration, ist es gelungen, diesen flüssigen Abfallstrom deutlich zu verringern.

Bei nicht optimalem Betrieb der Anlage (zu kalte Säure, nicht optimale Einstellung der Phasengrenze im Säureabsetzbehälter, zu niedriger Reaktordruck, zu hohe Kreislaufsäuremenge, zu niedrige Isobutan- oder Säurekonzentration, zu hohe Reaktortemperatur und ungenügende Durchmischung) erhöht sich die Abfallmenge.

Betriebsdaten

Aufgrund der potenziell ätzenden und toxischen Eigenschaften von HF erfordert das HF-Alkylierungsverfahren Spezialausführungen für Komponenten, Spezialwerkstoffe, moderne Prozesssteuerungen sowie die Einhaltung strenger Sicherheits- und Arbeitsschutzvorschriften, und stellt hohe Ansprüche an die Wartung, wie zum Beispiel:

- Spezialdichtungen für säureführende Ausrüstungen, wie z.B. Pumpen und Ventilspindeln
- säurebeständige Schutzanzüge für Personal, das im Bereich säureführender Ausrüstungen arbeitet
- gründliche Schulung des Betriebspersonals
- Spezialeinrichtungen (z.B. Sprinkleranlagen, Reduzierung der bevorrateten Säuremengen, HF-Detektoren, Absperrventile, Schnellentleerungssysteme) sollten bereits im Planungsstadium dieser Anlagen vorgesehen werden, um bei störungsbedingter Freisetzung von HF-Dämpfen die Gefahr einzudämmen. Für die Leckageerkennung bieten Rohrleitungen und Flansche mit einer HF-sensitiven Beschichtung eine Alternative zu kontinuierlichen Gasanalysegeräten und Videoüberwachung. Die Wirksamkeit von Additiven zur Reduzierung der Bildung von HF-Aerosolen wurde ebenfalls nachgewiesen. Besondere Vorsicht ist bei der Wartung und Reinigung der Anlage geboten, insbesondere bei Revisionsstillständen, um die Freisetzung von Geruchsstoffen aus dem Entwässerungssystem und/oder Teichen zu verhindern.

Einige neuere Methoden (wie zum Beispiel die Zugabe von Additiven) zur Senkung des Dampfdrucks und somit zur Reduzierung der freigesetzten HF-Mengen im Störfall wurden bereits getestet. Nachteilig hierbei ist der zusätzliche verfahrenstechnische Aufwand für die Handhabung und Rückführung des Additivs, was das Verfahren noch komplexer macht.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Investitions- und Betriebskosten einer HF-Alkylierungsanlage. Entsorgungskosten sind nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.3: Beispielhafte Investitions- und Betriebskosten einer HF-Alkylierungsanlage

Kosten	Geschätzte Anschaffungskosten (3. Quartal 1995)	Neue HF-Anlage (1999)
Investitionskosten		
Kapazität (kt Alkylat/a)	348	160
Investitionskosten (in Mio. EUR)	25,6	35
Betriebskosten (EUR/t Alkylat)		
Personalkosten	0,016	
Betriebsmittel	0,066	
Chemikalienverbrauch, Laborkosten, Instandhaltung, Steuern und Versicherungen	0,056	
Direkte Betriebskosten insgesamt	0,138	

Treibende Kraft für die Umsetzung

Alkylierungsanlagen werden in Raffinerien zur Herstellung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten eingesetzt. Umweltschutzaspekte betreffen im Wesentlichen die Handhabung von HF, das als Gefahrstoff eingestuft ist.

Anwendungsbeispiele

Das HF-Alkylierungsverfahren findet häufige Anwendung im Raffineriesektor.

Literatur

[164, Noyes 1993], [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001]
[240, Hommeltoft 2000]

4.2.2 Schwefelsäure-Alkylierung

Beschreibung

Eine kurze Beschreibung des Verfahrens ist in Unterkapitel 2.2 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Eine Alternative zur HF-Alkylierung ist das Schwefelsäureverfahren. Gegenüber dem HF-Verfahren fallen bei der Schwefelsäurealkylierung jedoch größere Mengen an verbrauchter Säure an, die in der Regel extern regeneriert werden müssen. Weitere Nachteile des Schwefelsäureverfahrens gegenüber der HF-Alkylierung sind der niedrigere Wirkungsgrad sowie der höhere Kühlwasserverbrauch.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei der Schwefelsäure-Alkylierung fallen große Mengen an verbrauchter Säure (Schwefel- und Sulfonsäure) an, die regeneriert werden müssen. Der Transport der verbrauchten Säure und Frischsäure von und zur Schwefelsäureregenerieranlage gilt als problematisch und hat den Druck auf Raffineriebetreiber erhöht, Schwefelsäureregenerieranlagen in der Nähe ihrer Alkylierungsanlagen zu errichten. In einigen Fällen erfolgt der Transport zwischen der Raffinerie und der Regenerieranlage über eine Pipeline. Wesentliche Prozessoptimierungen zur Reduzierung der anfallenden Abfallsäuremengen stehen bislang noch aus. Die bei diesem Verfahren entstehenden diffusen Emissionen sind vergleichbar mit denen bei der HF-Alkylierung.

Bei der Schwefelsäurealkylierung entsteht kontinuierlich säurelösliches Öl als Nebenprodukt. Da dieses Öl in die Säurephase gelangt und dort eine Verdünnung der Schwefelsäure bewirkt, muss kontinuierlich ein Säureteilstrom (Abfallsäure) ausgeschleust und durch Frischsäure ersetzt werden. Die mit säurelöslichem Öl beladene Abfallsäure wird regeneriert, entweder in einer Regenerationsanlage vor Ort oder extern. Die bei dem H₂SO₄-Verfahren anfallenden Teere

enthalten Schwefelsäure und diverse Sulfonsäuren, die zu Entsorgungsproblemen führen können. Außer Abfallsäure entstehen bei diesem Verfahren Ablauge und alkalische Abwässer, die der zentralen Abwasserbehandlungsanlage oder (im Fall der Lauge) gegebenenfalls einer Regenerierung zugeführt werden müssen. Abhängig von den zulässigen BSB- und CSB-Frachten im Zulauf der Abwasserbehandlungsanlage muss das Abwasser zwecks Abscheidung gelöster Kohlenwasserstoffe eventuell in einer Stickstoff-Strippkolonne vorbehandelt werden.

Betriebsdaten

Bei Einsatz von Butylen (als Primärausgangsstoff) wird mit dem H_2SO_4 -Verfahren eine höhere Produktqualität erreicht als mit der HF-Alkylierung. Um eine gleichwertige Produktqualität zu erzielen, müsste das HF-Alkylierungsverfahren mit dem gleichen Energieeinsatz betrieben werden wie das Schwefelsäureverfahren. Da Schwefelsäure eine geringere Toxizität als HF aufweist und bei Freisetzung keine Dämpfwolken bildet, gilt dieses Verfahren häufig als sicherer. Das tatsächliche von diesem Stoff ausgehende Risiko ist jedoch standortspezifisch und muss im Einzelfall mittels einer speziellen Risikobewertung ermittelt werden.

Tabelle 4.4: Beispielhafte Betriebsmittel- und Chemikalienverbräuche des H_2SO_4 -Alkylierungsverfahrens

Betriebsmittel- und Chemikalienverbräuche (Basis: Anlage mit einer Kapazität von 716 m³/d)	
Elektrischer Strom in kW	1 779
Kompressor	1 235
Pumpen	303
Mischer	240
Kühlwasser in m ³ /h ⁽¹⁾	835
Brauchwasser in t/d	39
Dampf in kg/h	
3,45 bar(Ü)	13
10,3 bar(Ü)	3
Chemikalien	
Frischsäure, t/d ⁽²⁾	40
NaOH (15 Baumé) ⁽³⁾ in t/d	1,7
⁽¹⁾ Kühlwasservorlauftemperatur 26 °C, durchschnittliches ΔT 15 °C	
⁽²⁾ Unter Berücksichtigung von Verunreinigungen im Einsatzgut	
⁽³⁾ 15 "Grad Baumé" $\approx$ 10 Gew.-%	

Die ausgeschleuste Schwefelsäure muss in einer Schwefelsäureregenerieranlage regeneriert werden, die sich in der Regel außerhalb der Raffinerie befindet und nicht Bestandteil der Alkylierungsanlage ist.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Für die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist die Nähe einer Schwefelsäureregenerieranlage in unmittelbarer Umgebung der Raffinerie ausschlaggebend.

Wirtschaftlichkeit

Investitions- und Betriebskosten sind in Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 zusammengestellt.

Tabelle 4.5: Beispielhafte Investitions- und Betriebskosten für das H_2SO_4 -Alkylierungsverfahren

Kapazität	Kostenabschätzung	Anlagen
290 kt/a	Material USD 12,0 Mio. Personalkosten USD 1,7 Mio.	US Gulf Coast, 2. Quartal 1993 Die Betriebsdaten beziehen sich auf diese Anlage.
28 300 m ³ /d	USD 14,49 Mio.	
1 590 m ³ /d	USD 22 000 pro m ³ /d	US Gulf Coast, 4. Quartal 1998.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Alkylierungsanlagen werden in Raffinerien zur Herstellung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten eingesetzt.

Anwendungsbeispiele

Das Schwefelsäure-Alkylierungsverfahren ist weit verbreitet.

Literatur

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [240, Hommeltoft 2000]

4.2.3 Vorbehandlung des Einsatzguts durch selektive Hydrierung oder Isomerisierung

Beschreibung

Weitere Informationen zu den einzelnen Verfahren sind den Abschnitten 2.13, 4.13.4, 2.16 und 4.16 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Durch Naphthahydrierung oder Isomerisierung (z.B. Hydrierung von Butadien, Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten) lassen sich Säureverluste und somit der Abfallanfall in Alkylierungsanlagen reduzieren. Dies bedeutet gleichzeitig auch eine Reduzierung des Laugeverbrauchs. Der Säure- und Laugenbedarf ist abhängig vom Dien(Diolefin)gehalt des Einsatzguts, der von Raffinerie zu Raffinerie sehr unterschiedlich sein kann.

Medienübergreifende Auswirkungen

Nachteilige Umweltauswirkungen dieses Verfahrens sind die Erhöhung des Brennstoff-/Energieverbrauchs, erhöhte diffuse Emissionen sowie der Anfall von verbrauchtem Katalysator, der wieder aufgearbeitet bzw. entsorgt werden muss. Nähere Einzelheiten zu diesen Themen sind in den Unterkapiteln 4.13 und 4.16 zu finden.

Betriebsdaten

Das Verfahren benötigt Wasserstoff und verbraucht Energie.

Anwendbarkeit

Die Anwendung dieses Verfahrens unterliegt keinen Einschränkungen.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Unterkapitel 4.13 und 4.16.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Der gestiegene Bedarf an hochoktanigem Benzin sowie die zunehmende Konversion von Schwerölen zu leichteren Produkten haben in allen Raffinerien zu einer Verschlechterung der Qualität des Einsatzprodukts für die Alkylierung geführt.

Anwendungsbeispiele

Keine Angaben verfügbar.

Literatur

[164, Noyes 1993], [207, TWG 2001]

4.3 Grundölherstellung

Wie in Unterkapitel 2.3 ausgeführt, besteht eine Anlage zur Grundölherstellung aus den Prozessschritten Entasphaltierung, Aromatenextraktion, Hochdruckhydrierung, Entparaffinierung, katalytische Wasserstoffnachbehandlung (Hydrofinishing) und Paraffinverarbeitung. Die einzelnen Verfahren werden im Folgenden zusammen mit den in Betracht kommenden Umweltschutzmaßnahmen beschrieben. Darüber hinaus wird auf Maßnahmen für die Lagerung der bei der Grundölherstellung eingesetzten Lösemittel (z.B. Furfural, NMP, MEK, MIBK) eingegangen, ebenso auf Maßnahmen für die Lagerung der erzeugten Zwischenprodukte.

4.3.1 Mehrstufiges Extraktionsverfahren

Beschreibung

Verfahren auf Lösemittelbasis zur Herstellung von Grundölen sind energieaufwändig, da große Lösemittelmengen durch Flash-Destillation zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt werden müssen. Die Energiekosten dieser Verfahren werden maßgeblich durch die Anzahl der Lösemittleindampfstufen bestimmt. Die ersten mit flüssigem Schwefeldioxid betriebenen Extraktionsanlagen in Europa waren teilweise mit bis zu fünf Verdampferstufen ausgeführt.

Ökologischer Nutzen

Zur Verbesserung der Wärmeeffizienz können sogenannte zwei- oder dreistufige Anlagenschaltungen eingesetzt werden (Reduzierung des Wasser- und Dampfverbrauchs). Dies gilt insbesondere für die Entasphaltierung und Aromatenextraktion. Im Vergleich zu einer zweistufigen Verdampfung ergeben sich für eine dreistufige Verdampfung Energieeinsparungen von 30 – 33 %.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es sind keine besonderen medienübergreifende Auswirkungen bekannt.

Betriebsdaten

Die Betriebsmittelverbräuche für mehrstufige Extraktionsverfahren sind nachstehend unter dem Punkt "Wirtschaftlichkeit" aufgeführt. Bei den mit dreistufigen Verdampfersystemen erzielbaren Energieeinsparungen handelt es sich lediglich um Niedertemperaturwärme (zumeist ND-Dampf), die in Raffinerien normalerweise im Überschuss vorhanden ist. Die tatsächlich erzielbaren Einsparungen hängen somit von den standortspezifischen Randbedingungen ab und müssen von Fall zu Fall überprüft werden.

Anwendbarkeit

Die mehrstufige Verdampfung erfordert sowohl ein höheres Druck- als auch ein höheres Temperaturniveau. In einigen Fällen ist eine Umstellung von zwei- auf dreistufige Verdampfung aus technischen Gründen (Druck und Temperatur) nicht möglich und könnte zu höheren Emissionen und einem höheren Energieverbrauch führen, da das in den Stripper gelangende Öl aus der Eindampfanlage einen höheren Restlösemittelgehalt aufweist.

Dreistufige Verdampfersysteme werden aufgrund des höheren Verstopfungsrisikos nur für Einsatzstoffe eingesetzt, die nicht zur Bildung von Ablagerungen neigen (z.B. Paraffin). Somit unterliegt ihre Anwendung gewissen Einschränkungen.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten (für einen Kapazitätsbereich von 318 – 6 360 m³/d) liegen in einer Größenordnung von USD 5 000 – 18 900 pro m³/d (4. Quartal 1998, US Gulf). Tabelle 4.6 zeigt beispielhaft einen Kostenvergleich für eine einstufige, zweistufige und dreistufige Anlage.

Die Energiekosten dieser Verfahren werden maßgeblich von der Anzahl der Verdampferstufen zur Eindampfung der Lösemittel bestimmt. Die ersten mit flüssigem SO₂ betriebenen Extraktionsanlagen in Europa hatten teilweise bis zu fünf Verdampferstufen. Zweistufige

Extraktionsanlagen sind die vorherrschende Variante. Seit etwa 1980 wurden allerdings die meisten Neuanlagen zwecks Energieeinsparung dreistufig ausgeführt. Einige bestehende Anlagen wurden umgerüstet. Zur Verbesserung der Wärmeeffizienz können zwei- oder dreistufige Anlagenschaltungen eingesetzt werden (Reduzierung des Wasser- und Dampfverbrauchs). Dies gilt insbesondere für die Entasphaltierung und Aromatenextraktion. Bei den mit dreistufigen Verdampfersystemen erzielbaren Energieeinsparungen handelt es sich lediglich um Niedertemperaturwärme (meist ND-Dampf), die in Raffinerien normalerweise im Überschuss vorhanden ist. Die tatsächlich erzielbaren Einsparungen hängen somit von den standortspezifischen Randbedingungen ab und müssen im Einzelfall überprüft werden.

Tabelle 4.6: Energieeinsparpotenzial am Beispiel von drei mehrstufigen Entasphaltierungsanlagen

Kostenart	Einstufig	Zweistufig	Dreistufig
Investitionskosten für die Umrüstung in USD ⁽¹⁾	0	1 300 000	1 900 000
Jährliche Betriebsmittelkosten in USD ⁽²⁾			
Mitteldruckdampf, USD 8,1/t	91 100	91 100	91 100
Niederdruckdampf, USD 6,8/t	931 600	465 200	377 500
Elektrischer Strom, USD 0,04/kWh	218 400	218 400	218 400
Kühlwasser, USD 0,018/m ³	87 200	47 600	39 200
Brennstoff, USD 1,92/Nettoheizwert	44 100	44 100	44 100
Gesamtbetriebsmittelkosten pro Jahr	1 372 400	866 400	770 300
Betriebsmitteleinsparungen pro Jahr	0	506 000	602 100
⁽¹⁾ Basis: US Gulf Coast, 3. Quartal 1995 ⁽²⁾ Basierend auf Kostenangaben pro Einheit von SRI International, Menlo Park, Kalifornien (USA), Dezember 1994 Anmerkung: Große Einsparungen ergeben sich für ND-Dampf. In den meisten Raffinerien gilt Niederdruckdampf jedoch als "kostenlos" und wird als Überschussdampf ins Freie abgeblasen.			

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die Umrüstung auf mehrstufige Verdampfung ermöglicht Einsparungen bei den Betriebsmittelkosten.

Anwendungsbeispiele

Die mehrstufige Extraktion ist eine gängige Technologie in Raffinerien mit integrierter Schmierölproduktion. Zweistufige Extraktionsanlagen sind vorherrschend. Die zwischen 1950 und 1975 errichteten Anlagen sind zweistufig, einige wenige einstufig ausgeführt. Aufgrund des rapiden Anstiegs der Energiekosten in den siebziger Jahren wurden die seit 1980 gebauten Extraktionsanlagen größtenteils mit dreistufiger Verdampfung ausgeführt (bzw. bestehende Anlagen auf dreistufige Verdampfung umgerüstet), um den Energieverbrauch zu senken.

Literatur

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [231, Sequeira 1998]

4.3.2 Umrüstung einer Solventextraktionsanlage von Furfural oder Phenol auf NMP

Beschreibung

Die Auswahl des Lösemittels für die Aromatenextraktion hat einen Einfluss auf den Energieverbrauch des Verfahrens. Anstelle der toxischeren selektiven Lösemittel (Phenol, Cresol und Schwefeldioxid) sollten bevorzugt weniger umweltschädliche Lösemittel (Furfural und n-Methylpyrrolidon (NMP)) eingesetzt werden. Relevante Kenndaten der wichtigsten eingesetzten Lösemittel sind in Tabelle 4.7 zusammengestellt.

Ökologischer Nutzen

Durch Einsatz weniger umweltschädlicher Lösemittel (z.B. NMP oder Furfural) kann der Eintrag von Phenolen und Schwefeldioxid in die Raffinerieabwässer gesenkt werden.

Im Vergleich zu Phenol weist NMP eine höhere Sinkgeschwindigkeit und geringere spezifische Wärme auf, was sich in einem niedrigeren Energiebedarf für die Lösemittelrückgewinnung niederschlägt. Gegenüber Furfural besitzt NMP eine höhere thermische und chemische Stabilität sowie auch eine höhere Selektivität, ist mit einem geringeren Energieeinsatz zurückzugewinnen und erübrigt eine Entgasung des Einsatzguts [133, EXXON 2012].

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes von Furfural oder NMP liegt in deren höherer Selektivität und somit einer höheren Raffinatausbeute bei einem niedrigeren Lösemittelverhältnis, wodurch sich insgesamt Energieeinsparungen zwischen 30 – 40 % realisieren lassen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Um eine Verunreinigung der Prozessabwässer mit Lösemitteln zu vermeiden, bedarf es effizienter Verfahren zur Lösemittelrückgewinnung. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass kleinere Lösemittelmengen in die Prozessabwässer gelangen, sind Vorkehrungen zu treffen, um toxische Schockbelastungen der biologischen Reinigungsstufe in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage zu vermeiden. NMP ist zwar leichter biologisch abbaubar als Furfural, aber korrosiver als reines Furfural (bei nicht sachgemäßer Vorbehandlung des Einsatzguts wirkt NMP korrosiv).

Betriebsdaten

NMP und Furfural sind gleichwertige Lösemittel. Gut gewartete und betriebene Extraktionsanlagen auf Basis Furfural sind sowohl in ihrer Leistung als auch im Lösemittelverbrauch vergleichbar mit Anlagen auf NMP-Basis. Bei ordnungsgemäßigem Betrieb der Anlagen sind die Bedarfsmengen an Furfural und NMP vergleichbar.

Tabelle 4.7: Eigenschaften der wichtigsten in der Grundölproduktion eingesetzten Lösemittel

	Aromatenextraktion			Solvent-Entparaffinierung			
Kurzbezeichnung	NMP	PHENOL	FURFURAL	Me	Di	MEK	MIBK
Summenformel	C ₅ H ₉ NO	C ₆ H ₆ O	C ₅ H ₄ O ₂	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₄ H ₈ O	C ₆ H ₁₂ O
Bezeichnung	N-Methyl-2-Pyrrolidon	Phenol	Furfural	Dichlormethan	1,2-Dichlorethan	Methyl-ethylketon	Methylisobutylketon
CAS-Nummer	872-50-4	108-95-2	98-01-1	75-09-2	107-06-2	78-93-3	108-10-1
Gefahrensymbol							
Toxizität		R 32/24/25 Giftig beim Einatmen, bei Berührung mit der Haut und bei Verschlucken	R23/25 Giftig beim Einatmen und bei Verschlucken				
Irritative Wirkungen	R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut	R 34 Verursacht Verätzungen	R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut		R 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut	R 36 Reizt die Augen	R36/37 Reizt die Augen und Atmungsorgane
Gesundheitsschädliche Wirkungen		R 48/20/21/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und bei Verschlucken.	R 21 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut		Gesundheitsschädlich bei Verschlucken		Gesundheitsschädlich beim Einatmen
Langzeitwirkungen, Mutagenität, Karzinogenität	R61 Kann das Kind im Mutterleib schädigen	R68: Irreversibler Schaden möglich	R40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung	R40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung	R45 Kann Krebs erzeugen	R66, R67	R66
Quelle: European Commission [134, COM 2012]							

Anwendbarkeit

Für die Umstellung auf ein anderes Lösemittel, so z.B. von Phenol auf NMP, sind folgende technischen Einschränkungen zu beachten: NMP hat einen (um 22 °C) höheren Siedepunkt, einen (um 64 °C) niedrigeren Schmelzpunkt und bildet kein Azeotrop. Aus diesem Grund wird Furfural in der Regel zur Herstellung niedrig siedender Grundöle (z.B. Transformatorödestillate) eingesetzt.

Ein Wechsel von Furfural zu NMP in bestehenden Anlagen ist aufgrund der unterschiedlichen Verfahrensparameter mit erheblichen Umbaumaßnahmen verbunden (Austausch der Heißölwärmetauscher durch einen Prozessofen, um die erforderlichen Temperaturen in der Lösemittlrückgewinnung zu erreichen).

Allerdings lässt sich aufgrund der niedrigeren Viskosität von NMP eine höhere Durchsatzleistung bei gleicher Kolonnengröße erreichen, was sich in niedrigeren Baukosten sowie geringeren Energie- und Betriebskosten niederschlägt. Die Extraktion mit NMP ermöglicht selbst bei niedrigen Durchsatzleistungen eine um durchschnittlich 3 % bis 5 % höhere Raffinatausbeute bei gleichzeitig stabilerem und sichererem Anlagenbetrieb. Weitere Vorteile sind die höhere Anlagensicherheit und einfachere Lösemittlrückgewinnung. NMP eignet sich sowohl für paraffinische als auch für naphthenische Ausgangsprodukte und stellt somit eine attraktive Lösung für die Extraktion von Schmierölen dar.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen

Die Kosten für die Umstellung auf ein günstigeres Lösemittel müssen im Einzelfall bewertet werden. Während die Umstellung auf ein anderes Lösemittel in einigen Fällen ohne wesentliche zusätzliche Kosten möglich ist, kann in anderen Fällen eine komplett neue Extraktionsanlage erforderlich werden, so zum Beispiel beim Wechsel von SO₂ zu einem anderen Lösemittel.

Da für die Umstellung von Furfural auf NMP größere Umbaumaßnahmen erforderlich werden können, sollte die Wirtschaftlichkeit einer solchen Maßnahme zunächst überprüft werden. Eine solche Wirtschaftlichkeitsstudie muss für jeden Einzelfall unter Berücksichtigung der Energieeinsparung und Investitionskosten für die Umrüstung durchgeführt werden. Die Umstellung von Furfural auf NMP erfordert unter anderem einen neuen Extraktionsturm, Prozessöfen, andere Werkstoffe usw. und ist somit mit erheblichen Investitionen verbunden.

Die Kosten für die Umrüstung einer Anlage auf Phenolbasis auf NMP (100 m³ pro Betriebstag – Wirtschaftlichkeitsstudie) werden auf EUR 4,15 Mio. (CSZ 100 Mio.) veranschlagt. Andere Kostenschätzungen für eine Umrüstung von Phenol auf NMP gehen von etwa 70 % der Kosten für eine Neuanlage aus.

Tabelle 4.8. zeigt eine Kostengegenüberstellung der wichtigsten Grundölraffinationsverfahren.

Tabelle 4.8: Grober Kostenvergleich von drei Aromatenextraktionsverfahren

Kosten	Furfural	NMP	Phenol
Lösemittel, relativ	1,0	2,3	0,60
Investitionskosten	mittel	niedrig	hoch
Instandhaltung	mittel	niedrig	hoch
Energie	hoch	niedrig	mittel

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung des Energieverbrauchs (Lösemittelleinsparungen von 25 – 50 % bedingt durch die einfachere Lösemittlrückgewinnung) und Verringerung des Phenol- und SO₂-Ausstoßes der Raffinerie.

Anwendungsbeispiele

Lösemittelextraktionsverfahren auf Basis Furfural oder NMP sind gängige Technologien in der Grundölherstellung.

Literatur

[133, EXXON 2012], [134, COM 2012], [135, Abdul-Halim A et al.2009], [162, HMIP UK 1993], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998], [252, Ullmann's 2012]

4.3.3 Rückgewinnung der Lösemittel aus der Entparaffinierung

Beschreibung

Eine Beschreibung des Verfahrens ist in Unterkapitel 2.3 zu finden. Für die Entparaffinierung kommen verschiedene Umweltschutzmaßnahmen in Betracht:

- Zurückhaltung der Dämpfe aus den Paraffinfiltern im Inertgassystem durch Kreislaufführung des Inertgases und Rückgewinnung der Lösemitteldämpfe mittels einer prozessintegrierten Kälteabsorptionsanlage. Die thermische Entsorgung von Lösemitteln in Verbrennungsöfen sollte auf ein Minimum beschränkt werden. Eine Alternative zur Lösemittelrückgewinnung mittels Kälteabsorption ist die Druckabsorption unter Verwendung von Öl als Absorbens (z.B. frischer Einsatz oder Fertigprodukt).
- Einsatz von Lösemitteln, wie z.B. Propan oder Gemische von Methylethylketon (MEK) und Methylisobutylketon (MIBK), für die Entparaffinierung. Toluol (Risikosatz R63: "Kann das Kind im Mutterleib schädigen") oder chlorierte Kohlenwasserstoffe (diese große Stoffgruppe enthält Substanzen, die für Menschen hochtoxisch sind und eine hohe Persistenz in der Umwelt aufweisen) sind zu vermeiden. Wie in Unterkapitel 2.3 näher ausgeführt, kann es sich bei den eingesetzten chlorierten Lösemitteln um ein Gemisch (DiMe) von 1,2-Dichlorethan (DCE) und Dichlormethan (DCM) handeln.
- Der in der Lösemittelrückgewinnungsstufe anfallende lösemittelbeladene Abwasserstrom sollte der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden.
- Einsatz von Inertgas statt Dampf zum Ausstrippen letzter Lösemittelspuren aus dem entparaffinierten Öl und den Paraffinen. Inertgasstrippen wird in der Regel bei Einsatz von chlorierten Lösemitteln angewendet.

In den Paraffinverarbeitungsanlagen erfolgt die Lösemittelrückgewinnung (z.B. für DCE) getrennt für entöltes Paraffin und Weichparaffin. Beide Systeme verwenden wärmeintegrierte Entspannungsbehälter und einen Vakuum-Stripper. Noch in den Produktströmen – entparaffiniertes Öl und Paraffine – enthaltene Lösemittelspuren werden in einem Stripper ausgetrieben. Für diesen Verfahrensschritt können Inertgas- oder Dampfstripper eingesetzt werden.

In Entparaffinierungsanlagen auf Basis MEK und Toluol werden Inertgasstripper eingesetzt. Das Lösemittel kann hierbei wasserfrei und effizient aus dem beladenen Inertgasstrom zurückgewonnen werden.

Entparaffinierungsanlagen auf Basis DiMe verwenden in der Regel einen Dampfstripper in Kombination mit einer Kondensationsstufe zum Entfernen der Lösemittel aus den Produkten. Das verunreinigte Kondensat wird prozessintern gereinigt. Das Lösemittel wird anschließend zurückgewonnen und verbleibt im System.

Ökologischer Nutzen

Durch Maximierung der Lösemittelrückgewinnung bei der Solvent-Entparaffinierung wird der Eintrag von Toluol und chlorierten Kohlenwasserstoffen ins Abwasser reduziert. Die Verwendung von Inertgasstrippern in Entparaffinierungsanlagen bietet folgende Vorteile: Energieeinsparungen, eine höhere Ausbeute an entparaffiniertem Öl, niedrigere

Verdünnungsverhältnisse, weniger Lösemittelverluste, geringerer Temperaturgradient und niedrigere Wartungskosten.

Medienübergreifende Auswirkungen

Da das Verfahren mit großen Kälteanlagen arbeitet, ist darauf zu achten, dass Kältemittelverluste aus den Systemen vermieden werden. Das Verfahren benötigt einen erhöhten Einsatz an Kälte-, Druck- und Wärmeenergie. Besondere Vorsicht ist geboten, dass keine Lösemittel in die Prozessabwässer gelangen, da die zur Entparaffinierung eingesetzten Lösemittel schädlich für Wassermikroorganismen sind und den Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage beeinträchtigen können. Bei dem Verfahren können diffuse Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen entstehen.

Betriebsdaten

Typische spezifische Betriebsmittelverbräuche von Lösemittelrückgewinnungsanlagen in Entparaffinierungsanwendungen sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt.

Tabelle 4.9: Typische spezifische Betriebsmittelverbräuche für die Lösemittel-rückgewinnung in Entparaffinierungsanlagen

Betriebsmittelverbräuche pro m ³ Einsatz		Einheit
Brennstoff	1 856	MJ
Elektrische Energie	290	kW
Dampf	171	kg
Kühlwasser ($\Delta T = 25\text{ °C}$)	36	m ³
Frischlösemittel	1,7	kg

Anwendbarkeit

In Neuanlagen uneingeschränkt anwendbar. Bei bestehenden Anlagen ist eine Machbarkeitsstudie erforderlich, da die einzelnen Verfahren in der Regel für ein bestimmtes Lösemittel ausgelegt sind.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für eine neue Lösemittelrückgewinnungsanlage liegen bei US\$ 66,000 pro m³/d (Basis: Durchsatzleistung 44,000 m³/d, 1998 US Gulf Coast). Eine Kostenanalyse für den Einsatz von Inertgasstrippern in Raffinerien zeigt eine Amortisationszeit von 9 – 14 Monaten.

Treibende Kraft für die Umsetzung

In Raffinerien, die Solvent-Entparaffinierungsverfahren in ihren Schmierstoffproduktionsprozessen einsetzen, ermöglicht die Lösemittelrückgewinnung eine Verringerung der Lösemittelverluste.

Anwendungsbeispiele

Diese Verfahren werden in einer Vielzahl von Raffinerien mit integrierter Schmierstoffproduktion angewendet.

In jüngerer Zeit wurden mehrere Extraktionsanlagen auf Basis Furfural auf NMP umgerüstet.

Literatur

[148, Irish EPA 1993], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998]

4.3.4 Paraffinnachbehandlung

Beschreibung

Die Nachbehandlung des Paraffins kann mittels Wasserstoff oder Bleicherde erfolgen.

Ökologischer Nutzen

Die Paraffinnachbehandlung mittels Wasserstoff (Hydrofinishing) bietet gegenüber der Bleicherdebehandlung mehrere Vorteile, unter anderem niedrigere Betriebskosten und weniger Abfallstoffe.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Einsatz von Hydrofinishing-Verfahren wird Wasserstoff verbraucht. Hydrotreatment-Verfahren erfordern Energie, Wasserstoff sowie einen Nickel-, Wolfram- oder sogar einen Platinkatalysator. Die verbrauchte Bleicherde muss entsorgt werden.

Betriebsdaten

Beim Hydrofinishing werden Ausbeuten nahe 100 % erzielt gegenüber 75 % – 90 % für mikrokristalline Paraffine und bis zu 97 % für leichte Paraffinwachse bei der Bleicherdebehandlung. Der Wasserstoffverbrauch liegt bei etwa 15 Nm³/m³ erzeugtes Paraffin, der Bleicherdeverbrauch zwischen 2 und 45 kg/t Produkt.

Anwendbarkeit

Hydrofinishing-Verfahren sind uneingeschränkt anwendbar, insbesondere wenn Wasserstoff in der Raffinerie zur Verfügung steht. Bei sehr speziellen Produktqualitäten ist die Einhaltung der gewünschten Produktspezifikationen mit Hydrofinishing-Verfahren unter Umständen nicht möglich.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für eine Hydrofinishing-Anlage zur Nachbehandlung von Paraffinen bewegen sich in einem Bereich von EUR 1,4 – 2,3 Mio. bezogen auf eine Durchsatzleistung von 20 000 t/a (von durchschnittlich USD 3 500 – 5 700/bpd, je nach Druckniveau und Kapazität) [76, Hydrocarbon processing 2011], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998]

Treibende Kraft für die Umsetzung

Hydrofinishing ermöglicht Einsparungen bei den Betriebskosten.

Anwendungsbeispiele

Es existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele.

Literatur

[76, Hydrocarbon processing 2011], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998]

4.3.5 Lösemittellagerung und Benchmarking

Lagerhaltung und Benchmarking sind ein integraler Bestandteil von VOC-Minderungsprogrammen (siehe Abschnitt 4.23.6.1).

4.3.6 Behandlung des schwefelhaltigen Abgases aus der Hydrierung

Beschreibung

Bei der Hydrierung fällt ein H₂S-haltiges Abgas an, das entweder zur Weiterverarbeitung in die Schwefelrückgewinnungsanlage (siehe Abschnitt 4.23.5) oder zur Verbrennung geleitet werden muss. Die Behandlung dieses Abgasstroms wird in Zukunft an Bedeutung gewinnen, da neue Schmierölproduktionsanlagen zunehmend Hydrierverfahren einsetzen.

Ökologischer Nutzen

Minderung von Schwefel- und H₂S-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Für die H₂S-Rückgewinnung mittels Aminwäsche werden Energie und Chemikalien benötigt. Schwefelrückgewinnungsanlagen erfordern den Einsatz von Energie (siehe Abschnitt 4.23.5). Zur Verbrennung wird Brennstoff benötigt.

Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 4.23.5.

Anwendbarkeit

In separaten Schmierölraffinerien wird das bei der Hydrierung in kleinen Mengen anfallende H₂S in der Regel in einer Verbrennungseinrichtung entsorgt. Schwefelrückgewinnungsanlagen sind in diesen spezialisierten Raffinerien eher selten.

Wirtschaftlichkeit

Einzelheiten zur Wirtschaftlichkeit von Schwefelrückgewinnungsanlagen sind Abschnitt 4.23.5 zu entnehmen. Gemäß vorliegenden Daten von EU-Raffinerien rechnen sich Schwefelrückgewinnungsanlagen in separaten Schmierölraffinerien ab einer Schwefelproduktion von 2 t/d.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von Schwefeloxid- und H₂S-Emissionen

Anwendungsbeispiele

Mindestens eine spezialisierte europäische Raffinerie betreibt eine Schwefelrückgewinnungsanlage, in der 99,1 % des im Sauergas enthaltenen Schwefels zurückgewonnen werden.

Literatur

[174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001]

4.3.7 Strippen des Abwassers aus der Aromatenextraktion

Geeignete Strippverfahren zur Behandlung des Abwassers aus der Aromatenextraktion sind in Unterkapitel 4.24 beschrieben.

4.3.8 Energieeinsatz und Wärmeintegration**Beschreibung**

Zur Energieeinsparung in Schmierölproduktionsanlagen kommen verschiedene konzeptionelle, betriebliche und Wartungsmaßnahmen in Betracht (siehe auch raffinerieintegrierter Ansatz in Unterkapitel 4.15).

Konzeptionelle Maßnahmen: Verfahren auf Basis Hydrierung haben in der Regel einen geringeren Energieverbrauch als Verfahren auf Lösemittelbasis. Eine konventionelle Grundölproduktionsanlage auf Lösemittelbasis ist energieaufwändig. Dies ist in erster Linie zurückzuführen auf:

- die großen Wärmemengen, die zur Eindampfung und zur Rückgewinnung der Lösemittel aus dem Raffinat und den Extraktströmen benötigt werden,
- den Wärmebedarf, um die Produktströme in der Flüssigphase zu halten und
- den Kältebedarf für die Entparaffinierung/Entölung der Grundölströme.

Energieeinsparungen lassen sich durch Kombination einer Aromatenextraktionsanlage mit einer Hydrofinishing-Anlage realisieren.

Betriebliche Maßnahmen: Verwendung moderner Prozesssteuerungstechnik oder einer Pinch-Analyse, um eine Wärmeintegration sowohl in der Teilanlage als auch mit anderen Raffinerieanlagen zu erreichen (siehe Unterkapitel 4.15).

Bestehende Teilanlagen mit separater Energieversorgung (z.B. Prozessöfen oder Kessel) können mit einem gemeinsamen Heißölsystem nachgerüstet werden, das von einer einzigen Quelle gespeist und zur Wärmeübertragung in allen Lösemittelrückgewinnungsanlagen genutzt wird. Ein zentrales Energiesystem zur Versorgung der Teilanlagen der Grundölproduktion ermöglicht eine kostengünstigere Realisierung der Rauchgasreinigung. (Siehe Unterkapitel 4.23).

Ökologischer Nutzen

Gegenüber mehreren Einzelöfen führt ein zentrales energieoptimiertes System zu einer Verringerung der SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen in die Luft.

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Ausführungen zu den jeweiligen Verfahren zur Minderung von SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen in Unterkapitel 4.23.

Betriebsdaten

Siehe Unterkapitel 4.23, Abgasreinigungsverfahren und Unterkapitel 3.3, Betriebskosten der einzelnen Teilanlagen.

Anwendbarkeit

In Neuanlagen uneingeschränkt anwendbar. In bestehenden Raffinerien kann sich die Anwendung dieser Technik jedoch als schwierig erweisen.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Unterkapitel 4.23.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen aus dem Energiesystem. Hauptgrund für die Umsetzung dieser Maßnahme ist die Erhöhung der Energieeffizienz. Die Wärmeintegration innerhalb des Prozesses lässt sich energie- und kosteneffizient durchführen und gewährleistet stabile Prozessbedingungen.

Anwendungsbeispiele

Dieses Konzept einer gemeinsamen Wärmequelle zur Versorgung aller Teilanlagen wird in einigen separaten Schmierölraffinerien bereits angewendet, um die Emissionen aus der Verbrennung von Flüssigbrennstoffen zu verringern.

Literatur

[207, TWG 2001]

4.3.9 Katalytische Hydrierverfahren

Beschreibung

Bei der katalytischen Hydrierung werden unerwünschte Komponenten direkt zu Endprodukten umgewandelt. Im Vergleich zu konventionellen Herstellungsprozessen erfolgt das Hydrofinishing der Grundöle bei höheren Drücken (>100 bar). Das Hydrofinishing-Verfahren zeichnet sich durch deutlich niedrigere Betriebskosten aus. Allerdings sind die Investitionskosten hoch (siehe auch Unterkapitel 2.3).

Ökologischer Nutzen

Kein Einsatz toxischer Lösemittel und folglich keine Schadstoffemissionen in die Luft oder das Wasser.

Moderater Energieeinsatz und entsprechend geringerer Ausstoß von Luftschadstoffen. Die unerwünschten Komponenten werden in wertvolle Produkte umgewandelt anstatt einer Abtrennung mit anschließender Behandlung oder Entsorgung.
Die neueren Technologien eignen sich für eine breitere Palette von Einsatzstoffen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei diesen Verfahren fallen Wasserstoffströme an, die einer weiteren Behandlung unterzogen werden müssen.

Betriebsdaten

Siehe Unterkapitel 2.3.

Anwendbarkeit

Anwendbar auf alle Neuanlagen oder bei umfangreicheren Ertüchtigungen von bestehenden Anlagen.

Hydrieranlagen können auch bestehenden Anlagen vorgeschaltet werden, um so einen kombinierten Schmierölkompex zu erhalten.

Wirtschaftlichkeit

Niedrigere Investitions- und Betriebskosten im Vergleich zu Verfahren auf Lösemittelbasis.
Siehe Unterkapitel 2.3.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verarbeitung einer breiteren Palette an Einsatzstoffen (größere Flexibilität), niedrigere Investitionskosten, einfacheres Verfahren.

Herstellung nichtkarzinogener naphthenischer Grundöl.

Anwendungsbeispiele

Raffinerie MOL (HU)

Literatur

[76, Hydrocarbon processing 2011], [137, Szeitzl et al.2008], [141, TWG FI 2012].

4.3.10 Optimierte Anlagen auf Lösemittelbasis mit niedrigerem Lösemittelaustritt

Beschreibung

Durch konstruktive und Optimierungsmaßnahmen lassen sich Emissionen von Schadstoffen, wie z.B. toxische Lösemittel, in die Luft und das Wasser verringern. Die in der Grundölherstellung eingesetzten Lösemittel sind potenziell gesundheitsschädlich und dürfen nicht in die Umwelt gelangen. Zur Vermeidung und Verringerung luft- und abwasserseitiger Emissionen aus den Grundölherstellungsprozessen kommen folgende Maßnahmen in Betracht: Geschlossene Prozesskreisläufe mit Lösemittelrückgewinnung

- Gezielte Ableitung lösemittelhaltiger Abwasserströme in eine Rückgewinnungsanlage. Je nach Anlagenschaltung und Prozessabwasserstrom sollte eine separate Anlage zur Behandlung lösemittelhaltiger Prozessabwässer vorgesehen werden. Dort erfolgt die Konzentration der Lösemittel für die anschließende Rückgewinnung oder Aufarbeitung. Das abgetrennte Wasser wird der zentralen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt oder anderweitig verwendet.
- Anschluss aller Entlüftungen an eine Sammelleitung. Verwendung geschlossener Rohrleitungssysteme zum Entleeren und Entlüften von Kohlenwasserstoffe führenden Ausrüstungen vor Instandhaltungsmaßnahmen, insbesondere bei Lösemittelkonzentrationen >1 Gew.-%. Vorzugsweise sollten fest installierte Leitungen vorgesehen werden, um das Expositionsrisiko bei einem Stoffaustritt zu minimieren.

- Probenahme über ein geschlossenes Kreislaufsystem, bei dem das Probengas in den Prozess zurückgeführt wird
- Einsatz von Spaltpumpen oder Magnetpumpen soweit möglich zur Förderung von Prozessströmen mit hohem Lösemittelgehalt, ansonsten Verwendung von Pumpen mit Doppel-Gleitringdichtungen
- Einbeziehung der betreffenden Teilanlagen in ein LDAR-Programm zur Minimierung diffuser Emissionen und Sicherstellung der rechtzeitigen Reparatur von Flanschen/Armaturen usw. (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
- Verwendung hochwertiger Dichtungsmaterialien in handbetätigten Armaturen oder Regelarmaturen mit steigender Spindel

Ökologischer Nutzen

Niedrigere Emissionen gefährlicher Substanzen, wie z.B. toxische Lösemittel, in das Wasser und die Luft.

Medienübergreifende Auswirkungen

Höherer Energieverbrauch bei einigen der nachgeschalteten Emissionsminderungsmaßnahmen.

Betriebsdaten

Siehe Unterkapitel 2.3.

Anwendbarkeit

Anwendbar in Neuanlagen sowie auch bei einer umfangreicheren Nachrüstung bestehender Anlagen.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung des Lösemiteleinsatzes durch verbesserte Abdichtung und Rückgewinnung und damit Kostenvorteile

Anwendungsbeispiele

Es liegen keine Angaben vor.

Literatur

[138, Hsu et al.2006]

4.4 Bitumenherstellung

4.4.1 Lagerung von Bitumenprodukten

Beschreibung

Bitumen wird in geeigneten Lagertanks gelagert, die in der Regel beheizt und wärmegeklämt sind. Bitumen wird in der Regel nicht in fester Form gehandhabt. Das Befüllen und Entleeren der Lagertanks geschieht im Allgemeinen nach folgendem Verfahren. Bei der Tankbefüllung wird die Stickstoffzufuhr zum Lagertank unterbrochen und der Druck durch Entlüften zur Atmosphäre abgesenkt. Bei langsamer Tankentleerung wird dem Tank eine kleine Stickstoffmenge zugeführt, bei höherer Entleerungsgeschwindigkeit muss die Stickstoffzufuhr erhöht werden. Ist der Tank mit einer Reinigungsvorrichtung ausgestattet, so muss diese einfach im mechanischen Aufbau und leicht zu reinigen sein. Weitere Informationen zu Lagerungspraktiken sind in Unterkapitel 4.21 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Zur Vermeidung eines Brands durch Selbstentzündung der kondensierten Dämpfe werden Bitumenlagertanks mit einer Stickstoffbeschleierung und Druck-/Vakuumentlastungsarmaturen ausgestattet. Diese Armaturen versotten und müssen regelmäßig gewartet werden. In einigen Fällen kann auf diese Armaturen ganz verzichtet und stattdessen eine Behandlung der Kopfdämpfe vorgesehen werden. Dieses Konzept wurde beispielsweise in der neuen Bitumenproduktionsanlage (2010) von CEPESA Huelva (Spanien) realisiert.

Medienübergreifende Auswirkungen

Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen können durch Leckstellen (insbesondere in den Überkopfsystemen) und Druckentlastungsventile freigesetzt werden sowie auch in Form aerosolhaltiger Flüssigkeitströpfchen durch verdrängte Dämpfe bei der Obenbeladung von Tankschiffen.

Betriebsdaten

Zum Beheizen von Bitumenlagertanks kann Strom, Heißöl oder ND-Dampf eingesetzt werden. Der Wärmetauscher kann entweder im oder außerhalb des Lagertanks angeordnet sein. Im letzteren Fall wird das Bitumen über den Wärmetauscher gepumpt. Aufgrund der Oberflächentemperatur und des Verkokungsrisikos sollte die Temperaturdifferenz nicht zu groß sein.

Anwendbarkeit

Bitumenprodukte werden in Raffinerien mit integrierter Bitumenproduktion gelagert. Zur Vermeidung umweltschädlicher Auswirkung werden in der Regel die vorgenannten Maßnahmen angewendet.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eine Stickstoffbeschleierung sowie Druck-/Vakuumentlastungsarmaturen sind für Bitumenlagertanks aus Sicherheitsgründen erforderlich.

Anwendungsbeispiele

Die hier beschriebenen Maßnahmen werden in einigen europäischen Raffinerien angewendet, unter anderem auch in der 2010 errichteten Bitumenproduktionsanlage in Huelva (Spanien).

Literatur

[207, TWG 2001]

4.4.2 Maßnahmen zur Minderung von Emissionen in die Luft

4.4.2.1 Behandlung der Kopfdämpfe

Beschreibung

Die Kopfdämpfe aus dem Oxidationsreaktor können anstelle einer direkten Wasserquenchung in einem Nasswäscher von Schadstoffen befreit werden, bevor sie der Verbrennung zugeführt werden. Dabei werden die Abgase in einem Nasswäscher kondensiert, wobei der Großteil der Kohlenwasserstoffe in der Waschlösung absorbiert wird. Der Wasserdampf (gegebenenfalls nach vollständiger Kondensation) verbleibt in dem zur Nachverbrennung geleiteten Abluftstrom, der dort bei Temperaturen von 800 °C verbrannt wird.

Ökologischer Nutzen

Verringerung von H₂S-, SO₂-, SO₃-, CO-, VOC-, Staub-, Rauch- und Geruchsemissionen

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei diesem Verfahren fällt ein zusätzlicher schadstoffbeladener Abwasserstrom an. Der Wäscherabstoß ist verschmutzt und muss vor Wiederverwendung als Waschwasser im Rohölentsalzer einer mechanischen Behandlung zur Abscheidung von Öl und Feststoffen bzw. einer biologischen Behandlung unterzogen werden. Das Sauerwasser aus dem Wäscher wird dem Sauerwasserstripper zugeführt und dort gestrippt, bevor es wiederverwendet und/oder zur Abwasserbehandlungsanlage geleitet werden kann.

Anwendbarkeit

Gängiges Verfahren zur Reinigung der Kopfdämpfe aus der Bitumenblasanlage

Anwendungsbeispiele

In Europa existieren zahlreiche Anlagen dieser Art. Ein Beispiel aus jüngerer Zeit ist die bei CEPESA Huelva (Spanien) errichtete Bitumenblasanlage (Biturox-Verfahren – 2010), die mit einer Kopfdämpfepbehandlung ausgestattet ist.

Literatur

[174, HMIP UK 1995]

4.4.2.2 Rückgewinnung des Wärmeinhalts unkondensierbarer Produkte und Kondensate

Beschreibung

Die im Abscheider anfallenden unkondensierbaren Produkte und Gase (Kohlenwasserstoffe und wässrige Abfallströme) können gegebenenfalls unter Einsatz einer Stützfeuerung in einer Spezialverbrennungseinrichtung oder in den Prozessöfen verbrannt werden.

Das im Überkopfsystem des Oxidationsreaktors anfallende Slopöl kann der Schlammbehandlungsanlage zugeführt oder über das Slopölsystem der Raffinerie recycelt werden.

Ökologischer Nutzen

Verringerung des Anfalls an Leichtöl-/Wasser-/Feststoffemulsionen. Ein weiterer Vorteil für die Umwelt ergibt sich durch die Abscheidung geruchsintensiver unkondensierbarer Gase, die ansonsten schwierig zu entfernen sind.

Medienübergreifende Auswirkungen

Aerosole können Verstopfungsprobleme im Wäscher verursachen. Die Abwasserströme können mit Schadstoffen belastet sein. In einer gut betriebenen Anlage sind bei der Verbrennung der unkondensierbaren Gase aus dem Bitumenblasprozess keine Geruchsprobleme oder SO₂-Emissionen zu erwarten.

Betriebsdaten

Die Nachverbrennungseinrichtung sollte bei einer Temperatur von mindestens 800 °C und einer Verweilzeit der Gase in der Brennkammer von mindestens 0,5 Sekunden betrieben werden. Der Sauerstoffgehalt am Brennkammeraustritt muss über 3 Vol.-% liegen. Nachverbrennungseinrichtungen können mit Low-NO_x-Brennern ausgerüstet werden.

Anwendbarkeit

Vielfach eingesetztes Verfahren zur Entsorgung von Bitumendämpfen. Unkondensierbare Gase bzw. Kondensate können in Prozessöfen verbrannt werden. Schwefelverbindungen oder Verbrennungsprodukte, die zu Geruchs- oder anderen Umweltproblemen führen, sollten jedoch zuvor durch eine entsprechende Behandlung oder eine Nasswäsche entfernt werden.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von Geruchsemissionen sowie der anfallenden Mengen an Schlamm und ölhaltigen Abfällen

Anwendungsbeispiele

Einrichtungen zur Abgasreinigung und Behandlung flüssiger Abfallströme sind in vielen Blasbitumenanlagen installiert.

Literatur

[174, HMIP UK 1995]

4.4.2.3 **Behandlung von Abgasen aus der Lagerung und dem Umschlag von Bitumenprodukten**

Beschreibung

Zur Vermeidung von VOC- und Geruchsemissionen kommen folgende Maßnahmen in Betracht:

- Geruchsintensive Gase, die bei der Bitumenlagerung und den Misch- und Einlagerungsvorgängen freigesetzt werden, können einer Nachverbrennungseinrichtung zugeführt werden.
- Für die Abscheidung der bei der Obenbefüllung von Tankschiffen entstehenden flüssigen Aerosole haben sich Elektrofilter in kompakter Bauweise bewährt.
- Adsorption an Aktivkohle.

Ökologischer Nutzen

Verringerung von SO_x-, VOC-, Staub-, Rauch- und Geruchsemissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Energieverbrauch und bei Einsatz eines Nasselektrofilters, Anfall von Abfallstoffen

Betriebsdaten

Bei Behandlung in einer Abgasreinigungsanlage kann eine VOC-Massenkonzentrationen von 150 mg/Nm³ im Reingas eingehalten werden. Im Abgas der Nachverbrennungsanlage kann eine VOC-Massenkonzentration, angegeben als Gesamtkohlenstoff, von 20 mg/Nm³ eingehalten werden (im Dauerbetrieb erreichbare Halbstundenmittelwerte).

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von Emissionen und Geruchsbelästigungen.

Literatur

[167, VDI 2000], [174, HMIP UK 1995]

4.4.2.4 Schwefeldioxidminderung und Schwefelrückgewinnungsanlagen

Beschreibung

Schwefeloxidemissionen können durch Abgasentschwefelung und Schwefelrückgewinnung in einer Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG) verringert werden. Die jeweiligen Verfahren sind in Unterkapitel 4.23 ausführlich beschrieben.

4.4.3 Vorbehandlung von Abwasser

Beschreibung

Abwasser aus dem Überkopfsystem des Oxidationsreaktors wird im Kondensatsammelbehälter gesammelt und kann vor Weiterleitung in die Abwasserbehandlungsanlage in einem Sauerwasserstripper behandelt werden. Bei einigen speziellen Anlagenschaltungen eignet sich das Abwasser aus dem Oxidationsreaktor nicht für eine Vorbehandlung im Sauerwasserstripper und wird direkt zur Abwasserbehandlungsanlage geleitet. Weitere Informationen zur Abwasserbehandlung sind in Unterkapitel 4.24 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Durch die Behandlung im Sauerwasserstripper werden die Schadstofffrachten, wie z.B. H₂S, Öl, Aromaten, flüchtige PAK, Schwefelsäure und geruchsintensive Oxidationsprodukte (Ketone, Aldehyde, Fettsäuren), dieses sauren Abwasserstroms gesenkt und damit die zentrale Abwasserbehandlungsanlage der Raffinerie entlastet.

Medienübergreifende Auswirkungen

Erhöhter Öl- und Feststoffeintrag in den Sauerwasserstripper.

Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Anwendbarkeit

Typisches Behandlungsverfahren für Abwasser aus der Bitumenblasanlage.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der zur zentralen Abwasserbehandlungsanlage geleiteten Schadstofffrachten.

Literatur

[174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001]

4.4.4 Heißölsystem

Description

Ein zentrales Energiesystem zur Versorgung der Teilanlagen der Bitumenproduktionanlage ermöglicht eine kostengünstigere Realisierung der Rauchgasreinigung. Weitere Informationen sind in den Abschnitten 4.23 und 4.3.8 zu finden.

Zur Aufrechterhaltung des pumpfähigen Zustands des Bitumens während der Lagerung werden Heißölsysteme mit Heizschlangen und Öl als Wärmeträger verwendet.

4.5 Katalytisches Kracken (FCC)

4.5.1 Hydrotreatment des FCC-Einsatzguts

Beschreibung

Die katalytische Hydrierung (Hydrotreatment) des FCC-Einsatzes verläuft nach dem gleichen Verfahrensprinzip wie das Hydrotreatment von Heizöl und atmosphärischem Rückstand (siehe Unterkapitel 2.13 und 4.13). Zur Erzeugung von Benzin und Dieselmotorkraftstoff mit niedrigem Schwefelgehalt (<10 ppm) sowie zur Optimierung der Verarbeitungsstruktur im Hinblick auf die Maximierung der Konversion von schweren Rückständen und die Erzeugung von Mitteldestillaten gehen Raffinerien vermehrt dazu über, der FCC-Anlage eine Hydrotreating- oder Hydrokrackanlage vorzuschalten. Gleichzeitig wirkt sich dieser zusätzliche Behandlungsschritt auch positiv auf die Emissionen der FCC-Anlage aus und führt insbesondere zu deutlich verringerten SO₂-Emissionen. Auch auf die NO_x-Emissionen hat die hydrierende Vorbehandlung des FCC-Einsatzes einen positiven Einfluss, wobei jedoch die NO_x-Bildung in erster Linie von der Temperatur und Verbrennungsdynamik im Regenerator bestimmt wird.

Ökologischer Nutzen

Durch Hydrotreatment kann der Schwefelanteil im FCC-Einsatz auf <0,1 – 0,5 Gew.-% (je nach Ausgangsstoff) gesenkt werden. Da in der Regel etwa 9 % dieses Schwefelanteils in das Regeneratorrauchgas gelangen, ermöglicht das Hydrotreatment eine Verringerung der SO₂-Emissionen über das Regeneratorrauchgas um bis zu 90 %. Je nach Einsatzgut können damit im Tagesdurchschnitt SO₂-Gehalte im Rauchgas im Bereich von 25 – 600 mg/Nm³ (3 % O₂) erreicht werden. Von einer Raffinerie wurden SO₂-Emissionswerte >600 mg/Nm³ berichtet, bedingt durch Schwankungen im Schwefelgehalt des Einsatzes um 0,5 %. Laut Fachliteratur ist eine Verringerung des Jahresmittelwerts auf 89 mg/Nm³ (3 % O₂) möglich [54, Gallauner et al. 2009].

Ebenso kann die Bildung von Stickoxiden um bis zu 75 – 85 % gesenkt werden (geringerer Prozentsatz bei Fahrweise mit partieller Oxidation). Dabei ist zu beachten, dass die prozentuale Verringerung der Stickoxidbildung nicht zwangsläufig zu einer Verringerung der NO_x-Emissionen in der gleichen Größenordnung führt (die maximal mögliche Verminderung der NO_x-Emissionen bei Absenkung des Stickstoffgehalts im Einsatzgut um 70 – 80 % beträgt 50 – 60 %). Je nach Einsatzgut können damit im Tagesdurchschnitt NO_x-Gehalte im Rauchgas im Bereich von 50 – 180 mg/Nm³ (3 % O₂) erreicht werden entsprechend einem Jahresmittelwert von nur 71 mg/Nm³ (3 % O₂) [54, Gallauner et al. 2009].

Gleichzeitig werden mit diesem Verfahren Metallemissionen (z.B. Ni, V) in die Atmosphäre verringert und die Katalysatorstandzeit verlängert.

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist der niedrigere Merkaptangehalt der Produkte. Dies wirkt sich positiv auf die nachgeschaltete Prozessstufe, die Merkaptanabscheidung, aus und verringert dort den Anfall an verbrauchter Lauge und die Emissionen in das Abwasser.

Medienübergreifende Auswirkungen

Als medienübergreifende Auswirkungen sind die Erhöhung des Energieverbrauchs und folglich höhere CO₂-Emissionen zu nennen, hauptsächlich bedingt durch den für das Verfahren benötigten Wasserstoff, wie in Unterkapitel 3.14 näher erläutert. So erhöhte sich zum Beispiel in einer Raffinerie nach Installation eines Hydrocrackers (3 Mt/a) und einer zusätzlichen Dampfreforming-Anlage zur Erzeugung von H₂ aus Methan (Durchsatzleistung 220 000 t/a) der Gesamtenergieverbrauch der Raffinerie von ca. 2 auf 2,5 GJ/t Raffinat.

Da jedoch zur Einhaltung der Produktspezifikationen in der Regel eine Wasserstoffbehandlung erforderlich ist, müssen bei der Bewertung der medienübergreifenden Auswirkungen bereits bestehende Auswirkungen mit berücksichtigt werden.

Wie in Unterkapitel 4.13 dargelegt, fällt bei Hydrotreating-Verfahren verbrauchter Katalysator an, der entsorgt werden muss. Außerdem entstehen größere Mengen an H_2S , die dem Sauerwasserstripper und den Schwefelrückgewinnungsanlagen zugeführt werden müssen (und eventuell deren Erweiterung oder kompletten Ersatz erforderlich machen). Des Weiteren findet eine Verlagerung der im FCC-Einsatz enthaltenen Schwermetalle von der FCC-Anlage in den Katalysator des Hydrotreaters statt. Hydrotreatment unter harten Bedingungen kann infolge des reduzierten Schwermetallgehalts der Rauchgase auch zu einer Beeinträchtigung der Entstaubungsleistung des Elektrofilters führen (siehe Abschnitt 4.5.5.2).

Betriebsdaten

Der mit diesem Verfahren erzielbare Entschwefelungsgrad ist abhängig vom Siedebereich des FCC-Einsatzstoffs. Je schwerer der Einsatzstoff, umso mehr Energie muss aufgewendet werden, um denselben Entschwefelungsgrad zu erzielen. Aufgrund des in den einzelnen Katalysatorstufen eingesetzten Wassers fallen 20 – 40 m³/h Sauerwasser an.

Je nach Verarbeitungsstruktur und -strategie der Raffinerie ist der Anteil des einer hydrierenden Behandlung unterzogenen FCC-Einsatzes sehr unterschiedlich. Ausgangsstoffe für FCC-Anlagen sind:

- die Vakuumgasölfraction 375 – 560 °C (Hauptausgangsstoff)
- die atmosphärische Rückstandsfraktion (>375 °C)
- sonstige Prozessströme einschließlich Importströme

Informationen zur Auswirkung der hydrierenden Vorbehandlung des FCC-Einsatzes auf die Staubemissionen der FCC-Anlage sind Table 3.38 zu entnehmen.

Die nachfolgenden Graphiken (Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 unten) zeigen die in einer europäischen Raffinerie erreichte Emissionsminderung nach Inbetriebnahme (Mitte 2005) eines neuen Hydrocrackers mit einer Kapazität von 1 Mt/a zur Behandlung des Einsatzes einer FCC-Anlage mit einer Durchsatzleistung von 1,5 Mt/a. Die Emissionen der FCC-Anlage sanken im Durchschnitt von 1 650 auf 670 t/a (-60 %) bei einer entsprechenden Senkung des durchschnittlichen Schwefelgehalts im Einsatz von 1,5 – 1,7 % auf 0,25 – 0,35 %. In diesem speziellen Anwendungsfall liegt der spezifische Wasserstoffverbrauch im Bereich von 8 – 9 kg H_2 pro Tonne hydrierter Einsatz.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Die Kostenwirksamkeit dieses Verfahren verbessert sich, wenn in der Raffinerie Wasserstoff und ausreichend freie Sauerwasserstripper- und Schwefelrückgewinnungskapazität vorhanden ist. Dessen ungeachtet ist der Hauptgrund für die Anwendung dieses Verfahrens die Optimierung der Verarbeitungsstruktur der Raffinerie.

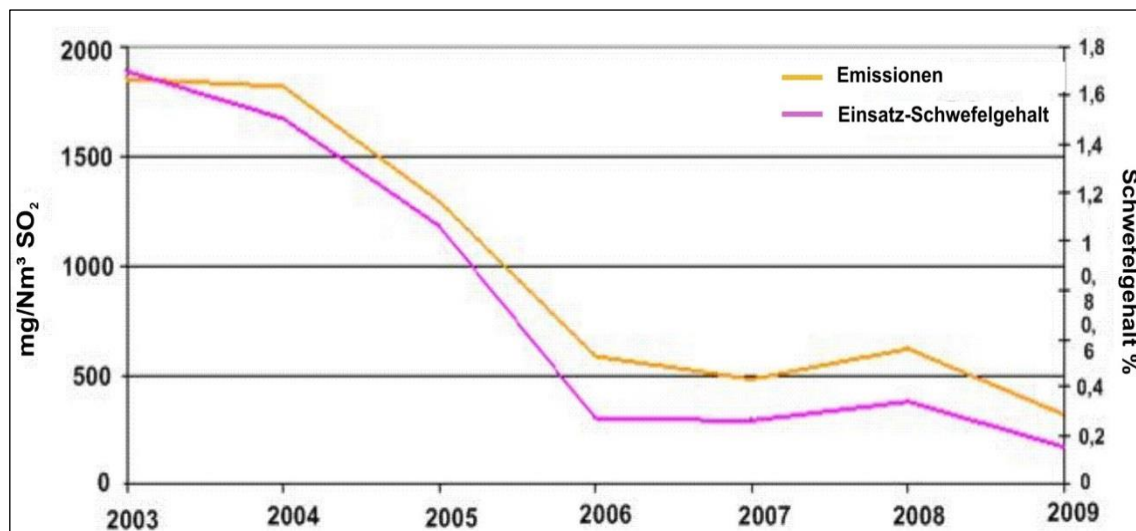


Abbildung 4.1: Schwefelgehalt des FCC-Einsatzes und SO₂-Emissionen nach Hydrotreatment des FCC-Einsatzes

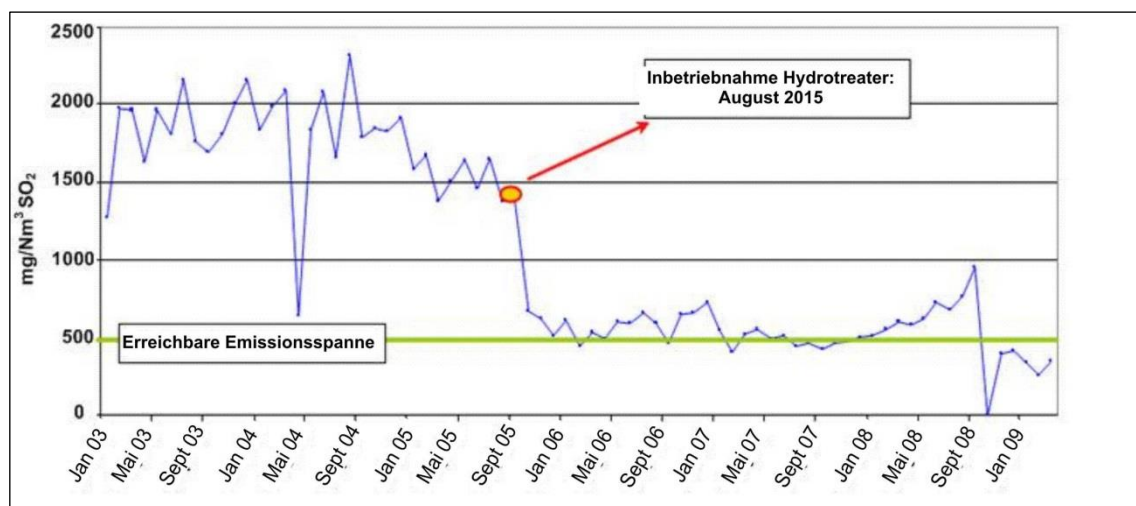


Abbildung 4.2: SO₂-Emissionen im Monatsmittel nach Hydrotreatment des FCC-Einsatzes

Wirtschaftlichkeit

Kostenbeispiele für die hydrierende Behandlung von FCC-Einsatz sind in Tabelle 4.10 und Tabelle 4.11 zusammengestellt.

Tabelle 4.10: Katalytische Hydrierung des FCC-Einsatzes (in der Regel atmosphärischer Rückstand und Vakuumgasöl)

Kapazität (kt/a)	Typische Investitionskosten (in Mio. EUR) einschließlich Einbindung in bestehende Anlagen	Betriebskosten (Mio. EUR/a)
1 250	198	9
2 500	303	17
3 750	394	26
Anmerkung: Die angegebenen Kosten beruhen auf der Annahme, dass ausreichend Platz für die Installation der Anlage sowie ausreichend Schwefelrückgewinnungs- und Sauerwasserstripperkapazität vorhanden sind. Muss zusätzlicher Wasserstoff erzeugt werden, so bewegen sich die typischen Investitionskosten für eine neue Wasserstoffanlage zur Versorgung eines Hydrotreaters oder Hydrocrackers mit einer Kapazität von 2 500 kt/a in der Größenordnung von EUR 60 - 75 Mio. Aktualisierte Kosten, CONCAWE, 2010		
Quellen: [163, FWE 1999], CONCAWE 2010		

Tabelle 4.11: Kostenspannen für einen Hydrotreater am Beispiel typischer FCC-Schaltungen bei einer FCC-Kapazität von 1,5 Mt/a

Kostenparameter	Entschwefelung von Destillaten	Entschwefelung von schweren Rückstand	Hydrotreating von FCC-Einsatz zur NO _x -Minderung
Kapazität	1,5 Mt/a	1,5 Mt/a	1,5 Mt/a FCC-Anlage mit CO-Boiler
Investitionskosten (Mio. EUR)	80 – 100 ⁽³⁾ 45 – 50 ^(1, 2)	200 – 300 ^(2, 3)	80 - 100
Betriebskosten (Mio. EUR/a)	4 - 9	15 – 25 ⁽³⁾ 30 – 50 ²	4 – 9
⁽¹⁾ ohne H ₂ -Erzeugungs- und H ₂ S-Verarbeitungsanlagen			
⁽²⁾ [151, Sema, Sofres 1991]			
⁽³⁾ [166, CONCAWE 1999]			

In einem aktuellen Beispiel (Fragebogen Nr. 36) werden folgende Kosten für einen Hydrotreater zur Behandlung von 56 % des Einsatzes einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1,5 Mt/a genannt:

- Gesamtinvestitionskosten (2005): EUR 230 Mio. für drei Behandlungsanlagen (mit einer Gesamtkapazität von 1,05 Mt/a), notwendige Umbauten an der FCC-Anlage und die zugehörigen Schwefelrückgewinnungs- und Sauerwasserbehandlungsanlagen
- Energiekosten: EUR 7,15/t behandelter Einsatz (2009)
- Ungefähre Wasserstoffkosten (pro Jahr): EUR 0,5 Mio. (Festpreis) + EUR 1 420/t erzeugter Wasserstoff (2009) bei einem spezifischem Verbrauch von 8 – 9 kg H₂/t behandelter Einsatz
- Die Betriebskosten einschließlich H₂ (Festpreis) belaufen sich insgesamt auf EUR 7,75/t behandelter Einsatz entsprechend spezifischen Kosten von 6 640 EUR/t vermiedener SO₂-Emissionen.

Von einem anderen Anlagenbetreiber (Fragebogen Nr. 32) werden folgende Daten für die hydrierende Vorbehandlung von 3 Mt FCC-Einsatz genannt:

- Minderung der SO₂-Emissionen um 3,7 kg/t behandelter Einsatz
- aufgewandte Betriebs- und Hilfsstoffe: 9,6 kg H₂, 30,8 kWh elektrischer Strom und 556 MJ Brennstoff pro Tonne behandelter Einsatz
- Die Gesamtbetriebskosten belaufen sich auf EUR 19,3/t behandelter Einsatz entsprechend spezifischen Kosten von 5 200 EUR/t vermiedener SO₂-Emissionen.

Anmerkung: In die Betrachtung der Betriebskosten des Hydrotreaters sollten zum Teil auch die verbesserten Produkteigenschaften mit einfließen, da dies letztlich der Hauptzweck der hydrierenden Behandlung ist.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Hauptgrund für die Anwendung dieses Verfahrens ist das Erzielen höherer Produktqualitäten, da sich mit hydrierten Einsatzstoffen höhere Konversionsraten realisieren lassen. Ohne vorgeschaltetes Hydrotreating des FCC-Einsatzes müssen die in der FCC-Anlage erzeugten Produkte zur Einhaltung der Produktspezifikationen zum Großteil einer Nachbehandlung unterzogen werden. Darüber hinaus hat das Regeneratorrauchgas einen wesentlichen Anteil an den SO_x/NO_x -Emissionen der Raffinerie insgesamt. Die Entschwefelung oder das Hydrocracken des Einsatzgutes unter schonenden Bedingungen bietet eine Möglichkeit zur Reduzierung dieser Emissionen.

Anwendungsbeispiele

Es gibt eine Vielzahl von Beispielen. Laut Angaben von TWG-Mitgliedern wird dieses Verfahren an 16 von 56 europäischen Raffineriestandorten angewendet.

Literatur

[220, IFP 2000], [166, CONCAWE 1999], [163, FWE 1999], [151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Austria 1998], [221, Italy 2000], [207, TWG 2001], [Specific attachments to Questionnaires n° 31, 32, 36, 39], [270, CONCAWE 2012]

4.5.2 Abhitzeessel und Expander zur Energierückgewinnung aus dem FCC-Regeneratorrauchgas

Beschreibung

Die Wärmerückgewinnung aus dem Regeneratorrauchgas erfolgt in einem Abhitzeessel oder CO-Boiler. Der Wärmeinhalt der Reaktordämpfe wird im Hauptfraktionierturm durch Wärmeintegration mit der Gastrennungsanlage zurückgewonnen, während die Restwärme von Produkt- und Kreislaufströmen zur Vorwärmung des Einsatzes und zur Dampferzeugung genutzt wird. Die im CO-Boiler erzeugte Dampfmenge reicht in der Regel zur Deckung des Dampfbedarfs der FCC-Anlage aus. Zur weiteren Steigerung der Energieeffizienz kann ein Expander zur Rückgewinnung von Druckenergie aus dem Regeneratorrauchgas eingesetzt werden. Ein vereinfachtes Schema eines Abhitzeessels und Expanders in einer FCC-Anlage ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

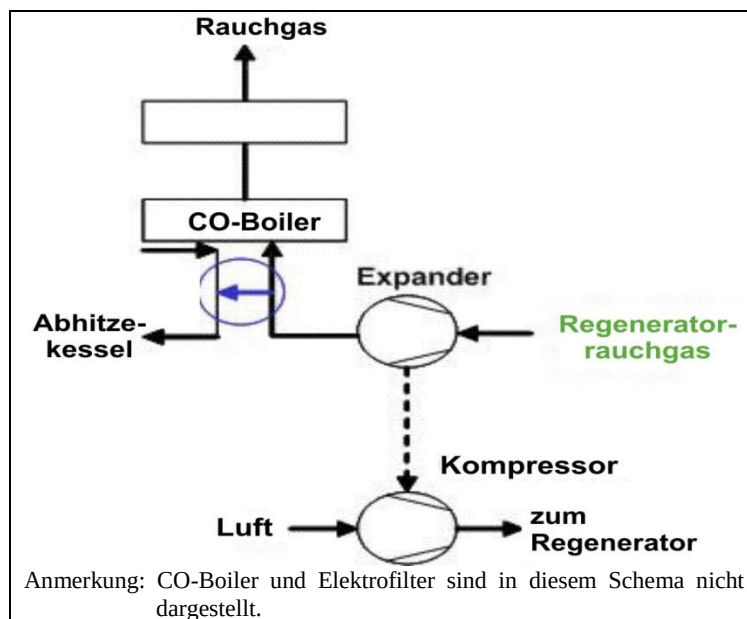


Abbildung 4.3: Abhitzeessel und Expander zur Energierückgewinnung aus dem FCC-Regeneratorrauchgas

Ökologischer Nutzen

Im Abhitzeessel erfolgt die Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas, während im Expander ein Teil der Druckenergie zur Verdichtung der für den Regeneratorbetrieb benötigten Luft zurückgewonnen wird. So wurde zum Beispiel in einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 5 Mt/a durch Rückgewinnung von Druckenergie aus dem Regeneratorrauchgas mittels Expander eine Energieeinsparung von 15 MW_e erzielt.

Medienübergreifende Auswirkungen

Im Abhitzeessel werden große Mengen an Katalysatorstaub abgeschieden. Neuere Abhitzeessel sind mit Einrichtungen, wie z.B. Zyklone, ausgestattet, die die Ablagerung von Katalysatorstaub verhindern oder aber mit Vorrichtungen zur kontinuierlichen Abreinigung der Heizflächen (z.B. Ultraschalltechnologie), während ältere Abhitzeessel in der Regel einmal pro Schicht mittels Rußbläsern gereinigt werden. Während der Reinigung (oder dem Rußblasen) der Heizflächen in CO-Boilern können die Staub- und Schwermetallemissionen um bis zu 50 % ansteigen.

Tabelle 4.12 zeigt die Staub- und Schwermetallemissionen bei Normalbetrieb und beim Rußblasen am Beispiel dreier deutscher Raffinerien, in denen ein Elektrofilter zur Entstaubung der FCC-Regeneratorrauchgase eingesetzt wird.

Tabelle 4.12: Emissionen während des Rußblasezyklus am Beispiel dreier deutscher Raffinerien

Referenz	Kapazität	Einsatz	Betriebsart	Staub		Schwermetalle ⁽²⁾ ⁽³⁾	
				Konz. ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Fracht (kg/h)	Konz. ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Fracht (g/h)
Raffinerie 1	82 %	Atmosphärischer Rückstand, unkonvertiertes Gasöl	Normalbetrieb	11,7	1,07	0,091	8,4
			Rußblasen	18,7	1,71	0,140	12,9
Raffinerie 2	79 %	Atmosphärischer Rückstand, schwere und leichte Paraffine	Normalbetrieb	6,70	0,53	0,076	6,1
			Rußblasen	10,2	0,80	0,115	9,0
Raffinerie 3	79 %	n.a.	Normalbetrieb	6,70	0,95	0,033	3,5
			Rußblasen	9,70	1,43	0,052	7,7

(¹) Konzentrationen, angegeben als Mittelwert (3*Halbstundenmittelwerte) in mg/Nm³ (3 % O₂, trockenes Abgas), ermittelt aus den kontinuierlich gemessenen Emissionswerten
(²) Bei den Schwermetallen handelt es sich um Ni, außer bei Raffinerie 1 wo Ni, Cu und V erfasst wurden.
(³) Die Schwermetallkonzentrationen wurden gemäß nationaler Vorschriften aus den auf den Quarzfiltern niedergeschlagenen Staubbestandteilen bestimmt.
Quelle: TWG 2010

Betriebsdaten

Durch die Energierückgewinnung aus dem Regeneratorrauchgas reduziert sich zwar die Leistung des CO-Boilers, doch trägt diese Maßnahme insgesamt zu einer höheren Energierückgewinnung aus dem FCC-Prozess bei.

Anwendbarkeit

Eine Nachrüstung kann sich wegen der engen Platzverhältnisse in Raffinerien als schwierig erweisen. Bei kleineren Anlagen oder Niederdruckanlagen ist der Einsatz eines Expanders wirtschaftlich nicht gerechtfertigt.

Wirtschaftlichkeit

Zur Rückgewinnung von Druckenergie mittels Expander muss das Regeneratorrauchgas in einem vorgeschalteten Hochtemperaturstaubabscheider weitgehend von Staub befreit werden, was sich in entsprechend hohen Investitionskosten niederschlägt. Sowohl Turbo-Expander als auch Abhitzeessel sind teuer in der Anschaffung.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Energierückgewinnung.

Anwendungsbeispiele

Expander zur Rückgewinnung von Druckenergie aus dem Regeneratorrauchgas werden ausschließlich in neueren FCC-Anlagen mit hoher Kapazität eingesetzt.

Literatur

[172, MRI 1997], [207, TWG 2001], [263, TWG 2010]

4.5.3 Katalysatorwahl**Beschreibung**

Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Einsatz eines hochwertigeren FCC-Katalysators. Hierdurch werden eine verbesserte Produktausbeute sowie auch eine verbesserten Toleranz gegenüber Metallen (insbesondere V und Ni) bei gleichzeitiger Reduzierung des Katalysatorabfalls und Verringerung der Frischkatalysatorzugabe.

- Einsatz eines abriebfesten Katalysators zur Reduzierung der täglichen Katalysatorzugabe und Staubemissionen aus dem Regenerator. Emissionsminderungen ergeben sich sowohl durch geringere Freisetzung von Feinstäuben aus dem Frischkatalysator als auch durch die höhere Abriebfestigkeit des Katalysators während des Anlagenbetriebs. Hierzu kommen in der Regel Katalysatoren auf Tonerdebasis (z.B. Al-Sol-Bindertechnologie) zur Anwendung. Die resultierenden Abriebpartikel sind wesentlich härter als im Fall der in der Vergangenheit eingesetzten Katalysatoren auf Kieselerdebasis.

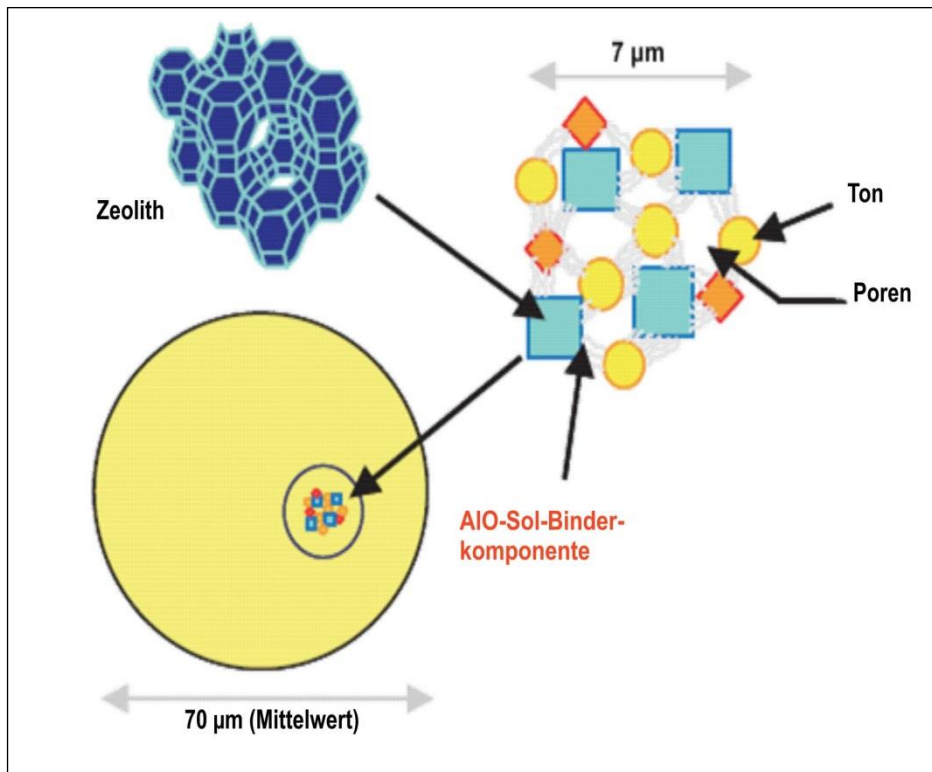


Abbildung 4.4: Typischer Aufbau eines abriebfesten Katalysators für FCC-Anwendungen

Ökologischer Nutzen

Die Wahl eines optimalen Katalysators für das FCC-Verfahren bietet folgende Vorteile für die Umwelt:

- Verbesserte Produktausbeute des FCC-Prozesses um bis zu 20 % und somit weniger Koksbildung und weniger Katalysatorabfall
- Verbesserte Recyclingfähigkeit des Katalysators
- Verringerung des Rauchgasstaubgehalts vor der Rauchgasreinigung auf 300 mg/Nm³

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine besonderen.

Betriebsdaten

Ergebnisse aus einem 100-tägigen Versuchsbetriebs [24, Bruhin et al.2003] haben gezeigt, dass durch Umstellung von einem Si-Sol- auf einen Al-Sol-Katalysator nach einer Übergangszeit von 50 – 100 Tagen eine Verringerung der staubförmigen Emissionen (bei konstantem O₂-Gehalt) um bis zu 50 % erreicht werden kann.

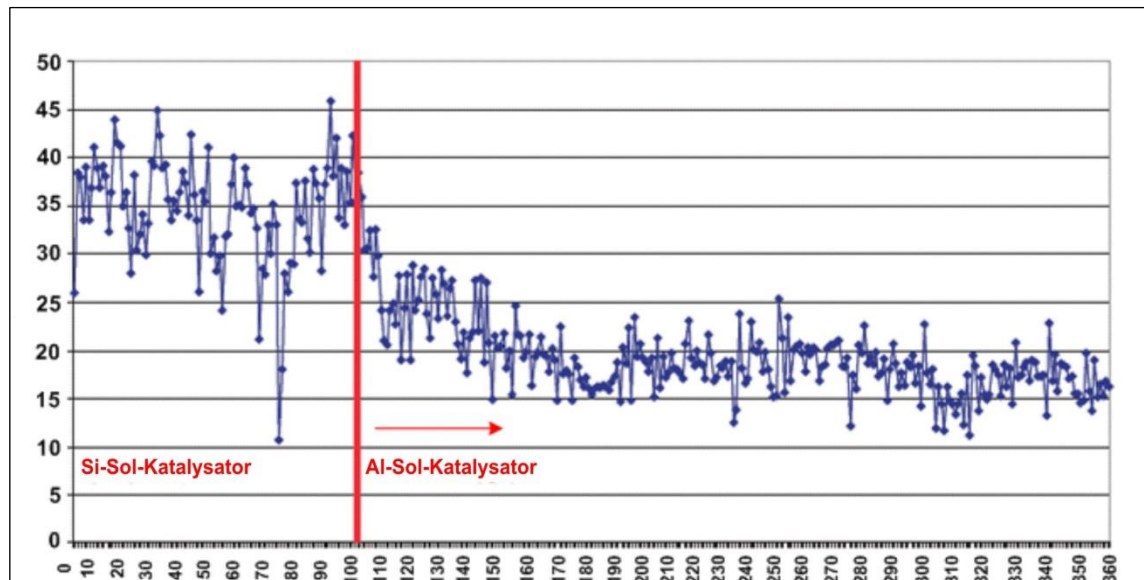


Abbildung 4.5: Einfluss eines abriebfesten Katalysators auf die Staubemissionen (mg/Nm^3) nach einer Betriebszeit von 100 Tagen

Anwendbarkeit

Soweit noch keine Katalysatoroptimierung vorgenommen wurde, ist ein Katalysatorwechsel in der Regel zu bevorzugen. In Ausnahmefällen kann sich ein Katalysatorwechsel jedoch negativ auf die Leistung der FCC-Anlage auswirken.

Wirtschaftlichkeit

Investitionskosten: keine

Betriebskosten: vernachlässigbar

Treibende Kraft für die Umsetzung

Prozessanforderungen und Reduzierung von Feinststaubemissionen

Anwendungsbeispiele

In der Mehrzahl der in Europa betriebenen FCC-Anlagen werden bereits optimierte Katalysatoren eingesetzt.

Literatur

[24, Bruhin et al.2003], [156, MCG 1991], [166, CONCAWE 1999]

4.5.4 Maßnahmen zur Minderung von NO_x -Emissionen

Dieser Abschnitt behandelt die für FCC-Anlagen in Betracht kommenden Maßnahmen zur Rauchgasentstickung. Hierzu zählen prozessintegrierte Maßnahmen, die sehr spezifisch sind und größtenteils auf die Reduzierung der Stickoxidbildung durch Einsatz oder Optimierung unterschiedlicher Katalysatoren und Katalysatorzusätze abzielen sowie Einfluss auf die drei Hauptquellen von Stickstoff im FCC-Regenerator nehmen: Stickstoffverbindungen im Koks, die vom Stickstoffgehalt des Einsatzstoffs herrühren, Stickstoff aus der Luftzufuhr zum Regenerator und im Fall von Anlagen mit Teilverbrennung, Stickstoff aus der den CO-Boilern zugeführten Verbrennungsluft. Die Bildung von Stickoxiden wird maßgeblich vom O_2 -Überschuss im Rauchgas bestimmt. Bei schlechter O_2 -Verteilung im Regeneratorbett kann es lokal zu sehr unterschiedlicher NO_x -Bildung kommen.

4.5.4.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beschreibung

Siehe Abschnitt 4.23.3.3.

Ökologischer Nutzen

Je nach Bauart der FCC-Anlage (Voll- oder Teilverbrennung in Verbindung mit einem CO-Boiler) und Einsatzstoff liegt die NO_x -Konzentration am Eintritt des SCR-Reaktors zwischen $200 - 2\,000 \text{ mg/Nm}^3$ bei 3 % O_2 . Bei schwereren Einsatzstoffen entstehen tendenziell höhere NO_x -Emissionen. Abhängig von der Eintrittskonzentration sind NO_x -Minderungsgrade von 80 – 90 % bzw. Reingaswerte von $20 - 250 \text{ mg NO}_x/\text{Nm}^3$ bei 3 % O_2 erreichbar. Bei einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1,65 Mt/a zum Beispiel entsprechen diese Minderungsgrade in etwa einer Verringerung des jährlichen NO_x -Ausstoßes um 300 t (bei durchschnittlichen NO_x -Gehalten von 450 mg/Nm^3 im Rohgas und 50 mg/Nm^3 im Reingas und einem Rauchgasvolumenstrom von $0,7 \cdot 10^9 \text{ Nm}^3/\text{a}$).

Die SCR-Reaktoren sind überwiegend mit einem CO-Oxidationskatalysator ausgestattet, der dem SCR-Katalysator vorgeschaltet ist. Am Oxidationskatalysator wird CO zu 95 % in CO_2 umgesetzt. Auch in SCR-Anlagen ohne CO-Oxidationskatalysator wird durch Reaktion von CO mit NO unter Bildung von molekularem Stickstoff in einem gewissen Umfang CO in CO_2 umgewandelt.

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Abschnitt 4.23.3.3. In FCC-Anlagen insbesondere kann die Anwendung von SCR-Technologie zu einer Verringerung der potenziell mittels Turboexpander rückgewinnbaren Energie führen, da sich hierdurch der Druckverlust über den Regeneratorkopfkreislauf erhöht. Außerdem steigt der Druckverlust über den Katalysator im Laufe des Betriebs an und verringert so das Betriebsfenster für den Turboexpander. Dies gilt insbesondere für bestehende Anlagen mit fixen Druckprofilen. Als Folge kann sich der thermische Wirkungsgrad verschlechtern.

Betriebsdaten

Bei FCC-Anlagen mit nachgeschalteter SCR ist mit zunehmender Betriebszeit mit einer Verschlechterung der Katalysatorleistung und einer Erhöhung des Druckverlust über den Katalysator zu rechnen, hauptsächlich bedingt durch Ablagerungen von Katalysatorstaub und Sulfaten auf dem SCR-Katalysator. Die theoretische Katalysatorstandzeit beträgt etwa vier Jahre, kann jedoch, je nach Abscheideleistung der vorgeschalteten Entstaubungseinrichtung und den Betriebsbedingungen, erheblich schwanken. Dies wird in den folgenden beiden Beispielen nochmals verdeutlicht.

- An einem europäischen Raffineriestandort wurden aufgrund großer Probleme mit Katalysatorablagerungen (Fouling) umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Wie aus Abbildung 4.6 hervorgeht, lag die Hautursache hierfür in der zu hohen Gaseintrittstemperatur (meistens über 362°C mit Spitzen über 370°C). Um einer Verschlechterung des Wirkungsgrads entgegenzuwirken, erhöhte der Anlagenfahrer die NH_3 -Dosierung auf bis zu 120 % der stöchiometrischen Menge.
- Andererseits sind aktuelle Beispiele aus Europa zu nennen, bei denen Katalysatorstandzeiten von sechs bis sieben Jahren und länger erreicht wurden. Ein Sonderfall stellt die Preem Raffinerie Lysekil (SE) dar, wo die im Jahr 1994 eingebauten ersten drei SCR-Katalysatorlagen 2010 noch in Betrieb waren. Ausgehend von aktuellen Testergebnissen ist eine Katalysatorstandzeit von 140 000 bis 150 000 Stunden zu erwarten.

Die Katalysatorstandzeit kann durch Betrieb der SCR-Anlage unterhalb der Nennlast und eine gründliche Rohgasentstaubung vor Eintritt in den SCR-Reaktor verlängert werden. Zur Feststellung, ob ein Fouling-Risiko (hohe Staubfracht) bzw. ein thermophoretisches Fouling-Risiko (Feinstaub) vorliegt, sollte das der SCR zugeführte Rohgas auf Staubfracht und Korngrößenverteilung analysiert werden. Gegebenenfalls müssen Einrichtungen zur

Reduzierung der Staubbeladung, wie z.B. Rußbläser, vorgesehen werden. Allgemeine Betriebsdaten für SCR-Anlagen sind in Abschnitt 4.23.3.3 aufgeführt.

Tabelle 4.13 zeigt die Betriebsergebnisse von mit SCR-Technik ausgestatteten FCC-Anlagen.

Tabelle 4.13: Berichtete NO_x-Minderungsgrade für sechs mit SCR-Technik ausgestattete FCC-Anlagen

Referenzdatensatz [Fragebogen]	FCC-Typ	Rohgas- werte	Rein- gas- werte	NO _x - Minderungs- grad	Ammoniak- schlupf	SCR- Abschalthäufig- keit/ Sonstige Informationen
CONCAWE 1 ⁽¹⁾ (²)	Vollverbrennung mit Hilfsboiler	36 - 244	2 - 26	88 %	–	4 Jahre
CONCAWE 2 ⁽¹⁾ (²)	Vollverbrennungs- anlage	25 - 211	3 - 13	91 %	–	7 – 17 Monate
CONCAWE 3 ⁽¹⁾ (²)	Teilverbrennung mit CO-Boiler	318	99	85 % (<70 % zum Ende der Katalysator- standzeit)	–	4 Jahre
[Nr.° 27] ⁽³⁾	Vollverbrennungs- anlage	–	249,6	79,1 %	–	– 1 351 t vermiedene NO _x - Emissionen (2006)
US-Raffinerie CITGO Lemont (IL)	k.A.	200 ppmv	<20 ppmv (⁴)	90 %	–	Inbetriebnahme 2008 SCR-Anlage mit nachgeschal- tetem Nasswäscher
US-Raffinerie SHELL Deer Park (TX)	k.A.	200 ppmv	<20 ppmv (⁴)	90 %	unterhalb der Nachweis- grenze	Inbetriebnahme 2004 SCR-Anlage mit nachgeschal- tetem Nasswäscher
⁽¹⁾ Tagesmittelwerte in mg/Nm ³ (3 % O ₂ , trockenes Abgas), ermittelt aus den kontinuierlich gemessenen Emissionswerten ⁽²⁾ Mittelwerte berechnet aus dem 5% – 95% Perzentilbereich des kompletten verfügbaren Datensatzes ⁽³⁾ Jahresmittelwert in mg/Nm ³ (3 % O ₂ , trockenes Abgas), ermittelt aus den kontinuierlich gemessenen Emissionswerten ⁽⁴⁾ Jahresmittelwerte berechnet aus den kontinuierlich gemessenen Emissionswerten, angegeben in ppmv bei 0 % O ₂ ; 20 ppmv NO _x entsprechen in etwa 32 mg/Nm ³ bei 3 % O ₂ . Quellen: 1 – 3: CONCAWE; 27: TWG-Datenerhebung 2010; US-Raffinerien: [140, Jensen-Holm et al.2010]						

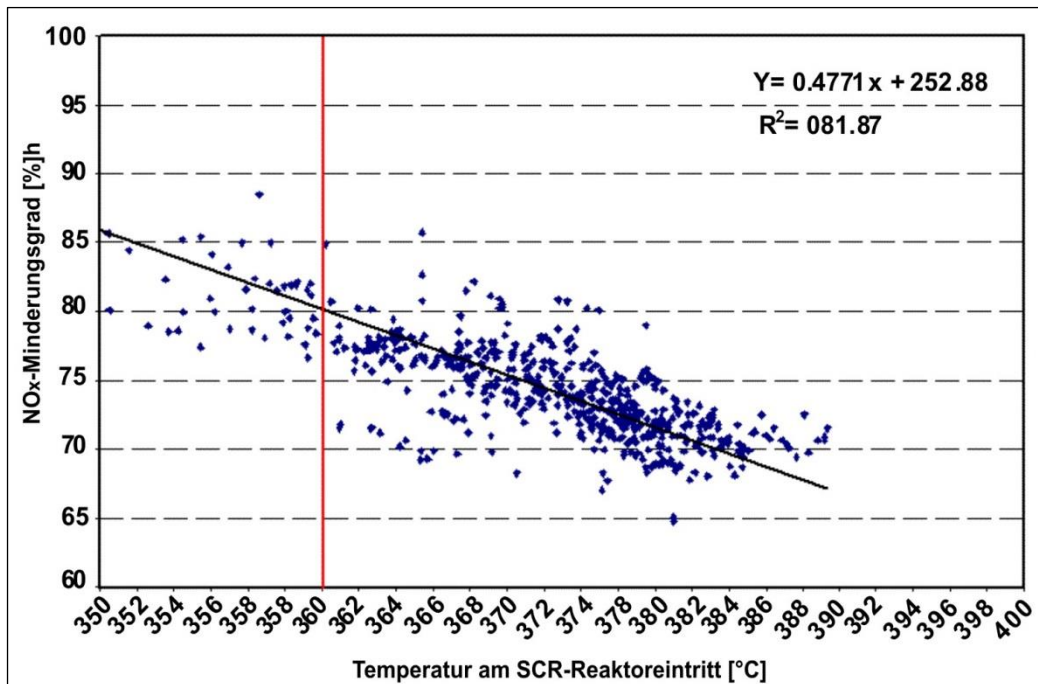


Abbildung 4.6: NO_x-Minderungsleistung in Abhängigkeit von der Temperatur am SCR-Reaktoreintritt am Beispiel einer FCC-Anlage in Europa

Anwendbarkeit

Aufgrund des breiten Temperaturfensters (300 - 400 °C) bietet das SCR-Verfahren die nötige Flexibilität für Nachrüstungen. Allerdings müssen zur optimalen Einstellung des Temperaturfensters eventuell Anpassungen an bestehenden Hilfsboilern, CO-Boilern und Abhitzekesseln vorgenommen werden.

Nachteilig ist der hohe Platzbedarf dieser Anlagen. Die Nachrüstung einer FCC-Anlage mit einer SCR-Entstickung erfordert häufig einen neuen Abhitzekessel (vollständige Verbrennung) oder einen CO-Boiler (partielle Verbrennung), sofern nicht bereits vorhanden. Die Entstickungsanlage sollte vorzugsweise in den Abhitzekessel integriert werden. Da das SCR-Verfahren in oxidierender Atmosphäre arbeitet, kann es nicht dem CO-Boiler vorgeschaltet werden (partielle Verbrennung).

Aufgrund des potenziellen Risikos einer Verschmutzung des SCR-Katalysators durch den mit dem Rohgas eingetragenen Staub kann eine zusätzliche Entstaubungseinrichtung vor dem SCR-Reaktor notwendig werden.

Wie beim SNCR-Verfahren ist die Ammoniakdosierung aufgrund des Korrosionsrisikos in den nachgeschalteten Anlagen nach oben begrenzt.

Wirtschaftlichkeit

Beispielhafte Kosten für SCR-Anlagen in FCC-Anwendungen sind in Tabelle 4.14 zusammengestellt.

Tabelle 4.14: Kostenbetrachtung des SCR-Verfahrens in FCC-Anwendungen

Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	Minde-rungs-grad (%)	NO _x -Reingasgehalt (mg/Nm ³)	Investitions-kosten (Mio. EUR)	Betriebs- und Instand-haltungskosten (Mio. EUR/a)	Spezifische Entstickungskosten ⁽⁴⁾ (EUR/t vermiedenes NO _x)
1,65	90	40	3,8 (SEK 33 Mio.) ^{(1) (2)}	0,24 (SEK 2 Mio.) ⁽³⁾	2 103
1,5	85	120	6,3 – 13	0,4 - 0,8	2 023
1,5	85	37,5	1,2 – 3,6 ⁽⁵⁾	0,12 - 0,48	2 042

⁽¹⁾ Kosten in Originalwährung – Errichtet in 1994
⁽²⁾ Einschließlich SCR-Reaktor, Einrichtungen zur Ammoniaklagerung, Eindüstechnik und Erstkatalysatorfüllung
⁽³⁾ Betriebs- und Instandhaltungskosten einschließlich Kosten für Ammoniak, Dampf und Katalysatorausaustausch
⁽⁴⁾ Einschließlich CO-Boiler
⁽⁵⁾ Unter Zugrundelegung der gleichen Wirtschaftlichkeitsanalyse wie in Tabelle 4.15
 Anmerkung: Alle Kostenangaben beziehen sich auf eine Neuanlage.

Aktuelle Kostendaten für das SCR- und SNCR-Verfahren sind in Tabelle 4.17 zusammengestellt.

Tabelle 4.15 zeigt eine detaillierte Kostenbetrachtung für das SCR-Verfahren in FCC-Anlagen (Basisjahr 2000).

Tabelle 4.15: Hauptkostenfaktoren für SCR-Anlagen (Rohgasschaltung) in FCC-Anwendungen

Kostenfaktor	Wert	EUR/Einheit	EUR/a
Betriebsstunden (h/a)	8 000		
Investitionskosten (Mio. EUR)	1,45		
Basis für die jährliche Rückzahlung: Anzahl Jahre Zinssatz (%)	15 6		
Jährliche Rückzahlung einschl. Zinsen (EUR/a)	150 000		
Anteilige Investitionskosten einschl. Zinsen			150 000
Katalysatorvolumen (m ³)	20		
Standzeit (in Jahren)	8		
Katalysatorausaustausch (m ³ /a)	2,5	EUR 15 000/m ³	
Durchschnittliche Kosten für den Katalysatorausaustausch (EUR/a)	36 300		
Katalysatoren			36 300
Wartung + Verschleiß (% Investitionskosten)	2		
Wartung + Verschleiß (EUR/a)	29 000		
Wartung + Verschleiß			29 000
Druckverlust (mbar)	8		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	0	EUR 3,6/GJ	0
Elektrische Energie (kWh/h)	88	EUR 0,065/kWh	46 000
Ammoniakwasser (kg/h)	36,96	EUR 0,25/kg	75 200
Kosten insgesamt			336 269
Anmerkung: SCR-Anlage zur Entstickung eines Rauchgasvolumenstroms von 100 000 Nm ³ /h; NO _x -Minderung von 1000 mg/Nm ³ , bezogen auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt, auf eine Reingaskonzentration von <200 mg NO _x /Nm ³ . Die Eintrittskonzentration kann zwischen 200 und 2 000 mg/Nm ³ bei 3 % O ₂ schwanken. Mit dem SCR-Verfahren werden Reingaswerte von 80 - 120 mg/Nm ³ erreicht.			

Bezüglich eines Kostenvergleichs der unterschiedlichen NO_x-Minderungstechniken, siehe auch Tabelle 4.18.

Laut CONCAWE Report 6/11 ist von folgenden Kosten (2011) für eine FCC-Anlage mit einer Kapazität von 2Mt/a auszugehen (siehe Anhang 8.3):

- Investitionskosten: EUR 50 - 75 Mio.
- Jährliche Kapitalkosten: EUR 6 - 14 Mio.
- Kosten pro vermiedene Tonne Schadstoffausstoß: EUR 25 000 – 60 000/t NO_x.

Eine vorläufige Kostenanalyse für die Nachrüstung einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 57 500 bpd (3Mt/a) mit SCR-Technologie zeigt die folgenden Werte (2007):

- Investitionskosten: GBP 15 Mio. (EUR 22,2 Mio. zum 2/07/2007),
- Betriebskosten: GBP 0,54 Mio. pro Jahr (EUR 0,80 Mio. pro Jahr),
- Geschätzte Verringerung der NO_x-Fracht: 80 t/a (unter Annahme eines Minderungsgrads von 50 %),
- Spezifische jährliche Kosten: GBP 34 079 (EUR 50 442) pro t/a vermiedene NO_x-Emissionen (unter Annahme einer Lebensdauer von 15 Jahren)

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbeispiele

Das SCR-Verfahren wird in mindestens sechs FCC-Anlagen weltweit sowie in zwei FCC-Anlagen in Europa eingesetzt: Preemraff Lysekil (Schweden) und Shell Pernis (Niederlande).

Literatur

[17, Jeavons and Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [172, MRI 1997], [191, UBA Austria 1998], [198, UKPIA 2000], [228, TWG 2000], [246, AL Group 2001], [Site questionnaires n°27, 39, 42]

4.5.4.2 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Beschreibung

Eine allgemeine Beschreibung des SNCR-Verfahrens ist Abschnitt 4.23.3.2 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Mit diesem Verfahren lassen sich bei FCC-Anlagen NO_x-Minderungsgrade von 30 % – 50 % erzielen. Im Tagesmittel können Minderungsgrade von bis zu 70 % erreicht werden. Abhängig vom Stickstoffgehalt im FCC-Einsatz sind Reingaskonzentrationen zwischen <100 und 400 mg/Nm³ bei 3 % O₂ erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen

Medienübergreifende Auswirkungen des SNCR-Verfahrens werden in Abschnitt 4.23.3.2 behandelt.

Problematisch bei der Anwendung von SNCR-Technik in FCC-Anlagen ist der mögliche Anstieg der CO-Emissionen. Im unteren Bereich des SNCR-Temperaturfensters kann die CO-Oxidation durch Ammoniak gehemmt werden mit der Folge erhöhter CO-Emissionen bei Niedertemperatur-CO-Boilern.

Betriebsdaten

Tabelle 4.16 zeigt die Betriebsergebnisse von drei FCC-Anlagen, die SNCR-Technik zur Entstickung des Regeneratorrauchgases einsetzen.

Tabelle 4.16: Berichtete NO_x-Minderungsgrade am Beispiel von drei mit SNCR-Technik ausgestatteten FCC-Anlagen

Referenz-datensatz	FCC-Typ	Rohgas-werte	Reingas-werte	NO _x -Minde-rungsgrad	Ammo-niak-schlupf	Bemerkungen
CONCAWE 4	Vollverbrennung mit Hilfsboiler	123 - 410	n.a.	23	<15	–
CONCAWE 5	Vollverbrennung mit Hilfsboiler	90 - 530	50 - 180	50	8	95% Perzentil: 81 % (1h-Mittelwert)
CONCAWE 6	Teilverbrennung mit CO-Boiler	318	99	67	10	95% Perzentil: 78 % (1h-Mittelwert)

Anmerkung: Tagesmittelwerte in mg/Nm³ (3 % O₂, trockenes Abgas).
Ermittelt aus den kontinuierlich gemessenen Emissionswerten
Gemäß Angaben der Anlagenbetreiber sind die erzielbaren NO_x-Minderungsgrade von der Eintrittskonzentration abhängig.
Quelle: CONCAWE 4/09

Von einer deutschen Raffinerie wurden folgende Langzeitmesswerte für eine FCC-Anlage mit SNCR-Technik berichtet:

- NO_x-Reingasgehalt <100 mg/Nm³ (Online-Messung)
- CO-Reingasgehalt <90 mg/Nm³.
- FCC-Anlage mit Teilverbrennung und CO Boiler
- Gesamtstickstoffgehalt des FCC-Einsatzes: ca. 1 200 ppm (bestimmt durch regelmäßige Analyse des Einsatzes)
- Ammoniakwassermenge: 300 l/h (mit einer Konzentration von 8 – 10 %)

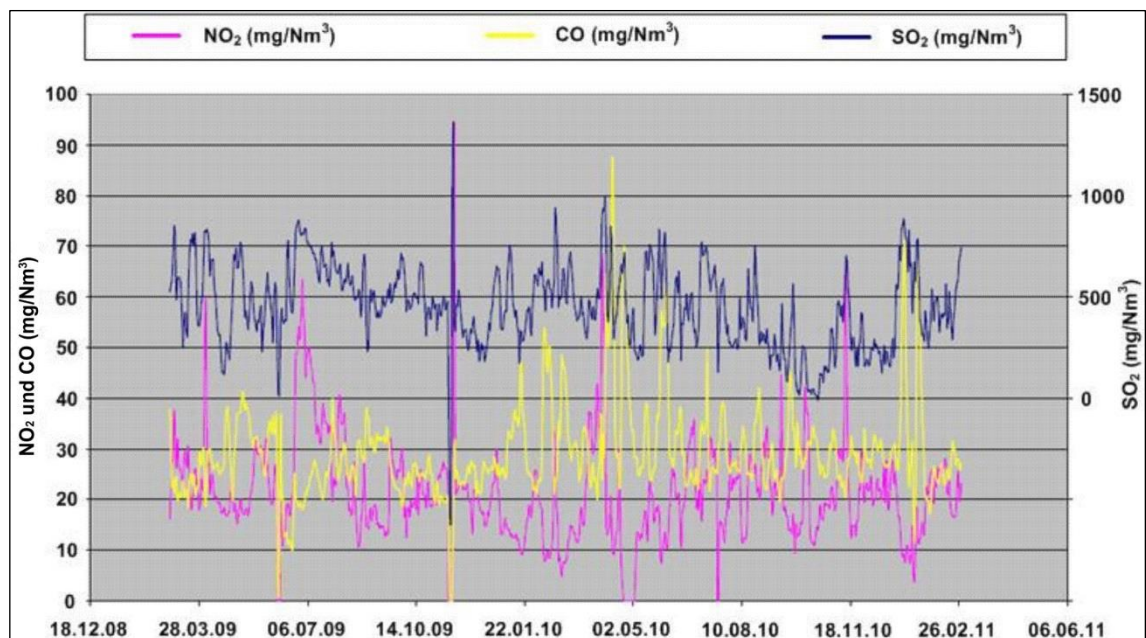


Abbildung 4.7: Luftemissionen einer mit SNCR-Technik ausgestatteten FCC-Anlage in einer deutschen Raffinerie

Anwendbarkeit

Das SNCR-Verfahren eignet sich für FCC-Anlagen in Teilverbrennungsfahrweise mit CO-Boilern und Vollverbrennungsfahrweise mit Hilfsboilern, vorausgesetzt eine ausreichende

Verweilzeit im erforderlichen Temperaturfenster ist im Kessel gewährleistet. Bei Kesselabschaltungen ist die Funktion von SNCR-Anlagen beeinträchtigt.

Das Verfahren eignet sich ebenfalls für FCC-Anlagen mit Vollverbrennung ohne Hilfskessel, in denen zur CO-Oxidation Wasserstoff in die Überkopfleitung des Regenerators eingedüst wird. In diesem Fall sind die spezifischen Betriebsbedingungen der FCC-Anlage einschließlich Anfahrbedingungen für die Anwendung des SNCR-Verfahrens zu beachten.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.17 zeigt eine Kostengegenüberstellung für die SCR- und SNCR-Verfahren.

Tabelle 4.17: Kostengegenüberstellung für SCR- und SNCR-Verfahren in FCC-Anwendungen – Daten zur Kosteneffizienz am Beispiel von sechs FCC-Anlagen

					Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)					Selektive katalytische Reduktion (SCR)					
					% Minderung	Jährl. KK	Fixe Betriebskosten		Variable BK	% Minderung	Jährl. KK	Fixe Betriebskosten		Variable Betriebskosten	
					45 %	7,4 %	4 % GAK/a		0,37 €/kg	85 %	7,4 %	4 % GAK/a		0,18 €/kg frischer Einsatz	
Ausgangsbasis 2006, 500 mg/Nm ³ NO _x					NO _x -Rein-gas-gehalt	NO _x -Fracht-minderung (gg. Basis)	Gesamtan-schaffungs-kosten (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis - SNCR	Kosten-effizienz: Basis - SNCR	Rein-gas-NO _x -Gehalt	NO _x - Fracht-minderung (gg. Basis)	Gesamtan-schaffungs-kosten (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis - SCR	Kosten-effizienz: Basis - SCR	Inkrementelle Kosten-effizienz: SNCR - SCR
Anlage	Nenn-volumen-strom	Kapazitäts-auslastung	Tats. Volumen-strom	NO _x -Rein-gas-gehalt											
	kt/a	%	kt/a	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t NO _x	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t NO _x	€/t NO _x
1	5480	97 %	5319	500	275	299	22,9	4577	15 297	75	565	114,4	13 986	24 745	35 374
2	4081	91 %	3693	500	275	208	19,2	3 553	17 100	75	392	95,9	11 584	29 520	43 491
3	2857	88 %	2506	500	275	141	15,5	2 692	19 100	75	266	77,4	9 268	34 813	52 490
4	1388	82 %	1131	500	275	64	10,0	1 563	24 565	75	120	50,2	5 923	49 278	77 081
5	1648	99 %	1625	500	275	91	11,1	1 870	20 459	75	173	55,6	6 631	38 411	58 607
6	1927	97 %	1877	500	275	106	12,2	2 088	19 777	75	199	61,1	7 301	36 604	55 534
Ausgangsbasis 2006, 400 mg/Nm ³ NO _x					Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)					Selektive katalytische Reduktion (SCR)					
Anlage	Nenn-volumen-strom	Kapazitäts-auslastung	Tats. Volumen-strom	NO _x -Rein-gas-gehalt	NO _x -Rein-gas-gehalt	NO _x - Fracht-minderung (gg. Basis)	Gesamtan-schaffungs-kosten (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis - SNCR	Kosten-effizienz Basis - SNCR	NO _x -Rein-gas-gehalt	NO _x - Fracht-minderung (gg. Basis)	Gesamtan-schaffungs-kosten (gg. Basis)	Jährl. KK Basis - SCR	Kosten-effizienz: Basis - SCR	Inkrementelle Kosten-effizienz: SNCR - SCR
	kt/a	%	in kt/a	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t NO _x	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t NO _x	€/t NO _x
1	5480	97 %	5319	400	220	239	22,9	4577	19 121	60	452	114,4	13 986	30 931	44 218
2	4081	91 %	3693	400	220	166	19,2	3 553	21 375	60	314	95,9	11 584	36 900	54 364
3	2857	88 %	2506	400	220	113	15,5	2 692	23 875	60	213	77,4	9 268	43 516	65 612
4	1388	82 %	1131	400	220	51	10,0	1 563	30 706	60	96	50,2	5 923	61 598	96 351
5	1648	99 %	1625	400	220	73	11,1	1 870	25 574	60	138	55,6	6 631	48 014	73 259
6	1927	97 %	1877	400	220	84	12,2	2 088	24 721	60	160	61,1	7 301	45 755	69 418

Quelle: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Legende: **KK**=Kapitalkosten, **BK** = Betriebskosten, **GAK** = Gesamtanschaffungskosten (Planung, Lieferung, Montage)

Bezüglich eines Kostenvergleichs der unterschiedlichen NO_x-Minderungstechniken, siehe auch Tabelle 4.18.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Minderung von NO_x-Emissionen bei engen Platzverhältnissen.

Anwendungsbeispiele

Es sind mehrere Anwendungen bekannt, z.B. in Japan.

Literatur

[17, Jeavons and Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [105, EPA 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000]

4.5.4.3 Low-NO_x-CO-Oxidationspromotor

Beschreibung

Da die Verbrennung im Regenerator bei Temperaturen unter 750 °C abläuft, werden beim katalytischen Crackverfahren selbst, wenn überhaupt, nur geringe Mengen an thermischem NO_x gebildet. Die NO_x-Emissionen in das Regeneratorrauchgas stehen in direktem Zusammenhang mit dem Stickstoffgehalt des Einsatzstoffs. In Abwesenheit von Stickstoff im Einsatz entstehen keine Stickoxide, und Pt-basierte CO-Promotoren führen unter diesen Bedingungen nicht zu einem Anstieg der Gesamtemissionen der FCC-Anlage. Nahezu die Hälfte des im FCC-Einsatz enthaltenen Stickstoffs verlässt den FCC-Reaktor mit dem sich auf dem Katalysator absetzenden Koks. Davon werden im Zuge der Regeneration ca. 80 % bis 90 % direkt oder indirekt zu N₂ umgewandelt; der Rest wird zu NO_x umgesetzt. Folglich sind 5 – 10 % der Stickoxide auf den mit dem Einsatzstoff zugeführten Stickstoff zurückzuführen.

Wie aus Abbildung 4.8 ersichtlich, ist der Mechanismus der NO_x-Bildung im FCC-Regenerator höchst komplex: im Koks enthaltener Stickstoff wird pyrolysiert und taucht im Regenerator zunächst als HCN oder NH₃ auf. Diese Zwischenprodukte werden anschließend zu N₂, NO und NO₂ oxidiert, während gleichzeitig NO durch Reaktion mit dem vorhandenen CO zu gasförmigem N₂ reduziert wird.

Die hier beschriebene Technik betrifft nur die Vollverbrennungsfahrweise, wo das Ziel die möglichst vollständige und effiziente Verbrennung des Kokes ist und in der Regel konventionelle platinbasierte CO-Promotoren zugegeben werden, die ihrerseits die CO-Konzentration verringern und die Oxidation von HCN, NH₃ und weiteren Zwischenprodukten der NO_x-Reduktion zu NO₂ katalysieren.

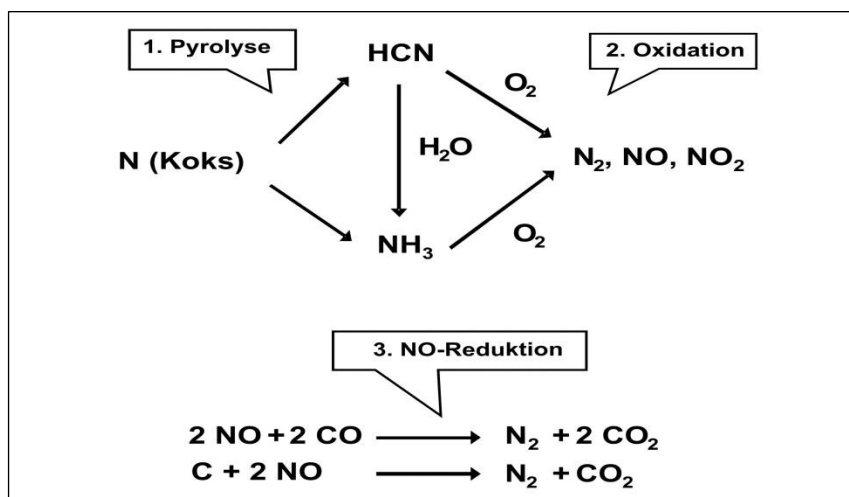


Abbildung 4.8: Vereinfachter Chemismus der NO_x-Bildung in FCC-Anlagen

Eine erste Möglichkeit zur Reduzierung der Stickoxidbildung ist die Verringerung der Platinbeladung im Katalysatorbett, sei es durch Minimierung der Dosiermenge oder durch Verringerung des Platingehalts von Pt-basierten CO-Promotoren. Da die Nachverbrennung unter Kontrolle gehalten werden muss, sind dieser Option jedoch Grenzen gesetzt.

Hier bietet die Verwendung eines platinfreien Low-NO_x-CO-Oxidationspromotors eine Alternative. Platinfreie Promotoren begünstigen selektiv die Oxidation von CO und verhindern die Oxidation von NO_x-Vorstufen zu NO_x. Die erforderliche Dosierung an platinfreien Promotoren beträgt ca. 0,3 Gew.-% der Frischkatalysatordosierung.

Ökologischer Nutzen

Die berichteten NO_x-Gehalte im Rauchgas nach dem Regenerator liegen zwischen 40 – 140 mg/Nm³ (Tagesmittelwert) bei 3 % O₂ und einem Stickstoffgehalt im Einsatz von ca. 0,20 %. Der Minderungsgrad ist abhängig von der im Umlauf befindlichen Additivmenge, wobei die erreichten Minderungsgrade in der Regel zwischen 30 % und 50% liegen.

Bei gleichzeitigem Einsatz eines platinfreien Low-NO_x-CO-Promotors und DeNO_x-Additiven (siehe Abschnitt 4.5.8.4) oder bei Verwendung eines Additivs, das beide Funktionen in sich vereint, sind abhängig von der Dosierung theoretisch NO_x-Minderungsgrade von über 80 % erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine besonderen.

Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 4.5.4.4.

Anwendbarkeit

Platinfreie Low-NO_x CO-Promotoren eignen sich zur Reduzierung der NO_x-Bildung in FCC-Anlagen mit Vollverbrennung, die bereits einen Pt-basierten CO-Promotor einsetzen. Für FCC-Anlagen mit Teilverbrennung sind sie nicht geeignet. Der Einsatz dieser Additive ist relativ unabhängig von der Bauart der FCC-Anlage. Um einen maximalen Effekt zu erzielen, ist jedoch eine gute Luftverteilung im Regenerator erforderlich. Nachteilige Auswirkungen auf die Anlagenleistung wurden nicht berichtet, noch die Notwendigkeit einer Veränderung der Frischkatalysatordosierung. Unabhängig davon, ob platinbasierte oder platinfreie CO-Promotoren zugesetzt werden, ist auf eine Optimierung der Dosierung zu achten, damit es letzten Endes nicht zu einer erhöhten NO_x-Bildung kommt.

Wirtschaftlichkeit

In Tabelle 4.18 sind die überschlägigen Kosten für die einzelnen NO_x-Minderungsstrategien am Beispiel einer typischen FCC-Anlage mit einer Kapazität von 28 000 bpd (1,6 Mt/a) zusammengestellt.

Tabelle 4.18: Kosten katalytischer Additive im Vergleich zu anderen NO_x-Minderungsmaßnahmen für FCC-Anlagen

Technik	Erwarteter Minderungsgrad (%)	Investitionskosten 2008 (Mio. USD)	Betriebskosten 2008 (Mio. USD/a)	Spez. Kosten (USD/t NO _x)
SCR	85	2,1 – 6,3	0,21 – 0,84	3 600
SNCR	60 – 80	0,6 – 2,6	0,09 – 0,70	3 000
Low-NO _x -Promotor ⁽¹⁾	40 – 70	–	0,32-1,76 ⁽¹⁾	1 200 – 3 600
DeNO _x -Spezialadditiv	30 – 80	–	0,11 – 0,22	2 400 – 3 600

⁽¹⁾ Zusätzliche Kosten im Vergleich zu einem platinbasierten Promoter.

Eine Kostengegenüberstellung des SCR- und SNCR-Verfahrens ist in Tabelle 4.17 dargestellt.

Die Kosten der NO_x-Minderung mit Hilfe eines Low-NO_x CO-Promotors sind abhängig von den Betriebsbedingungen des Regenerators und den mechanischen Kennwerten des eingesetzten Oxidationspromotors. Die durchschnittlichen Kosten werden auf EUR 1 – EUR 5 pro kg reduziertes NO_x beziffert.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Mit dieser Maßnahme lässt sich ohne Notwendigkeit für Investitionen eine deutliche Minderung der NO_x-Emissionen erzielen.

Anwendungsbeispiele

Viele Raffinerien (davon alleine 40 FCC-Anlagen in den USA) mischen dem Katalysator platinfreie CO-Oxidationspromotoren bei. Diese Technik hat sich im großtechnischen Einsatz bewährt.

Literatur

[23, Yaluris et al.2006], [26, Kramer et al.2009], [27, Vierheilig et al.2003], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [89, Galp 2011]

4.5.4.4 Spezialadditive zur NO_x-Minderung

Beschreibung

Diese Maßnahme besteht in der Verwendung spezieller katalytischer Additive, die eine weitergehende NO-Reduktion durch CO bewirken und kann ergänzend zu oder anstelle von platinfreien Low-NO_x CO-Promotoren eingesetzt werden. Diese Additive nutzen das im Regenerator vorliegende Konzentrationsgefälle in der Gasphase und katalysieren die in Abbildung 4.8 unter Gruppe 3 zusammengefassten Reaktionen. Bislang haben sie sich nur bei Fahrweise mit Vollverbrennung bewährt. Abhängig von den Betriebsbedingungen der Anlage können diese Additive entweder alleine oder in Kombination mit herkömmlichen Platinkatalysatoren oder zusammen mit Low-NO_x-CO-Promotoren eingesetzt werden.

Ökologischer Nutzen

Je nach Auslegung der Anlage (Regenerator), Qualität des Einsatzstoffs (übliche Betriebsschwankungen), verwendetem Katalysator und erreichbarem Sauerstoffüberschuss sind die Ergebnisse sehr unterschiedlich. Unter günstigen Bedingungen wird eine NO_x-Minderung um bis zu 80 % berichtet entweder bei alleiniger Zugabe oder in Kombination mit einem konventionellen CO-Oxidationspromotor auf Platinbasis. Solche Minderungsgrade sind allerdings eher die Ausnahme. Typische Minderungsgrade liegen im Bereich von etwa 40 % bis >60 % [141, TWG FI 2012].

Abbildung 4.9 zeigt typische Minderungsgrade, die nach Angaben eines Herstellers von DeNO_x-Additiven in ca. 30 Anwendungen erzielt wurden.

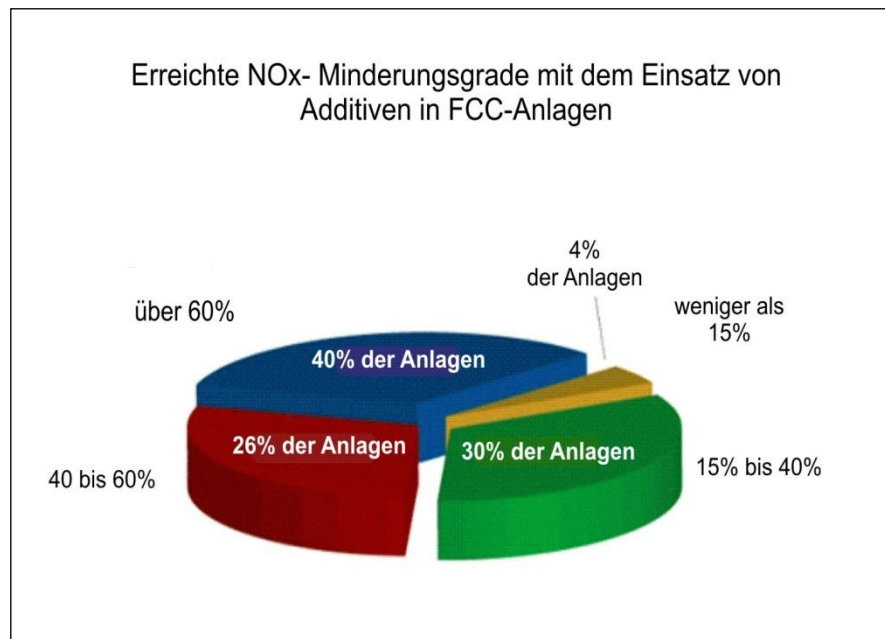


Abbildung 4.9: Erreichte NO_x-Minderungsgrade mit dem Einsatz von Additiven in FCC-Anlagen

Wie aus Tabelle 4.19 hervorgeht, sind die erreichbaren Minderungsgrade auch vom NO_x-Ausgangsgehalt im FCC-Regenerator abhängig.

Tabelle 4.19: Berichtete Minderungsleistung für unterschiedliche DeNO_x-Additive in FCC-Anlagen mit Vollverbrennung in den USA

Additivtyp ⁽¹⁾	NG-A	NG-A	NG-B	NG-B	NG-B	NG-B	NG-B
FCC-Bauartp	Model IV	Ortho-flow	UOP Vertikale Anordnung	UOP Vertikale Anordnung	HOC	Model III	UOP HE
Regeneratorbetttemperatur (°C)	710	706	721	718	721	740	740
NO _x -Ausgangsgehalt (ppm) ⁽³⁾	125	160	65	69	67	137	90
NO _x -Restgehalt (ppm) ⁽³⁾	30	63	47	45	44	57	45
Entstickungsgrad (%)	76	61	28	35	34	58	50
Additivkonzentration ⁽²⁾ (%)	5	5	1	1	1	0,5	1

(¹) Diese Additivtypen basieren auf zwei unterschiedlichen Technologien, die wiederum auf unterschiedlichen Reaktionsmechanismen zur Reduktion von NO_x beruhen. Sie wurden vom selben Hersteller entwickelt und können nach einem Versuchsbetrieb von mindestens 8 Tagen ausgewählt werden.

(²) Angegeben in % der Katalysatorzugabe insgesamt

(³) Anmerkung: Ein NO_x-Gehalt von 20 ppmv bei 0 % O₂ entspricht in etwa 32 mg/Nm³ bei 3 % O₂.

Abbildung 4.10 zeigt weitere Ergebnisse, die in einer Hochkapazitäts-FCC-Anlage mit Vollverbrennung (110 000 bpd – 6 Mt/a) in den USA erzielt wurden. Hier wurde dem Katalysator über einen Versuchszeitraum von zwei Jahren diskontinuierlich ein NO_x-reduzierendes Additiv zugesetzt, wobei die Dosierung nie 1% der Katalysatorumlaufmenge überstieg. In diesem speziellen Fall wurde beobachtet, dass bei Zugabe des Additivs in

Kombination mit einem herkömmlichen CO-Oxidationspromotor auf Platinbasis eine noch höher Minderungsleistung erreicht wird als bei alleiniger Zugabe [27, Vierheilig et al.2003].

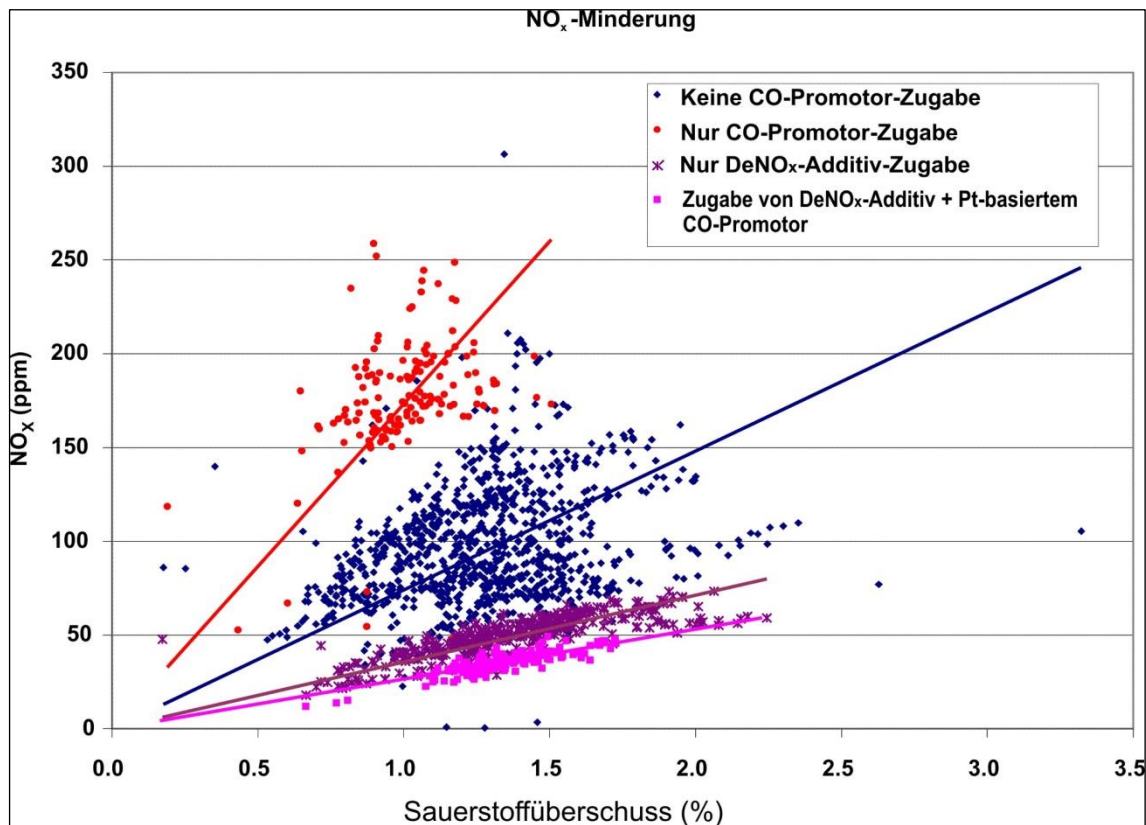


Abbildung 4.10: NO_x-Emissionen einer FCC-Anlage mit Vollverbrennung als Funktion des Sauerstoffüberschusses für unterschiedliche Katalysator-Additivkombinationen

Bei Einsatz in Verbindung mit einem Low-NO_x CO-Promotor kann, wie aus Abbildung 4.11 ersichtlich, je nach gewähltem Additiv/Promotor-Dosierverhältnis eine weitere Stickoxidminderung um bis zu 40 % gegenüber alleiniger Zugabe des DeNO_x-Additivs erreicht werden. Allerdings muss die Einstellung eines solchen Katalysator/CO-Promotor/Additiv-Gemischs für die jeweilige Anlage sorgfältig überprüft und im Einzelfall getestet werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Kupferbasierte DeNO_x-Additive können auch die Bildung von Wasserstoff begünstigen und so zu Betriebsproblemen bei FCC-Anlagen führen, die an der Grenze ihrer Gasverdichtungskapazität arbeiten.

Betriebsdaten

Abbildung 4.11 zeigt den Verlauf der NO_x-Emissionswerte einer Hochkapazitäts-FCC-Anlage (4,5 Mio. t/a) mit Vollverbrennung nach Zugabe eines platinfreien Low-NO_x-CO-Promotors. Wie aus der Graphik zu ersehen ist, erfolgte hier die DeNO_x-Additivzugabe zum Frischkatalysator kontinuierlich mit steigender Dosierung ergänzt durch eine Schockdosierung pro Monat. Nach dreimonatigem Probetrieb pendelten sich die NO_x-Emissionswerte auf einem Niveau von ca. 40 % unter dem ursprünglichen Mittelwert ein.

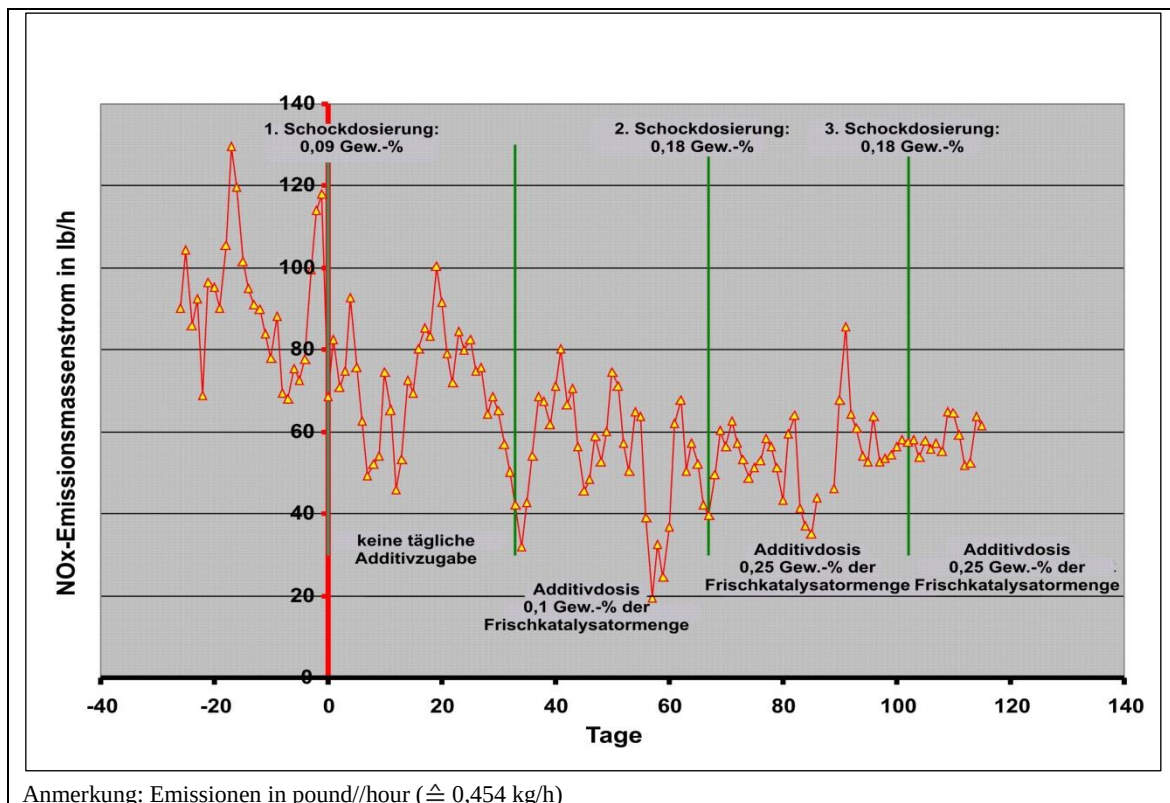


Abbildung 4.11: Erzielte NO_x-Minderung mit einem DeNO_x-Additiv in einer FCC-Anlage mit Vollverbrennung

In einer Raffinerie in Portugal wurden Anfang 2010 Versuche mit einem platinfreien Low-NO_x CO-Promotor durchgeführt. Nach Angaben der Raffinerie wurden durch den Austausch des bislang eingesetzten Promotors NO_x-Werte von 80 ppm (ca. 130 mg/Nm³) im Regeneratorrauchgas erreicht entsprechend einem Minderungsgrad von 80 %. Zusätzlich pendelten sich die Emissionen auf einem stabilen Niveau ein und sind nicht länger vom Stickstoffgehalt des FCC-Einsatzes abhängig [89, Galp 2011].

Anwendbarkeit

Die Effizienz dieser Technik wurde bislang nur bei Fahrweise mit Vollverbrennung nachgewiesen.

Die Minderungsleistung dieser Additive ist naturgemäß von der Konzentration an verfügbarem CO als einer der Reaktanten abhängig. So begünstigt ein niedriger Sauerstoffüberschuss ihren Wirkungsgrad.

Unabhängig von den guten Ergebnissen, die mit einer Kombination aus DeNO_x-Additiv und herkömmlichem CO-Promotor auf Platinbasis erzielt werden, sollte sinnvollerweise zunächst die NO_x-Bildung durch Zugabe von Low-NO_x-CO-Promotoren soweit wie möglich reduziert werden und erst dann sollten als Ergänzung Additive eingesetzt werden.

2008 waren vier DeNO_x-Additive auf dem Markt, drei davon auf Kupferbasis.

Im Falle kupferbasierter DeNO_x-Additive können sich bei FCC-Anlagen, die an der Grenze ihrer Gasverdichtungskapazität arbeiten, aufgrund der erhöhten Wasserstoffbildung Einschränkungen für die Anwendung ergeben. Generell ist die Wirksamkeit dieser Technik von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, so dass vor einer Nachrüstung Tests zur Ermittlung des erreichbaren Entstickungsgrads erforderlich sind.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Tabelle 4.18 in Abschnitt 4.5.4.3. Der Einsatz solcher Additive in Kombination mit einem platinfreien Low-NO_x-CO-Promotor ist häufig kostengünstiger als ihr alleiniger Einsatz, da DeNO_x-Additive in einer Dosierung von 0,5 – 2 % der Frischkatalysatorzugabe zugesetzt werden im Vergleich zu CO-Promotoren, deren Dosierung mit 5 – 10 kg/d wesentlich niedriger liegt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eine weitere Minderung der NO_x-Emissionen bei geringen oder ohne zusätzliche Investitionskosten.

Anwendungsbeispiele

Nach Aussage von Technologielieferanten wird diese Technik derzeit in ca. 20 Raffinerien in den USA angewendet. Auch in Europa wird diese Technik eingesetzt, z.B. in einer Raffinerie in Portugal.

Literatur

[24, Bruhin et al.2003], [26, Kramer et al.2009], [27, Vierheilig et al.2003], [30, Sawyer et al.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [141, TWG FI 2012]

4.5.4.5 Niedertemperaturoxidation (SNERT-Verfahren /LoTO_x-Technologie)

Beschreibung

Siehe Abschnitt 4.23.3.1.

Ökologischer Nutzen

Mit diesem Verfahren wird eine Minderung der NO_x-Emissionen um 85 – 95 % auf einen Reingasgehalt von 10 ppm (14 mg/Nm³ NO_x nach Umrechnung auf EU-Normbedingungen (0 °C, 3 % O₂), 95 % NO - 5 % NO₂) erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das SNERT/LoTO_x-Verfahren arbeitet in einem optimalen Temperaturbereich von unter 150°C und kommt zur Aufrechterhaltung der Prozessbedingungen ohne zusätzliche Wärmezufuhr von außen aus. Auf diese Weise ist eine maximale Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas vor der Entstickung möglich.

Allerdings benötigt das Verfahren einen nachgeschalteten Wäscher, der, sofern nicht bereits vorhanden, neu installiert werden muss. Das im Wäscher anfallende Abwasser muss einer geeigneten Behandlung unterzogen werden. Zu berücksichtigen ist auch eine eventuell erhöhte Nitratfracht im Zulauf der zentralen Abwasserbehandlungsanlage mit den resultierenden Kosten für die Nitrateliminierung.

Bei dem Verfahren fällt verdünnte Salpetersäure an, die mit Hilfe des im Wäscher eingesetzten alkalischen Reaktionsmittels neutralisiert werden muss. Zur Oxidation von NO_x zu löslichen höheren Oxiden wird Ozon benötigt, das vor Ort in einer Ozonanlage hergestellt werden sollte. Bei der Ozonerzeugung wird Sauerstoff und elektrische Energie verbraucht.

Betriebsdaten

Die NO_x-Minderungsleistung ist direkt proportional zur eingedüsten Ozonmenge, die in Abhängigkeit von der eingestellten NO_x-Reingaskonzentration geregelt wird. Der NO_x-Reingasgehalt kann durch Veränderung des Sollwerts an der Systemsteuerung eingestellt werden. In Abbildung 4.12 wurde der Sollwert so gewählt, dass die Genehmigungsaufgabe von 20 ppm (27 mg/Nm³ NO_x) eingehalten wird.

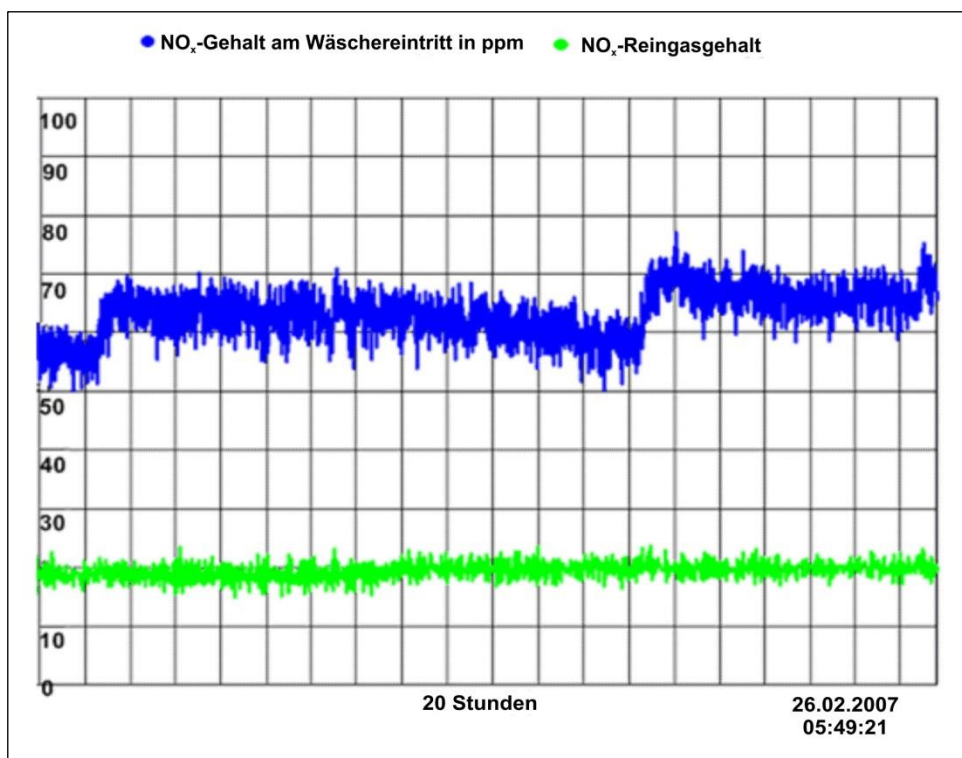


Abbildung 4.12: Erste Ergebnisse aus dem großtechnischen Betrieb einer SNERT/LoTO_x-Systems in einer FCC-Anlage in Texas, USA – 2007

Anwendbarkeit

Die ersten Erprobungen in einer FCC-Anlage wurden 2002 abgeschlossen. Zwischen 2007 und 2009 wurden sieben FCC-Anlagen mit Niedertemperatur-Oxidationstechnik nachgerüstet, davon sechs in den USA und eine in Brasilien. Bei vier dieser Anlagen handelt es sich um eine Nachrüstung vorhandener Wäscher; eine Anlage wurde nicht vom Lizenzgeber der LoTO_x-Technologie errichtet. Bei Nachrüstungen muss unter Umständen ein separater Reaktor zur Unterbringung des Ozoneindüsystems und Bereitstellung des erforderlichen Reaktionsraums errichtet werden. Ein Nachteil dieser Technologie ist der auftretende Ozonschlupf. Berücksichtigt werden müssen auch die erhöhte Anforderung an die Ausführung und Sicherheit der Ozonanlage sowie die vorgeschriebenen Personenschutzmaßnahmen.

Auch die zusätzlich erforderliche Abwasserbehandlungskapazität kann eine Einschränkung für den Einsatz dieser Technologie darstellen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass ein ausreichender Flüssigsauerstoffvorrat zur Versorgung des Ozonerzeugers benötigt wird. Eine weitere Einschränkung kann der hohe Platzbedarf dieser Systeme darstellen.

Wirtschaftlichkeit

Laut einer Kostenschätzung aus dem Jahr 2005 für den Einsatz dieser Technologie in zwei FCC-Anlagen in Colorado (USA) liegen die potenziellen Investitions- und Betriebskosten unter Annahme einer NO_x-Minderungsleistung von 85 – 90 % bei USD 1 900 – 2 100 pro Jahr und Tonne reduzierter NO_x. Zusätzlich zu berücksichtigen sind eventuelle Kosten im Zusammenhang mit der Nitrateliminierung in der Abwasserbehandlungsanlage.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die Hauptvorteile der LoTO_x-Technologie lassen sich wie folgt zusammenfassen: selektive Oxidation von NO_x, einstellbarer NO_x-Minderungsgrad, keine Rückwirkungen auf die chemischen Prozesse und Betriebsbedingungen der FCC-Anlage (einschl. Sauerstoffgehalt im Abgas), keine Einschränkungen für die Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas, relative Unempfindlichkeit gegenüber Prozessstörungen und damit insgesamt eine hohe Betriebssicherheit und Verfügbarkeit.

Anwendungsbeispiele

US-Raffinerien: BP (Texas City), Flint Hills (Corpus Christi), Lion Oil (El Dorado), Marathon (Texas City), Valero (Houston und Texas City), Western Gaint (Gallup)

Literatur

[17, Jeavons and Francis 2008], [18, Confuorto 2007]

4.5.4.6 Prozessoptimierung

Beschreibung

Die Optimierung der Betriebsbedingungen der FCC-Anlage stellt eine weitere Möglichkeit zur Reduzierung der Stickoxidbildung dar. Zur Prozessoptimierung kommen unter anderem folgende Maßnahmen in Betracht:

- Reduzierung des Sauerstoffüberschusses im Rauchgas
- Reduzierung der Betttemperatur im Regenerator
- Luftstufung im CO-Boiler, soweit zutreffend (Teilverbrennung).

Ökologischer Nutzen

Der erzielbare Umweltnutzen ist abhängig von der Auslegung des CO-Boilers (siehe unten).

Umweltleistung und Betriebsdaten

An einem deutschen Raffineriestandort wurden Versuche mit Luftstufung in einem CO-Boiler (FCC-Anlage mit Teilverbrennung) durchgeführt, um die maximal erreichbare NO_x -Minderung zu bestimmen. Dabei konnte durch Änderung der über die drei Luftdüsen "Brenner 1 – 3" ("Primärzone") und in die "Sekundärzone" (Ausbrandzone) aufgegebenen Luftmengen der NO_x -Gehalt im FCC-Rauchgas um bis zu 100 mg/Nm^3 gesenkt werden. Durch optimale Aufteilung der Verbrennungsluft auf die Brenner und Ausbrandzone gelang es, den NO_x -Gehalt im Rauchgas von einem Ausgangswert von ca. 375 mg/Nm^3 (ohne Luftzugabe zur Sekundärzone) auf ca. $270 - 290 \text{ mg/Nm}^3$ (bei einer Verbrennungsluftzugabe von $14\,000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ zur Sekundärzone) zum Versuchsende zu reduzieren ohne negative Auswirkungen auf die CO-Verbrennung oder die Brennkammertemperaturen im Kessel.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass sich mit dieser speziellen Schaltung und bei den gegebenen Betriebsbedingungen (CO-Gehalt von 7,5 Vol.-% im Regeneratorrauchgas, Schwefelgehalt des Einsatzes von 300 – 400 mg/kg) ohne Sekundärmaßnahmen im Durchschnitt Emissionswerte von $350 \text{ mg NO}_x/\text{Nm}^3$ erreichen lassen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Um einen maximalen Ausbrand zu erzielen ist ein O_2 -Überschuss von mindestens 2,0 – 2,2 Vol.-% erforderlich. Unterhalb dieses Werts ist eine vollständige CO-Oxidation nicht gewährleistet mit der Folge hoher CO-Emissionen.

Ein möglicher positiver Nebeneffekt der Luftstufung ist der Anstieg der Brennkammertemperaturen durch die geringere Luftzufuhr zu den Brennern und damit eine leichte Reduzierung des Stützfeuerungsbedarfs zur Aufrechterhaltung der Brennkammertemperatur.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Ausgehend von Verbrennungsversuchen wird berichtet, dass die erzielbaren Ergebnisse abhängig sind von der Auslegung des CO-Boilers und der momentanen Anlagenkonfiguration. Die maximal mögliche NO_x -Minderung muss im Einzelfall geprüft werden.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten sind sehr gering, da es sich nur um eine Feinabstimmung der Feuerungseinstellungen handelt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Minderung von CO- und NO_x-Emissionen.

Anwendungsbeispiele

An einem Raffineriestandort in Deutschland wurden Versuche mit Luftstufung im CO-Boiler der FCC-Anlage durchgeführt (siehe Umweltleistung und Betriebsdaten oben), um die maximal erreichbare NO_x-Minderung zu bestimmen, die durch eine optimale Aufteilung der Verbrennungsluftzugabe im CO-Boiler bei konstantem CO-Gehalt im Regenerator erreicht werden kann.

Literatur

[130, VROM 2012], [142, TWG DE 2012]

4.5.5 Maßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen

Die Wahl des Katalysators hat zwar einen Einfluss auf die Staubemissionen, ist aber nicht Gegenstand der Beschreibungen im vorliegenden Abschnitt. Diese Maßnahme wird in Abschnitt 4.5.3 zusammen mit möglichen Auswirkungen eines Katalysatorwechsels behandelt.

4.5.5.1 Tertiärzyklone**Beschreibung**

Bei Tertiärzyklonen handelt es sich um eine dritte Zyklonabscheiderstufe, die den beiden in die FCC-Anlage integrierten Zyklonabscheiderstufen nachgeschaltet ist. Das Tertiärzyklon besteht gewöhnlich aus einer Vielzahl konventioneller Zyklone, die in einem gemeinsamen Gehäuse untergebracht sind oder aber es wird die neue optimierte Drallrohrtechnologie (z.B. Shell Global Solutions- oder CycloFinesTM-Technologie) eingesetzt. Tertiärzyklone sind eine gängige Lösung zur Staubabscheidung und zur Steigerung der Energieeffizienz. Anfängliche Versuche zur Energierückgewinnung aus dem Regeneratorrauchgas in FCC-Anlagen scheiterten an der kurzen Lebensdauer von nur wenigen Wochen der Turbinenschaufeln des Expanders. Als Ursache hierfür wurden Partikel im Korngrößenbereich von 10 µ und größer festgemacht. Zur Lösung dieses Problems wurden daraufhin Tertiärzyklone eingeführt, um so die zur Energierückgewinnung eingesetzten Expanderturbinen gegen Beschädigung durch Feststoffe zu schützen. Die neuesten Weiterentwicklungen dieser Technologie (siehe Abbildung 4.13) verwenden eine Vielzahl axial angeströmter Drallrohre mit relativ kleinem Durchmesser, um so eine höhere Fliehkraftwirkung und damit einen höheren Abscheidegrad zu erreichen. Auf diese Weise ist es möglich, große Rauchgasvolumenströme in einem kompakteren Aggregat zu behandeln. Diese Staubabscheider arbeiten mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Der abgeschiedene Katalysatorstaub wird in einem Staubbunker gesammelt. In einigen Fällen wird eine weitere Entstaubungsstufe, die sogenannte vierte Stufe eingesetzt.

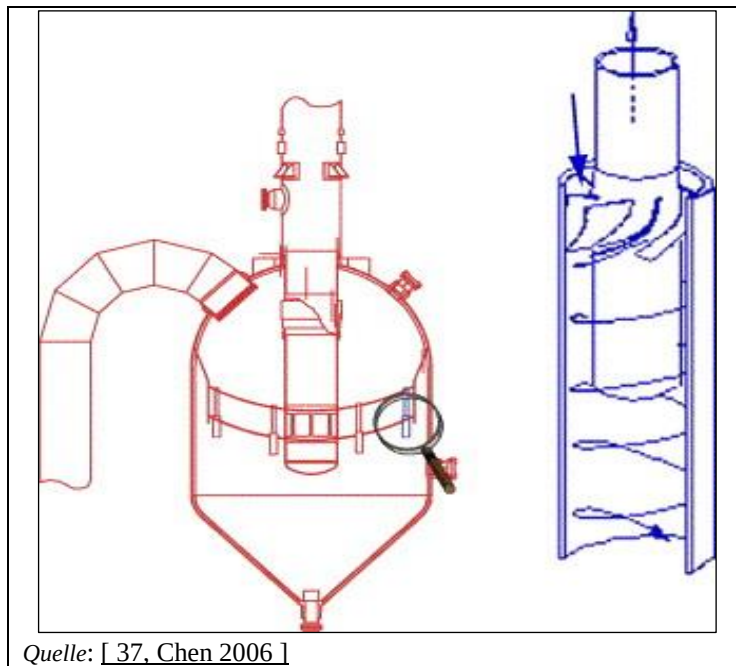


Abbildung 4.13: Schema eines Tertiärzyklons auf Basis Multidrallrohrtechnologie

Ökologischer Nutzen

Mit fortschrittlicher Tertiärzyklontechnologie lassen sich je nach Eintrittsstaubgehalt und Korngrößenverteilung im Durchschnitt Reingaskonzentrationen von $<50 - 100 \text{ mg/Nm}^3$ erreichen. Niedrigere Reingaswerte sind nicht realisierbar, da bedingt durch Attrition infolge der hohen Gasgeschwindigkeit am Zykloneintritt zusätzlicher Feinstaub entsteht, der im Zyklon nicht zurückgehalten wird.

Aus den vorgenannten Gründen und abhängig von der eingesetzten Technologie ist mit Zyklonen nur eine wirksame Abscheidung von Partikeln $>10 - 40 \mu$ möglich. Das Grenzkorn der neuesten Drallrohrabscheider liegt bei etwa $2,5 \mu$. Die erzielbaren Abscheidegrade liegen im Bereich von $30\% - >90\%$. Bei Eintrittskonzentrationen unter 400 mg/Nm^3 sind Abscheidegrade über 75% nur bei einer mittleren Korngröße von $>5 \mu$ (Massenanteil) erreichbar.

Da die Metalle staubgebunden vorliegen, hat eine Verringerung der Staubemissionen gleichzeitig den Effekt geringerer Emissionen an Schwermetallen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die abgeschiedenen schwermetallhaltigen Katalysatorstäube sind als gefährlicher Abfall eingestuft und müssen ordnungsgemäß gehandhabt und entsorgt werden, um eine Verlagerung der Schadstoffe von der Luft ins Wasser und in den Boden zu vermeiden.

Betriebsdaten

Pro Anlage fallen in der Regel $300 - 400 \text{ t/a}$ abgeschiedener Katalysatorstaub an. Ein Tertiärzyklon bewirkt einen Druckverlust des Rauchgases. Gute Abscheideleistungen und hohe Betriebssicherheit wurden in vielen FCC-Anlagen nachgewiesen. Kontinuierlich gemessene Emissionswerte einschließlich Staubemissionen für ausgewählte FCC-Anlagen in Europa sind in Tabelle 4.31 dargestellt (siehe Abschnitt 4.5.7). Für FCC-Anlagen, die nur mit einer dritten Entstaubungsstufe (keine zusätzliche 4. Stufe) ausgestattet sind, werden Staubemissionen im Bereich von $80 - 150 \text{ mg/Nm}^3$, angegeben als Monatsmittelwerte, berichtet.

Anwendbarkeit

Grundsätzlich eignen sich Tertiärzyklone für alle FCC-Anlagen, doch ist die erzielbare Abscheideleistung je nach Konzentration und Korngrößenverteilung des Katalysatorstaubs nach

den internen Zyklonabscheiderstufen sehr unterschiedlich. Diese Entstaubungseinrichtungen werden sehr häufig in Kombination mit anderen Staubminderungsverfahren, wie z.B. einem Elektrofilter, eingesetzt.

Wirtschaftlichkeit

Investitions- und Betriebskosten für Tertiärzyklone in FCC-Anlagen sind in Tabelle 4.20 zusammengestellt.

Tabelle 4.20: Kostenbetrachtung für Tertiärzyklone in FCC-Anlagen

Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	Abscheidegrad (%)	Staubgehalt nach dem Tertiärzyklon (mg/Nm ³)	Investitionskosten (Mio. EUR)	Betriebskosten (Mio. EUR/a)
1,5	30 - 40	40 – 250	1 - 2,5	0,7
1,5	30 – 90	60 – 150 ⁽¹⁾	0,5 - 1,5	0,1
1,2	75	50 – 100 ⁽²⁾	1,5 - 2,5	

⁽¹⁾ Eintrittskonzentration: 450 mg/Nm³ (Bereich: 300 - 600 mg/Nm³)
⁽²⁾ Eintrittskonzentration: 200 – 1 000 mg/Nm³.
 Anmerkung: Die angegebenen Betriebskosten beziehen sich ausschließlich auf die direkten Betriebsaufwendungen d.h. keine Abschreibung oder Kapitalkosten. Die Investitionskosten beziehen sich auf eine Neuanlage. Die Kosten für die Entsorgung des anfallenden Abfalls wurden in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nicht berücksichtigt.

Die Kosten für die Entsorgung des Katalysatorstaubs bewegen sich im Bereich von ca. EUR 120 – 300 pro Tonne einschließlich Transport.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Tertiärzyklone verringern die Staubemissionen des Prozesses und schützen die nachgeschalteten Systeme, wie z.B. Wärme- und Energierückgewinnungssysteme (z.B. Expanderleitschaufeln), vor Verschleiß.

Anwendungsbeispiele

Die hier beschriebenen Abscheider werden in zahlreichen FCC-Anlagen eingesetzt.

Literatur

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [156, MCG 1991], [166, CONCAWE 1999], [221, Italy 2000]

4.5.5.2 Elektrofilter (EGR)

Beschreibung

Aufbau und Wirkungsweise eines Elektrofilters sind in Abschnitt 4.23.4 kurz beschrieben.

Der elektrische Staubwiderstand hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Abscheideleistung von Elektrofiltern. Zur Optimierung der Abscheideleistung von Elektrofiltern in FCC-Anwendungen kann über folgende Parameter Einfluss auf den Staubwiderstand genommen werden:

- höhere Gaseintrittstemperatur
- höhere Konzentrationen an Metallen, seltenen Erden oder Kohlenstoff im Katalysator
- Feuchtigkeitsgehalt
- Ammoniakeindüsung

Ökologischer Nutzen

Mit Elektrofiltern werden im Normalbetrieb in der Regel Reingasstaubgehalte von $<20 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ erreicht, angegeben als Tagesmittelwerte der kontinuierlichen Emissionsmessung (ohne Berücksichtigung von Rußblasezyklen im CO- oder Hilfsboiler zum Ende der Reisezeit).

Für kürzere Mittelungszeiträume wurde, sofern vorhanden, ein Emissionswert für Gesamtstaub von $<50 \text{ mg/Nm}^3$ im Tagesmittel berichtet bzw. ist im Genehmigungsbescheid festgelegt (z.B. in Deutschland, siehe auch Betriebsdaten). Durch die Verringerung der Staubemissionen wird gleichzeitig auch eine Reduzierung der Schwermetallemissionen (Ni, Sb, V und deren Verbindungen) auf unter 1 mg/Nm^3 (angegeben als Summenparameter für Ni, Sb und V) bzw. auf unter $0,3 \text{ mg/Nm}^3$ für Ni und Ni-Verbindungen (angegeben als Ni) erreicht, jeweils angegeben als im Dauerbetrieb mit Rußblasen der CO-Boiler-Heizflächen erreichbaren Halbstundenmittelwerte.

Medienübergreifende Auswirkungen

Zur Handhabung der abgeschiedenen und zu entsorgenden Stäube (Katalysator) können zusätzliche Einrichtungen in der Raffinerie erforderlich werden. Durch die für den Elektrofilterbetrieb benötigten Hochspannungsanlagen kommt ein neues Sicherheitsrisiko für die Raffinerie hinzu. Bei einigen Elektrofilteranlagen wird Ammoniak zur Herabsetzung des Staubwiderstands und damit zur Verbesserung der Entstaubungsleistung eingesetzt. In diesem Fall entstehen bedingt durch den Ammoniakschlupf des Elektrofilters Ammoniakemissionen. Sicherheitsbedenken werden ebenfalls geäußert bezüglich des Betriebs von Elektrofiltern beim Anfahren der FCC-Anlage. Durch entsprechende Sicherheitsmaßnahmen muss sichergestellt werden, dass zu keiner Zeit unverbrannte Kohlenwasserstoffe in das Elektrofilter gelangen, da dort Funkenüberschläge zu einer Explosion führen können [31, BARPI 2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009].

Betriebsdaten

Mit Elektrofiltern sind in der Regel Abscheidegrade von weit über 90% in FCC-Anwendungen erreichbar. Der tatsächliche erreichbare Konzentrationsbereich am Elektrofilteraustritt ist abhängig von der Verweilzeit (d.h. der Größe des Elektrofilters), den Eigenschaften des Staubs (d.h. der Katalysatoren), der Fahrweise der FCC-Anlage, der Rauchgastemperatur sowie davon, ob vor dem Elektrofilter eine Vorentstaubung erfolgt. Unter üblichen Bedingungen würde eine Verweilzeit von mehr als 30 Sekunden benötigt, um extrem niedrige Reingasstaubgehalte ($<10 \text{ mg/Nm}^3$) zu erzielen. Außerdem hat die Korngröße einen Einfluss auf die Abscheideleistung des Elektrofilters, da beim Klopfbetrieb (Reinigen der Elektroden) bereits abgeschiedener Feinststaub ($<2 \mu\text{m}$) wieder mit dem Gasstrom mitgerissen wird.

Elektrofilter weisen nur einen geringen Druckverlust auf. Höhere Druckverluste können sich durch die Gaseintritts- und -austrittskanäle des Filters ergeben. Gegebenenfalls kann ein Druck- oder Saugzuggebläse erforderlich werden. Der zusätzliche Energieverbrauch (elektrischer Strom) ist in der Regel niedrig, kann jedoch bei Elektrofiltern, die für lange Verweilzeiten ausgelegt sind, beträchtlich sein. Darüber hinaus müssen Elektrofilter regelmäßig gewartet werden, um eine hohe Staubabscheideleistung zu gewährleisten. Nach vorliegenden Informationen von einigen EU-Raffinerien kann der Elektrofilterbetrieb und damit die Abscheideleistung durch die Tiefenentschwefelung des FCC Einsatzguts (niedrigerer Schwefel- und Metallgehalt) erheblich beeinträchtigt werden. Unter solchen Bedingungen wurden Reingasstaubgehalte von $30 - 35 \text{ mg/Nm}^3$ berichtet.

In Abbildung 4.14 und Abbildung 4.15 sind die Jahresgänge der erreichten Tagesmittelwerte für zwei in deutschen FCC-Anlagen betriebene Elektrofilter dargestellt.

- Die in Abbildung 4.14 gezeigten Werte für die erste FCC-Anlage wurden unter normalen Betriebsbedingungen mit einem Entstaubungskonzept bestehend aus konventionellen internen Zyklonen, einer zusätzlichen externen Zyklonabscheiderstufe und einem 4-feldrigen Elektrofilter erreicht. Der Jahresmittelwert beträgt $10,94 \text{ mg/Nm}^3$ mit einer

Standardabweichung von 9,62. Der maximal gemessene Tagesmittelwert liegt knapp unter 37 mg/Nm^3 . Die typischen Tagesmittelwerte variieren stark und liegen vorwiegend im Bereich von $5 - 25 \text{ mg/Nm}^3$.

- Im Vergleich dazu verwendet die zweite FCC-Anlage (Abbildung 4.15) ein einfacheres Entstaubungskonzept bestehend aus einer Kombination aus internem Zyklonabscheider und 2-feldrigem Elektrofilter. Außerdem beinhaltet hier der einjährige Messzeitraum eine Abfahr-/Anfahrprozedur (im Diagramm gekennzeichnet) mit erheblich höheren Emissionen als bei stabilem Anlagenbetrieb. Der Jahresmittelwert (berechnet aus den Tagesmittelwerten $> \text{Null}$) beträgt $10,16 \text{ mg/Nm}^3$ mit einer Standardabweichung von 5,2. Obwohl hier der maximal gemessene Tagesmittelwert von 38 mg/Nm^3 vergleichbar mit dem des ersten Elektrofilters (Abbildung 4.14) ist, liegen die typischen Tagesmittelwerte bei stabilem Normalbetrieb überwiegend im Bereich von $5 - 15 \text{ mg/Nm}^3$ und sind sehr viel konstanter.

Nach einem Revisionsstillstand der FCC-Anlage können bedingt durch die höhere Staubfracht des Regeneratorrauchgases erhöhte Staubemissionen auftreten. Dies erklärt sich aus dem erhöhten Katalysatorabrieb bei Wiederinbetriebnahme der Anlage nach einer Katalysatorsneubefüllung.

Für eine FCC-Anlage in Deutschland werden folgende Reingaswerte am Austritt des Elektrofilters (kein vorgeschalteter Zyklonabscheider) zur Entstaubung des CO-Boiler-Rauchgases (im Normalbetrieb) berichtet.

- Emissionsgrenzwerte gemäß Genehmigungsbescheid:
 - Gesamtstaub als Tagesmittelwert: 30 mg/m^3
 - Halbstundenmittelwert: 60 mg/m^3
- Messwerte: Gesamtstaub: $13 - 23 \text{ mg/m}^3$ (1/2h-Mittelwert, $\text{O}_2 = 3,1 \%$, 100 % Kapazitätsauslastung, Einsatz: 80 % atmosphärischer Rückstand, 20 % schwere Paraffindestillate)

Für eine andere vergleichbare FCC-Anlage, in der die Rauchgasentstaubung in einem Zyklon und Elektrofilter erfolgt, wird eine Reingasstaubgehalt von $9 - 21 \text{ mg/m}^3$ genannt (100 % Kapazitätsauslastung; Einsatz: 50 % Vakuumgasöl, 40 % atmosphärischer Rückstand, 10 % sonstige). Quelle: TWG 2010-DE.

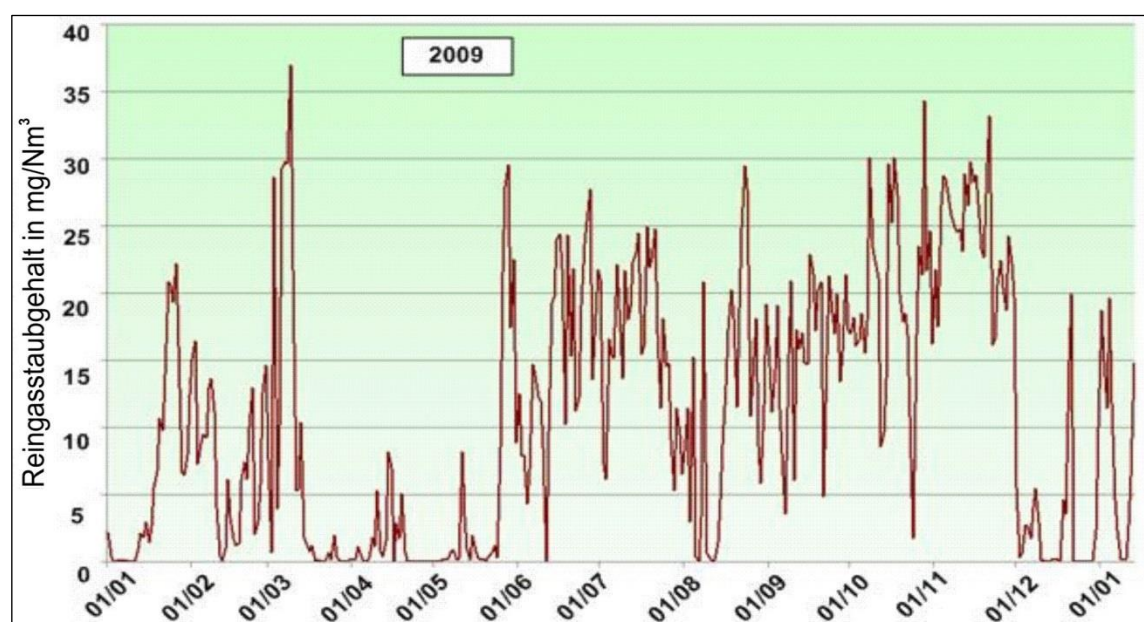


Abbildung 4.14: Im Tagesmittel erreichte Reingasstaubgehalte in einer FCC-Anlage mit Elektrofilter in Deutschland

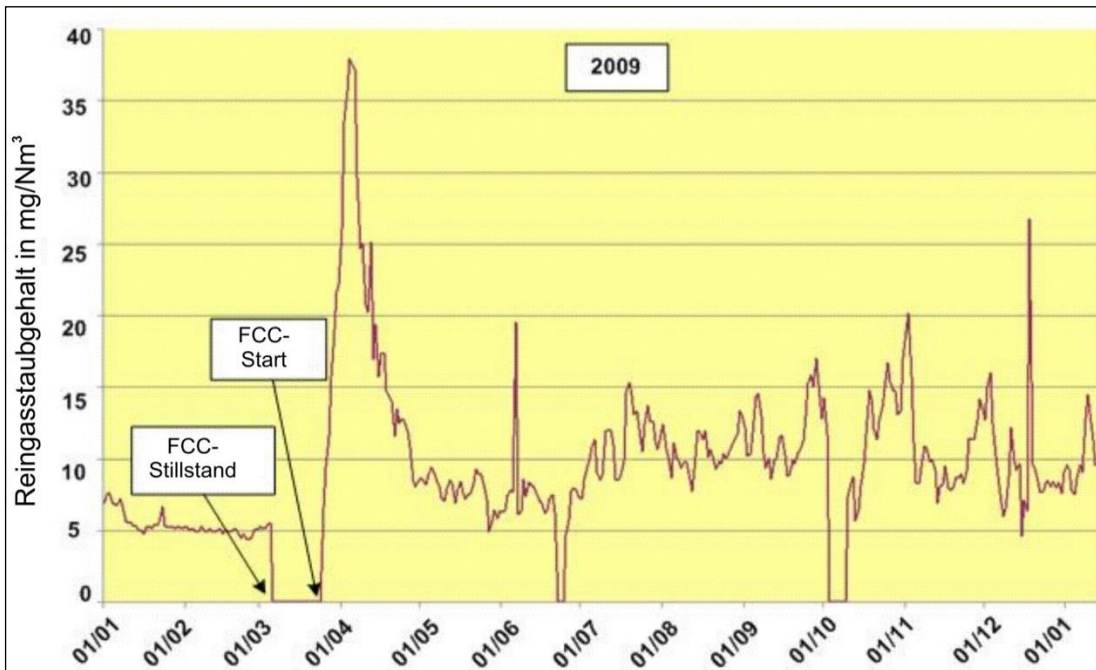


Abbildung 4.15: Im Tagesmittel erreichte Reingasstaubgehalte in einer FCC-Anlage mit Elektrofilter in Deutschland

Weitere verfügbare Daten aus der Datenerhebung der TWG (Fragebogen Nr. 18) zeigen Staubemissionen eines in jüngerer Zeit errichteten Elektrofilters (Baujahr 2008) zur Entstaubung der Rauchgase einer FCC-Anlage mit Vollverbrennung (siehe Abbildung 4.16).

Isokinetische Staubmessungen (Probenahmedauer 60 Minuten - 2010) nach Erreichen stabiler Betriebsbedingungen zeigen die folgenden Werte:

- 20 – 25 mg/Nm³ im Normalbetrieb
- 30 – 40 mg/Nm³ während des Rußblasens

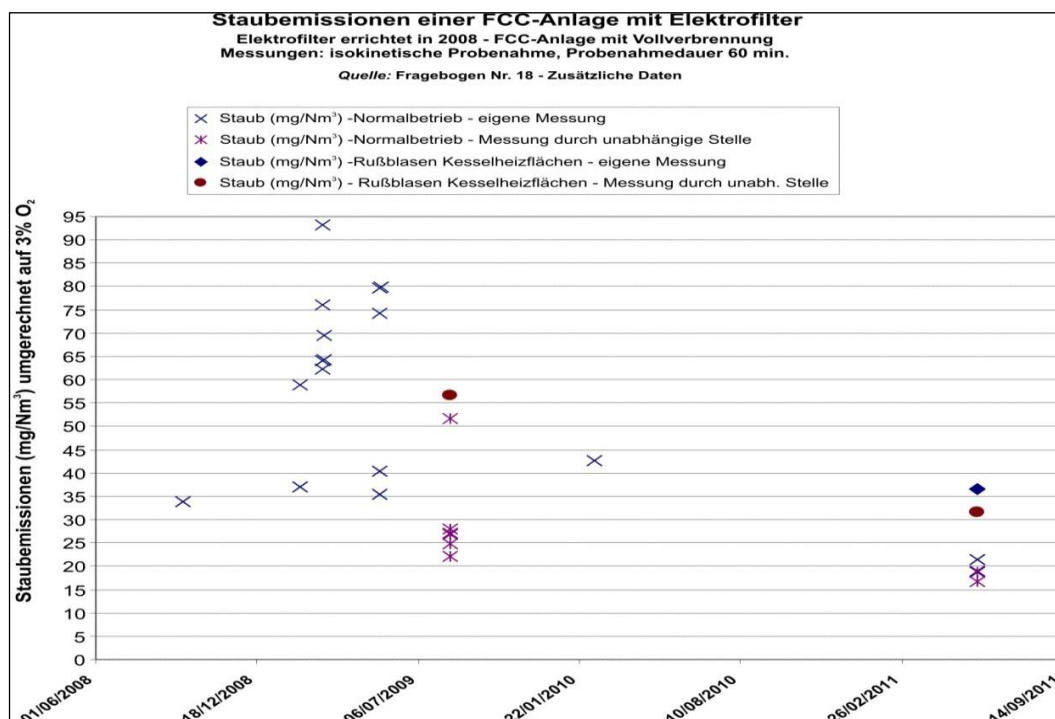


Abbildung 4.16: Staubemissionen (isokinetische Probenahme) einer FCC-Anlage mit Elektrofilter (TWG-Fragebogen Nr. 18)

Abbildung 4.17 zeigt die Verteilung der Tagesmittelwerte der Staubemissionen (2011) am Beispiel einer FCC-Anlage in Deutschland, die entschwefeltes Vakuumgasöl verarbeitet und seit 2007 ein Elektrofilter hinter der dritten Zyklonabscheiderstufe einsetzt.

Kontinuierlich gemessene Emissionswerte einschließlich Staubemissionen für ausgewählte FCC-Anlagen in Europa sind in Tabelle 4.31 zusammengestellt (siehe Abschnitt 4.5.7). Für die mit Elektrofiltern ausgestatteten FCC-Anlagen werden Staubemissionen im Bereich von 10 – 50 mg/Nm³ im Monatsmittel berichtet. Dabei werden die besseren Werte im Bereich von 10 – 25 mg/Nm³ von FCC-Anlagen erreicht, die eine Kombination von Tertiärzyklon und Elektrofilter als vierte Entstaubungsstufe einsetzen.

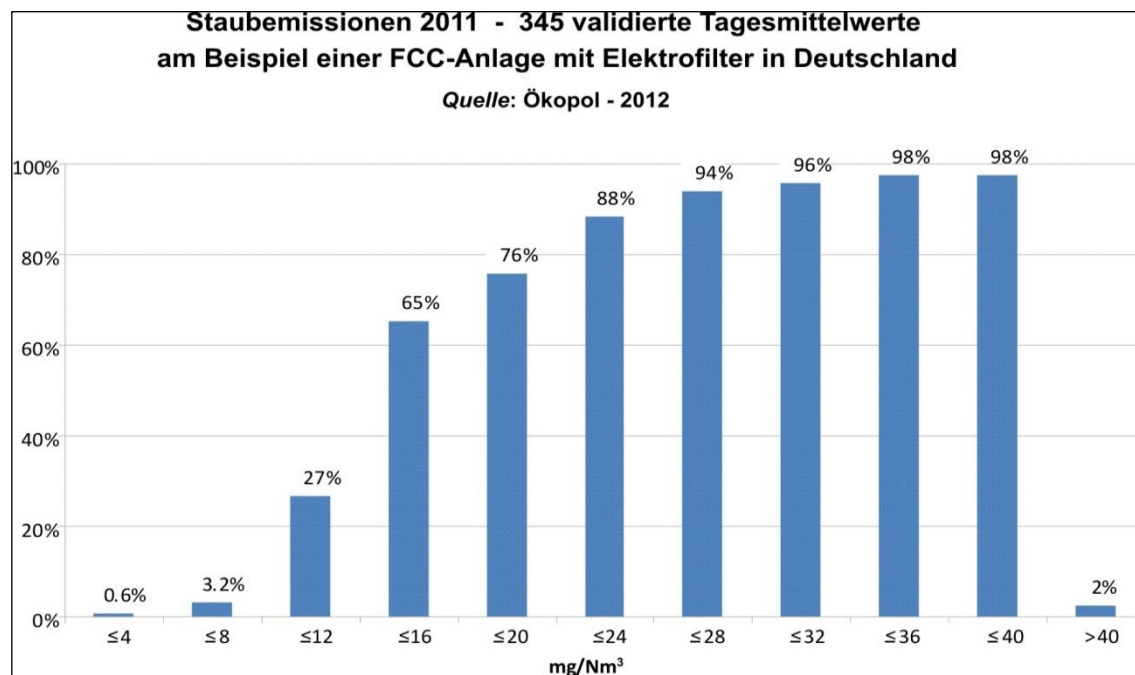


Abbildung 4.17: Verteilung der kontinuierlich gemessenen Staubemissionswerte in einer FCC-Anlage mit Elektrofilter in Deutschland (Tagesmittelwerte)

Anwendbarkeit

In Anbetracht der großen Rauchgasvolumenströme, die in FCC-Anlagen entstaubt werden müssen (2,8 Nm³/h bei einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1, 5 Mt/a), ist der Platzbedarf für die Installation eines Elektrofilters beträchtlich, insbesondere wenn dieser für sehr niedrige Reingasstaubgehalte ausgelegt ist. Da die Strömungsgeschwindigkeit im Elektrofilter niedrig gehalten werden muss, sind große Bauvolumen erforderlich, um die geforderten Abscheideleistungen bei den typischen Verweilzeiten zu erzielen. Bei einem hohen elektrischen Staubwiderstand der abzuschneidenden Partikel kann sich die Abscheideleistung des Elektrofilters aufgrund der auftretenden Rücksprüheffekte verschlechtern. Zusätzlich verringern sich bei Tiefenentschwefelung des FCC-Einsatzes der Metallgehalt des Katalysators sowie auch der Gehalt an konditionierend wirkenden Stoffen (SO₃) im Rauchgas mit einer entsprechenden Verschlechterung der Staubabscheideleistung. Außerdem sinkt die Abscheideleistung des Elektrofilters mit zunehmender Betriebszeit der FCC-Anlage. Dies kann auf Wartungsprobleme zurückzuführen sein, da die Anlage für Instandhaltungsarbeiten abgefahren werden muss und/oder den erhöhten Katalysatorabrieb/-verlust zum Ende der Reisezeit. Ein weiterer Nachteil ist, dass Elektrofilter während des Anfahr- und Abfahrbetriebs aus Sicherheitsgründen elektrisch von der Anlage getrennt werden müssen und somit nicht zur Verfügung stehen.

Wirtschaftlichkeit

Die verfügbaren Daten sind in Tabelle 4.21 zusammengestellt. Ein Kostenvergleich der unterschiedlichen Entstaubungseinrichtungen (Tertiärzyklon, drei- und vierfeldriger Elektrofilter) zeigt Tabelle 4.22.

Tabelle 4.21: Kostendaten für Elektrofilter in FCC-Anlagen

Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	Abscheidegrad (%)	Reingasstaubgehalt (mg/Nm ³)	Investitionskosten (Mio. EUR)	Betriebskosten (Mio. EUR/a)
2,4	>50 ⁽¹⁾	<50 ⁽¹⁾	15 - 30	0,15 ⁽²⁾
1,5	–	<30	2,05 ⁽³⁾	-

⁽¹⁾ Rohgasstaubkonzentration >100 mg/Nm³ → angestrebte Reingaskonzentration <50 mg/Nm³
⁽²⁾ 2009: entsprechend USD 20 – 40 Mio. (Gesamtanschaffungskosten) und USD 0,2 Mio. [30, Sawyer et al.2009]
⁽³⁾ 2008: HUF 1,3 Milliarden für das gesamte Elektrofilterprojekt

Tabelle 4.22: Kostengegenüberstellung für unterschiedliche Staubabscheider in FCC-Anlagen

Ausgangsbasis: Staubgehalt 100mg/Nm ³															
Bezugsjahr 2006					Elektrofilter, 3-feldrig (EGR3)					Elektrofilter, 4-feldrig (EGR4)					
									Reingaswert	Abschei- degrad	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	Reingaswert	
			%		%GAK/a	%GAK/a	mg Staub/Nm ³		mg Staub/Nm ³	%	%	%GAK/a	%GAK/a	mg Staub/Nm ³	
			90 %	7,4 %	4 %	1 %	30		50	90 %	7,4 %	4 %	1 %	30	
	Nenn- volu- menstr.	Kapazitäts- auslastung	Rein- gas- wert	Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis- EGR4	Kosten- effizienz Basis- EGR4	Inkrement. Kosteneff: EGR3-EGR4	Kosteneffizienz Basis - EGR4	Reingas- wert	Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis -EGR4	Kosteneffizienz Basis - EGR4	Inkrementelle Kosteneffizienz EGR3 -EGR4
	in kt/a	%	mg /Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	€/t Staub	€/t Staub	mg /Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	€/t Staub
Anlage 1	5 480	97 %	30	93	32,5	4 029	43 286	49 077	40 969	30	93	32,5	4 029	43 286	49 077
Anlage 2	3 911	99 %	30	67	26,5	3 291	48 773	55 299	46 163	30	67	26,5	3 291	48 773	55 299
Anlage 3	2 857	88 %	30	44	22,0	2 726	62 168	70 487	58 841	30	44	22,0	2 726	62 168	70 487
Anlage 4	1 927	97 %	30	33	17,4	2 153	65 527	74 295	62 020	30	33	17,4	2 153	65 527	74 295
Anlage 5	1 646	99 %	30	28	15,8	1 958	68 876	78 091	65 189	30	28	15,8	1 958	68 876	78 091
Anlage 6	1 388	82 %	30	20	14,3	1 768	89 299	101 247	84 519	30	20	14,3	1 768	89 299	101 247

Ausgangsbasis: Staubgehalt 200mg/Nm ³																					
Bezugsjahr 2006					Neueste Tertiärzyklontechnik (NTZT)					Elektrofilter, 3-feldrig (EGR3)						Elektrofilter, 4-feldrig (EGR4)					
					Abschei- degrad	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	Reingaswert	Abschei- degrad	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	Reingaswert		Abschei- degrad	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	Reingaswert	
					%	%	% GAK/a	%GAK/a	mg/Nm ³	%	%	% GAK/a	% GAK/a	mg /Nm ³		%	%	% GAK/a	% GAK	mg Staub/Nm ³	
					70 %	7,4 %	4 %	1 %	100	85 %	7,4 %	4 %	1 %	50		90 %	7,4 %	4 %	1 %	30	
	Nenn- volu- menstr.	Kapazitäts- auslastung	Tats. Vol.- Strom	Reingas- wert	Reingas- wert	Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis-NTZT	Kosteneffizienz: Basis – NTZT	Reingas- wert	Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis-EGR3	Kosteneffizienz Basis - EGR3	Inkrementelle Kosteneffizienz NTZT-EGR3	Reingas- wert	Fracht- reduzie- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis -EGR4	Kosteneffizienz Basis - EGR4	Inkremetn. Kosteneff. EGR3- EGR4
	kt/a	%	kt/a	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	€/t Staub	mg Staub/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	€/t Staub
Anlage 1	5 480	97 %	5 319	200	100	133	8,8	1 094	8 228	50	199	22,0	2 724	13 656	24 513	30	226	32,5	4 029	17 824	49 077
Anlage 2	3 911	99 %	3 856	200	100	96	7,2	894	9 271	50	145	17,9	2 225	15 388	27 621	30	164	26,5	3 291	20 083	55 299
Anlage 3	2 857	88 %	2 506	200	100	63	6,0	740	11 817	50	94	14,9	1 843	19 614	35 207	30	106	22,0	2 726	25 599	70 487
Anlage 4	1 927	97 %	1 877	200	100	47	4,7	585	12 456	50	70	11,7	1 455	20 673	37 109	30	80	17,4	2 153	26 982	74 295
Anlage 5	1 646	99 %	1 625	200	100	41	4,3	532	13 092	50	61	10,7	1 324	21 730	39 005	30	69	15,8	1 958	28 361	78 091
Anlage 6	1 388	82 %	1 131	200	100	28	3,9	480	16 974	50	42	9,6	1 195	28 173	50 571	30	48	14,3	1 768	36 770	101 247

Ausgangsbasis: Staubgehalt 250mg/Nm ³																					
Bezugsjahr 2006					Neueste Tertiärzyklontechnik (NTZT)					Elektrofilter, 3-feldrig (EGR3)						Elektrofilter, 4-feldrig (EGR4)					
					Abscheide- grad	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	Reingaswert	Abscheide- grad	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	Reingaswert		Abscheide- grad	Jährliche KK	Fixe BK	Variable BK	Reingaswert	
					%	%	%GAK/a	%GAK/a	mg Staub/Nm ³	%	%	%GAK/a	%AK/a	mg Staub/Nm ³		%	%	%GAK/a	% GAK/a	mg Staub/Nm ³	
					70 %	7,4 %	4 %	1 %	100	85 %	7,4 %	4 %	1 %	50		90 %	7,4 %	4 %	1 %	30	
	Nenn- Vol- Strom	Kapazitäts- auslastung	Tats. Vol- Strom	Reingas- wert	Reingas- wert	Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis-NTZT	Kosteneffizienz: Basis –NTZT	Reingas- wert	Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis-EGR3	Kosteneffizienz Basis - EGR3	Inkrementelle Kosteneffizienz NTZT- EGR3	Reingas- wert	Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis-EGR4	Kosteneffizienz Basis-EGR4	Inkremen. Kosteneff. EGR3- EGR4.
	kt/a	%	in kt/a	mg/Nm ³	mg /Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	mg /Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	€/t Staub	mg /Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t Staub	€/t Staub
Anlage 1	5 480	97 %	5 319	250	100	199	8,8	1,094	5 485	50	266	22,0	2 724	10 242	24 513	30	293	32,5	4 029	13 773	49 077
Anlage 2	3 911	99 %	3 856	250	100	145	7,2	894	6 181	50	193	17,9	2 225	11 541	27 621	30	212	26,5	3 291	15 519	55 299
Anlage 3	2 857	88 %	2 506	250	100	94	6,0	740	7 878	50	125	14,9	1 843	14 710	35 207	30	138	22,0	2 726	19 781	70 487
Anlage 4	1 927	97 %	1 877	250	100	70	4,7	585	8 304	50	94	11,7	1 455	15 505	37 109	30	103	17,4	2 153	20 850	74 295
Anlage 5	1 646	99 %	1 625	250	100	61	4,3	532	8 728	50	81	10,7	1 324	16 297	39 005	30	89	15,8	1 958	21 915	78 091
Anlage 6	1 388	82 %	1 131	250	100	42	3,9	480	11 316	50	57	9,6	1 195	21 130	50 571	30	62	14,3	1 768	28 413	101 247

Quelle: CONCAWE 6/11

Legende: KK= Kapitalkosten, BK = Betriebskosten, GAK = Gesamtanschaffungskosten (Planung, Lieferung und Montage)

Quelle: CONCAWE 6/11

Legende: **KK**= Kapitalkosten, **BK** = Betriebskosten, **GAK** = Gesamtanschaffungskosten (Planung, Lieferung und Montage)

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung staubförmiger Emissionen

Anwendungsbeispiele

Von den in der Datenerhebung der TWG erfassten 61 Standorten setzen 17 von 22 europäischen Raffinerien mit FCC-Anlagen Elektrofilter zur Entstaubung der FCC-Regeneratorrauchgase ein. Elektrofilter werden auch in vielen japanischen und US-amerikanischen Raffinerien verwendet. So betreibt zum Beispiel TOTAL in der Raffinerie Spandau einen Elektrofilter hinter einer FCC-Anlage zur Verarbeitung tiefeentschwefelter Einsatzöle.

Literatur

[28, Tebert et al.2009], [130, Reza Sadeghbeigi 2012], [139, CONCAWE 6/11 2011], [143, Oekopol 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [167, VDI 2000], [185, Pernis 1999], [191, UBA Austria 1998], [207, TWG 2001], [221, Italy 2000], [Questionnaire 18].

4.5.5.3 Sonstige Staubabscheider

Beschreibung

Eine weitere Möglichkeit zur Entstaubung der Regeneratorrauchgase sind filternde Abscheider in Form von Gewebe- bzw. Schlauchfiltern (siehe Abschnitt 4.23.4.3) oder Heißgasfilter mit starren Filtermedien aus keramischen oder metallischen Werkstoffen.

In Keramik- oder Sintermetallfiltern mit Rückspül-Abreinigung (sogenannte Rückspülfilter) wird der sich auf den starren Filtermedien ansammelnde Staubkuchen durch Rückspülen mit Spülgas abgereinigt. Der abgereinigte Staub wird anschließend aus dem System ausgetragen.

Ökologischer Nutzen

Rückspülbare Heißgasfilter und Gewebefilter sind hinsichtlich der Abscheideleistung ($<1 - 10 \text{ mg/Nm}^3$) Zyklonabscheidern und Elektrofiltern deutlich überlegen. Keramikfilter sind zudem hocheffiziente Abscheider für Feinststäube und gewährleisten auch während des Anfahrbetriebs und bei gestörtem Betrieb eine effiziente Entstaubung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Außer der Notwendigkeit der Entsorgung oder Verwertung des abgeschiedenen Staubs, die bei allen Trockenfiltern besteht, sind bislang keine weiteren medienübergreifenden Auswirkungen bekannt.

Betriebsdaten

Da Gewebe- bzw. Schlauchfilter temperaturempfindlich ($<200 - 240 \text{ °C}$) sind, sind ihrer Anwendung Grenzen gesetzt. Außerdem weisen diese Entstaubungseinrichtungen einen hohen Druckverlust auf, was beim Gesamtprozess berücksichtigt werden muss.

Demgegenüber sind rückspülbare Keramikfilter technisch anspruchsvoller und haben sich in FCC-Anwendungen bewährt. Als Beispiel sei hier ein Keramikfilter erwähnt, der in einer RCC-Anlage mit einer Durchsatzleistung von 2 100 t/d als dritte Stufe zur Entstaubung eines Rauchgasvolumenstroms von 2 100 t/d eingesetzt wird und seit 2004 störungsfrei in Betrieb ist. Die Filterabreinigung erfolgt differenzdruckgesteuert. Dabei ist der Filterdifferenzdruck ein wichtiger Überwachungsparameter. Ein konstanter Grunddruckverlust wurde nach ca. 100 Abreinigungszyklen erreicht (d.h. nach fast einem Monat). Auch der Druckverlust über das Filter ist ausreichend niedrig, um Rückwirkungen auf den Betrieb der RCC-Anlage zu vermeiden. Die Abscheideleistung dieses Filters übertrifft die anderer in FCC-Anlagen eingesetzten Entstaubungstechniken bei weitem. Wie aus Abbildung 4.18 hervorgeht, liegt der mittels Opazitätsmessgerät gemessene Reingasstaubgehalt seit Inbetriebnahme des Filters durchgehend unter 5 mg/Nm^3 , mit typischen Werten von $1 - 2 \text{ mg/Nm}^3$.

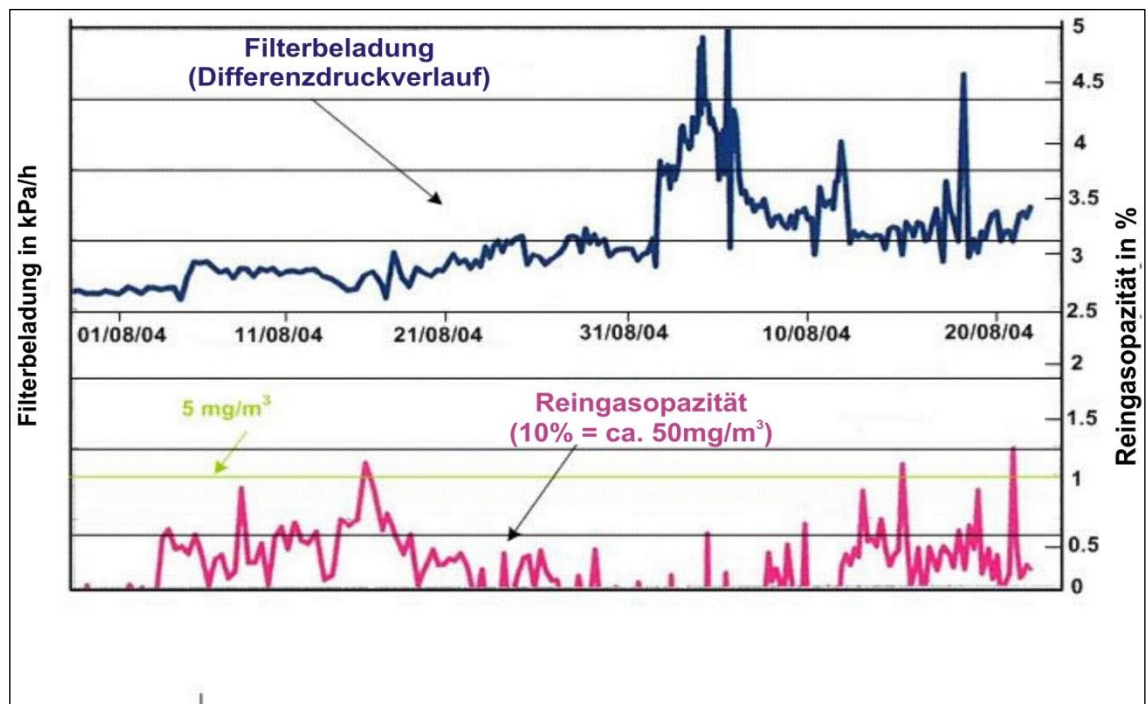


Abbildung 4.18: Differenzdruckverlauf und Entstaubungsleistung eines Sintermetallfilters zur Tertiärentstaubung in einer FCC-Anlage

Zur Gewährleistung eines sicheren Filterbetriebs sind jedoch neben dem Druckverlust über den Filter weitere Betriebsparameter zu überwachen, wie z.B. die Ventilöffnungs- und Schließzeiten, die Rauchgastemperaturen, der Druck im Druckluftspeicher und die Temperatur der Spülluft.

Aktuelle Daten für ein Rückspülfilter (Edelstahlfilterelemente) zur Tertiärentstaubung des gesamten Rauchgasvolumenstroms der FCC-Anlage (1,1 Mt/a) in der BAZAN (ORL) Raffinerie Haifa (Israel) belegen, dass der Grenzwert von 20 mg/Nm^3 für Staubemissionen sicher eingehalten wird und die Emissionswerte normalerweise weit unter 15 mg/Nm^3 liegen [144, COM 2012].

Anwendbarkeit

Gewebefilter eignen sich zur Nachrüstung hinter Tertiärzyklonen, haben sich allerdings in FCC-Anlagen nicht durchgesetzt. Gründe hierfür sind der hohe Druckverlust, das Risiko einer irreversiblen Staubeinlagerung im Filtergewebe, der erhebliche Platzbedarf sowie die mangelnde Flexibilität bei Betriebsstörungen.

Demgegenüber werden Keramikfilter seit 2004 erfolgreich als dritte Entstaubungsstufe in FCC-Anlagen eingesetzt. Diese Filter sind unempfindlich gegenüber Betriebsstörungen der FCC-Anlage und gewährleisten auch bei gestörtem Betrieb eine zuverlässige Staubabscheidung. Dies verdeutlichen die folgenden Fallbeispiele aus der vorhandenen Literatur: Im ersten Fall stiegen die Staubkonzentrationen im Rohgas einer RFCC-Anlage aufgrund extremer Probleme mit Katalystorabrieb über einen Zeitraum von zwei Wochen auf bis zu $20\,000 \text{ mg/Nm}^3$ an, entsprechend einem Anstieg der Staubfracht von 250 kg/d auf $1\,000 - 2\,000 \text{ kg/d}$. Selbst unter diesen Bedingungen wurden mit dem Keramikfilter die vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte eingehalten, so dass eine Abschaltung der RFCC-Anlage vermieden werden konnte. Das zweite Beispiel betrifft die Anlagensicherheit. Während der Entleerung des Regenerators für dringend anstehende Reparaturen wurde hier zur Temperaturhaltung im Regenerator Kerosin verfeuert. Auch unter diesen Bedingungen arbeitete das Keramikfilter zuverlässig und ohne Sicherheitsvorfälle. Keramikfilter gewährleisten damit auch eine zuverlässige Staubabscheideleistung beim Anfahr- und Abfahrbetrieb, was gegenüber Elektrofiltern einen wesentlichen Vorteil darstellt. Ihre Eignung zur Entstaubung des gesamten

Rauchgasvolumenstroms bei den üblichen Kapazitäten von FCC-Anlagen in Europa ist noch nachzuweisen.

Wirtschaftlichkeit

Die spezifischen Investitionskosten für Rückspül-Keramikfilter sind abhängig von der Temperatur und dem Rauchgasvolumenstrom. Die Kosten für eine dritte Entstaubungsstufe zur Reinigung des gesamten Rauchgasvolumenstroms werden auf USD 80/m³/h bei Rauchgastemperaturen unter 450 °C bzw. auf USD 210/m³/h für höhere Rauchgastemperaturen von bis zu 750 °C beziffert. Für kleinere Heißgasfilter, die als vierte Entstaubungsstufe eingesetzt werden, belaufen sich die Kosten auf ca. USD 260/m³/h (alle Kostenangaben beziehen sich auf das Jahr 2009 und tatsächliche Rauchgasvolumenströme). Für eine FCC-Anlage mit einer typischen Kapazität von 2,4 Mt/a liegen die Anschaffungskosten laut einer Kostenschätzung aus dem Jahr 2009 bei EUR 15 – 20 Mio. (USD 22 – 30 Mio.).

Treibende Kraft für die Umsetzung

In Anbetracht der Höhe der Staubemissionen, deren Korngrößenverteilung und Belastung mit chemischen Stoffen und dem damit verbundenen Gesundheits- und Umweltrisiko sind moderne rückspülbare Keramikfilter für FCC-Anwendungen von hohem Interesse. Diese Technik ermöglicht eine hocheffiziente Abscheidung von Katalysatorstaub einschließlich Feinststaub und Schwermetallen. Keramikfilter sind relativ unempfindlich gegenüber höheren Staubfrachten, Änderungen in der Korngröße oder Volumenstromschwankungen während des Anfahrbetriebs und Betriebsstörungen. Dank ihrer kompakten Bauweise eignen sie sich auch für Nachrüstungen.

Anwendungsbeispiele

Keramik- oder Edelstahlfilter zur Tertiärentstaubung des gesamten Rauchgasvolumenstroms werden in drei Raffinerien betrieben: der BP Raffinerie Kwinana (Australien, 2004), der BAZAN (ORL) Raffinerie in Haifa (Israel, 2009); in einer weiteren Raffinerie in den USA geht ein Heißgasfilter in Kürze in Betrieb. Weitere 15 Keramikfilter mit Rückspül- und Druckimpulsabreinigung (4. Entstaubungsstufe) zur Teilstromentstaubung sind in Westeuropa, Nordamerika und dem Nahen Osten in Betrieb.

Literatur

[22, Glenny et al.2008], [30, Sawyer et al.2009], [144, COM 2012], [156, MCG 1991]

4.5.6 Maßnahmen zur Minderung von SO_x-Emissionen

4.5.6.1 DeSO_x-Katalysatoradditive

Beschreibung

Zur Reduzierung des Schwefeldioxidgehalts im Regenerorrauchgas kann dem FCC-Katalysatorsystem ein Metalloxydkatalysator (z.B. Al/Mg, Ce) zugegeben werden. Auf diese Weise wird ein wesentlicher Teil des in den Koksablagerungen vorliegenden Schwefels mit dem Katalysator in den Reaktor zurückgeführt und dort in Form von Schwefelwasserstoff freigesetzt. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird mit den Crackdämpfen aus dem Reaktor ausgetragen, in der Aminwäsche abgetrennt und anschließend in der Schwefelrückgewinnungsanlage in Schwefel überführt.

Die Entschwefelungsreaktion läuft in drei Schritten ab:

- 1) Katalytische Oxidation von SO₂ zu SO₃ im Regenerator,
- 2) Adsorption von SO₃ am Additiv und Umsetzung in Sulfat im Regenerator,
- 3) Rückoxidation des gebildeten Sulfats bei Rückführung in den Reaktor unter Bildung von Schwefelwasserstoff, der den Reaktor mit dem Produktgasstrom verlässt und anschließend zurückgewonnen wird.

Die Ende der 1970er Jahre entwickelten DeSO_x -Katalysatoren basierten zunächst auf Tonerde und litten unter schneller Desaktivierung. Im Zuge der Weiterentwicklung wurde der SO_3 -Umsatz dieser Katalysatoren durch Verwendung von Magnesiumaluminatbindern anstelle der ursprünglichen Binder auf reiner Tonerdebasis sukzessive verbessert (1980er: 1 Mol Al pro 2 Mol Mg). Ein weiterer Fortschritt in der Weiterentwicklung stellte der Einsatz von Hydrotalcitbindern dar (1990er: 1 Mol Al pro 3–4 Mol Mg). Die seit 2000 entwickelten modernen DeSO_x -Katalysatoren weisen gegenüber den ersten Katalysatoren mit Hydrotalcitbindertechnologie eine um 35–80 % höhere Leistung auf. Pickup-Faktoren (PUF – kg abgeschiedenes SO_2 pro kg Additivzugabe) von bis zu 20 sind heute theoretisch erreichbar.

Ökologischer Nutzen

Die Entschwefelungsleistung wird maßgeblich durch die SO_x -Ausgangskonzentration im Regenerator, die DeSO_x -Additivdosierung sowie den Additivtyp und dessen Wirkungsgrad bestimmt. Wie aus vorliegenden Versuchsergebnissen hervorgeht, haben der momentane Sauerstoffgehalt im Regenerator und die Abriebfestigkeit des Additivs unter den in der jeweiligen Anlage vorherrschenden Betriebsbedingungen einen wesentlichen Einfluss auf die erreichbare Entschwefelungsleistung.

Bei Vollverbrennungsfahrweise liegt die mit neuester Additivtechnologie erreichbare Entschwefelungsleistung in der Regel bei >60%. Noch höhere Entschwefelungsleistungen (von bis zu 95–99 %) wurden aus der Praxis berichtet. Dabei wurden die besten Ergebnisse unter günstigen Betriebsbedingungen erzielt, insbesondere bei der niedrigsten Schwefelkonzentration im Regenerator und nach Optimierung der Betriebsparameter des Regenerators und weiterer Prozessparameter.

Bei Teilverbrennungsfahrweise kann die typische Entschwefelungsleistung niedriger liegen. Auch benötigt man hier in den meisten Fällen eine höhere Additivdosierung. Seit kurzem stehen speziell für die Teilverbrennungsfahrweise entwickelte Additive zur Verfügung, die gegenüber den früheren Additivgenerationen eine um das Doppelte höhere Aktivität aufweisen. Mit den neuesten Additiven können derzeit in der Regel SO_2 -Minderungsgrade von >50 % erreicht werden. Noch höhere Minderungsgrade (von bis zu 90–95 %) werden aus der Praxis berichtet. Auch hier werden die besten Ergebnisse unter günstigen Betriebsbedingungen erzielt, insbesondere bei minimalen Ausgangsschwefelgehalten, geringstmöglichem Gehalt an bereits vorhandenen reduzierten Spezies (COS , H_2S) im Regenerator vor dem CO-Boiler und maximaler Verweilzeit im Regenerator. Siehe Graphik in Abbildung 4.19. Dessen ungeachtet liegt in einigen Anlagen mit ungünstigen Betriebsbedingungen die maximal erreichbare Entschwefelungsleistung nach wie vor bei 30–35 %.

Allerdings sinkt der Pickup-Faktor mit steigender Entschwefelungsleistung.

- So wird in der Literatur [25, Pham et al.2009] ein Beispiel angeführt, in dem mit einem PUF von 18 kg abgeschiedenes SO_x pro kg Additiv eine Entschwefelungsleistung von 85 % entsprechend einem Restschwefelgehalt von 50 ppmv (0 % O_2) erreicht wurde. Bei einer weiteren Absenkung der Schwefelemissionen auf unter 25 ppmv (0 % O_2) sank der PUF auf 14 kg abgeschiedenes SO_x pro kg Additiv. Zur Verringerung der Emissionen auf unter 25 ppmv wurde eine Additivkonzentration in der Größenordnung von 5 Gew.-% der Gesamtkatalysatorumlaufr menge benötigt. Die spezifischen Kosten für die weitere Entschwefelung von 50 auf 25 ppm erhöhten sich um 31 %.
- In einem weiteren Beispiel aus der Literatur [57, Roberts et al.2009] wurden Kurzzeitversuche mit einem DeSO_x -Additiv in einer FCC-Anlage mit Teilverbrennung unter harten Bedingungen bei einem CO-Gehalt von 7–8 Mol-% im Regenerator durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde mit einem PUF >10 ein relativ akzeptabler Wirkungsgrad für eine SO_x -Minderung um 30–35 % erzielt. Dies zeigt, dass das Erreichen einer Entschwefelungsleistung von 50 % unter solchen ungünstigen Bedingungen sowohl technisch als auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten praktisch unmöglich ist, da der PUF unter 5 fiel und der Energieverbrauch bei unveränderter

Dampferzeugungsleistung um >8 % anstieg mit entsprechenden spezifischen Kosten von über EUR 10k/t abgeschiedenes SO₂.

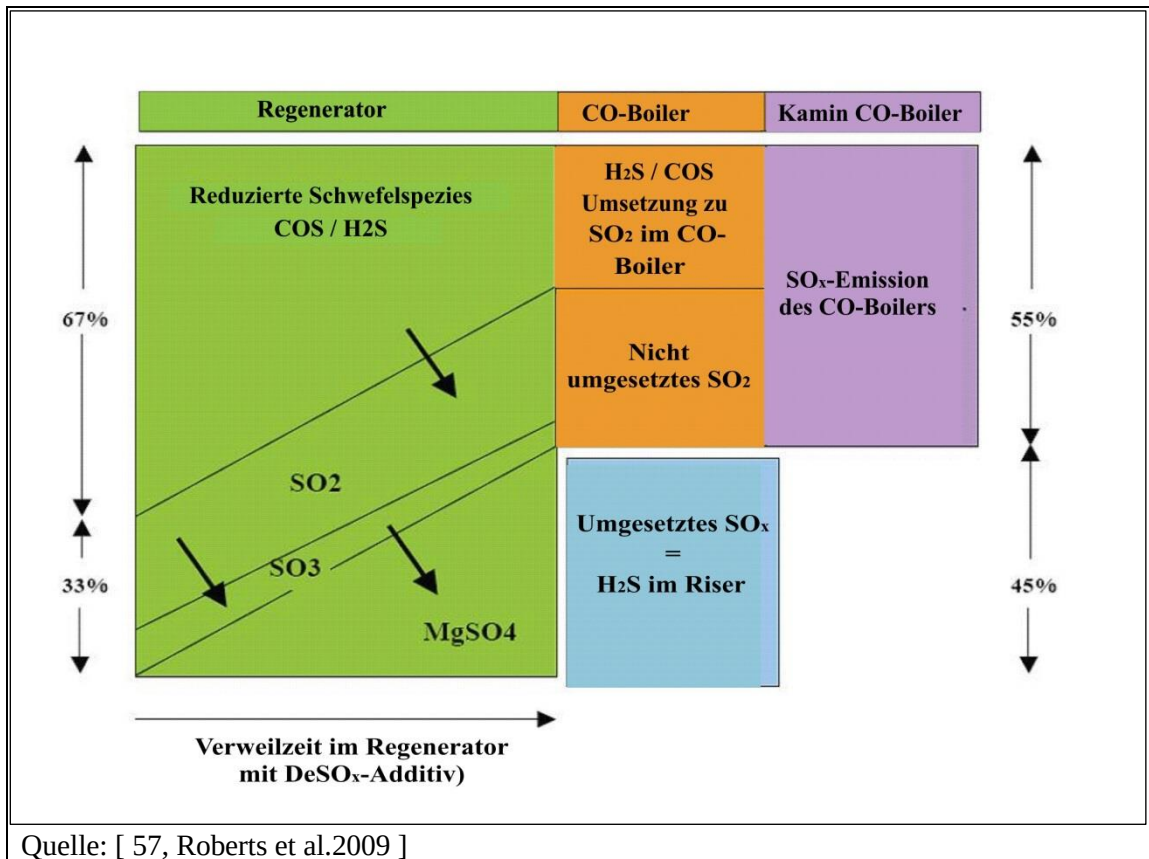


Abbildung 4.19: Einfluss von DeSO_x-Additiven in einer FCC-Anlage mit Teilverbrennung bei einem gegebenen Ausgangskonzentrationsprofil

Medienübergreifende Auswirkungen

Als Nachteile dieser Technologie sind zu nennen:

- Ungeachtet der in jüngerer Zeit erzielten Fortschritte ist die Zugabe schwefelreduzierender Additive keine universell anwendbare Technik, die sich für alle FCC-Anlagen gleichermaßen eignet. Die besten Ergebnisse werden nach wie vor bei Vollverbrennungsfahrweise erzielt.
- DeSO_x-Additive können die Produktausbeute der FCC-Anlage beeinträchtigen und deren Betriebsflexibilität einschränken. Dies gilt insbesondere bei sehr hohen Dosierungen (>10 – 15 % der Frischkatalysatorzugabe).
- DeSO_x-Additive können sich nachteilig auf andere Emissionswerte auswirken, zum einen beim Staub durch erhöhte abriebbedingte Katalysatorverluste, zum anderen bei NO_x, da neben der Oxidation von SO₂ zu SO₃ auch die Oxidation von CO katalysiert wird. Bei Teilverbrennungsfahrweise kann sich hierdurch der Stützbrennstoffverbrauch des CO-Boilers bei unveränderter Dampferzeugungsleistung erhöhen.
- Weitere Nachteile für die Umwelt sind die Entstehung zusätzlicher Abfälle sowie eventuelle Engpässe in den H₂S-Verarbeitungsanlagen.

Betriebsdaten

Bei einer Ausgangskonzentration von bis zu 4 000 – 4 500 mg/Nm³ (entsprechend einem Schwefelgehalt des Einsatzstoffs von etwa 2 – 2,5 %) sind mit dieser Technik, je nach Additivdosierung und Fahrweise der FCC-Anlage, in der Regel SO₂-Austrittskonzentrationen von 1 000 – 3 000 mg/Nm³ bei 3 % O₂ erreichbar.

Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 beziehen sich auf eine FCC-Anlage mit Vollverbrennung unter relativ ungünstigen Bedingungen aufgrund sehr niedriger Frischkatalysatordosierung (tägliche Zugabe von nur 0,5 % des Katalysatorinventars). Gezeigt werden der durchschnittliche Anstieg der SO_x -Ausgangskonzentration bei Regeneratortemperaturen von jeweils 508 °C und 673 °C sowie die jeweils erzielte Entschwefelungsleistung bei hohem (1,6 %) und niedrigem Schwefelgehalt (0,5 %) des Einsatzes, wobei im letzteren Fall höhere Minderungsgrade erreicht werden.

Die beiden Diagramme zeigen den Verlauf der Entschwefelungsleistung der Additive als Funktion der Zeit (angegeben in Tagen auf der x-Achse) für zwei unterschiedliche Einsatzqualitäten (schwefelreiche und schwefelarme Einsätze).

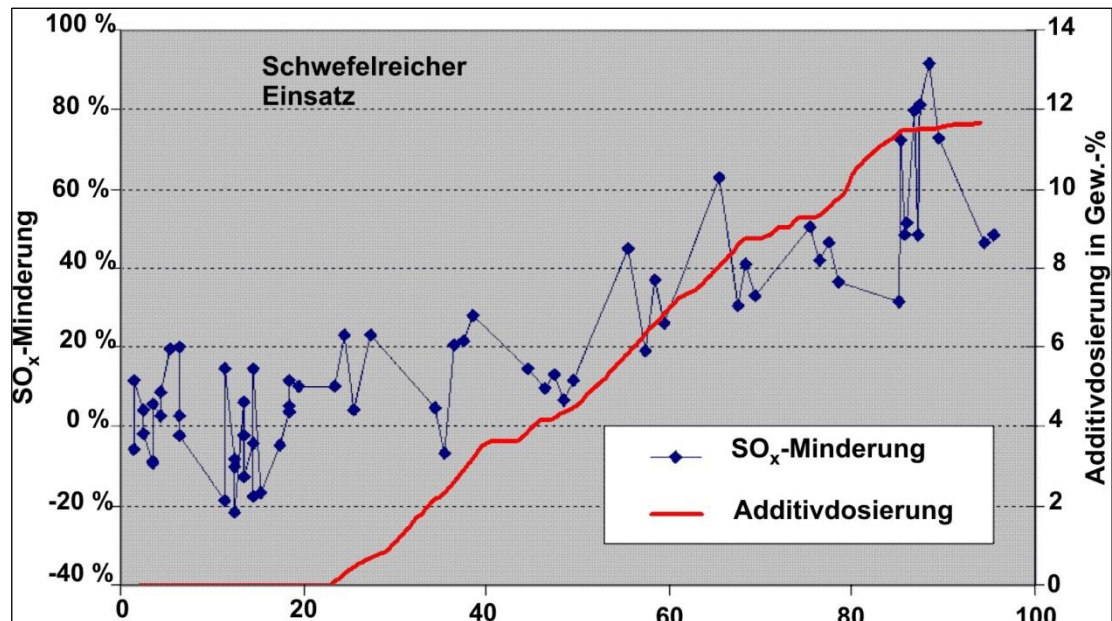


Abbildung 4.20: Minderungsleistung eines DeSOx-Additivs bei einem Schwefelgehalt des FCC-Einsatzes von 1,6 %

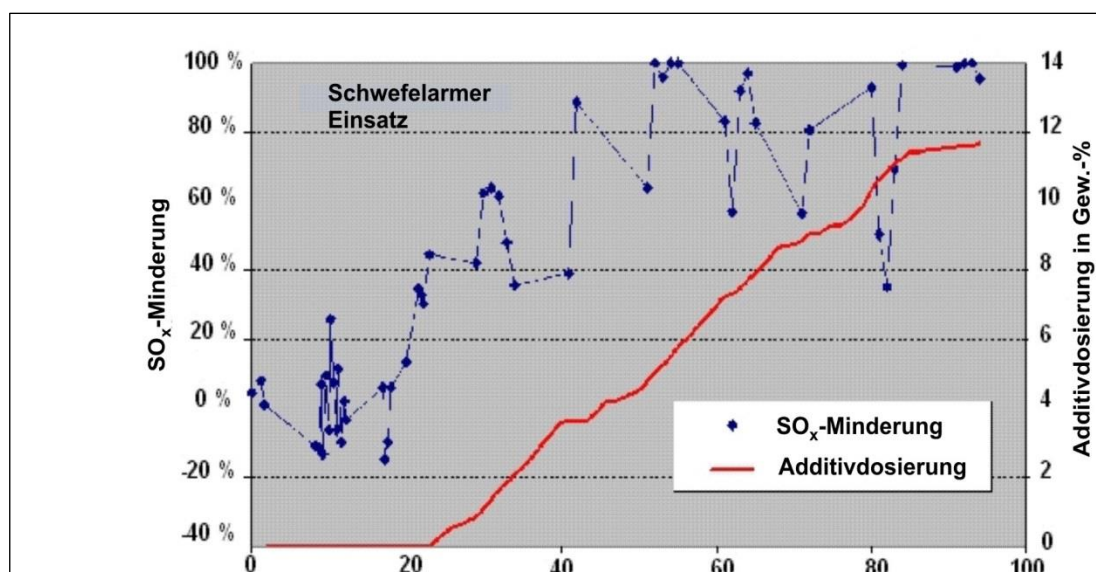


Abbildung 4.21: Minderungsleistung eines DeSOx-Additivs bei einem Schwefelgehalt des FCC-Einsatzes von 0,5 %

Diese Ergebnisse decken sich mit den Angaben einer europäischen Raffinerie (siehe Abbildung 4.22), wo seit 2009 eine Entschwefelungsleistung von 50 % (von durchschnittlich 980 auf 450 mg/Nm³ bei 3 % O₂) in einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1,5 Mt/a bei einem Schwefelgehalt des Einsatzöls von 0,32 – 0,45 % erreicht wird [Fragebogen Nr.°15].

Mit einer Additivkonzentration von nur 3 % im Katalysatorinventar wird selbst bei typischen Schwefelgehalten von 0,6 – 1,8 % im FCC-Einsatz eine Minderung der SO_x-Emissionen um 25 % erreicht [Fragebogen Nr. 50]. Ausschlaggebend für die mit neuester DeSO_x-Additivtechnologie erzielbare Entschwefelungsleistung ist dabei die Menge an im Umlauf befindlichen Katalysator, nicht die täglich zugesetzte Additivmenge. Je größer die Katalysatorumlaufmenge, umso stabiler ist die Entschwefelungsleistung.

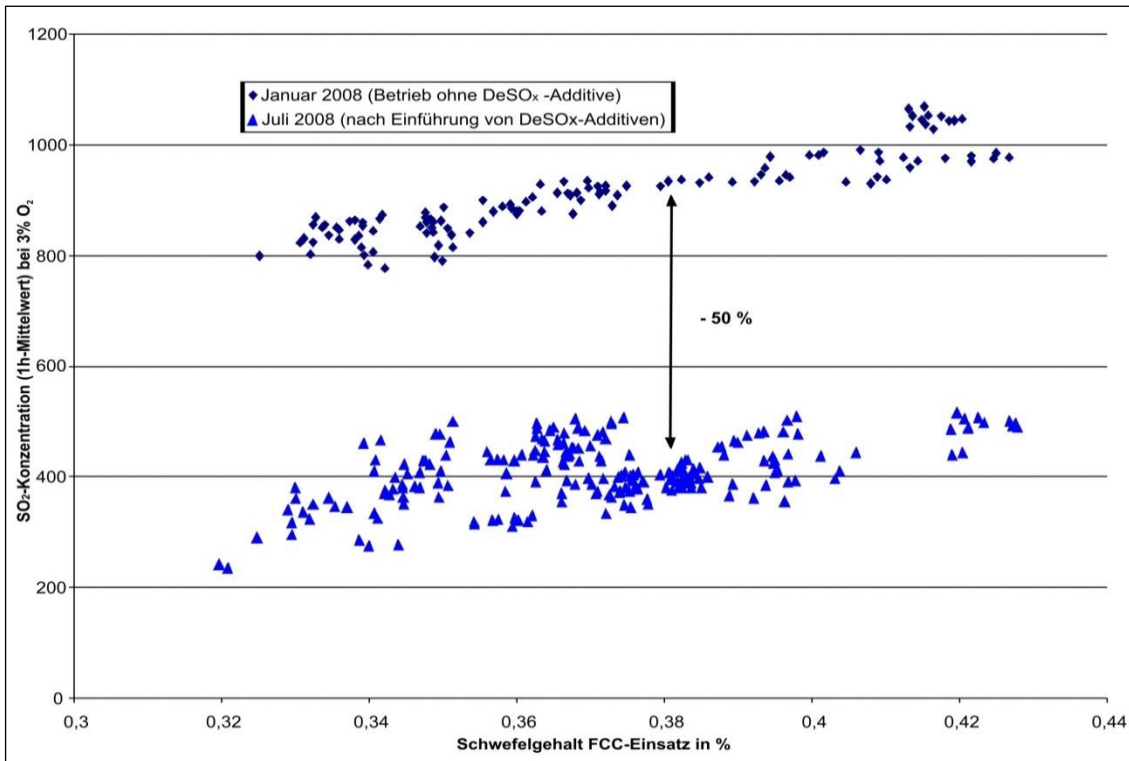


Abbildung 4.22: Erreichte SO₂-Emissionsminderung mit DeSO_x-Additiven in einer FCC-Anlage in Frankreich

Anwendbarkeit

Die mit dieser Technik erreichbare SO_x-Austrittskonzentration ist stark abhängig von der SO_x-Ausgangskonzentration, der Höhe der Additivdosierung und der Fahrweise der Anlage.

Die Effektivität dieser Technik ist abhängig von der Anlagenauslegung, insbesondere den Betriebsbedingungen des Regenerators. Die besten Ergebnisse werden bei Vollverbrennungsfahrweise erzielt. Hier wird nahezu eine komplette Entschwefelung des Rauchgases erreicht, wenn die Dosiereinrichtungen für die Additivzugabe an den günstigsten Stellen nachgerüstet werden können.

Allerdings kann die Zugabe von DeSO_x-Additiven zu einer Beeinträchtigung der Leistung der FCC-Anlage führen und eine erheblich höhere Frischkatalysatordosierung erforderlich machen. Bei Zugabe großer Additivmengen muss unter Umständen eine Feineinstellung des Katalysatorsystems vorgenommen werden.

Aufgrund der Möglichkeit der flexiblen Dosierung kann diese Technik auch mit anderen prozessintegrierten oder nachgeschalteten Maßnahmen kombiniert werden.

- In einer BP Raffinerie in Texas City wird seit 2006 die Additivzugabe in Verbindung mit einem Nasswäscher eingesetzt. Dadurch reduziert sich der Chemikalienverbrauch (NaOH) für den Wäscher sowie auch der Energiebrauch (z.B. Pumpen). Ein weiteres Beispiel wird für eine Raffinerie im Nahen Osten genannt. In der dortigen FCC-Anlage mit Vollverbrennung werden 30 000 bpd (ca. 2 Millionen t/a) atmosphärischer Rückstand mit einem hohen Schwefelgehalt von 2,7 % verarbeitet. Hier hat man sich für die Zugabe eines DeSO_x-Additivs entschieden, um die Korrosionsprobleme im vorhandenen Wäscher, die von den hohen SO₂-Eintrittskonzentrationen herrührten, in den Griff zu bekommen. Mit dieser Maßnahme konnten die Betriebskosten des Wäschers um 15 % gesenkt werden, womit die Kosten für das DeSO_x-Additiv mehr als abgedeckt sind [26, Kramer et al.2009].
- In Kombination mit Hochleistungsfiltren lässt sich mit diesen beiden Techniken eine äußerst kosteneffiziente Lösung realisieren [30, Sawyer et al.2009].
- Der Einsatz von DeSO_x-Additiven ermöglicht eine größere Flexibilität hinsichtlich der Wahl der Einsatzqualität (z.B. externe Einsatzströme) bzw. eine hydrierende Vorbehandlung des FCC-Einsatzes unter milderen Bedingungen.

Andererseits erweist sich diese Technik als weniger wirksam bei FCC-Anlagen, die in Teilverbrennungsfahrweise unter ungünstigen Bedingung betrieben werden, z.B. bei hohen Regeneratortemperaturen, niedriger täglicher Frischkatalysatorzugabe oder wenn extrem niedrige SO_x-Austrittskonzentrationen gefordert sind. In Nordamerika werden DeSO_x-Katalysatoren vorzugsweise in Kombination mit einer Nasswäsche zur Entschwefelung von FCC- Rauchgasen in Raffinerien mit einer Kapazität unter 150 000 bpd (8 Mt/a) eingesetzt.

Wirtschaftlichkeit

Außer den Dosiereinrichtungen zur Aufgabe des Additivs in den Katalysatorkreislauf werden für diese Technik keine nennenswerten Investitionen benötigt. Für einen europäischen Raffineriestandort werden beispielsweise Investitionskosten in Höhe von EUR 300 000 genannt, einschließlich Fundament, Montage, Verrohrung, Kapazitätserweiterung der nachgeschalteten Anlagen und Genehmigungsverfahren.

Die Betriebskosten werden maßgeblich von der Art der Anlage, dem SO₂-Ausgangsgehalt und dem angestrebten SO₂-Austrittsgehalt bestimmt. Ein europäischer Standort nennt Kosten in Höhe von EUR 1,3 Mio./a basierend auf einer Dosierung von 264 kg/d und Entsorgung von 94 t/a zusätzlich anfallendem verbrauchtem Katalysator.

In einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für Raffinerien in Colorado (USA) wurden 2005 die potenziellen Investitions- und Betriebskosten für den Einsatz dieser Technik in zwei FCC-Anlagen abgeschätzt. Hochgerechnet auf 2007 ergeben sich spezifische Kosten in Höhe von USD 500 pro Tonne abgeschiedenes SO_x pro Jahr bei Annahme einer SO₂-Emissionsminderung von lediglich 35 – 50 % [17, Jeavons and Francis 2008]. Diese Daten decken sich mit Kostenangaben anderer US-amerikanischer Quellen (ebenfalls Bezugsjahr 2007), nach denen die Kosten für eine SO₂-Emissionenminderung auf 25 ppmv bei 0 % O₂ (Jahresmittelwert) bzw. 50 ppmv bei 0 % O₂ (gleitender Mittelwert über 7 Tage) im Bereich von USD 500 – 880 pro Tonne abgeschiedenes SO₂ liegen.

Eine weitere Kostenschätzung basierend auf der praktischen Erfahrung eines führenden Katalysatorherstellers in US-Raffinerien ist in Abbildung 4.23 dargestellt. Die Graphik bezieht sich auf eine Anlage mit einer Kapazität von 50 000 bpd (ca. 3 Millionen t/a) und ein Katalysatorinventar von 150 t. Die Kostenspanne erklärt sich aus den verschiedenen FCC-Schaltungen mit unterschiedlichen SO₂-Ausgangskonzentrationen, Einsatzstoffen und Betriebsbedingungen des Regenerators (einschließlich Voll- und Teilverbrennungsfahrweise) [25, Pham et al.2009].

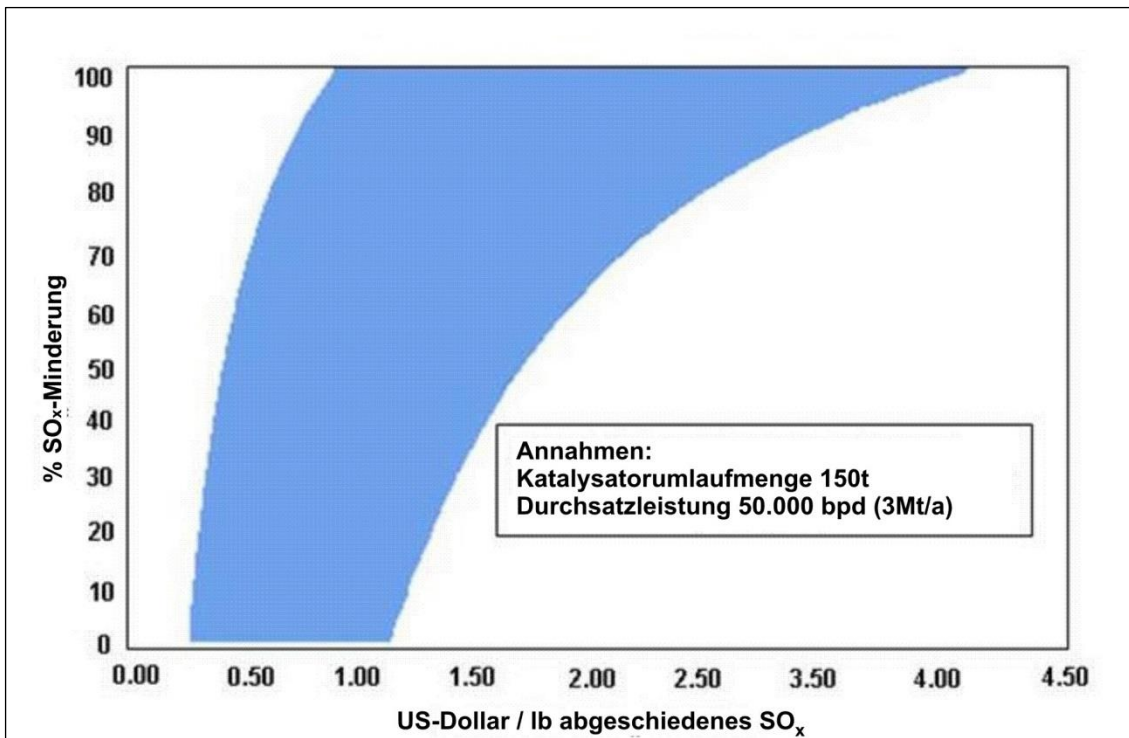


Abbildung 4.23: Spezifische Kosten von FCC-Entschwefelungsadditiven in Abhängigkeit vom angestrebten SO_x -Minderungsgrad

In einer ähnlichen Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für den europäischen Katalysatormarkt wurden die Kosten für Regeneratorfahrweise mit Vollverbrennung und Teilverbrennung abgeschätzt [280, ALBERMARLE 2008].

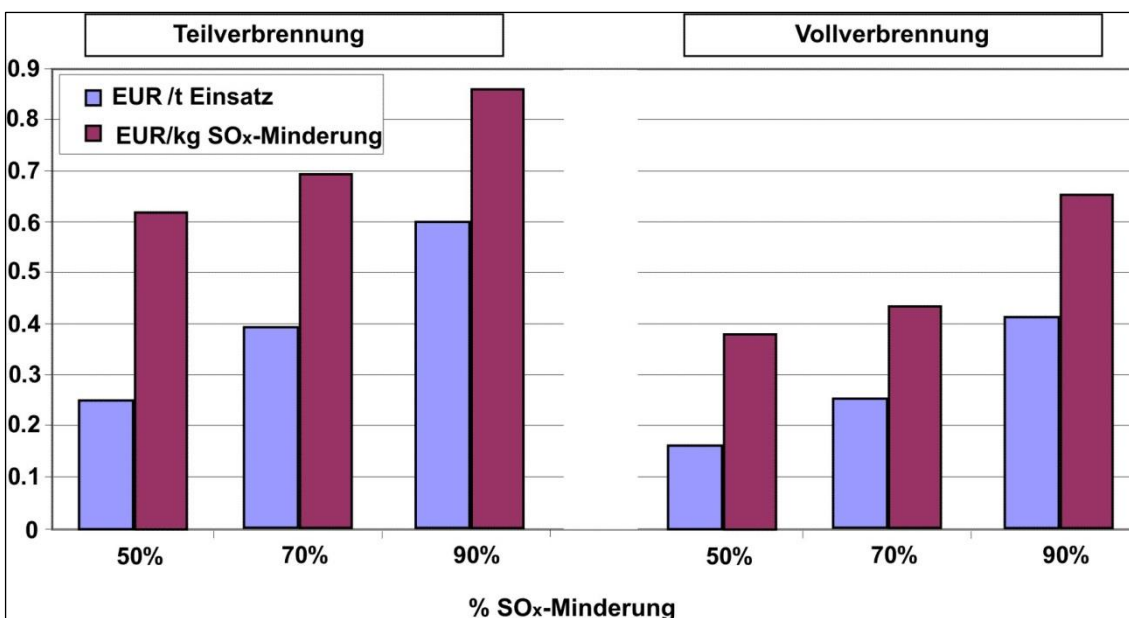


Abbildung 4.24: Wirtschaftlichkeit von DeSOX-Additiven für FCC Anlagen — allgemeiner Kostenüberblick

Abschließend sei noch auf in der Literatur berichtete Versuche mit hoher DeSOx-Additivdosierung zum Erreichen extrem niedriger SO_2 -Emissionswerte hingewiesen [30, Sawyer et al. 2009]. Die erreichten Entschwefelungsergebnisse und spezifischen Kosten sind in Tabelle 4.23 dargestellt.

Tabelle 4.23: Entschwefelungsleistung und spezifische Entschwefelungskosten bei hoher DeSOx-Additivdosierung

	Raffinerie A	Raffinerie B
Durchsatz frischer Einsatz (t/d)	2 876	6 847
Dichte frischer Einsatz (API)	24,9	28,5
SO ₂ -Ausgangskonzentration (ppmv)	178	326
SO ₂ -Restkonzentration (ppmv)	10	7
SO ₂ -Minderung (%)	95	98
Minderungskosten(1) (EUR/t SO ₂)	780	940
(1) bzw. USD 0,51 und 0,61 pro lb SO ₂ (Status 2009)		

Tabelle 4.24: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von zwei Schwefeloxidminderungsverfahren: Additive und Nasswäscher – Daten zur Kosteneffizienz am Beispiel von sechs ausgewählten FCC-Anlagen

					Schwefelreduzierende Additive (SRA)				Nasswäscher (NW)						
					Minde- rungs- grad	Jährl. KK	Fixe BK		Variable BK	Minde- rungsgrad	Jährl. KK	Fixe BK		Variable BK	
					40 %	7,4 %	4 % GAK/a		1 000 €/t SO ₂	90 %	7,4 %	4 % AK/a		0,93 €/t frischer Einsatz	
Ausgangsbasis 2006															
Anlage	Nenn- volumen- strom	Kapazi- tätsaus- lastung	Tats. Volumen- strom	SO ₂ - Reingas- gehalt	SO ₂ - Reingas- gehalt	SO ₂ - Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis – SRA	Kosten- effizienz: Basis – SRA	SO ₂ - Reingas- gehalt	SO ₂ - Fracht- minde- rung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK: Basis– NW	Kosten- effizienz: Basis– NW	Inkrement. Kosten- effizienz: SRA - NW
	in kt/a	%	in kt/a	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t SO ₂	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/t SO ₂	€/t SO ₂
1	5 480	97 %	5 319	3 134	1 880	3 334	0,9	3 439	1 031	313	7 502	49,4	10 582	1 410	1 714
2	1 591	85 %	1 351	3 012	1 807	814	0,4	863	1 061	301	1 831	23,5	3 940	2 152	3 024
3	2 857	88 %	2 506	1 504	902	754	0,6	824	1 094	150	1 695	33,4	6 143	3 623	5 647
4	1 999	79 %	1 577	1 486	892	469	0,5	526	1 122	149	1 055	27,0	4 543	4 307	6 856
5	1 648	99 %	1 625	860	516	279	0,4	330	1 181	86	629	24,0	4 250	6 758	11 220
6	1 927	97 %	1 877	362	217	136	0,5	192	1 410	36	306	26,4	4 756	15 543	26 850

Quelle: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Legende: **KK** = Kapitalkosten, **BK** = Betriebskosten, **GAK** = Gesamtanschaffungskosten (Planung, Lieferung und Montage)

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der Schwefeloxidemissionen aus der FCC-Anlage.

Anwendungsbeispiele

Mehr als 60 Raffinerien weltweit setzen dem Katalysator DeSOx-Additive zu, darunter mehrere FCC-Anlagen mit Teilverbrennung in Deutschland, Japan und Südafrika. Diese Technik hat sich in der Praxis bewährt.

Literatur

[25, Pham et al.2008], [26, Kramer et al.2009], [30, Sawyer et al.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [57, Roberts et al.2009], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [163, FWE 1999], [166, CONCAWE 1999], [221, Italy 2000], [228, TWG 2000], [280, ALBERMARLE 2008], [Questionnaires n° 15, 27, 49, 50]

4.5.6.2 Nasswäsche

Beschreibung

Nasswaschverfahren stehen in zahlreichen Varianten zu Verfügung. Eine kurze Beschreibung der einzelnen Verfahren ist in Abschnitt 4.23.5.4 zu finden. In FCC-Anlagen kommen in der Regel folgende Nasswaschverfahren zum Einsatz:

- Nichtregenerative Waschverfahren unter Verwendung von Natriumhydroxid oder Magnesiumoxid als Reaktionsmittel in Füllkörperwäschern, Bodenkolonnen, Sprühtürmen oder Venturiwäschern
- Verfahren, die konventionelle Waschverfahren mit einem Regenerationsverfahren kombinieren (z.B. das von BELCO entwickelte LABSORB™-Verfahren, das eine patentierte Natriumhydroxid-Phosphorsäurelösung als Absorbens verwendet oder das mit einer Aminlösung arbeitende CANSOLV-Verfahren – siehe Abschnitt 4.23.5.2.3).

Von ExxonMobil wurden zwei Venturiwäschertypen speziell für den Einsatz in FCC-Anlagen entwickelt, die sich in der Praxis bewährt haben:

- der Venturistrahlwäscher zur Reinigung von Niederdruckgasströmen. Die Waschflüssigkeit wird am Venturi-Eintritt oberhalb des engsten Querschnitts, der sogenannten Kehle, senkrecht zum Gasstrom zugeführt. Durch die extrem hohe Relativgeschwindigkeit in der Kehle kommt es zu einer sehr intensiven Vermischung von Gas und Waschflüssigkeit.
- der High Energy Venturi (HEV)-Wäscher für Abgasströme mit höherem Druck, der die kinetische Energie des Rauchgases zur Zerteilung der Waschflüssigkeit in feine Tröpfchen nutzt. Diese Technologie hat einen höheren Druckverlust, weist jedoch im Vergleich zum Venturistrahlwäscher eine höhere Abscheideleistung für Feinstaub, insbesondere für PM₁₀ und PM_{2.5} auf. HEV-Wäscher sind in der Regel in der Lage, Feinstäube bis zu PM₂ abzuscheiden.

Ein weiteres System, das sich in der Praxis bewährt hat, ist der von BELCO entwickelte elektrodynamische Venturi-Wäscher (EDV®), der die Funktionsweise eines Venturiwäschers mit der eines elektrostatischen Abscheiders kombiniert. Dieser Wäschertyp besteht aus einem Sprühturm mit Kondensationsstufe, elektrostatisch unterstützter Nassabscheiderstufe sowie Tropfenabscheidern. EDV®-Wäscher können, wie z.B. in der ENI Raffinerie Sannazzaro, mit dem regenerativen LABSORB™-Verfahren kombiniert werden (siehe Abschnitt 4.23.4.4) oder auch mit dem LoTOX™-SNERT-Verfahren zur Rauchgasentschwefelung, das mit Ozonindüngung arbeitet (siehe Abschnitt 4.5.4.5 und 4.23.3.1).

Ökologischer Nutzen

Nasswaschverfahren werden zwar in erster Linie zur Rauchgasentschwefelung eingesetzt, erzielen jedoch bei entsprechender Auslegung sowohl für SO₂ als auch für Staub sehr hohe

Minderungsgrade, wobei SO_3 in der Regel weniger effizient abgeschieden wird als SO_2 . Wird ein zusätzlicher Wasserturm zur Oxidation von NO zu NO_2 eingesetzt, ist außerdem auch eine Rauchgasentstickung möglich. Die mit Nasswäschern erreichbaren Emissionswerte sind in Tabelle 4.25 dargestellt.

Tabelle 4.25: Generell erreichbare Minderungsgrade und Emissionswerte bei Einsatz von Nasswäschern

Parameter	Minde- rungsgrad (%)(¹)	Rohgas- konzentration (mg/Nm ³) bei 3 % O ₂	Reingaskonzentration (mg/Nm ³) bei 3 % O ₂
SO ₂	95 - 99,9	600 – 10 000	<60 – 160 (²)
Staub	85 - 95	350 - 800	<30 – 60(²)
NO _x	bis zu 70	600	180
Anmerkung: Der erreichbare Staubabscheidegrad ist sehr unterschiedlich und wird maßgeblich durch die Auslegung sowie den Druckverlust des Systems beeinflusst. Feinststäube werden in Wäschern nicht wirksam zurückgehalten. (¹) Quelle: [45, Sabo et al. 2007] (²) Basierend auf den in Tabelle 4.26 beispielhaft aufgeführten Werten für nichtregenerative Waschverfahren.			

Regenerative Waschverfahren bieten den zusätzlichen Vorteil, dass die beladene Waschlösung unter Rückgewinnung von konzentriertem Schwefeldioxidgas regeneriert wird, das anschließend zu flüssigem SO_2 , Schwefelsäure oder elementarem Schwefel weiter verarbeitet und verkauft oder recycelt werden kann. Dadurch fallen bei diesen Verfahren geringere Mengen an festen Rückständen an, die abgetrennt und entsorgt werden müssen. Im Vergleich zu nichtregenerativen Waschverfahren haben diese Verfahren auch einen niedrigeren Energieverbrauch (siehe Betriebsdaten und Wirtschaftlichkeit weiter unten)

Medienübergreifende Auswirkungen

Neben einer Erhöhung des Energieverbrauchs der Raffinerie entstehen bei nichtregenerativen Nasswaschverfahren Sekundärprobleme aufgrund des anfallenden wässrigen Abfallstroms, der entsorgt werden muss. Der Wäscherabstoß enthält Sulfate (Na_2SO_4). Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren ist der hohe Verbrauch an teuren Rohstoffen (z.B. Natriumhydroxid), wobei die Einsatzmengen in etwa proportional zum Schwefelgehalt im Rohgas sind. Eventuell kann eine Abgaswiederaufheizung nach dem Wäscher erforderlich werden, um eine sichtbare Rauchgasfahne zu vermeiden.

Typische medienübergreifende Auswirkungen von regenerativen Verfahren sind eventuelle Engpässe in den H_2S -Verarbeitungsanlagen (z.B. Schwefelrückgewinnungsanlage, Aminwäsche), der mögliche Anfall anderer Nebenprodukte sowie der Transport und die Handhabung des Sorptionsmittels.

Betriebsdaten

Nichtregenerative Waschverfahren

Tabelle 4.26 zeigt Minderungsleistungen, die für sieben in den USA betriebene FCC-Anlagen berichtet wurden. Alle Wäscher sind als Venturiwäscher ausgeführt [36, CONCAWE n°4/09 2009].

Tabelle 4.26: Minderungsleistung von Venturi-Wäschern am Beispiel von FCC-Anlagen in den USA

FCC-Typ	Reingasstaubgehalt	Durchschn. Reingasstaubgehalt	Staubminderungsgrad	SO ₂ -Rohgasgehalt	SO ₂ -Reingasgehalt	SO ₂ -Minderungsgrad
Teilverbrennungsfahrweise mit CO-Boiler ⁽¹⁾	35 – 60	47	k.A.	n.a.	k.A.	k.A.
Teilverbrennungsfahrweise mit CO-Boiler ⁽¹⁾	39 – 50	46	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Anlage mit Vollverbrennung ⁽¹⁾	48 – 109	74	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Anlage mit Vollverbrennung ⁽¹⁾	k.A.	56	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Teilverbrennungsfahrweise mit CO-Boiler ⁽¹⁾	43 – 61	56	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Teilverbrennungsfahrweise mit CO-Boiler ⁽²⁾	k.A.	k.A.	k.A.	425	61	90 %
Teilverbrennungsfahrweise mit CO-Boiler ⁽²⁾	k.A.	k.A.	93 %	>1800	125 – 160 ⁽³⁾	93 %
⁽¹⁾ Mittelwert in mg/Nm ³ (3 % O ₂ , trockenes Abgas), ermittelt aus Einzelmessungen ⁽²⁾ Tagesmittelwert in mg/Nm ³ (3 % O ₂ , trockenes Abgas, ermittelt aus den kontinuierlich gemessenen Emissionswerten Venturi-Strahlwäscher ⁽³⁾ Tagesmittelwert ermittelt aus dem 95% Perzentilbereich des kompletten verfügbaren Datensatzes k.A.: keine Angaben						

Regenerative Nasswaschverfahren

In der ENI Raffinerie Sannazzaro (Pavia, Italien) ist seit 2004 ein regenerativer LABSORBTM-Wäscher in Betrieb, der zur Entschwefelung des gesamten Rauchgasvolumenstroms (0,18 Millionen Nm³/h; 300 °C) der FCC-Anlage (Kapazität 5 500 t/d) bei einer Rohgaskonzentration von >1 700 mg/Nm³ (3 % O₂) ausgelegt ist. Die SO_x-Reingaskonzentration liegt bei 50 – 250 mg/Nm³ (3 % O₂) entsprechend einem SO_x-Minderungsgrad von >85 % im Tagesmittel. Das bei der Regeneration der Waschlösung gewonnene SO₂-Reichgas in einer Menge von 250 kg/h wird der SRG zugeführt. Der Abwasseranfall beträgt 1 t/h, der Anfall an festen Abfallstoffen 19 kg/h (gegenüber 9 t/h und 1 000 kg/h bei konventionellen Natronlaugewäschern gleicher Kapazität).

Ein weiteres regeneratives Wäschersystem bestehend aus einem Vorwäscher, einer regenerativen Aminwäsche, ausgeführt als Füllkörperwäscher, und einem Natronlaugewäscher als Feinreinigungsstufe ist seit 2006 in der Valero Raffinerie Delaware City (Delaware, USA) in Betrieb. Die Anlage ist für einen Rauchgasvolumenstrom von 0,75 Millionen Nm³/h und eine Entschwefelungsleistung von >97 % ausgelegt. Seit Inbetriebnahme der Anlage wurden durchgehend Reingaswerte von 1 – 2 ppmv SO₂ bei 0 % O₂ (entsprechend 3 – 6 mg/Nm³ bei 3 % O₂) erreicht [25, Pham et al.2009].

Tabelle 4.27 zeigt typische SO_x-Minderungsgrade, die mit dem regenerativen Wellman-Lord-Waschverfahren erreicht werden.

Tabelle 4.27: Typische erreichbare SO_x-Minderungsgrade mit dem regenerativen Wellman-Lord-Verfahren

Verfahren	SO ₂ -Minderungsgrad (%)	SO ₂ -Rohgasgehalt (mg/Nm ³) bei 3 % O ₂ 160 – 180 °C	SO ₂ -Reingasgehalt (mg/Nm ³) bei 3 % O ₂ 120 °C
Wellman-Lord	98	2 000 – 7 000	100 – 700

Weitere Informationen sowie ein Vergleich mit anderen Abgasentschwefelungsverfahren sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Nasswäscher gelten generell als flexibel und sicher. Lastschwankungen im täglichen Betrieb werden zuverlässig aufgenommen. Vorteile von Nasswäschern sind der niedrige Druckverlust sowie die niedrigen Betriebstemperaturen. Die Leistung der Wäscher kann sich durch Ablagerungsprobleme im Laufe der typischen Reisezeit von fünf Jahren verschlechtern. Das Ausmaß der Ablagerungen ist abhängig von den Katalysatorstaub- und SO_2 -Konzentrationen im Rohgas, der Qualität des Zusatzwassers, der pH-Wert-Einstellung sowie der Wäscherabstoßmenge. Hauptursachen für die Bildung von Ablagerungen sind Katalysatorstaub, der sich an tiefer gelegenen Stellen absetzt, die Tropfenabscheider sowie Salze (z.B. Kalziumsalze), die mit zunehmendem pH-Wert der Waschlösung ausgefällt werden und zu Verkrustungen führen. Da im Nasswäscher bis zu einem gewissen Grad auch CO_2 absorbiert wird, verringert sich das Lösevermögen der Waschlösung für SO_2 . Weiterhin zeichnen sich diese Systeme, insbesondere bei Einsatz von Venturi-Wäschern, durch eine kompakte Bauweise aus. Der Platzbedarf für diese Anlagen liegt zwischen 93 m^2 und 465 m^2 für FCC-Kapazitäten von 1,5 bis 7,5 Mt/a. Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit können sich in Trockengebieten ergeben sowie in Fällen, in denen die bei der Behandlung anfallenden Nebenprodukte nicht wiederverwendet oder auf geeignete Weise entsorgt werden können. Eine weitere Einschränkung kann der hohe Platzbedarf dieser Systeme darstellen.

Wirtschaftlichkeit

Anhaltswerte für die Kosten einer Nachrüstung von FCC-Anlagen mit einem Nasswäscher sind in Tabelle 4.28 zusammengestellt.

Tabelle 4.28: Kosten für die Nachrüstung einer FCC-Anlage mit Nasswäschern

Aufgabenstellung	FCC-Kapazität (Mt/a)	Investitionskosten (Mio. EUR)	Betriebskosten (Mio. EUR/a)
Minderung von SO_2 - und Staubemissionen	2,4	17 – 40 ⁽¹⁾	3,5 – 4,2 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Jeweils entsprechend USD 25 – 60 Mio. und 5 – 6 Mio. in 2009. Die Investitionskosten können von Standort zu Standort stark variieren, je nach Wäscherbauart und Notwendigkeit einer Ertüchtigung der Infrastruktur und Abwasserbehandlungsanlagen.			

Bezüglich eines Kostenvergleichs zwischen von DeSO_x -Additiven und Nasswäschern wird auf Tabelle 4.24 im vorhergehenden Abschnitt verwiesen.

Nichtregenerative Nasswaschverfahren

In einem 2009 veröffentlichten Prognosebericht des South Coast Air Quality Management District (Kalifornien, USA) werden Kostenabschätzungen aus dem Jahr 2003 für einen nichtregenerativen Wäscher am Beispiel sechs unterschiedlicher Raffinerien aufgeführt. Die Investitionskosten enthalten alle Herstellungs- und Montagekosten innerhalb der Anlagengrenzen des Wäschersystems. Nicht enthalten sind die Fundamente, Hauptrohrgaskanäle zum Wäschereintritt oder Rohrleitungen außerhalb der Anlagengrenzen sowie die elektrischen Versorgungseinrichtungen, die insgesamt 30 – 50 % der Investitionskosten ausmachen können. Die Ergebnisse dieser Kostenschätzung sind in Tabelle 4.29 zusammengestellt.

Tabelle 4.29: Kostenabschätzungen für nichtregenerative Abgaswäscher in unterschiedlichen FCC-Anlagen

Raffinerie	Abgasvolumenstrom (Mio. Nm ³ /h)	Investitionskosten(*) (Mio. USD)	Betriebskosten (Mio. USD/a)
Nr. 1	0,04 – 0,16	10	0,37
Nr. 2	0,34 - 0,36	13,8	0,56
Nr. 3	0,16	10	0,36
Nr. 4	0,37 - 0,47	15	0,57
Nr. 5	0,20 - 0,23	12,23	0,39
Nr. 6	0,15	9,5	0,32
(*) In den Investitionskosten enthalten sind die Kosten für Planung, Fertigung, Lieferung und Montage des kompletten Systems einschließlich eines neuen Kamins, die zugehörige Behandlungsanlage für den Wäscherablauf, interne Verrohrung und Stromversorgungseinrichtungen innerhalb der Anlagengrenzen. Alle Kostenangaben basieren auf Preisen von 2003.			

Unter Annahme einer Wäscherlebensdauer von 25 Jahren und einer Inflationsrate von 4 % pro Jahr wird in diesem Bericht eine durchschnittliche Kosteneffizienz der sechs Wäschersysteme von insgesamt USD 24 600/t abgeschiedenes SO₂ genannt, um eine SO_x-Reingaskonzentration von mindestens 5 ppmv und einen Minderungsgrad von 90% zu erreichen.

Regenerative Waschverfahren

Regenerative Nasswäscher sind aufgrund des zusätzlichen verfahrenstechnischen Aufwands in der Regel teurer als nichtregenerative Wäscher. Ein Technologielieferant nennt einen Faktor von 2,4 als Orientierungswert. Andererseits haben regenerative Wäscher einen deutlichen Vorteil bei den jährlichen Betriebskosten, bedingt durch den geringeren Reaktionsmittelverbrauch und die Erlöse aus dem Verkauf des gewonnenen Produkts (z.B. elementarer Schwefel). Die jährlichen Betriebskosten eines regenerativen Wäschers werden maximal auf 35 % der Betriebskosten nichtregenerativer Systeme geschätzt. Ein detaillierter Vergleich ist Tabelle 4.30 zu entnehmen.

Tabelle 4.30: Kostenvergleich von regenerativen und nichtregenerativen Nasswäschern in FCC-Anwendungen

Kostenaufschlüsselung für Nasswaschverfahren	Kosten eines regenerativen Wäschers gegenüber einem nichtregenerativen Wäscher (%)
Investitionskosten	240
Betriebskosten:	
- Elektrischer Strom	35
- Dampf	10
- Natronlauge	18
- Phosphorsäure	5
- Frischwasser	<5
- Kühlwasser	<35
- Abwasserausschleusung und -behandlung	<5
- Entsorgung fester Abfallstoffe	<5
- Betriebs- und Wartungspersonal	20

Noch günstiger stellen sich die Kosten im Fall des LABSORB-Wäschers am Standort Sannazzaro der ENI dar. Hier werden Betriebskosteneinsparungen von 40 % gegenüber konventionellen Natronlaugewäschern erzielt. Darin enthalten sind Einsparungen für Frischabsorptionslösung von 95 % und Stromeinsparungen von 25 %.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verminderung von Schwefeloxid- und Staubemissionen über das Abgas

Anwendungsbeispiele

In den USA sind Nasswaschverfahren in FCC-Anlagen weit verbreitet. Das Wellman-Lord-Verfahren hat sich in Kraftwerken bewährt. Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Literatur

[25, Pham et al.2009], [30, Sawyer et al.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [45, Sabo et al.2007], [151, Sema, Sofres 1991], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [208, Confuorto 2000]

4.5.6.3 Trocken- und Halbtrockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung

Beschreibung

Neben den Nasswaschverfahren gibt es trockene und halbtrockene Verfahren. Hauptkomponente des Halbtrockenverfahrens ist ein Sprühabsorber, in dem die heißen Rauchgase mit fein zerstäubten Tröpfchen einer Kalksuspension in Kontakt gebracht werden. Dabei wird das SO₂ von den Tröpfchen absorbiert. Gleichzeitig verdunstet das Wasser unter Kühlung des Rauchgases, so dass als Reaktionsprodukt ein trockenes feines Pulver anfällt. Sowohl das Trocken- als auch das Halbtrockenverfahren erfordern einen nachgeschalteten Staubabscheider, wie z.B. Elektrofilter oder Gewebefilter, zur Abscheidung der Feststoffe aus dem Rauchgasstrom. Das Verfahren ist unter Abschnitt 4.23.5.4 näher beschrieben.

Ökologischer Nutzen

Verringerung der SO₂-Emissionen. Mit Halbtrockenverfahren werden SO₂-Minderungsgrade von 90 % erreicht. Die mit Trockenverfahren erreichbare SO₂-Minderung liegt bei ca. 50 %. Beim Trockenverfahren wird Kalk direkt in den heißen Rauchgasstrom eingedüst, wobei das Ca/S-Verhältnis einen maßgeblichen Einfluss auf den SO₂-Abscheidegrad hat. So erfordert ein SO₂-Abscheidegrad von 50 % bei einer Rauchgastemperatur von ca. 400 °C ein Ca/S-Verhältnis von 1 bzw. bei Temperaturen von 130 – 140 °C ein Ca/S-Verhältnis von 2. Wesentlich höhere Minderungsgrade lassen sich bei Einsatz von Sorptionsmitteln wie z.B. NaHCO₃ erzielen. Bei Verwendung von Kalk als Sorptionsmittel kann das Verfahren auch bei Temperaturen von 900 °C eingesetzt werden, vorausgesetzt das Reaktorvolumen ist groß genug, um eine ausreichende Verweilzeit zu gewährleisten. Unter diesen Bedingungen sind Minderungsgrade von 80 % bei einem Ca/S-Verhältnis von 2,1 bzw. 90 % bei einem Ca/S Verhältnis von 3 möglich.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Reaktionsprodukte müssen als Abfall entsorgt werden, soweit sie die Qualitätsanforderungen der Abnehmer nicht erfüllen. Als weitere Nachteile sind zu nennen:

- hoher Druckverlust bei Einsatz von Gewebefiltern
- erhöhte Staubfracht des Gasstroms; Notwendigkeit der Nachschaltung eines Staubabscheiders
- Betriebsprobleme bezüglich der Wasser-/Wärmebilanz (nur bei Sprühabsorbern)
- potenziell hohe Druckverluste bei Einsatz von Gewebefiltern, z.B. Schlauchfilter
- Anfall eines festen Abfallprodukts: pro Tonne abgeschiedenes SO₂ fallen ca. 2,5 Tonnen fester Abfall an.
- Beim Trocken- und Halbtrockenverfahren fällt als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus CaSO₃, CaSO₄, Flugasche und Kalk an.

Betriebsdaten

Diese Systeme sind in der Regel störanfällig gegenüber anderen Schadstoffkomponenten im Rauchgas, z.B. Staub, Salze, Schwefeltrioxid usw.

Anwendbarkeit

Diese Verfahren arbeiten bei niedrigeren Temperaturen. Eine Verwertung der anfallenden Reaktionsprodukte kann sich als schwierig erweisen (fehlender Markt für Gips).

Wirtschaftlichkeit

Trockenverfahren stellen eine relativ kostengünstige Lösung dar. Die benötigten Rohstoffe sind am Markt kostengünstig erhältlich. Mit EUR 15 – 20 Mio. und EUR 2 – 3 Mio./a (Kosten für Kalk + Entsorgung der Rückstände) liegen die Investitions- und Betriebskosten in der Regel niedriger als bei Nassverfahren.

Literatur

[163, FWE 1999], [151, Sema, Sofres 1991], [200, Gilbert 2000], [221, Italy 2000]

4.5.6.4 Meerwasserwäsche**Beschreibung**

Meerwasserwäscher nutzen die natürliche Alkalinität von Meerwasser zur SO_2 -Absorption. Nähere Einzelheiten sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

SO_2 -Minderungsgrade bis zu 99 % sind mit diesem Verfahren erreichbar. Um die Einleitung von Feststoffen in das Meerwasser zu vermindern, sollte dem Meerwasserwäscher ein Staubabscheider vorgeschaltet werden. Beim Meerwasserwaschverfahren findet eine Verlagerung der Schwefeldioxidemissionen in die Luft hin zu SO_4 -Emissionen in das Meer statt mit insgesamt einer deutlichen Reduzierung der Umweltauswirkungen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Im Rauchgas enthaltene staubgebundene Schwermetalle (z.B. V, Ni, Sb) und andere Schadstoffe werden vom Meerwasser ausgewaschen und mit diesem ausgetragen. Der Schwefelgehalt im Wäscherablauf erhöht sich dabei um nur etwa 3 %. Infolge der benötigten Pumpen und Kompressoren zur Förderung des Meerwassers erhöht sich der Energieverbrauch der Anlage.

Betriebsdaten

Das Wäschersystem benötigt elektrische Energie (Meerwasserpumpen, Belüftungsgebläse und Rauchgasgebläse) und Meerwasser. In der Statoil Raffinerie Mongstad (Norwegen) wird zur Behandlung eines Rauchgasvolumenstroms von 497 t/h aus der RCC-Anlage (mit CO-Boiler) und der Schwefelrückgewinnungsanlage ein Meerwasservolumenstrom von 5 000 m³/h benötigt. Die Temperatur des Meerwassers am Wäscheraustritt darf 25 °C nicht überschreiten. Das Meerwasser wird anschließend mit Kühlwasser vermischt und mit einer Temperatur von 15 °C abgeleitet.

In der Raffinerie Mongstadt wurde mit dieser Technologie 2008 im Jahresdurchschnitt eine Reduzierung der SO_x -Emissionen der RCC-Anlage (310 kg/h) und Claus-Tailgasanlage (521 kg/h) auf 31 kg/h erreicht (entsprechend einer Reduzierung der Jahresfracht um >96 %).

Wird Meerwasser als Kühlwasser eingesetzt, kann zum Beispiel der Kühlwasserrücklauf als Waschflüssigkeit verwendet werden. Der Meerwasserbedarf zur Behandlung eines Rauchgasvolumenstroms von 1 000 Nm³/h mit einer SO_x -Konzentration von 3 000 – 4 000 mg/Nm³ beträgt ca. 30 m³/h. Spezielle Vorkehrungen sind erforderlich, um Korrosionsprobleme und resultierende Wartungskosten zu minimieren.

Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist von standortspezifischen Faktoren abhängig. Das Verfahren setzt den Zugang zu großen Mengen an Meerwasser zu wettbewerbsfähigen Preisen voraus, und es müssen große Wassermengen im Waschkreislauf umgepumpt werden. Die

Meerwasserwäsche ist uneingeschränkt anwendbar bei Brennstoffen mit Schwefelgehalten bis zu 1,5 %. Zur Minimierung des Eintrags (schwermetallhaltiger) Feststoffe in das Meer sollte der Meerwasserwäsche eine leistungsfähige Entstaubungsvorrichtung vorgeschaltet werden.

Wirtschaftlichkeit

Die jährlichen Kosten eines Meerwasserwäschers sind vergleichbar mit denen von Nasswäschern und abhängig von dem zu entschwefelnden Rauchgasvolumenstrom sowie dem SO_x-Rohgasgehalt und dem einzuhaltenden Reingasgehalt. Typische Investitionskosten liegen in der Größenordnung von EUR 60/kWe Nettoleistung des Kraftwerks. Der Hauptkostenfaktor bei den Betriebskosten ist der Strombedarf für den Wäscherbetrieb.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Minderung von SO₂-Emissionen.

Anwendungsbeispiele

Diese Technologie wird in einigen Kraftwerken weltweit (z.B. in Norwegen) eingesetzt. Im Raffineriesektor ist eine großtechnische Anwendung zur Entschwefelung von Rauchgasen aus der RFCC-Anlage (nach Entstaubung in einem Elektrofilter) in der Statoil Raffinerie Mongstad (Norwegen) bekannt.

Literatur

[212, Power 2000]

4.5.7 Leistung von Emissionsminderungstechniken in FCC-Anlagen und Emissionsschwankungen

Tabelle 4.31 zeigt die erreichten Emissionswerte für Staub, SO₂ und NO_x, jeweils angegeben als MIN- und MAX-Monatsmittelwerte (bei 3 % O₂) der kontinuierlichen Emissionsmessung, für eine Reihe von FCC-Anlagen in Europa zusammen mit den jeweiligen Betriebsbedingungen oder den derzeit angewandten Minderungstechniken [145, TWG CONCAWE 2012].

Beispielhafte Tagesgänge der Staub-, SO₂- und NO_x-Emissionen sind nachstehend in Abbildung 4.25, Abbildung 4.26, Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 dargestellt.

Laut einer Datenerhebung aus dem Jahr 2012, an der 12 von derzeit 14 italienischen Raffineriestandorten teilnahmen, ist der Emissionstrend von Standort zu Standort und Anlage zu Anlage sehr unterschiedlich. Die Auswertung der erhobenen Daten zeigt einen Zusammenhang zwischen Luftemissionen und den technischen und konstruktiven Merkmalen der FCC-Anlagen, wobei die Prozessschaltung zur Verarbeitung schwerer Produkte sowie die unterschiedliche Qualität und Herkunft der Einsatzstoffe (z.B. aus anderen Raffinerieanlagen oder importierte Einsatzstoffe) im Wesentlichen das Emissionsverhalten bestimmen. Daraus ergibt sich ein großer Schwankungsbereich der SO₂- und NO_x-Emissionen über den Tag [278, TWG-IT 2012].

Tabelle 4.31: Emissionsminderungsstechniken und Minderungsleistung am Beispiel ausgewählter FCC-Anlagen in Europa

Raffinerie	Staub			SO ₂			NO _x		
	MIN MMW mg/Nm ³ (3 % O ₂)	MAX MMW. mg/Nm ³ (3 % O ₂)	Technik	MIN MMW mg/Nm ³ (3 % O ₂)	MAX MMW mg/Nm ³ (3 % O ₂)	Technik	MIN MMW mg/Nm ³ (3 % O ₂)	MAX MMW mg/Nm ³ (3 % O ₂)	Technik
J	27	47	Sekundärzyklone, 4- feldriger E-Filter und Ammoniak-eindüsung						
E	11	21	Tertiärzyklon + 4-feldriger E-Filter, Ammoniak-eindüsung nach Bedarf, nicht kontinuierlich						
G	15	27	Tertiärzyklon + 4-feldriger E-Filter	450	900	Hydrierende Vorbehandlung (80%) des Einsatzes auf einen durchschnittlichen S-Gehalt von 0,3 %	120	175	Hydrierende Vorbehandlung (80 %), Low-NO _x -CO-Promotor, Einfluss der hydrierenden Behandlung auf NO _x nicht quantifiziert
XY	18	38	3-feldriger E-Filter mit Ammoniakeindüsung	600	650	Komplexer Einsatz mit durchschnittlich 26 % hydriertem Rückstand	80	395	Komplexer Einsatz mit durchschnittlich 26 % hydriertem Rückstand
L	26	40	3-feldriger E-Filter mit Ammoniakeindüsung (30 mg/Nm ³ NH ₃)						
S	38	55	Tertiärzyklon + 3-feldriger E-Filter; ohne Ammoniak-eindüsung						
ZA	65	81	Tertiärzyklon						
H	62	85	Sekundärzyklon, regelmäßiges Rußblasen (4-Stunden-Takt) Einzelmessung: 66 mg/Nm ³ ; 85 = Messwert des Opazitätsmessgeräts				650	830	
U	60	90	Dreistufige Abscheider	380	700	Partielle Einsatz-Entschwefelung	220	590	DeNO _x -Additiv
V	65	103	Tertiärzyklon	692	2 485	Partielle Einsatz-Entschwefelung	176	522	DeNO _x -Additiv; höherer NO _x -Wert von 490 im ersten Monat nach Inbetriebnahme
X	110	130	Tertiärzyklon	350	750	Hydrierende Einsatz-Vorbehandlung	180	300	Hydrierende Einsatz-Vorbehandlung
Z	120	130	Tertiärzyklon (begrenzter Datensatz)						
N	60	155	Tertiärzyklon	750	1 400	Hydrosulfurierter Einsatz (Hydrofining)	280	700	Antimonadditiv zum Schutz des Katalysators gegen Vergiftung durch Ni-Ablagerungen
YZ			Tertiärzyklon + E-Filter – 3. Stufe (keine Daten)	650	1 200		60	130	Nicht bekannt
1				410	590	Schwefelarmer Einsatz und DeSO _x -Additive (vor Additivzugabe: 900)			
2				800	1 200	S-Gehalt des Einsatzes < 1 %			
D				6	23	Hydrierende Vollstrom-Entschwefelung des Einsatzes auf 0,03 % S	100	150	Hydrierende Vollstrom-Entschwefelung des Einsatzes auf 0,03 % S. In einem Monat wurden NO _x -Werte von 40 mg/Nm ³ gemessen, diese sind jedoch atypisch.

Quelle: [145, TWG CONCAWE 2012]
 Legende: MMW = Monatsmittelwert

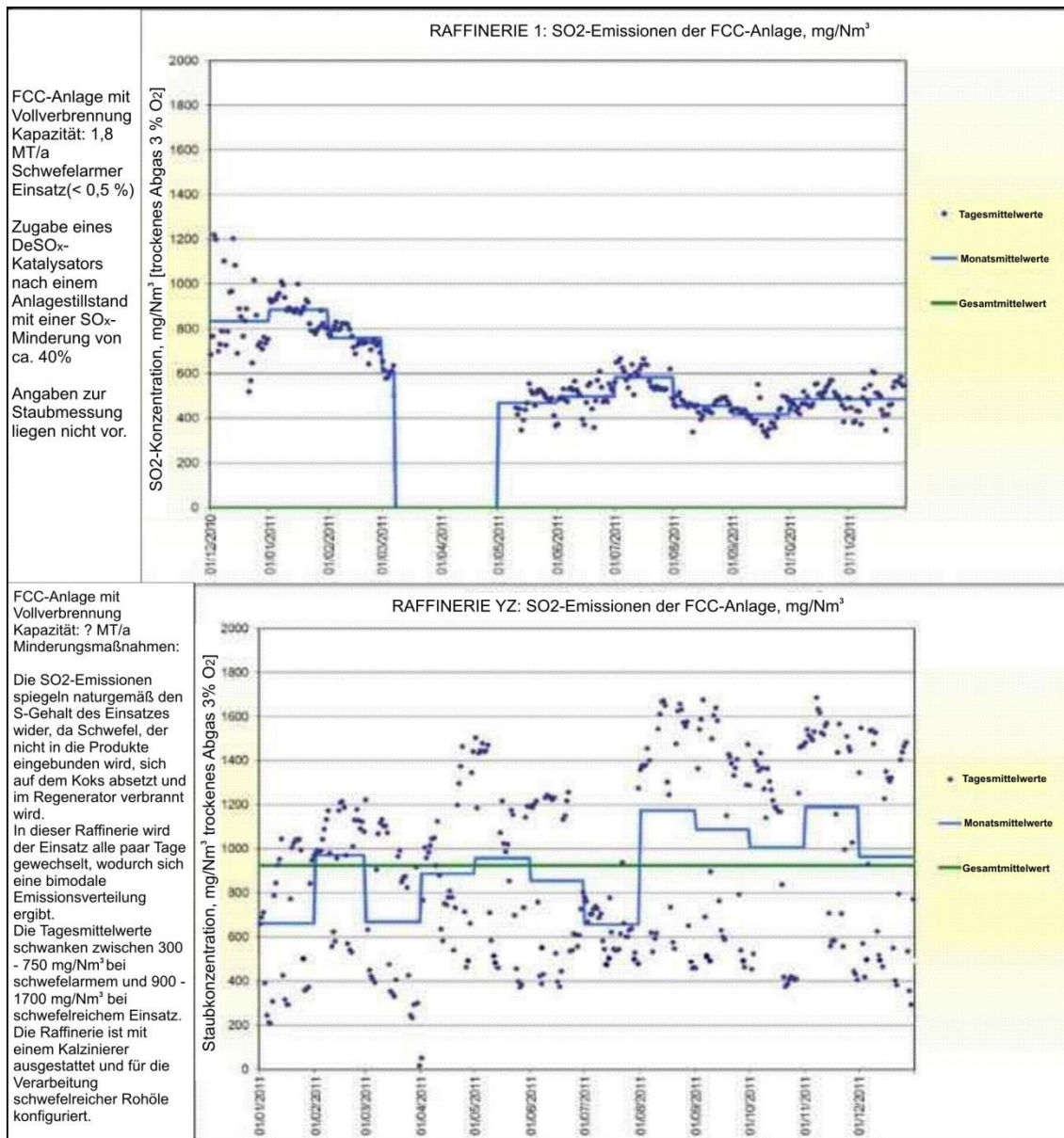


Abbildung 4.25: Tagesschwankungen der SO₂ Emissionen aus FCC-Anlagen – Standorte 1 und YZ

Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26 zeigen die Tagesschwankungen der SO₂-Emissionen, wie sie für eine Reihe von FCC-Anlagen in Europa berichtet wurden, zusammen mit den verfügbaren Hintergrundinformationen.

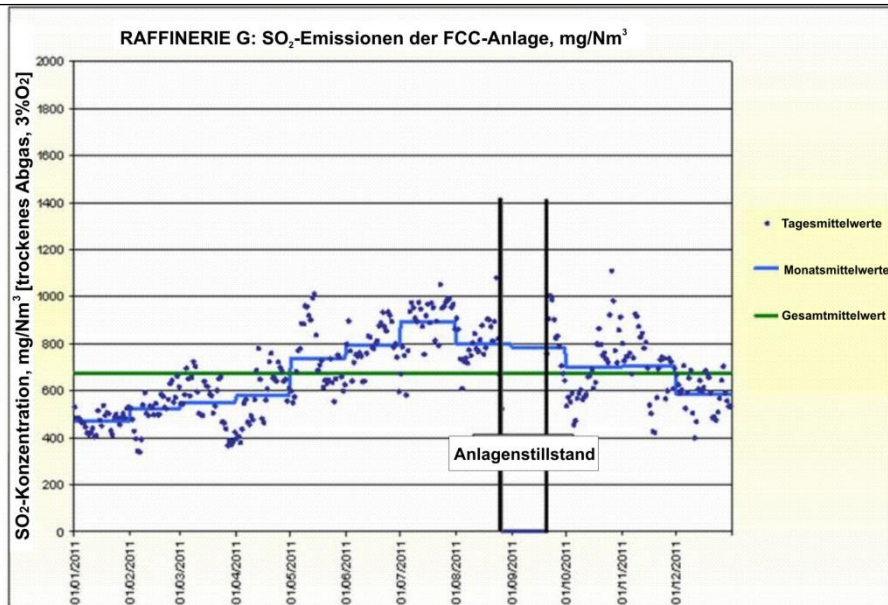
FCC-Anlage mit
Vollverbrennung und
Hilfsboiler
Kapazität: 4 Mt/a

Der Einsatz wird zum
größten Teil (ca. 85%)
hydrierend entschwefelt.

Durchschnittlicher S-
Gehalt des Einsatzes
2010: 0,3 Gew.-%

Die Emissionen zeigen
ein zyklischer Verhalten.

Die Tagesmittelwerte
liegen überwiegend im
Bereich von 400 - 1000
mg/Nm³.



FCC-Anlage mit
Vollverbrennung
Kapazität: 1,5 Mt/a

Vollentschwefelter
Einsatz (Hydrotreatment)

Obwohl hier die
Schwankungsbreite
kleiner ist, ist dennoch
ein zyklisches Verhalten
mit abwechselnd hohen
und niedrigen SO₂-
Emissionen erkennbar.

Bei niedrigem Einsatz-S-
Gehalt ist eine
Clusterbildung bei ca.
570 mg/Nm³ zu
erkennen.

Bei hohem Einsatz-S-
Gehalt liegt das Cluster
bei ca. 680 mg/Nm³.

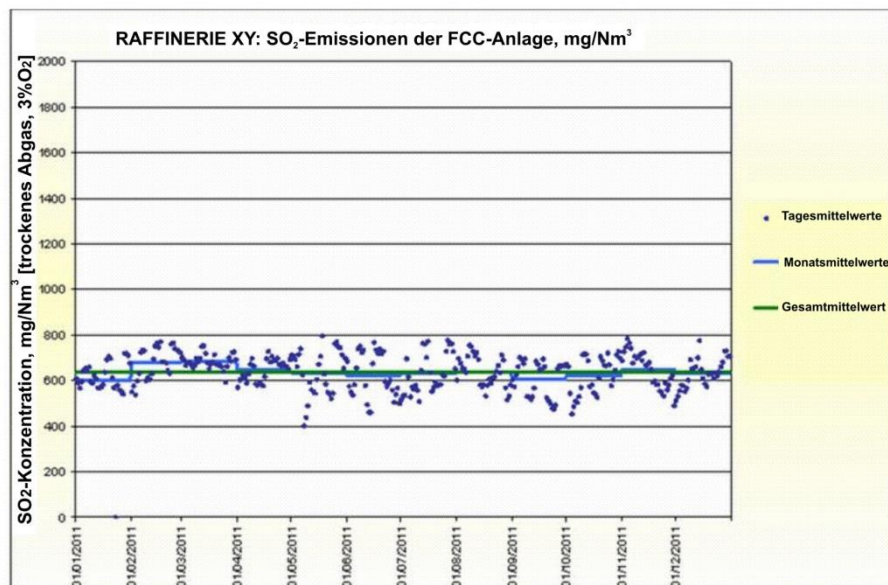


Abbildung 4.26: Tagesschwankungen der SO₂-Emissionen aus FCC-Anlagen – Standorte G und XY

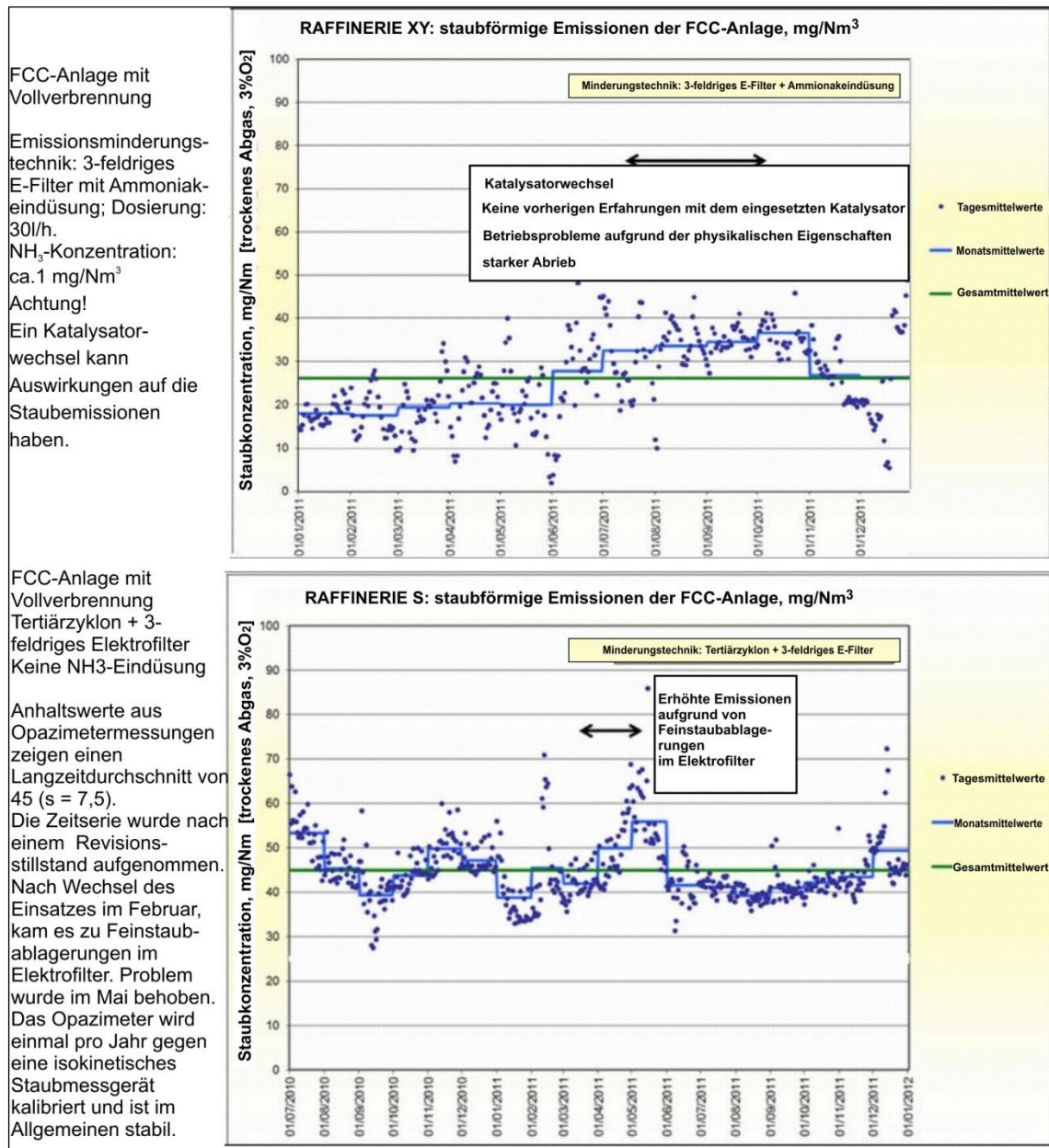


Abbildung 4.27: Tagesschwankungen der Staubemissionen aus FCC-Anlagen – Standorte XY und S

Die Graphiken in Abbildung 4.27 zeigen die von der kontinuierlichen Messeinrichtung aufgezeichneten Tagesschwankungen der Staubemissionen am Beispiel von zwei FCC-Anlagen in Europa.

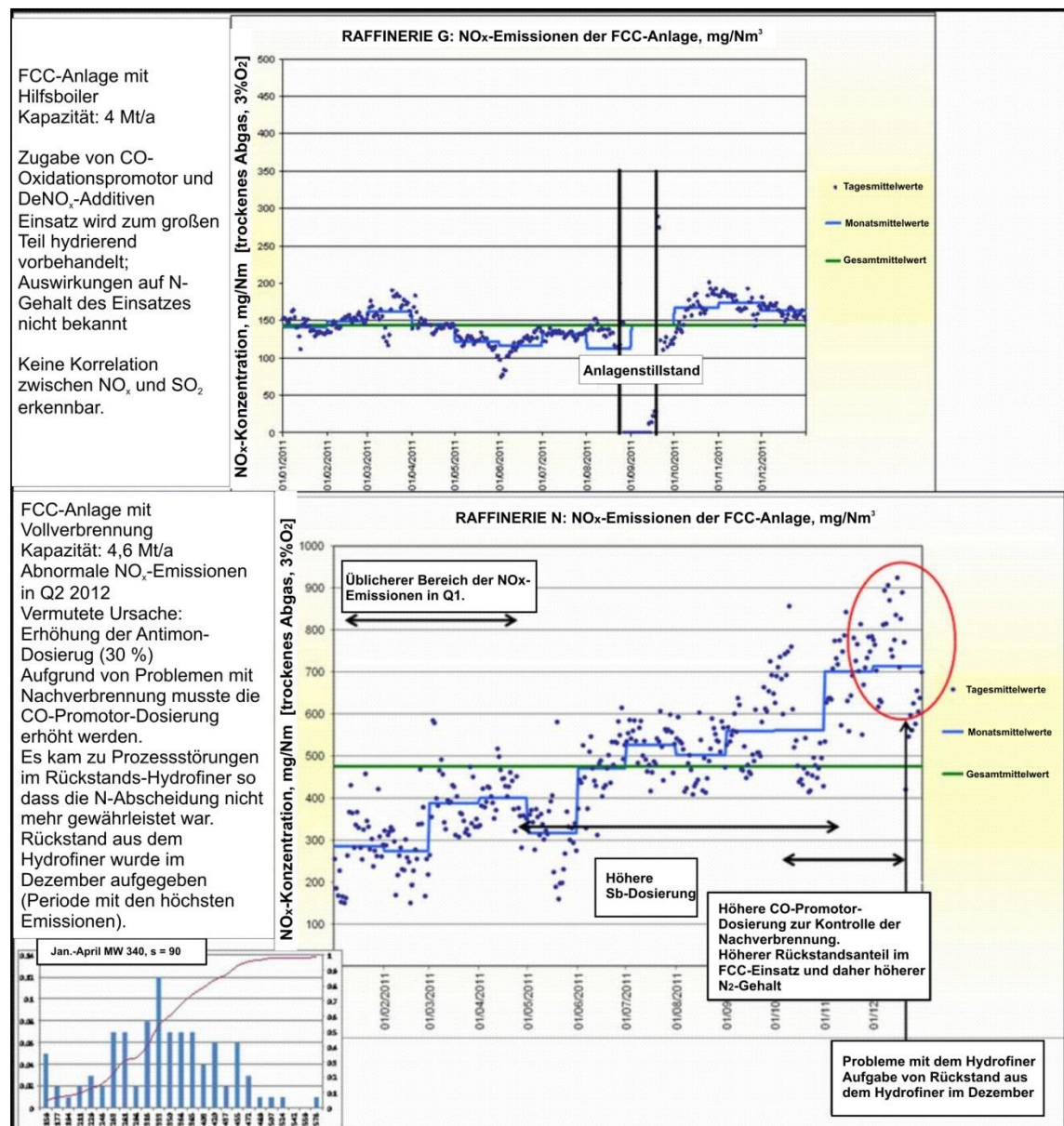


Abbildung 4.28: Tagesschwankungen der NO_x Emissionen aus FCC-Anlagen – Standorte G und N

Die Grafiken in Abbildung 4.28 zeigen die von der kontinuierlichen Messeinrichtung aufgezeichneten Tagesgänge der NO_x-Emissionen am Beispiel von zwei FCC-Anlagen in Europa.

4.5.8 Maßnahmen zum Abfallmanagement

Siehe Ausführungen zur Katalysatorwahl im vorhergehenden Abschnitt, Minderung von Staubemissionen und sachgemäße Handhabung von Bodenrückständen aus den Produkt- und Slurrytanks können zur Reduzierung des Abfallanfalls beitragen.

4.6 Katalytisches Reformieren

Im Folgenden wird zunächst auf zwei prozessintegrierte Techniken eingegangen. Anschließend werden Techniken zur Vermeidung und Verringerung von Emissionen aus katalytischen Reforming-Anlagen dargestellt.

4.6.1 Verringerung und/oder Substitution des eingesetzten Katalysatorpromotors (Chlorvorläufersubstanz)

Beschreibung

Bei der Regeneration des Reforming-Katalysators wird zur Wiederherstellung der Säurefunktionalität und damit der Leistungsfähigkeit des Katalysators organisches Chlorid eingesetzt. Die Chloridzugabe ist notwendig, um die Chloridbilanz im Katalysator sowie die entsprechende Metalldispersion wiederherzustellen. In der Vergangenheit wurden ozon-
aufzehrende Substanzen (z.B. Kohlenstofftetrachlorid) zur Regeneration des Katalysators verwendet. Laut Verordnung (EG) Nr. 2037/2000 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 29. Juni 2000 über Stoffe, die zum Abbau der Ozonschicht führen, dürfen solche Stoffe, insbesondere Kohlenstofftetrachlorid, inzwischen nicht mehr in Verkehr gebracht und eingesetzt werden.

Ökologischer Nutzen

Optimierung und Verringerung des Einsatzes von Katalysatorpromotoren. Substitution ozon-
aufzehrender Substanzen, z.B. durch Perchlorethylen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei der Katalysatorregeneration wurden Dioxin- und Furanemissionen nachgewiesen, die auf den Einsatz halogenorganischer Verbindungen zurückzuführen sind.

Betriebsdaten

Katalysatorpromotoren sollten in allseits umschlossenen Systemen eingesetzt werden.

Anwendungsbeispiele

Die meisten Raffinerien haben bereits auf weniger ozon-
aufzehrende Substanzen, wie z.B. Perchlorethylen, zur Regeneration des Reforming-Katalysators umgestellt.

Literatur

[156, MCG 1991].

4.6.2 Reinigung des Regeneratorrauchgases

Beschreibung

Das Regeneratorrauchgas kann Spuren von HCl, Cl₂, CO, SO₂, Kohlenwasserstoffen, Dioxinen und Furanen enthalten. Bei der Lagerung und Handhabung der zur Regeneration eingesetzten halogenorganischen Verbindungen können ebenfalls Emissionen entstehen. Bei einigen Anlagenausführung wird zur Reinigung des Regeneratorrauchgases eine saure Waschstufe in Kombination mit einem Adsorberbett oder einer basischen Waschstufe eingesetzt.

Ökologischer Nutzen

Mit Adsorberbetten, Wasser- oder Natronlaugewäschern sowie basischen Wäschern wird eine Verringerung der Emissionen von Spurenstoffen über das Regeneratorrauchgas sowie eine weitgehende Zerstörung der Dioxine und Furane im Abgasstrom erreicht. Allerdings wird aufgrund der hydrophoben Eigenschaften von Dioxinen und Furanen ein Teil dieser Stoffe in diesen Systemen nicht erfasst.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Anlagen, die mit einem Wäscher zur Reinigung des Regeneratorrauchgases ausgestattet sind, wird der Abstoß aus dem Waschkreislauf der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. Aufgrund des niedrigen pH-Werts muss dieser Abwasserstrom vor Behandlung in der biologischen Abwasserreinigungsanlage ggf. neutralisiert werden. Bei Einsatz von Nasswäschern können Dioxinmissionen zum Teil von der Luft ins Wasser verlagert werden.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar auf Neuanlagen und bedingt geeignet zur Nachrüstung bestehender Anlagen, abhängig von deren Auslegung (Auswirkungen auf Druck- und Temperaturverhältnisse, vorhandene Stahlkonstruktion, Platzverhältnisse usw.).

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Daten zu dieser speziellen Anwendung vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von Luftschadstoffen

Literatur

[163, FWE 1999], [207, TWG 2001]

4.6.3 Elektrofilter zur Entstaubung des Regeneratorrauchgases**Beschreibung**

Das mit HCl, H₂S, geringen Mengen Katalysatorstaub sowie Spuren von Cl₂, SO₂ und Dioxinen beladene Regeneratorrauchgas kann vor Ableitung in die Atmosphäre einem Elektrofilter zugeführt werden. Abgase, die bei anderen Aktivitäten, z.B. Katalysatorregeneration oder -austausch, Anlagenreinigung, entstehen, können ebenfalls über diesen Elektrofilter geleitet werden.

Ökologischer Nutzen

Verringerung der Staubfracht des Regeneratorrauchgases

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Abschnitt 4.23.4.2.

Betriebsdaten

Betriebsdaten für diese spezielle Anwendung liegen nicht vor. Allgemeine Daten sind in Abschnitt 4.23.4.2 aufgeführt.

Anwendbarkeit

Die bei der Katalysatorregeneration in kontinuierlich arbeitenden Reforming-Anlagen entstehenden Emissionen erfordern besondere Aufmerksamkeit. An keinem der befragten Standorte wird ein Elektrofilter zur Entstaubung der Rauchgase aus der kontinuierlichen Katalysatorregeneration eingesetzt.

Wirtschaftlichkeit

Kostendaten für diese spezielle Anwendung liegen nicht vor. Allgemeine Information zur Wirtschaftlichkeit können Abschnitt 4.23.4.2 entnommen werden.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung staubförmiger Emissionen bei der Katalysatorregeneration.

Literatur

[163, FWE 1999], [207, TWG 2001]

4.6.4 Minderung von PCDD/F-Emissionen aus katalytischen Reforming-Anlagen

Beschreibung

Wie bereits in Unterkapitel 3.6 und 4.6 näher erläutert, kommt es bei allen drei katalytischen Reforming-Verfahren (kontinuierlich, zyklisch und semi-regenerativ) zur Bildung von Dioxinen bei der Katalysatorregeneration.

Dioxine und Furane werden aus Vorläufersubstanzen durch De-Novo-Synthese gebildet. Diese Reaktion wird durch korrosionsbedingte Eisenoxidpartikeln katalysiert und läuft bevorzugt im Temperaturbereich von 200 °C – 450 °C ab.

Bei Reinigung des Regeneratorrauchgases in einem Nasswäscher (z.B. Abschnitt 4.6.4) wurden Dioxine im Wäscherablauf nachgewiesen, die jedoch, vermutlich infolge von Verdünnungseffekten, hinter der Abwasserbehandlungsanlage nicht mehr feststellbar waren.

In einigen anderen Fällen wurde durch Einsatz anderer Rauchgasreinigungsverfahren, wie z.B. Festbettfilter, sowohl eine Verringerung der Chlor- als auch der Dioxinmissionen erreicht. Gelegentlich werden auch Aktivkohleabsorber zur Dioxinabscheidung eingesetzt. Ein weiteres praktiziertes Verfahren ist die Rückführung der Regeneratorrauchgase, wobei jedoch das Wirkungsprinzip der Dioxinminderung in diesem Fall nicht geklärt ist.

Eine eingehende Untersuchung zu Dioxinmissionen aus Reforming-Anlagen und des Einflusses der Regenerationsbedingungen auf die Dioxinbildung könnte zu einem besseren Verständnis der Problematik und zu Lösungsansätzen führen.

Ökologischer Nutzen

Neue Erkenntnisse über die Bildung von Dioxinen im Reforming-Prozess und Möglichkeiten zu deren Verminderung

Medienübergreifende Auswirkungen

Ein Teil der im Regeneratorrauchgas vorliegenden Dioxine kann bei der Rauchgaswäsche von der Waschflüssigkeit absorbiert werden und somit im Abwasser wieder erscheinen.

Betriebsdaten

In der Preem Raffinerie Lysekil (SE) wurde 2001 ein kontinuierlicher Regeneratorgaskreislauf installiert. Das Rauchgas aus der Regenerierung wird in den Regenerator zurückgeführt, wobei Chloride, chlorierte Kohlenwasserstoffe und Dioxine erneut an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert werden. Vor Installation des geschlossenen Regeneratorgaskreislaufs lagen die Dioxinmissionen aus dem Reformer bei 0,323 g TEQ/a gegenüber 0,0045 g TEQ/a (Mittelwert) nach Kreislaufführung des Regeneratorgases. Für Dioxine und sonstige Emissionsparameter wurden folgende Minderungsgrade erreicht:

- Dioxine: 99 %
- Chlorbenzol: 94 %
- PCB: 93 %
- Chloride: 83 %.

In der Preem Raffinerie Göteborg wird ein ähnliches Verfahren mit diskontinuierlicher Regeneration eingesetzt. Die Rauchgase werden dort in einem Wäscher behandelt und das Abwasser über ein Aktivkohlefilter geleitet.

Anwendbarkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Gewinnung neuer Erkenntnisse über die Bildung von Dioxinen bei der Katalysatorregeneration.

Anwendungsbeispiele

In einigen EU-Raffinerien werden bereits Maßnahmen zur Minderung und Überwachung von Dioxinmissionen aus katalytischen Reforming-Anlagen eingesetzt. Für semiregenerative Reforming-Anlagen wurden keine Beispiele für Maßnahmen zur PCDD/F-Minderung, wie z.B. Chlorfilter und Rauchgasrückführung, berichtet, da diese Anlagen mit basischen Wäschern arbeiten. In zwei schwedischen Raffinerien werden effiziente Emissionsminderungstechniken eingesetzt (siehe Betriebsdaten).

Literatur

[77, REF TWG 2010], [207, TWG 2001], [268, CieGötaverken Miljö Cie 2012],
[269, Axens IFP 2012]

4.7 Verkokung

In diesem Unterkapitel wird zunächst auf die vier Verkokungsverfahren eingegangen, um eine Grundlage zur Beurteilung der Umweltschutzleistung der jeweiligen Verfahren zu schaffen. Die übrigen Maßnahmen beziehen sich auf die Reinigung des Koksgases, die Nutzung des Verkokungsprozesses zur Entsorgung von festen Rückständen/Schlämmen, sowie Sekundärmaßnahmen zur Minderung der mit den Verkokungsprozessen verbundenen Umweltverschmutzung.

4.7.1 Maßnahmen zur Minderung von Emissionen aus dem Delayed Coking-Verfahren

Beschreibung

Eine Beschreibung dieses Verfahrens ist in Unterkapitel 2.7 zu finden. Folgende Maßnahmen kommen beim Delayed Coking-Verfahren zur Vermeidung von Emissionen in Betracht:

- Die unkondensierbaren Dämpfe aus dem Verkokungsprozess sollten der Gasnachverarbeitung zugeführt und anschließend in das Raffinerieheizgasnetz geleitet werden statt Ableitung zum Fackelsystem.
- Abblasegase aus Druckentlastungseinrichtungen der Kokskammern sollten in ein allseits umschlossenes Blowdown-System, z.B. den Quenchturm, geführt werden.
- Das Abgas aus der dem Kokskammer-Quenchturm nachgeschalteten Abgasreinigungsanlage kann dem Fackelgasverdichter zur Rückgewinnung als Raffinerieheizgas zugeführt werden statt Abfackelung und Ableitung der Kondensate in die zentrale Abwasserbehandlungsanlage.
- Wiederverwendung von Prozessabwässern in der Delayed Coking-Anlage wie in Abschnitt 4.7.6 beschrieben.
- Der in diesem Prozess erzeugte Dampf kann als Wärmequelle für andere Raffinerieprozesse genutzt werden.
- Verbesserung der Wärmeintegration: Der Delayed Coking-Prozess selbst hat einen niedrigen Wärmeintegrationsgrad. Die erforderliche Wärme zur Aufrechterhaltung der Verkokungstemperatur in den Kokskammern wird durch Aufheizen des Einsatzguts und Kreislaufstroms in einem Ofen eingebracht. Allerdings können atmosphärische bzw. Vakuumrückstände direkt ohne Zwischenkühlung in die Delayed Coking-Anlage aufgegeben werden. Auf diese Weise wird eine hohe Wärmeintegration der diversen Teilanlagen erreicht und die Anzahl der erforderlichen Wärmetauscher reduziert mit entsprechenden Einsparungen bei den Investitionskosten.
- Nutzung des Koksgases: Eine weitere Verbesserung der Energieeffizienz des Cokers kann erreicht werden, wenn das Koksgas als Brennstoff für die Gasturbine in einem Kombikraftwerk genutzt wird. Weitere Informationen zum Einsatz von Raffinerieheizgas in Kombikraftwerken sind in Unterkapitel 4.10 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Der Einsatz der entsprechenden Maßnahmen ermöglicht die Verringerung von VOC- und H₂S-Emissionen sowie die Rückgewinnung von Produkten. Darüber hinaus leisten diese Maßnahmen auch ein Beitrag zur Mehrfachnutzung von Prozessabwässern.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es liegen keine Angaben vor.

Betriebsdaten

Betriebsdaten zu Delayed Coking-Anlagen sind in Unterkapitel 3.7 aufgeführt.

Anwendbarkeit

Es liegen Keine Angaben vor.

Wirtschaftlichkeit

Laut einer Kostenabschätzung aus dem Jahr 2008 liegen die typischen Investitionskosten für eine komplette Delayed-Coking-Anlage (Basis: 1 Mt/a Straight Run-Vakuumrückstand, US Gulf Coast, Koks in Brennstoffqualität einschl. Dämpferückgewinnung) bei USD 136 250 – 218 000 pro t/a.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele

In Europa gibt es zahlreiche Anwendungsbeispiele für das Delayed Coking. In US-Raffinerien ist Delayed Coking das dominierende Verfahren. 2011 waren weltweit 67 Delayed Coking-Anlagen in Betrieb.

Literatur

[76, Hydrocarbon processing 2011], [148, Irish EPA 1993], [163, FWE 1999], [168, VROM 1999]

4.7.2 Maßnahmen zur Minderung von Emissionen aus dem Fluid Coking-Verfahren

Beschreibung

Da Fluid Coking-Verfahren ist in Unterkapitel 2.7 beschrieben. Die üblichen Emissionsminderungsverfahren, wie z.B. Elektrofilter (siehe Unterkapitel 4.23), eignen sich auch für Fluid Coking-Anlagen. Eine weitere Maßnahme, die beim Fluid Coking-Verfahren zur Vermeidung von Emissionen oder zur Optimierung der Energieintegration eingesetzt werden kann, ist die Nutzung des Koksgases als Brennstoff in der Gasturbine eines Kombikraftwerks. Weitere Informationen zum Einsatz von Raffinerieheizgas in Kombikraftwerken sind in Unterkapitel 4.10 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Emissionsfaktoren für Fluid Coking-Anlagen (angegeben in kg/1 000 l frischer Einsatz) sind in Tabelle 4.32 zusammengestellt.

Tabelle 4.32: Emissionsfaktoren für Fluid Coking-Anlagen

Verfahren	Staub	SO _x (als SO ₂)	CO	KW	NO _x (als NO ₂)	Aldehyde	NH ₃
Fluid Coking-Anlage <i>ohne Sekundär- maßnahmen</i>	1,5	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Fluid Coking-Anlage <i>mit Elektrofilter und CO-Boiler</i>	0.0196	k.A.	vern.	vern.	k.A.	vern.	vern.
vern.: vernachlässigbar k.A.: keine Angaben							

Medienübergreifende Auswirkungen

Es liegen Keine Angaben vor.

Betriebsdaten

Dieses Verfahren arbeitet mit einem Wirbelbett.

Anwendbarkeit

Es liegen Keine Angaben vor.

Wirtschaftlichkeit

Investitionskosten (US Gulf Coast 1996): USD 10 000 – 13 200 pro m³/d.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele

Weltweit sind mehrere Fluid Coking-Anlagen im Einsatz.

Literatur

[172, MRI 1997]

4.7.3 Maßnahmen zur Minderung von Emissionen aus dem Kalzinierprozess

Beschreibung

Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens ist in Unterkapitel 2.7 zu finden. Zur Vermeidung von Emissionen aus der Kalzinierung stehen verschiedene Maßnahmen zur Verfügung. Unter anderem werden folgende Maßnahmen als vorteilhaft angesehen:

- Die Kalzinieröfen können direkt mit Koksgas oder Koksstaub befeuert werden, wobei die flüchtigen Bestandteile ausgetrieben und direkt im Ofen verbrannt werden.
- Bei der Petrolkokskalzinierung in Drehrohröfen enthält der aus dem Ofen austretende heiße Abgasstrom erhebliche Mengen an Staub, der – gegebenenfalls nach Wärmerückgewinnung aus dem Abgas – mittels geeigneter Entstaubungseinrichtungen abgeschieden wird, wie z.B. hocheffiziente Multizyklone, Gewebefilter und Elektrofilter (siehe auch Abschnitt 4.7.7). Bei der Kalzinierung in Etagenöfen werden wegen der relativ geringen Staubbelastung der Abgase normalerweise keine Staubminderungsmaßnahmen eingesetzt.
- Die unverbrannten Gase aus dem Kalzinierer werden in einer Nachbrennkammer verbrannt, durch einen Abhitzeessel geleitet und anschließend über eine Entstaubungseinrichtung in die Atmosphäre abgegeben.
- Zur wirksamen Entstickung der Kalziniererabgase können sich das SCR-Verfahren (siehe Abschnitt 4.10.4.2) und das SNCR-Verfahren (siehe Abschnitt 4.10.4.7) eignen.
- Der den Kalzinierofen verlassende kalzinierte Koks gelangt in einen Drehrohrkühler und wird dort durch direkte Wassereindüsung gekühlt. Die Abgase aus dem Kühler durchlaufen eine Abgasreinigung bestehend aus Multizyklonen und einem Nassabscheider.
- Der in den Staubabscheidern abgeschiedene Koksstaub sollte in ein Silo mit Abluftfilter geleitet werden. Die im Zyklon abgeschiedenen Stäube können dem Produkt wieder zugegeben oder in der Raffinerie eingesetzt bzw. als Produkt verkauft werden.

Ökologischer Nutzen

Einige der oben beschriebenen Maßnahmen verbessern die Wärmeintegration der Kalzinieranlage und verringern so den Brennstoffverbrauch der Raffinerie. Andere wiederum verringern die in die Atmosphäre abgegebene Staubmenge durch Wiederverwendung des bei der Kalzinierung anfallenden Koksstaubs. Die bei Anwendung der oben genannten Maßnahmen in Petrolkoksanlagen im Dauerbetrieb erreichbaren Emissionswerte sind in Tabelle 4.33 zusammengestellt.

Tabelle 4.33: Emissionswerte für Petrolkoksanlagen (Grünkokskalzinierung)

Emissionskomponente	Im Dauerbetrieb erreichbare Emissionswerte (1/2h-Mittelwerte in mg/Nm ³ bei 3 % O ₂ , wenn nicht anders angegeben)
Staubförmige Emissionen	20 – 60 (am Kesselkamin - TMW – ohne Sauerstoffkorrektur) 40 – 150 (am Kühler oder gemeinsamen Kessel-/Kühlerkamin - TMW - ohne Sauerstoffkorrektur)
Staubgebundene Komponenten: Ni, V und deren Verbindungen (angegeben Summenwert)	3 – 15
NO _x (angegeben als NO ₂)	450 – 875 (ohne Abgasentstickung)
SO _x (angegeben als SO ₂)	(ohne Abgasentschwefelung) 1 100 – 2 300 ⁽¹⁾ 300 – 700 ⁽²⁾
CO	100
KW (angegeben als Gesamtkohlenstoff)	20
⁽¹⁾ Tagesmittelwert (TMW)	
⁽²⁾ Tagesmittelwert für schwefelarmen Koks	

Bei Anwendung zusätzlicher Einrichtungen zur Energieeinsparung und Verfügbarkeit des notwendigen Temperaturfensters kann durch Einsatz von SCR- oder SNCR-Technik eine weitere signifikante NO_x-Minderung erreicht werden.

Beispiele für den Einsatz von SCR-Technik in Kalzinieranlagen in der EU wurden nicht genannt.

Betriebsdaten

Betriebsdaten für Petrolkoks-Kalzinieranlagen sind in den Unterkapiteln 2.7 und 3.7 aufgeführt.

Beim Kalzinieren entsteht in der Regel ein Abgasvolumenstrom von 1,8 Nm³ – 3 Nm³ (3 % O₂, trockenes Abgas) pro Tonne verarbeiteter Grünkoks (Feuchtgewicht). Die Spanne erklärt sich aus der Koksart und der Abgasführung (z.B. gemeinsamer Kamin für Kühler und Kessel).

Weitere Daten zu NO_x-, SO_x- und Staubemissionen über den Kamin der Kalzinieranlage für einige europäische Standorte (berichtete Messwerte) sind in Tabelle 4.34 zusammen mit Hintergrundinformationen zu eingesetzten Minderungsmaßnahmen und Betriebsbedingungen dargestellt.

Tabelle 4.34: Luftemissionen ausgewählter Kalzinieranlagen in europäischen Raffinerien

Kurzzeichen Raffinerie + Kalziniererkamin	Kalziniererbauart	Grünkoks- typ	Eingesetzte Minde- rungs- technik	SO ₂		NO _x		Staub	
				MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW
SA1 für 2 Kalzinierer	Drehrohr- ofen	Zwei Qualitäten: Anodenkoks und Graphit	Zyklon- abscheider	600	1 200	500	750	28 ⁽¹⁾	62 ⁽¹⁾
SB1	Drehrohr- ofen	Eine Qualität	Zyklon- abscheider	1 500	2 200	280	380	55 ⁽¹⁾	152 ⁽¹⁾
G	Drehtisch	Schwefel- gehalt: 1,6 %	Zyklon- abscheider + E-Filter	2 100	2 500	280	380		<20
K	Drehrohr- ofen	k.A.	Zyklon- abscheider + E-filter	2 000 ⁽²⁾	2 300 ⁽²⁾	370 ⁽²⁾	430 ⁽²⁾		<10
Alle Konzentrationsangaben in mg/Nm³ bei einem Sauerstoffgehalt von 3 % ⁽¹⁾ Bei Raffinerie S wurden die Staubemissionen von 8 % gemessenem O₂ auf Bezugssauerstoffgehalt umgerechnet. ⁽²⁾ Bei Raffinerie K wurden alle Emissionen von 7 % gemessenem O₂ auf Bezugssauerstoffgehalt umgerechnet. Quelle: CONCAWE 2012 Legende: MMW = Monatsmittelwert									

Abbildung 4.29 zeigt die Langzeitschwankungen der SO₂-, NO_x- und Staubemissionen von zwei Kalzinierern mit gemeinsamem Kamin (in Tabelle 4.34 mit SA1 bezeichnet), die zwei unterschiedliche Koksqualitäten (mit unterschiedlichem Schwefelgehalt) verarbeiten. Wie aus den Aufzeichnungen hervorgeht, werden die SO₂- und NO_x-Emissionen vorrangig durch die Art des verarbeiteten Kokes bestimmt. Bei den Staubemissionen ist dieser Einfluss weniger ausgeprägt. (Außer einer Abgasentstaubung sind keine weiteren Emissionsminderungsmaßnahmen vorgesehen).

Betreffend Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung berichtet ein Standort, an dem eine mit SNCR-Technik ausgestattete Kalzinieranlage betrieben wird, einen Tagesmittelwert von <350mg/Nm³ [146, TWG DE 2012].

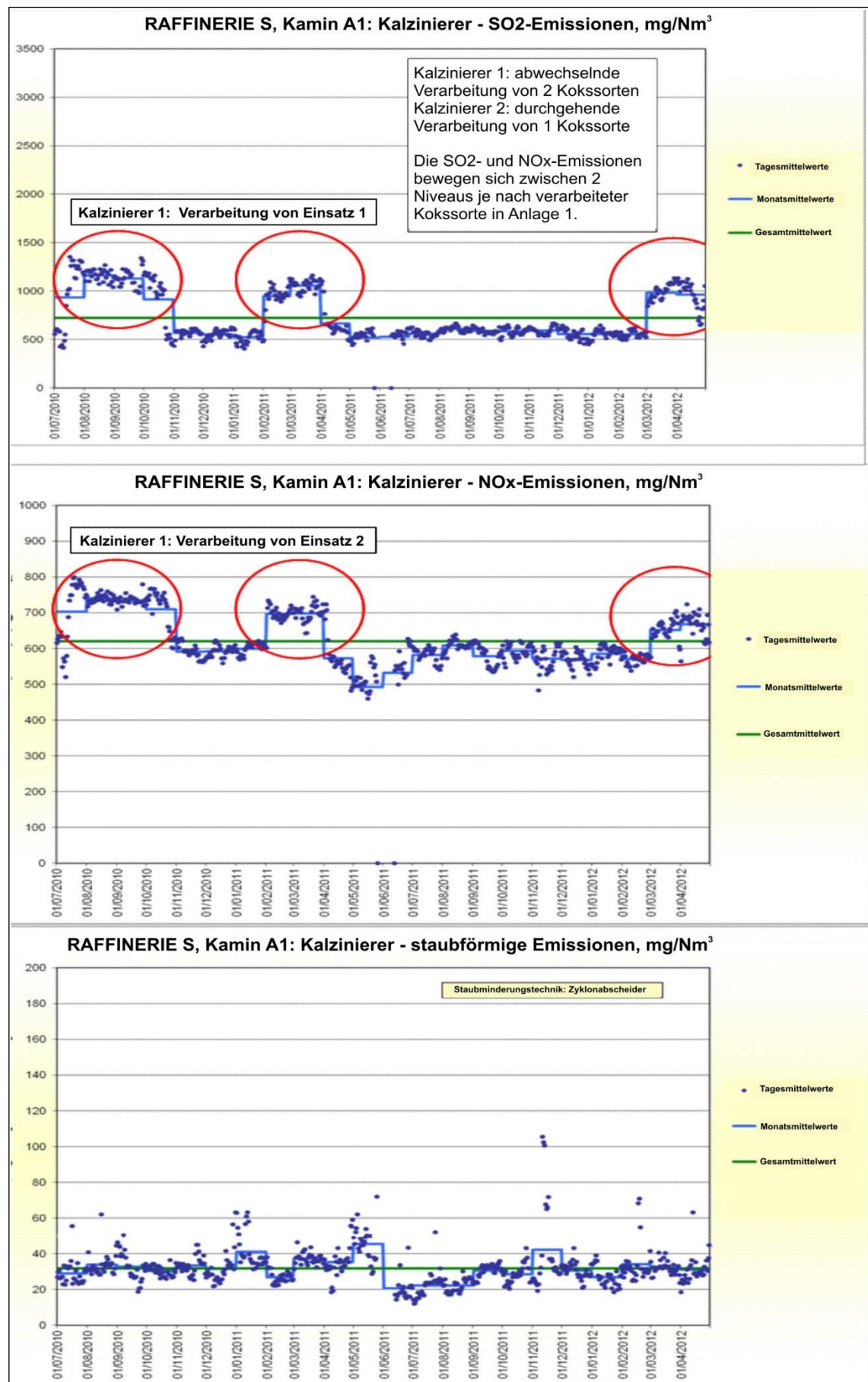


Abbildung 4.29: Schwankungen der Luftemissionen am Beispiel von zwei Kalzinierern (Drehrohröfen) mit gemeinsamem Kamin

Anwendbarkeit

Diese Maßnahmen eignen sich für die Kalzinierung von Koks aus dem Delayed Coking- und Fluid Coking-Verfahren.

Die Anwendbarkeit von Entstaubungstechniken ist abhängig von der Bauart des eingesetzten Kalzinierers: Drehrohrofen oder Drehtisch. Wie aus Tabelle 4.34 hervorgeht, werden gewöhnlich Multizyklone eingesetzt. Elektrofilter eignen sich sowohl für Drehrohrofen als auch für Drehtische.

Für EU-Raffinerien wurden keine Beispiele zu SO_x -Minderungsmaßnahmen in Kalzinieranlagen aufgeführt.

Primärmaßnahmen zur Minderung von NO_x -Emissionen aus Kalzinieranlagen wurden nicht berichtet.

Betreffend Sekundärmaßnahmen zur Minderung von NO_x -Emissionen nennt ein Standort, an dem SNCR-Technik eingesetzt wird, einen Tagesmittelwert von $<350 \text{ mg/Nm}^3$. [146, TWG DE 2012]

Wirtschaftlichkeit

Nach einer sehr groben vorläufigen Kostenabschätzung für die Nachrüstung von zwei Kalzinieröfen mit SCR-Technik liegen die Kosten in der folgenden Größenordnung:

- Bauart Nr. 1: Investitionskosten EUR 24,24 Mio., Betriebskosten EUR 0,920 Mio./a (2007); geschätzte Minderung der NO_x -Fracht 601 t/a (EUR 7 450/t unter Annahme einer Lebensdauer von 15 Jahren und eines Zinssatzes von 12 %) bei einem Minderungsgrad von 85 %.
- Bauart Nr. 2: Investitionskosten EUR 20,8 Mio., Betriebskosten EUR 0,71 Mio./a (2007); geschätzte Minderung der NO_x -Fracht 563 t/a (EUR 6 672/t unter Annahme einer Lebensdauer von 15 Jahren und eines Zinssatzes von 12 %) bei einem Minderungsgrad von 85 %.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktionsprozess. Für bestimmte Anwendungen muss der im Delayed Coking-Verfahren erzeugte Grünkoks vor Einsatz oder Verkauf kalzinieren werden.

Anwendungsbeispiele

Es existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele in Europa und weltweit. Etagenöfen werden vielfach zur Abfallverbrennung eingesetzt. Bei der Kokskalzinierung dominieren Drehrohrofen. Die beiden weltweit zuletzt gebauten Kalzinieranlagen sind Drehrohrofenanlagen.

Literatur

[90, COM 2011], [167, VDI 2000], [174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001], [245, M. H. F. Services 2001], [Site questionnaire n°42]

4.7.4 Flexicoking

Beschreibung

Eine kurze Beschreibung dieses Produktionsprozesses ist in Unterkapitel 2.7 zu finden. Als Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen aus dem Flexicoking-Verfahren kommen in Betracht:

- Das Flexicoking-Verfahren zeichnet sich durch einen hohen Wärmeintegrationsgrad aus. Die einzige Wärmequelle im Flexicoking-Verfahren ist der Vergasungsreaktor, in dem die partielle Oxidation des Koks erfolgt. Die im Koksgas enthaltene Restwärme wird zur Dampferzeugung genutzt. Die Energieeffizienz des Cokers kann weiter gesteigert

werden, indem das Koksgas in der Gasturbine eines Kombikraftwerks verbrannt wird. Siehe Unterkapitel 4.10.

- Da das Herausschneiden des Kokses aus den Kammern entfällt, entstehen im Gegensatz zum Delayed Coking keine Luftemissionen und Schmutzwässer. Außerdem können die schwefelhaltigen Komponenten leicht aus dem Koksgas abgeschieden werden. Ca. 84 – 88 Gew.-% des Kohlenwasserstoffeinsatzes werden als Kohlenwasserstoffprodukt gewonnen, der Rest wird in CO, CO₂ und H₂O umgewandelt.
- Das Koksgas aus dem Aufheizern wird durch einen Zyklonbatterie geführt, wo die groben Kokspartikel abgeschieden werden, und anschließend unter Nutzung des Wärmeinhalts zur Erzeugung von Hochdruckdampf und Kesselspeisewasser-vorwärmung gekühlt. Ca. 75 % des im Koksgas hinter den beiden Zyklonstufen des Aufheizers noch vorliegenden Koksstaubs werden in einem Tertiärzyklon abgeschieden. Im Tertiärzyklon nicht zurückgehaltener Reststaub wird im Venturi-Wäscher nahezu vollständig ausgewaschen. Die im Venturi-Wäscher anfallende Feststoffsuspension wird mit Dampf gestrippt, um absorbierten Schwefelwasserstoff und Ammoniak zu entfernen.

Ökologischer Nutzen

Die beschriebenen Maßnahmen bieten den folgenden Umweltnutzen:

- Steigerung der Energieeffizienz des Flexicoking-Prozesses
- Geringerer Abfallanfall als beim Delayed Coking
- Vermeidung von Staub-, Schwefelwasserstoff- und Ammoniakemissionen

Medienübergreifende Auswirkungen

Es liegen keine Angaben vor.

Betriebsdaten

Betriebsdaten zu Flexicoking-Anlagen sind in den Unterkapiteln 2.7 und 3.7 aufgeführt.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Da sich die Flexicoking-Produkte von denen anderer Verkokungsverfahren unterscheiden (z.B. keine Erzeugung von Koks) sind für den Einsatz dieses Verfahrens in der Regel die Anforderungen an die Raffinerieprodukte zu berücksichtigen.

Wirtschaftlichkeit

Typische Investitionskosten (Basis: US Gulf Coast 1996): USD 15 100 – 19 500 pro m³/d.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Hauptgrund für die Einführung dieses Verfahrens ist die Produktionsstrategie des Standorts.

Anwendungsbeispiele

Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in Europa (Niederlande, Griechenland), den USA (Texas, Kalifornien) und weltweit (Japan, Venezuela).

Literatur

[183, HP 1998], [209, Pozo 2000]

4.7.5 Verwendung von ölhaltigen Schlämmen und/oder Abfällen als Cokereinsatz

Beschreibung

In Raffinerien mit integrierter Verkokungsanlage können ölhaltige Schlämme, Schlämme aus der Abwasserbehandlung und feste Abfallstoffe in der Verkokungsanlage (Delayed Coking, Fluid Coking oder Flexicoking) entsorgt werden. Wenn Koks erzeugt wird, darf dessen Qualität durch die Verarbeitung dieser Abfallströme nicht beeinträchtigt werden (im Hinblick auf die

Nutzung als Brennstoff innerhalb/außerhalb der Raffinerie oder als Ausgangsmaterial für andere Zwecke). Eine ganze Reihe ölhaltiger Schlämme kann in die Verkokungsanlage aufgegeben werden und fließt so mit in die Raffinerieprodukte ein.

Ökologischer Nutzen

Verringerung des Schlamm- und/oder Abfallanfalls in der Raffinerie. In Raffinerien, in denen eine Coking-Anlage betrieben wird, führt diese Maßnahme zu einer drastischen Verringerung des Anfalls an ölhaltigen Schlämmen. Bei hohen Anforderungen an die Koksqualität, können sich Einschränkungen für die Anwendung dieser Maßnahme ergeben.

Medienübergreifende Auswirkungen

Diese Maßnahme führt in der Regel zu Qualitätseinbußen beim Koksprodukt.

Wird Schlamm aus der Abwasserbehandlung in der Verkokungsanlage mitverarbeitet, so ist eine Teilentwässerung (z.B. durch Vakuumverdampfung oder im Blowdown-System) erforderlich, um ein Maximum an Reststoffen mitverarbeiten zu können.

Anwendbarkeit

Es muss ein Kompromiss zwischen der dem Coker zugeführten Schlammmenge und den Qualitätsvorgaben für den erzeugten Koks gefunden werden. Andererseits kann der Betrieb der Verkokungsanlage im Hinblick auf die Verarbeitung größerer Schlammengen optimiert werden.

Die in den Prozess eingetragene Feststoffmenge variiert mit dem Feststoffgehalt des Schlammes und liegt in der Regel zwischen 2 – 10 %. Typische Aufgabemengen liegen bei >40 kg ölfreie Trockensubstanz pro Tonne Koks.

Verkokungsanlagen stellen generell eine attraktive Möglichkeit zur prozessintegrierten Aufarbeitung ölhaltiger Schlämme dar, sofern der Schlammanteil am Einsatz unter 1 – 2 %, je nach Anforderungen an die Koksqualität, gehalten wird.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Abfallanfalls in der Raffinerie

Anwendungsbeispiele

Zum Zeitpunkt der Erarbeitung dieses Dokuments (2010) war die Mitverarbeitung von Schlämmen gängige Praxis in Raffinerien, in denen kein hochwertiger Koks erzeugt wird.

Literatur

[174, HMIP UK 1995]

4.7.6 Wassereinsatz beim kombinierten Schneid- und Kühlvorgang

Beschreibung

Das für den Schneid-/Kühlvorgang eingesetzte Wasser wird kontinuierlich in den Prozess zurückgeführt, wobei ein Teilstrom in die zentrale Abwasserbehandlungsanlage ausgeschleust wird. Nach Klärung und Filtrierung in einem Vakuumfilter kann das Quench-/Schneidwasser wiederverwendet werden, so dass sich ein geschlossener Wasserkreislauf ergibt. Zur Wassernachspeisung des Quench-/Schneidewasserkreislaufs können diverse Abwasserströme eingesetzt werden, so z.B. auch behandeltes Abwasser. Der Kondensatorablauf und Wasser aus der Entwässerung des nassen Grünkoks sollten zum Quenchen der Kokskammern oder Bohren wiederverwendet werden. Diese Art der direkten Kühlung wird wegen Umweltbedenken in

keinem anderen Raffinerieprozess verwendet. Weitere Informationen zur Direktkühlung (Quenchen) sind in Unterkapitel 2.8 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Reduzierung des Wasserverbrauchs der Raffinerie.

Medienübergreifende Auswirkungen

Der Schneid- und Kühlvorgang ist mit der Freisetzung von Dämpfen (die zum Teil zur Hauptfraktionierkolonne zurückgeführt werden), erheblichen Energieverlusten, hohem Wasserverbrauch und starker Wasserverschmutzung verbunden. Da bei Nutzung des Abstoßes aus dem Schneidwasserkreislauf als Entsalzerwaschwasser zusätzliche Feststoffe in das Abwasser eingetragen werden, ist es ratsam, Abwässer aus dem Verkokungsprozess vom restlichen Abwasser getrennt zu halten.

Betriebsdaten

Die erforderliche Zusatzwassermenge ist abhängig von den Verdunstungsverlusten, den Wasserverlusten über das Koksprodukt und den Abstoßmengen, die anderen Prozessen bzw. der Abwasserbehandlung zugeführt werden, und beläuft sich auf 10 – 20 m³/h für eine Delayed Coking-Anlage mit einer Kapazität von 10⁶ t/a.

Anwendbarkeit

Anwendbar beim Delayed Coking. Die Wiederverwendung des Wassers unterliegt gewissen Einschränkungen, die mit der geforderten Koksqualität zusammenhängen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die Wiederverwendung von Abwässern ist gängige Praxis beim Delayed Coking-Prozess und sollte im Rahmen der integrierten Wasserwirtschaft des Standorts weiter optimiert werden.

Anwendungsbeispiele

Weltweit existieren viele Beispiele für diese Maßnahmen.

Literatur

[207, TWG 2001]

4.7.7 Koksumschlag und -lagerung

Beschreibung

Zur Verringerung staubförmiger Emissionen beim Koksumschlag (Grünkoks und kalzinierter Koks) kommen mehrere Maßnahmen in Betracht:

- Sofern der Grünkoks nass gehalten wird, ist der Transport zwischen Austrag und Aufgabebunker des Kalzinierers unproblematisch. Es besteht die Möglichkeit, dass Teile der Aufnahmegrube austrocknen, obwohl dies nur in begrenztem Maße geschehen kann, da der Koks normalerweise sehr nass und mit Restkohlenwasserstoffen bedeckt ist, die ein Zusammenbacken bewirken. Die Errichtung eines Windschutzes im Bereich der Aufnahmegrube kann in Betracht gezogen werden. Dies erfordert allerdings eine sorgfältige Planung, da sich die Verhältnisse bei nicht sachgemäßer Ausführung eher verschlechtern können. Eine weitere Möglichkeit ist die vollständige Einhausung der Grube und der zugehörigen Transporteinrichtungen. Da die Gruben sehr groß sind, wäre eine solche Einhausung sehr kostspielig. Daher sollten Emissionsmessungen durchgeführt werden, um festzustellen, ob eine solche Maßnahme tatsächlich notwendig bzw. wünschenswert ist.
- Zerkleinern des Kokses, z.B. in einen Doppelwalzen-Brecher, und Transport in ein Zwischensilo. Die Kesselwagen werden dann vom Lagersilo aus beladen. Bei dieser Vorgehensweise wird der Koks vor der Lagerung abgezogen, gefiltert und entwässert.
- Besprühen des kalzinierten Kokses mit einem feinen Ölfilm, um staubförmige Partikel am Koks zu binden. Der Verwendung von Öl sind je nach weiterer Verarbeitung des Koks Grenzen gesetzt. Das Besprühen mit Öl hat den zusätzlichen Vorteil, dass Probleme beim Entladen gemindert werden.
- Kapselung der Förderbänder und Anlegen eines leichten Unterdrucks
- Absaugsysteme zum Erfassen oder Absaugen des Staubes
- Einsatz eines eingehausten Heiss-Blowdown-Systems
- Einhausen der Verladebereiche und Aufrechterhalten eines Überdrucks/Unterdrucks, Absaugen der Abluft über ein Schlauchfilter. Alternativ können Staubabsaugsysteme in die Verladeeinrichtungen integriert werden.
- Pneumatische Förderung des in den Zyklonen abgeschiedenen Staubs zu einem Silo mit Abluftfilter. Reinigen der Abluft aus den Transport-, Lager- und Verladebereichen mittels Schlauchfilter. Rückführung des abgeschiedenen Staubs zum Lagerbereich mittels gekapselter Fördersysteme.

Ökologischer Nutzen

Mit dieser Maßnahme werden im Normalbetrieb Staubemissionen (einschließlich staubgebundene Schwermetalle) aus diesem Anlagenbereich sowie auch aus dem Kokslagerbereich vermieden.

Betriebsdaten

Zusätzlich wird mit dem Lagersilo Pufferkapazität bei schwankenden Durchsatzmengen bereitgestellt und eine kontrollierte Beladung der Kesselwagen ermöglicht.

Anwendbarkeit

Das Besprühen des Kokses mit Öl (siehe dritter Punkt oben) wird gelegentlich bei Koks aus dem Fluid Coking-Prozess und bei kalziniertem Koks praktiziert, seltener jedoch bei Koks aus dem Delayed Coking-Prozess.

Die Abscheidung und Rückführung des Koksstaubs (siehe achter Punkt oben) eignet sich weitgehend für Kalzinierer, Fluid Coking- und Flexicoking-Anlagen.

Wirtschaftlichkeit

Bei einer typischen Verkokungsanlage mit einer Kapazität von 1,5 Mt/a sind Investitionskosten von ca. EUR 30 Mio. für das Lagersystem zu erwarten.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung von ungewolltem Koksaustritt. Wird der Petrolkoks unmittelbar beim Herausschneiden aus der Verkokungsanlage in die Kesselwagen verladen, kann es zum Überlaufen der Wagen kommen. Dies führt zu Qualitätsverlusten beim ausgetretenen Koks und einem erhöhten Feststoffanteil, der in die Abwasserbehandlungsanlage gelangt. Darüber hinaus werden mit diesen Maßnahmen Staubemissionen aus dem Lagerbereich der Verkokungsanlage verringert.

Anwendungsbeispiele

In europäischen Raffinerien existieren zahlreiche Beispiele.

Literatur

[156, MCG 1991], [167, VDI 2000], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001]

4.7.8 Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen

In diesem Abschnitt wird erläutert, wo und welche Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Luftemissionen eingesetzt werden können.

4.7.8.1 Minderung staubförmiger Emissionen bei Verkokungsprozessen**Beschreibung**

Rauchgase und Koksgase aus Verkokungsprozessen sind in der Regel mit Kokspartikeln (und partikelgebundenen Schwermetallen) beladen. Dementsprechend werden in allen emissionsrelevanten Bereichen der Verkokungsanlage Staubabscheideeinrichtungen eingesetzt, so z.B. zur Entstaubung

- des Koksgases,
- des beim Kokskühlen im Kalzinierer entstehenden Abgasstroms;
- der Rauchgase aus der Nachverbrennung der Kalziniererabgase, die ebenfalls feine Kokspartikel enthalten. Diese heißen Rauchgase werden durch einen Abhitzeessel geleitet und anschließend entstaubt.

Neben den in FCC-Anlagen üblichen Entstaubungsverfahren (Zyklone oder Elektrofilter, siehe Abschnitt 4.5.5) können in Verkokungsprozessen auch Gewebefilter eingesetzt werden.

Ökologischer Nutzen

Die berichteten erreichbaren Reingasstaubgehalte für Kalzinierer- und Kühlerabgas (Mittelwerte aus der kontinuierlichen Emissionsmessung) liegen im Allgemeinen zwischen 20 – 150 mg/Nm³ (siehe Tabelle 4.33). Die Anlagen mit der besten Umweltschutzleistung (z.B. OMV in Burghausen, DE) erreichen mit Elektrofiltern Reingasstaubgehalte von 10 – 20 mg/Nm³ [28, Tebert et al.2009].

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Abschnitt 4.5.5 und 4.23.4.

Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 4.5.5 und 4.23.4. Bei Einsatz von Elektrofiltern zur Minderung staubförmiger Emissionen aus Petrolkokskalzinierern hat es sich als schwierig erwiesen, Reingaswerte im unteren Bereich der oben genannten Spanne zu erreichen. Hauptgrund hierfür ist, dass Koks ein

sehr guter elektrischer Leiter ist und daher einen hohen elektrischen Staubwiderstand aufweist, was die Abscheidung im Elektrofilter erschwert.

Anwendbarkeit

Siehe Abschnitt 4.5.5 und 4.23.4. Hochleistungszyklone sind in der Anwendung einfacher als Elektrofilter.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für Gewebefilter belaufen sich auf ca. EUR 5 Mio. Zyklone zur Entstaubung der Kalziniererabgase kosten ca. EUR 225 000 (1999). Kostenangaben für andere Staubabscheidertypen sind nicht verfügbar. Laut einer Wirtschaftlichkeitsstudie, die 1992 für eine EU-Raffinerie durchgeführt wurde, ist ein Elektrofilter hinter einem Kalzinierer mit hohen Kosten verbunden.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der staubförmigen Emissionen des Kalzinierers

Anwendungsbeispiele

Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in europäischen Raffinerien, z.B. jeweils vier Verkokungsanlagen in Deutschland und Spanien.

Literatur

[174, HMIP UK 1995], [249, Balik et al.1991], [221, Italy 2000], [210, Shawcross 2000], [167, VDI 2000], [207, TWG 2001], [28, Tebert et al.2009], [77, REF TWG 2010]

4.7.8.2 Maßnahmen zur Minderung von SO₂-Emissionen

Beschreibung

Beim Verkokungsprozess, insbesondere bei der Kalzinierung, werden Schwefeloxide freigesetzt. Als Hauptmaßnahme zur Minderung von Schwefeldioxidemissionen kommt die Verwendung möglichst schwefelarmer Einsatzstoffe in Betracht. Da ein wesentlicher Teil des Schwefels im Produkt gebunden bleibt, werden in der Praxis schwefelarme Einsatzstoffe in der Regel aus Gründen der Produktqualität verwendet. Allerdings ist dieser Weg nicht immer möglich, so dass erhebliche SO₂-Emissionen entstehen können, insbesondere beim Kalzinierprozess. Zur Verringerung der Schwefeloxidemissionen können mit Ausnahme des DeSO_x-Katalysatoradditivs die gleichen Techniken wie in FCC-Anlagen eingesetzt werden (Abschnitt 4.5.6 und 4.23.5.4).

Ökologischer Nutzen

Bei Einsatz der in Abschnitt 4.5.6 und 4.23.5.4 beschriebenen Techniken sind SO₂-Konzentrationen von 25 – 300 mg/Nm³ im Reingas erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Abschnitt 4.5.6 und 4.23.5.4.

Betriebsdaten

Angaben zu Standorten, die SO₂-Minderungsmaßnahmen nach dem Kalzinierer einsetzen, liegen nicht vor.

Betriebsdaten für andere Anwendungen sind in Abschnitt 4.5.6 und 4.23.5.4 aufgeführt.

Anwendbarkeit

SO₂-Minderungsmaßnahmen werden in der Regel für die Kalziniererabgase angewendet.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Abschnitt 4.5.6 und 4.23.5.4.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Minderung von SO₂-Emissionen.

Anwendungsbeispiele

Der TWG wurden keine Beispiele zum Einsatz dieser Techniken und erreichten Emissionswerte berichtet.

Literatur

[221, Italy 2000] und Literaturangaben in Abschnitt 4.10.6

4.7.8.3 Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen**Beschreibung**

Wie in Abschnitt 4.7.3 bereits erwähnt, bieten sich eventuell das SCR- (siehe Abschnitt 4.10.4.2) und SNCR-Verfahren (siehe Abschnitt 4.10.4.7) zur wirksamen Entstickung der Kalziniererabgase an. Allerdings liegen zu diesem Punkt nur sehr eingeschränkt Beispieldaten vor.

Betriebsdaten

Detaillierte Messdaten von Standorten, die NO_x-Minderungsverfahren hinter dem Kalzinierer einsetzen, liegen nicht vor.

Anwendbarkeit und Anwendungsbeispiele

Von europäischen Raffinerien wird kein Einsatz des SCR-Verfahrens zur Entstickung der Kalziniererabgase berichtet. An einem deutschen Raffineriestandort wird das SNCR-Verfahren zur Entstickung der Abgase von zwei Kalzinierern eingesetzt.

4.7.8.4 Koksgasreinigung**Beschreibung**

Nach Entstaubung und Wärmerückgewinnung wird das Koksgas wieder aufgeheizt und im COS-Reaktor über ein Katalysatorbett geführt, wo COS zu H₂S umgesetzt wird. Anschließend wird das Gas gekühlt, wobei der größte Teil des Wassers kondensiert. Der Schwefelwasserstoff wird über eine Aminwäsche aus dem Koksgas abgeschieden und der Schwefelrückgewinnung zugeführt (siehe Aminwäsche für Raffinerieheizgas in Abschnitt 4.23.5.1). Das gereinigte schwefelarme Koksgas kann entweder als Raffineriebrennstoff verwendet oder aber als niederkalorisches Gas verkauft werden. Ein Schema dieses Prozesses ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

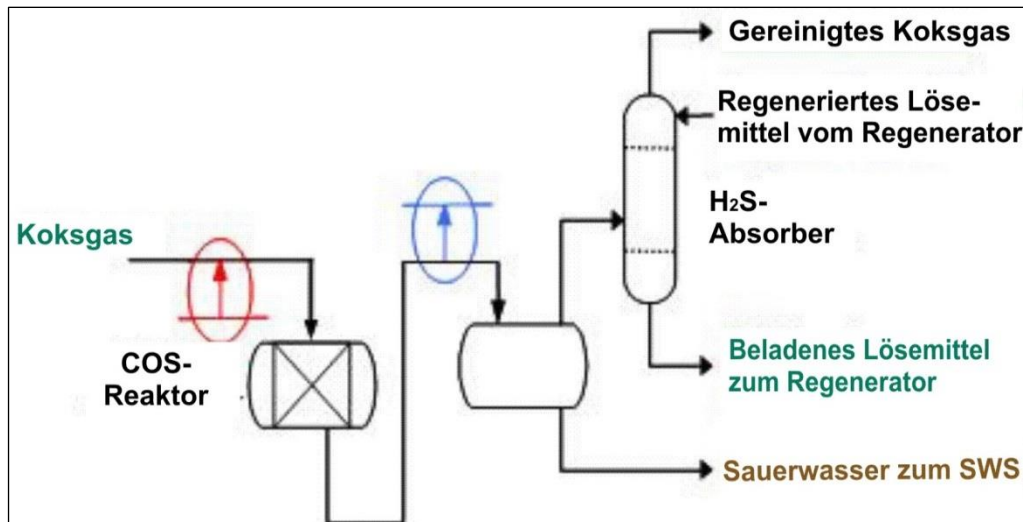


Abbildung 4.30: Koksgasbehandlung

Ökologischer Nutzen

Verringerung der H₂S- (siehe Tabelle 4.80 bezüglich Emissionsbereich) und COS-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Höhere Belastung der Aminwäsche und erhöhter Energieverbrauch durch den COS-Reaktor

Betriebsdaten

Eine nähere Beschreibung der Aminwäsche ist Abschnitt 4.23.5.1 zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Die Aminwäsche wird bei allen Verkokungsverfahren eingesetzt. COS-Konverter kommen in einigen Anlagen zur Anwendung.

Wirtschaftlichkeit

Angaben zu Kosten der H₂S-Abscheidung über Aminwäsche sind Abschnitt 4.23.5.1 zu entnehmen.

Als limitierender Faktor für eine Nachrüstung bestehender Anlagen werden die hohen Investitions- und Betriebskosten genannt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Aufbereitung von Koksgas. Koksgas ist eines der wichtigen Raffineriegase (nach Staubabscheidung, COS-Umwandlung und Aminbehandlung zwecks H₂S-Entfernung).

Anwendungsbeispiele

Diese Systeme sind in zahlreichen Verkokungsanlagen zu finden.

Literatur

[146, TWG DE 2012], [168, VROM 1999]

4.7.9 Maßnahmen zur Minimierung von Einleitungen in Gewässer

In diesem Abschnitt werden Möglichkeiten zur Vermeidung von Emissionen in die Abwässer näher betrachtet. Verfahren zur abschließenden Behandlung der beim Verkokungsprozess anfallenden Abwässer sind in Unterkapitel 4.24 beschrieben.

4.7.9.1 Abwasserbehandlung

Beim Verkokungsprozess fällt Sauerwasser (Dampfkondensat) an. Dementsprechend durchlaufen alle Abwässer aus dem Prozess den Sauerwasserstripper (Unterkapitel 4.24), bevor sie der zentralen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden.

4.7.9.2 Abscheidung von Öl/Koksstaub aus dem Koksschneidwasser

Beschreibung

Bei der hier beschriebenen Maßnahme handelt es sich um die Nachrüstung des Sumpfs, in dem die Öl/Koksstaubsuspension gesammelt wird, mit einem Parallelplattenabscheider, um so den Abscheidegrad für Öl/Koksstaub zu erhöhen.

Ökologischer Nutzen

Das beim Koksschneiden anfallende Koksstaub-/Wassergemisch gelangt in einen Sumpf, wo Feststoffe und Wasser durch Schwerkraft voneinander getrennt werden. Einer in einer Raffinerie durchgeführten Studie zufolge gelangen aus diesem Abscheider über 25 Tonnen Koksstaub pro Jahr in das Raffinerieabwassernetz.

Medienübergreifende Auswirkungen

Der im Abscheider zusätzlich abgeschiedene Öl/Koksstaub muss einer geeigneten Behandlung unterzogen oder ordnungsgemäß entsorgt werden.

Anwendbarkeit

Diese Maßnahme ist uneingeschränkt anwendbar

Wirtschaftlichkeit

Die jährlichen Kosteneinsparungen aufgrund der erhöhten Produktrückgewinnung (Koks) und der Verringerung des Feststoffanfalls bei der Öl/Wasser-Trennung belaufen sich auf ca. EUR 300 000 (Raffinerie mit einer Kapazität von 7,5 Mt/a).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der in das Abwassernetz gelangenden Kokstaubmengen, bessere Instandhaltung des Abwassernetzes und damit eine bessere Qualität der der zentralen Abwasserbehandlungsanlage zugeführten Abwasserströme.

Anwendungsbeispiele

Es wurden keine Beispiele zur Anwendung dieser Technik berichtet.

Literatur

[249, Balik et al.1991]

4.7.10 Maßnahmen zur Minderung der Bodenverschmutzung

4.7.10.1 Verminderung und Verwertung des Koksstaubs

Beschreibung

Koksstaub ist häufig im Bereich der Verkokungsanlage und des Kokslagers anzutreffen. Dieser Staub sollte erfasst und einer Verwertung zugeführt werden, bevor er in das Abwassernetz der Raffinerie gelangt oder vom Wind aus der Anlage weggetragen wird. Zu den Maßnahmen zur Erfassung des Koksstaubs gehören das Zusammenfegen im trockenen Zustand zwecks Recycling bzw. Entsorgung als nicht überwachungsbedürftiger Abfall. Eine weitere Möglichkeit besteht im Einsatz festinstallierter Absaugeinrichtungen in staubigen Bereichen (bzw. mobiler manueller Absaugeinrichtungen), die an ein kleines Schlauchfilter angeschlossen sind.

Ökologischer Nutzen

Verringerung der Bodenverschmutzung durch Koksstaub (und staubgebundene Schwermetalle). Der Koksstaub kann als Brennstoff genutzt oder extern verkauft werden (z.B. Zementherstellung).

Medienübergreifende Auswirkungen

Stromverbrauch durch Absaugeinrichtungen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der Bodenverschmutzung .

Anwendungsbeispiel(e)

Diese Maßnahmen werden in US-Raffinerien bereits eingesetzt.

Literatur

[249, Balik et al.1991]

4.8 Kühlen

Folgende für Raffinerien relevante Themen sind Bestandteil des BVT-Merkblatts Industrielle Kühlsysteme und werden dort erörtert und analysiert [69, COM 2001]:

- Senkung des direkten Energieverbrauchs
- Verminderung des Wasserverbrauchs
- Verminderung des Mitrisses
- Verminderung der stofflichen Emissionen in Gewässer
- Verminderung der Emissionen in die Luft
- Lärminderung
- Verminderung von Leckagen
- Verminderung von bakteriellen Risiken

In der Beschreibung und Analyse der Systeme wird dort ausführlich auf den ökologischen Nutzen der entsprechenden Systeme, medienübergreifende Auswirkungen, Betriebsdaten sowie auf die Anwendbarkeit und Wirtschaftlichkeitsaspekte eingegangen. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden daher nachfolgend lediglich Themen erörtert, die im BVT-Merkblatt Industrielle Kühlsysteme nicht berücksichtigt sind.

4.8.1 Trennung von Kühl- und Prozessabwässern

Beschreibung

Da Prozessabwässer in der Regel stärker verschmutzt sind als Kühlwässer, ist es wichtig, beide getrennt voneinander zu halten. Lediglich wenn das Kühlwasser behandelt werden muss (geschlossene Kühlkreisläufe), sollten diese beiden Ströme zusammengeführt werden und auch dann nur an der richtigen Stelle (nach der mechanischen Abwasserbehandlungsstufe).

Ökologischer Nutzen

Getrennte Systeme für Prozess- und Kühlwässer verringern die Verschmutzung von Kühlabwässern mit Öl aus Prozessabwässern und ermöglichen so eine höhere Ölrückgewinnung in der Abwasserbehandlungsanlage.

Medienübergreifende Auswirkungen

Medienübergreifenden Auswirkungen sind keine bekannt.

Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Anwendbarkeit

Abwasserbehandlungsanlagen, die ursprünglich für die gemeinsame Behandlung von Prozess- und Kühlabwässern dimensioniert wurden, müssen nach Einführung getrennter Systeme eventuell modifiziert werden, um ein effiziente Behandlung des kleineren konzentrierteren Abwasservolumenstroms zu gewährleisten.

Wirtschaftlichkeit

In einigen Bereichen bestehender Anlagen kann die Einführung getrennter Systeme hohe Kosten verursachen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Mit dieser Maßnahme wird die Verunreinigung der Kühlwässer durch die gewöhnlich stärker belasteten Prozessabwässer sowie auch eine Verdünnung der Prozessabwässer vor deren Behandlung vermieden. Einige Aspekte der Gewässerbelastung durch Einleitung von Abwässern aus Kühlsystemen sind zum Teil bereits im Rahmen der OSPAR- und HELCOM-Prozesse (Nord- und Ostseeanrainerländer) untersucht worden.

Literatur

[160, Janson 1999]

4.8.2 Luftkühlung

Beschreibung

Siehe Abschnitt 2.8 und BVT-Merkblatt Industrielle Kühlsysteme.

Ökologischer Nutzen

Der wesentliche Vorteil von Luftkühlern liegt darin, dass kein zusätzliches Medium benötigt wird.

Medienübergreifende Auswirkungen

Luftkühler erzeugen tendenziell mehr Lärm als die Wasserkühlung. Das Luftkühlergebläse hat einen Schallleistungspegel von 97 – 105 dB(A), gemessen am Gebläseaustritt.

Betriebsdaten

Ein wesentlicher Nachteil von Luftkühlern gegenüber Wasserkühlsystemen ist der in der Regel hohe Platzbedarf (5 – 30 m²/MW). Luftkühler benötigen zwar elektrische Energie, verursachen aber nur minimale Wartungskosten.

Anwendbarkeit

Luftkühlung kann zur Deckung des Kühlbedarfs in einigen Bereichen der Prozessanlagen ausreichen. Die erreichbare Kühlleistung wird durch die klimatischen Bedingungen vor Ort eingeschränkt. Bei heißem Klima oder Temperaturen unter 0 °C können Luftkühler nicht eingesetzt werden. Darüber hinaus dürfen Luftkühler nicht in unmittelbarer Nähe von Gebäuden aufgestellt werden, da andernfalls Luftkurzschlüsse nicht auszuschließen sind.

Wirtschaftlichkeit

Luftkühler können teuer sein. Die Instandhaltungskosten sind minimal.

Anwendungsbeispiele

Es existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele in EU-Raffinerien.

Literatur

[69, COM 2001], [169, Bloemkolk et al.1996], [228, TWG 2000]

4.8.3 Vermeidung von Ölleckagen ins Kühlwasser

Beschreibung

Ölverluste durch Leckagen können durch kontinuierliche Überwachung in Verbindung mit einem Lecksuch- und Reparaturprogramme vermieden werden (ähnlich dem in Abschnitt 3.26.1.3 beschriebenen Programm für leakagebedingte VOC-Emissionen).

In seiner einfachsten Form umfasst ein solches Programm die Überwachung der Abscheider im Kühlwassersystem auf Ölanfall. Wird Öl festgestellt, so muss die Ursache durch das Kühlsystem zurückverfolgt werden, um die Leckstelle zu lokalisieren, damit Korrekturmaßnahmen ergriffen werden können. Voraussetzung hierfür sind detaillierte Pläne und Fließschemata des Kühlsystems. Weiterhin kann eine Typisierung des Öls die Lokalisierung des Lecks beschleunigen.

Eine weitere Verfeinerung besteht darin, Öl-in-Wasser-Detektoren an verschiedenen Stellen des Kühlwassersystems zu installieren. Damit können Leckagen rasch erkannt und entsprechende Korrekturmaßnahmen eingeleitet werden. Um die Effektivität dieser Methode zu sichern,

müssen Ersatzteile für kritische Wärmetauscher vorgehalten werden. Weitere Informationen hierzu sind im BVT-Merkblatt Industrielle Kühlsysteme zu finden.

Ökologischer Nutzen

Verringerung von Ölleckagen ins Kühlwasser.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Erkennung von Ölleckagen ins Kühlwasser und schnelle Abhilfe.

Literatur

[169, Bloemkolk et al.1996], [228, TWG 2000]

4.9 Entsalzung

4.9.1 Gute Entsalzungspraktiken

Beschreibung

Eine kurze Beschreibung der Arbeitsweise von Entsalzern ist in Unterkapitel 2.9 zu finden. Dort werden mehrere gute Entsalzerkonzepte vorgestellt, wie z.B.:

1. Mehrstufige Entsalzer und die Kombination von elektrischen GS- und WS-Feldern, die hohe Abscheidegrade sowie auch Energieeinsparungen ermöglichen
2. Minimierung der erforderlichen Waschwassermengen durch Rückführung – in mehrstufigen Entsalzern – eines Teils des Entsalzerabwassers von der zweiten in die erste Entsalzungsstufe
3. Einsatz eines "Low-Shear"-Mischers zum Mischen von Waschwasser und Rohöl
4. Vermeidung von Turbulenzen in den Entsalzungsbehältern durch Betrieb mit niedrigem Wasserdruck

Ökologischer Nutzen

Geringerer Waschwasserverbrauch infolge des höheren Wirkungsgrads. Als weiterer Umweltvorteil sind eventuelle Energieeinsparungen aufgrund der Verwendung effizienterer elektrischer Felder zu nennen.

Betriebsdaten

Zweistufige Entsalzer erreichen Wirkungsgrade von 95 % und höher (d.h. mehr als 95 % der Salze/Feststoffe werden aus dem Rohöl abgeschieden). Der hohe Wirkungsgrad wirkt sich vorteilhaft auf die nachgeschalteten Prozesse aus, wie z.B. weniger Korrosionsprobleme in den Toppkolonnen und weniger Probleme mit Katalysatordesaktivierung durch z.B. Natrium.

Anwendbarkeit

Die zwei- oder mitunter auch dreistufige Entsalzung wird eingesetzt, wenn hohe Anforderungen an den Salzgehalt für den nachgeschalteten Prozess eingehalten werden müssen oder zur Vermeidung von Prozessstörungen und Gewährleistung der Funktionsfähigkeit nachgeschalteter Prozesse (z.B. zur katalytischen Umwandlung schwerer Rückstände).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Steigerung des Wirkungsgrades des Entsalzungsprozesses.

Literatur

[164, Noyes 1993], [207, TWG 2001], [221, Italy 2000]

4.9.2 Verbesserung der Öl/Wasser-Trennung vor Ableitung in die Abwasserbehandlungsanlage

Beschreibung

Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Ableitung des Abwassers aus der Entsalzungsanlage in einen Absetzbehälter, wo eine weitere Öl/Wasser-Trennung stattfindet. Das Öl kann direkt im Slopsystem zurückgewonnen werden.
- Auswahl optimaler Phasengrenzregler. In Abhängigkeit vom spezifischen Gewicht und der Palette verarbeiteter Rohöle können die jeweils am genauesten arbeitenden Niveaumessgeräte, ob Verdränger-, kapazitive oder Radarmesssonden, eingesetzt werden. Die Präzision der Phasengrenzregelung ist für den optimalen Betrieb des Entsalzers von entscheidender Bedeutung.

- Da ölhaltige Feststoffe einen erheblichen Anteil des Öleintrags ins Abwasser ausmachen, kann eine wesentliche Verbesserung der Wasser/Öl-Trennung durch Dosieren von "Netzmitteln" zur Entölung der Feststoffe erreicht werden.
- Einsatz nicht toxischer, biologisch abbaubarer und nicht entzündlicher Spezialdemulgatoren, um die Koaleszenz der Wassertropfen zu verbessern.

Ökologischer Nutzen

Die oben beschriebenen Maßnahmen verbessern die Öl/Wasser-Trennung, reduzieren die Ölbelastung der Abwasserbehandlungsanlage, führen das Öl in den Prozess zurück und verringern den Anfall ölhaltiger Schlämme (siehe Abschnitt 4.9.3). Bei Einsatz der erstgenannten Maßnahme gelangen ca. 10 – 20 % weniger Öl in die API-Abscheider. Mit optimaler Phasengrenzregelung können ca. 5 – 10 % Öl aus der Wasserphase abgeschieden werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Einige der vorgestellten Maßnahmen erfordern den Einsatz von Chemikalien.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verbesserung der Öl/Wasser-Trennung.

Literatur

[221, Italy 2000]

4.9.3 Verbesserung der Feststoffabtrennung aus der Wasser/Ölphase

Beschreibung

Feststoffe, die in die Rohöldestillation gelangen, neigen dazu, Öl an sich zu ziehen, wodurch zusätzliche Emulsionen und Schlämme entstehen. Aus diesem Grund ist eine Maximierung der Feststoffabscheidung im Entsalzer anzustreben. Zu diesem Zweck können verschiedene Techniken eingesetzt werden, wie z.B.:

- Einsatz von Mischern, die eine schonende Verteilung der Rührenergie gewährleisten, zum Mischen von Entsalzerwaschwasser und Rohöl
- Einleiten des Wassers mit niedrigem Druck, um Turbulenzen im Entsalzer zu vermeiden
- Einsatz von Schlammräumern statt der Wasserstrahlmethode. Räumern verursachen geringere Aufwirbelungen beim Räumen der abgesetzten Feststoffe.
- Die Wasserphase (Suspension) kann in einem unter Druck arbeitenden Plattenabscheider abgetrennt werden. Alternativ kann eine Kombination aus Hydrozyklon-Entsalzer und Hydrozyklon-Ölabscheider eingesetzt werden.
- Inbetrachtziehen eines Bodenspülsystems. Die Schlammausspülung ist ein diskontinuierlicher Vorgang, bei dem die Wasserphase im Entsalzer umgewälzt wird, um die am Behälterboden angesammelten Feststoffe in Suspension zu bringen und auszutragen. Dieser Reinigungsvorgang erhöht den Wirkungsgrad des Entsalzers im Normalbetrieb, insbesondere bei langen Betriebskampagnen.

Ökologischer Nutzen

Mit dem Einsatz der oben genannten Techniken kann der Ölgehalt der anfallenden Schlämme verringert und die Trennung der Schlämme von der Wasserphase verbessert werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Durch den Einsatz dieser Techniken erhöht sich der Schlammmanfall in der Raffinerie. Bei einem Bodensedimentgehalt des Rohöls von 0,015 Gew.-% können in einer Raffinerie mit einer Kapazität von 10 Mt/a theoretisch 1500 t/a Schlamm anfallen.

Anwendbarkeit

Wenn Bodenrückstände, Sedimente und Wasser zu Problemen in den nachgeschalteten Prozessen führen können, werden die Entsalzer mit einem Bodenspülsystem ausgerüstet, um abgesetzte Feststoffe auszutragen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verbesserung der Trennung der Wasser/Ölphase durch Entfernen der sich im Sumpf des Entsalzers ansammelnden Feststoffe.

Anwendungsbeispiele

Der Einsatz von Entschlammungseinrichtungen in Entsalzern ist gängige Praxis. Entsalzer für atmosphärische Rückstände sind selten. Allerdings steigt ihre Zahl mit zunehmender Komplexität der Raffinerien, d.h. mit zunehmender Konversion von Rückständen. Einige wenige Raffinerien setzen Entsalzer mit einem Bodenspülsystem ein. (Ein Schema einer Entsalzungsanlage ist in Figure 2.11) dargestellt.

Literatur

[221, Italy 2000]

4.9.4 Wiederverwendung von Abwässern im Entsalzer

Beschreibung

Der Entsalzungsprozess spielt eine wichtige Rolle im Abwassermanagement der Raffinerie (siehe Abschnitt 4.15.4). Das in anderen Prozessen eingesetzte Wasser kann im Entsalzer wiederverwendet werden. Wird z.B. gestripptes Sauerwasser als Entsalzerwaschwasser genutzt, so können darin enthaltener Ammoniak, Sulfide und Phenole bis zu einem gewissen Grad wieder in das Rohöl zurückgeführt werden.

Die folgenden Prozessabwasserströme kommen für den Einsatz als Entsalzerwaschwasser in Betracht:

- aus der Dampfzugabe stammendes Wasser, das im Trennbehälter des Überkopfsystems der Rohöldestillationsanlage anfällt, in der Regel ca. 1 – 2 Gew.-% des Rohöleinsatzes
- (ungestripptes) Dampfkondensat aus den Trocknern für leichtes und schweres Gasöl und aus den Trennbehältern der Vakuumdestillationsanlage (ca. 3,5 Gew.-% des Einsatzes)
- gestripptes Sauerwasser und sonstige feststofffreie Prozessabwasserströme. Abwässer aus Gaswäschen oder Quenchwässer sind verschmutzt und müssen vor der biologischen Behandlung und/oder der Wiederverwendung als Entsalzerwaschwasser einer Öl- und Feststoffabscheidung unterzogen werden. Das Sauerwasser wird vor Wiederverwendung bzw. vor abschließender Reinigung in der Abwasserbehandlungsanlage in einem Sauerwasserstripper gestrippt.

Ökologischer Nutzen

Die Nutzung von Prozessabwässern in der beschriebenen Weise reduziert die hydraulische Belastung der Abwasserbehandlungsanlage der Raffinerie und senkt den Wasserverbrauch.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Rückführung von Abwasserströmen, die zur Bildung von Emulsionen führen können, muss vermieden werden, denn dies würde die Öl/Wasser-Trennung im Entsalzer beeinträchtigen und somit zu einem erhöhten Überriß von Öl ins Wasser führen. Abwasserströme mit einem hohen Gesamtgehalt an gelösten Feststoffen (TDS-Gehalt) sollten wegen des verringerten Lösevermögens für die im Rohöl enthaltenen Salze nicht als Entsalzerwaschwasser verwendet werden.

Anwendbarkeit

Beispiele für Abwasserströme, die zur Bildung von Emulsionen im Entsalzer führen können, sind Abwässer aus Bitumenblasanlagen, Hydrocrackern, Verkokungsanlagen (Feststoffpartikel wirken als Stabilisator für Emulsionen), weiteren Anlagen zur weitestgehenden Konversion (unlösliche Metallsulfide, die als Stabilisatoren für Emulsionen wirken können) und HF-Alkylierungsanlagen (korrosive Fluoridablagerungen). Der Einsatz von Abwasserströmen als Waschwasser zur Rohölentsalzung ist in neuen Raffinerien uneingeschränkt anwendbar. In bestehenden Raffinerien ist diese Option schwieriger umzusetzen.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für das Sammeln, Behandeln, Weiterpumpen und Verteilen dieser Wasserströme müssen berücksichtigt werden.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der hydraulischen Belastung der Abwasserbehandlungsanlagen und des Wasserverbrauchs der Raffinerie.

Literatur

[155, API 1993], [207, TWG 2001]

4.9.5 Strippen des Entsalzerabwassers**Beschreibung**

Zur Abtrennung von Kohlenwasserstoffen, sauren Komponenten und Ammoniak wird das Entsalzerabwasser vor Ableitung zur Abwasserbehandlung gestrippt. Die zurückgewonnenen Kohlenwasserstoffe können diversen Raffinerieströmen zugemischt werden. Außerdem kann eine Säureeindüsung in Betracht gezogen werden, um das Ausstrippen des Öls aus den Emulsionen zu verbessern.

Ökologischer Nutzen

Reduzierung des Kohlenwasserstoff-, Schwefel- oder Ammoniakgehalts (abhängig vom pH-Wert) des im Entsalzer anfallenden Abwassers. Auf diese Weise können z.B. Benzolemissionen um 95 % reduziert werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das Verfahren benötigt Dampf sowie die Zugabe von Säure und sonstigen Chemikalien.

Anwendbarkeit

Bei Verarbeitung sehr schweren Rohöls wird das Entsalzerabwasser in der Regel einer Vorbehandlung unterzogen.

Betriebsdaten

In einer Raffinerie mit einer Kapazität von 8,7 Mt/a fallen in der Rohölentsalzung 1,3 m³/min Abwasser mit einem Phenolgehalt von 90 kg/d an. Der Wasserablauf der Entsalzer hat ein Benzolgehalt von maximal 20 ppm bei einer Waschwassermenge von 4 – 8 Vol.-% der Rohölaufgabemenge. Der Ablauf aus dem Strippersumpf mit Benzolgehalten im Bereich von 20 ppb wird zur Abwasserbehandlungsanlage geleitet. Zur Abscheidung von freiem Öl aus dem Entsalzerabwasser ist der Stripperkolonne ein Ölabscheider vorgeschaltet. Von Raffinerien, die ein derartiges System einsetzen, wird eine Reduzierung der Phenolkonzentration um 90 % berichtet.

Wirtschaftlichkeit

Keine Angaben verfügbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Mit diesem Verfahren lässt sich der Benzolgehalt des Abwassers reduzieren und damit die Emission an leichtflüchtigem Benzol (VOC) in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage.

Anwendungsbeispiele

Keine Angaben verfügbar.

Literatur

[155, API 1993], [164, Noyes 1993]

4.10 Energiesystem

Wie bereits eingangs unter "Umfang" erwähnt, sind Energieerzeugungsverfahren auf Basis konventioneller Brennstoffe nicht Gegenstand des vorliegenden BVT-Merkblatts. Verbrauchs- und Emissionswerte, medienübergreifende Auswirkungen usw. für handelsübliche Brennstoffe (Erdgas, Heizöl usw.) können dem BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006] entnommen werden.

Bei dem Energiesystem handelt es sich um eine Aktivität von hoher Umweltrelevanz. Anlagen zur Wärmeerzeugung sind ein wesentlicher und integraler Bestandteil der meisten Raffinerieprozesse. Da diese Anlagen viele Gemeinsamkeiten aufweisen, werden sie nicht unter den einzelnen Prozessen/Aktivitäten, sondern übergreifend im vorliegenden Unterkapitel behandelt. Somit beschränkt sich die Betrachtung in diesem Unterkapitel auf raffinerietypische Energiesysteme, d.h. Energieerzeugungsverfahren, in denen teilweise oder ausschließlich Raffineriebrennstoffe eingesetzt werden. Für Raffinerien, die handelsübliche Brennstoffe (z.B. Erdgas, Heizöl) einsetzen, können die mit den jeweiligen Verfahren (z.B. Gasturbinen, Dampfkessel) erreichbaren Emissionswerte dem BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006] entnommen werden. Techniken zur Senkung des Energieverbrauchs der einzelnen Prozesse oder Aktivitäten werden in den entsprechenden Unterkapiteln dieses Dokuments beschrieben, da Energieeinsparungen aus ökologischer Sicht von Bedeutung sind. Hingegen werden Themen, wie z.B. Möglichkeiten zur Schaffung eines integrierten Energiesystems innerhalb der Raffinerie und zum Elektro-/Wärmeenergieaustausch zwischen den verschiedenen Prozessen/Aktivitäten, im vorliegenden Unterkapitel behandelt.

Feuerungsoptimierungskampagnen, die Einführung alternativer Technologien (Gasturbinen, Kraftwärmekopplung (KWK), Expander, verbesserte Wärmeintegration) und eine Umstellung auf umweltfreundlichere Brennstoffe sind typische Beispiele für Techniken, die bei der Bestimmung der BVT in Betracht zu ziehen sind. So verringern sich beispielsweise bei einer Umstellung von flüssigem Raffineriebrennstoff auf Erdgas nicht nur die SO₂-Emissionen sondern auch die staubförmigen Emissionen (einschließlich Schwermetalle) und NO_x-Emissionen der Raffinerie. Alle Maßnahmen zur Senkung des Energieverbrauchs führen zwangsläufig zu einer Verbesserung der Emissionssituation für Luftschadstoffe insgesamt einschließlich CO₂. Soweit Sekundärmaßnahmen zur Emissionsminderung zu einem höheren Energieverbrauch und damit zu höheren CO₂-Emissionen führen, wird darauf bei der Betrachtung der medienübergreifenden Auswirkungen eingegangen. Dieses Unterkapitel wurde daher in vier Maßnahmenblöcke untergliedert. Der erste Block ist Energiemanagementsystemen sowie allgemeinen Maßnahmen zur Reduzierung des Energieverbrauchs gewidmet. Im zweiten Block wird auf Techniken, die für die Brennstoffauswahl und -aufbereitung in Betracht kommen, eingegangen. Der dritte Block behandelt Verfahren zur Energieerzeugung, die eine gute Umweltschutzleistung bei Einsatz der verschiedenen Brennstoffarten gewährleisten, sowie die notwendigen Betriebsmittel für diese Verfahren. Abschließend (4.10.4 bis 4.10.6) werden die für die Energiesysteme in Frage kommenden Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Luftemissionen erörtert.

Tabelle 4.35 zeigt eine Übersicht der im vorliegenden Unterkapitel berücksichtigten Techniken und deren Auswirkungen auf die wesentlichen Emissionskomponenten.

Tabelle 4.35: Zu berücksichtigende Techniken bei der Bestimmung der BVT für das Energiesystem und deren potenzielle Auswirkungen auf die wesentlichen Emissionskomponenten

Ab-schnitt	Zu berücksichtigende Techniken für das Energiesystem	CO ₂ (*)	NO _x	Staub (**)	SO ₂	Ab-wasser	Rück-stände	Energie
1	Energiemanagement	↓	↓	↓	↓			↓
2	Raffineriebrennstoffe: Brennstoffarten und Aufbereitung	↑	↓	↓	↓		↓	↑
3	Energieerzeugungsverfahren	↓						↓
4	NO _x -Minderungstechniken	↑	↓					↑
5	Entstaubungstechniken	↑		↓		↑	↑	↑
6	SO _x -Minderungstechniken	↑			↓	↑	↑	↑

Anmerkung: ↓ Verringerung ↑ Erhöhung
 (*) Die CO₂-Emissionen hängen von der Art der eingesetzten Energieträger ab, werden aber im Allgemeinen vom Energieverbrauch bestimmt.
 (**) Gesamtstaub unabhängig von der Korngröße

4.10.1 Energiemanagement

In Anbetracht des hohen Integrationsgrads der Verarbeitungsprozesse in einer Raffinerie und deren wechselseitiger Abhängigkeit sind eine gute Auslegung und ein gutes Management der Energiesysteme von zentraler Bedeutung für die Minimierung der von der Raffinerie ausgehenden Umweltbelastungen. Ziel des Energiemanagements ist die ständige Abstimmung von Brennstoffherzeugung und -verbrauch der Verarbeitungs- und Feuerungsanlagen im Hinblick auf minimale Kosten und minimale Umweltauswirkungen. Da eine Verbesserung der Energieeffizienz der Raffinerie sowohl durch Energieeinsparung als auch durch Wärmeintegrations-/rückgewinnungsmaßnahmen erreicht werden kann, sollten die im Folgenden vorgeschlagenen Techniken integriert betrachtet werden.

4.10.1.1 Energieeffizienzmanagement

4.10.1.1.1 Verbesserung der Energieeffizienz

Beschreibung

Die kontinuierliche Abstimmung des Energieverbrauchs mit der Energieerzeugung bei minimalen Kosten ist auf allen Organisationsebenen durchzuführen und von der obersten Managementebene sicherzustellen. Das Energiemanagementsystem kann Bestandteil des Standortmanagementsystems sein. Prinzipiell bieten Umweltmanagementsysteme gemäß ISO 14000 ff. oder EMAS [215, Demuynck 1999] und EN ISO 50001 einen angemessenen Rahmen für die Etablierung eines geeigneten Energiemanagementsystems. Zur Gewährleistung der kontinuierlichen Verbesserung kann eine formelle Berichterstattung über Energieverbrauchsdaten an Behörden eingeführt werden. Außerdem sind Energieaudits Bestandteil eines solchen Managementsystems. Darüber hinaus wird empfohlen, dass sich Raffinerien an Ranking-/Benchmarking-Programmen beteiligen, um eine kontinuierliche Verbesserung durch Erfahrung aus Best-Practice-Verfahren zu erzielen. Als weitere Maßnahme ist bei der Bestimmung der BVT die jährliche Erstellung eines Investitionsplans für Energieeinsparmaßnahmen in Erwägung zu ziehen.

Eine weitere Möglichkeit zur Abstimmung von Energieerzeugung und -verbrauch ist die Verbesserung der Energieeffizienz innerhalb der Raffinerie. In den effizienteren Raffinerien wird die in der Raffinerie erzeugte Energie besser genutzt. Zur Bewertung der Energieeffizienz stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, unter anderem der Solomon-Energieeffizienzindex (detaillierteste Methode), der spezifische Energieverbrauch (weniger genau, aber einfacher zu handhaben) und eine Kennzahl, die den Energieverbrauch auf die

verarbeitete Einsatzproduktmenge bezieht (eine kurze Beschreibung dieser Methoden einschließlich Solomon-Kennzahlen sind in Abschnitt 3.10.1 zu finden). Die Solomon-Kennzahlen werden in einer Form veröffentlicht, die nur in ihrem jeweiligen Kontext aussagefähig ist. Dies setzt ein Verständnis der zugrundeliegenden (Benchmarking-) Konzepte voraus, die jedoch geschütztes geistiges Eigentum von Solomon sind.

Die zur Verbesserung der Energieeffizienz in Betracht kommenden Techniken werden in den nachfolgenden Abschnitten dieses Unterkapitels beschrieben.

Ökologischer Nutzen

Eine verbesserte Energieeffizienz der Raffinerie wirkt sich direkt in einer Verminderung der Luftemissionen und indirekt in einer Verringerung des Abwasser- und Abfallanfalls aus. Mit geringerem Brennstoffverbrauch oder vermehrten Energieeinsparungen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das in der Raffinerie erzeugte Raffinerieheizgas zur Deckung des gesamten Brennstoffbedarfs ausreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Im Zusammenhang mit der Erhebung der Solomon-Kennzahlen zur Energieeffizienz sind einige Probleme aufgetreten, da diese Daten sowohl von den Raffinerien als auch von dem Marktforschungsinstitut (Solomon Associates) als vertraulich angesehen werden. Auch war es der Technischen Arbeitsgruppe (TWG) nicht möglich, von Solomon Associates die den Kennzahlen zugrundeliegende Berechnungsmethode zu erhalten. Ferner wurde festgestellt, dass sich nicht alle Raffinerien – oft aus verschiedenen Gründen (z.B. Kosten, mangelnde Glaubwürdigkeit der Daten) – an diesem Benchmarking beteiligen oder nicht jedes Jahr an diesem Benchmarking teilnehmen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Die großen Unterschiede im Energieverbrauch der einzelnen Raffinerien deuten darauf hin, dass in einigen Raffinerien noch erhebliches Potenzial für Energieeinsparungen besteht. Ein abgestimmtes und gut organisiertes integriertes Konzept zur Senkung des Energieverbrauchs, verbesserte Betriebsabläufe, gute betriebliche Praxis, ein geeignetes Management und gezielte Investitionen sind in diesem Zusammenhang als gute Praktiken hervorzuheben.

Wirtschaftlichkeit

Da der Anteil der Energiekosten 50 – 60 % der Gesamtbetriebskosten einer Raffinerie ausmachen kann (50 % ist der typische Wert für US-Raffinerien, 65 % werden für einige EU-Länder genannt), führt eine Verringerung des Energieverbrauchs bzw. eine Verbesserung der Energieeffizienz der Raffinerie zu einer Senkung der Betriebskosten insgesamt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Maßnahmen zur Steigerung der Energieeffizienz werden in Raffinerien in der Regel angewendet, um die Betriebskosten zu senken.

Anwendungsbeispiele

Viele Raffinerien haben ein Energiemanagementsystem eingeführt, veröffentlichen Jahresberichte über ihren Energieverbrauch und nehmen an einem Energie-Benchmarking teil. Weltweit durchgeführte Marktstudien für die verschiedensten Raffinerien (Verarbeitungsstrukturen/Kapazitäten) auf Basis äquivalenter Destillationskapazitäten ermöglichen es Raffinerien, ihren eigenen Leistungsstandard mit dem anderer Betriebe in der Branche zu vergleichen.

Literatur

[68, Worrell et al.2005], [77, REF TWG 2010], [168, VROM 1999], [228, TWG 2000]

4.10.1.2 Wärmeintegration/-rückgewinnung

4.10.1.2.1 Konstruktive Maßnahmen

Beschreibung

Allgemeine Maßnahmen zur Verbesserung der Wärmeintegration und Wärmerückgewinnung sowie zur Erhöhung der Energieeffizienz werden im BVT-Merkblatt Energieeffizienz [66, COM 2009] behandelt. Die speziell für Raffinerien in Betracht kommenden Maßnahmen umfassen ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

- Allgemeine Maßnahmen zur Verringerung des Energieverbrauchs, wie z.B. Optimierung der Wärmeintegration und Erhöhung des Verbrennungswirkungsgrads in Verbindung mit rechnergestützter Verbrennungsführung. Dies führt zu einem geringeren Brennstoffverbrauch pro Tonne verarbeitetes Rohöl.
- Ausstattung der Prozessöfen mit Abhitzekeesseln
- Einsatz von Expandern/Energierückgewinnung, z.B. in der FCC-Anlage (siehe Unterkapitel 2.5).
- Erweiterung der Wärmetauscherflächen zum Vorwärmen kalter Einsatzströme unter direkter Nutzung des Wärmeinhalts heißer Produktströme
- direkte Aufgabe von "Zwischenprodukten" in den Prozess ohne Kühlung und Zwischenlagerung. Aus Sicht der Energieeffizienz ist es immer sinnvoll, den Wärmeinhalt der heißen Produktströme, z.B. aus der atmosphärischen Destillation, zurückzugewinnen und diese anschließend direkt in den nachgeschalteten Anlagen weiterzuverarbeiten, statt sie zu kühlen, zwischenzulagern und dann vom Lagertank aus aufzugeben.
- Austarieren der Dämpfe- und Raffinerieheizgassysteme
- Optimierung der Energieerzeugung (siehe Abschnitt 4.10.3)

Ökologischer Nutzen

Mit der Wärmeintegration der Prozessanlagen wird sichergestellt, dass ein beträchtlicher Teil des Wärmebedarfs der einzelnen Prozesse durch Wärmeaustausch zwischen aufzuheizenden und zu kühlenden Prozessströmen erfolgt. Die Maximierung der Wärmeintegration innerhalb und zwischen den Teilanlagen der Raffinerie ist eine wichtige Voraussetzung zur Verringerung der Heiz- und Kühllasten. Auf diese Weise stehen beträchtliche Produktmengen, die andernfalls als Brennstoff benötigt würden, für den Verkauf zur Verfügung. Maßnahmen zur Wärmeintegration/-rückgewinnung schlagen sich direkt in niedrigeren CO₂-, NO_x-, Staub- und SO₂-Emissionen nieder (bezüglich Angaben zu Emissionen von Luftschadstoffen aus dem Energiesystem, siehe Abschnitt 3.10.3).

Medienübergreifende Auswirkungen

Beim Wärmeaustausch zwischen den einzelnen Raffinerieprozessen werden zwangsläufig auch Störungen von einem Prozess auf den anderen übertragen. Um eine Beeinträchtigung der Sicherheit des Anlagenbetriebs auszuschließen, müssen deshalb eventuell Regelsysteme zur Kontrolle der Prozessstabilität installiert werden.

Anwendbarkeit

Abwärme sowie auch ND-/MD-Niedertemperaturdampf sind in Raffinerien im Übermaß vorhanden. Daher ist die Nutzung von Abwärme zur Erzeugung von ND/NT-Dampf nur dann sinnvoll, wenn es für diesen zusätzlichen Dampf eine Verwendung gibt. Die Möglichkeiten zur Nutzung von Niedertemperaturwärme müssen sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht sorgfältig abgewogen werden. Für die Aufstellung von Wärmetauschern wird zusätzlicher Platz benötigt. Die Suche nach und Nutzung von Möglichkeiten oder Synergien zur Energienutzung außerhalb der Raffinerie kann sich mitunter schwierig gestalten, da hierfür geeignete Abnehmer gefunden werden müssen.

Wirtschaftlichkeit

Die Maximierung der Wärmeintegration innerhalb einer Anlage und somit die Minimierung der Heiz- und Kühllasten ist wirtschaftlich sinnvoll. Wärmeintegration/-rückgewinnung ermöglicht die Einsparung von Energiekosten (die 50 % der Gesamtbetriebskosten einer Raffinerie ausmachen). Allerdings sind die Kosten für die Wärmetauscher und Rohrleitungen bei der Wirtschaftlichkeitsanalyse des Wärmeintegrationskonzepts zu berücksichtigen.

Tabelle 4.36 zeigt beispielhafte Investitionskosten für die Erweiterung der Wärmetauscherflächen (sogenannte "add-ons") in bestehenden Anlagen und, soweit verfügbar, die zugehörigen Amortisationszeiten.

Tabelle 4.36: Beispielhafte Investitionskosten für die Erweiterung der Wärmetauscherflächen in EU-Raffinerien

Referenz ⁽¹⁾	Prozessanlage	Energie-rückgewinnung	Investitionskosten (EUR) (Jahr)	Amortisationszeit (Jahre)
[14]	Atmosphärische Destillation	10 t/h Dampf	1,2 Mio.	-
[26]	Debutaner – Überkopfsystem	5,3 MW	200 000 (2003)	<1,5
[39]	Diesel-Hydrotreatment	2 000 tÖe/a	2,5 Mio. (2006))	6
	Diesel-Hydrotreatment	400 tÖe/a	400 000 (2006)	4
	Rohöldestillation	6 600 tÖe/a	3 Mio. (2006)	6
⁽¹⁾ Nummer des Standortfragebogens tÖe = Tonne Öläquivalent				

Treibende Kraft für die Umsetzung

Kosteneinsparungen durch reduzierten Brennstoffverbrauch.

Anwendungsbeispiele

Diese Maßnahmen werden in zahlreichen Raffinerien angewendet.

Literatur

[66, COM 2009], [160, Janson 1999], [168, VROM 1999], [207, TWG 2001]

4.10.1.2.2 Prozessführung und Instandhaltungsmaßnahmen

4.10.1.2.2.1 Dampfmanagement und Reduzierung des Dampfverbrauchs

Beschreibung

Dampf, der zum Strippen, zur Vakuumherzeugung, Zerstäubung und Beheizung eingesetzt wird, endet normalerweise im Abwasser oder in der Atmosphäre. Dampf, der zur Erzeugung mechanischer bzw. elektrischer Energie und zu Heizzwecken eingesetzt wird, wird in der Regel in den HD-, MD- und ND-Kondensatsystemen als Kondensat zurückgewonnen und dem Kondensatsammelbehälter zugeführt. Zur Optimierung des Dampfeinsatzes und Reduzierung des Dampfverbrauchs bieten sich mehrere Maßnahmen an:

- Die Reduzierung der Strippdampfmenen, soweit eine Dampfstrippung nicht absolut notwendig ist, ist nicht nur Bestandteil eines guten Energiemanagements, sondern bietet auch eine Möglichkeit, den Abwasseranfall zu verringern. Strippdampf wird in der Regel eingesetzt, um den vorgeschriebenen Flammpunkt einzuhalten und die Fraktionierung und Ausbeutestruktur bei der atmosphärischen Destillation zu beeinflussen. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der den Sauerwasserstrippern zugeführten Sauerwassermengen und der erforderlichen chemischen Wäschen in den Überkopfsystemen ist der Einsatz von Reboilerstrippern anstelle von Dampfstrippern zum Strippen der Seitenabzüge, insbesondere der leichteren Schnitte. Da der größte Teil des

Dampfs zum Strippen von Sumpfpunkten benötigt wird, die nicht auf andere Weise abgedampft werden können, sind der Verringerung der anfallenden Dampfkondensatmengen allerdings Grenzen gesetzt. Hinzu kommt, dass die Dampfstrippung ein besseres Strippergebnis liefert als das Strippen im Reboiler, da dabei auch die flüchtigeren Fraktionen abdestilliert werden.

- Soweit Inertgas in Form von N_2 kostengünstig zur Verfügung steht, bietet sich der Einsatz von Inertgas anstelle von Dampf als Alternative für die verschiedenen Strippaufgaben an. Dies gilt insbesondere für die leichteren Komponenten.
- Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der Dampferzeugung ist die Wärmerückgewinnung (in Abhitzekeßeln oder KWK-Anlagen) aus den heißen Rauchgasen (z.B. Abgase, die dem Kamin zugeführt werden) und heißen Produktströmen (im Zusammenhang mit den in Abschnitt 4.10.1.2 beschriebenen Techniken).
- Von einigen Standorten werden interessante Initiativen zur Reduzierung von Dampfverlusten berichtet. Dort hat man Programme zur systematischen Überwachung der für Raffinerien typischen großen Anzahl an Kondensatablassventilen eingeführt. Dabei werden alle Armaturen im Hinblick auf Dampfverluste zunächst in einer Rangliste erfasst und danach alle kritischen Armaturen unter verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten bewertet. Ein Lecksuch- und Reparaturprogramm ("Steam Trap"-Programm) ist integraler Bestandteil dieser Initiativen.

Ökologischer Nutzen

Durch die Reduzierung des Dampfverbrauchs verringern sich der Gesamtenergieverbrauch sowie auch die anfallenden Kondensatmengen und damit das Abwasseraufkommen. Da weniger Energie zur Dampferzeugung aufgewendet werden muss, sinkt der Energieverbrauch mit entsprechend positiven Auswirkungen auf die Emission von Luftschadstoffen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es sind keine besonderen medienübergreifenden Auswirkungen bekannt.

Betriebsdaten

An einem französischen Standort wurde ein "Steam Trap"-Programm eingeführt. In diesem Zusammenhang wurden 2008 die Kondensatentleerungssysteme systematisch in einer 20 000 Komponenten umfassenden Liste erfasst. Zum Zeitpunkt der Erstellung des vorliegenden Dokuments (2010) beliefen sich die erzielten Dampfeinsparungen seit Einführung des Programms auf 30 t/h. Der gleiche Ansatz wird seit 2008 an einem britischen Raffineriestandort verfolgt, wo es einem Spezialteam gelungen ist, Dampfverluste in die Atmosphäre um 50 000 t/a zu reduzieren.

Wirtschaftlichkeit

Die Gesamtkosten für das oben beschriebene Programm liegen bei schätzungsweise EUR 450 000 pro Jahr.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Diese Programme werden aus Umweltschutzgründen eingeführt mit dem Ziel, den Energieverbrauch sowie die Emissionen in die Luft und das Wasser zu senken.

Anwendungsbeispiele

Diese Maßnahmen werden in einigen Raffinerien eingesetzt.

Literatur

[221, Italy 2000], [Questionnaires n° 16 and 45]

4.10.1.2.2.2 Sonstige Techniken

- Einsatz von Pumpen und Verdichtern mit hohem Wirkungsgrad
- Einsatz von Wärmepumpen
- Geringere Filmtemperatur und erhöhte Turbulenz auf Wärmetauscherflächen
- Einsatz modernster Prozessleittechnik zur Energieoptimierung
- Wärmedämmung von Gebäuden und Prozessanlagen (Minimierung von Strahlungsverlusten)
- Optimierung der Kreislaufgasmengen, Betriebstemperaturen und -drücke sowie der Dampfdruckstufen
- Minimierung des Anfalls von Slops und deren Aufarbeitung
- Sauberhalten bzw. regelmäßiges Reinigen von Wärmetauscherflächen (gute betriebliche Praxis – siehe Abschnitt 4.10.3.1)
- Reparatur von Leckstellen und leckenden Kondensatabscheidern (siehe Abschnitt 4.10.1.2.2.1).
- Erweiterung der Wärmeaustauschflächen in neuen Sektionen bestehender Anlagen (sogenannte "add-ons"). Für den Fall, dass mehrere zusätzliche Wärmeaustauschflächen in bestehenden Anlagen installiert werden: Änderung der Führung von Zwischenproduktströmen und Neukonzeption der Dampfdruckstufen und des Dampfeinsatzes.

4.10.2 Raffineriebrennstoffe: Brennstoffarten und Aufbereitung

Wie bereits eingangs dieses Unterkapitels erwähnt, beschränkt sich die detaillierte Analyse im vorliegenden BVT-Merkblatt auf Brennstoffe, die in der Raffinerie selbst erzeugt werden. Hierzu ist anzumerken, dass der Einsatz von kommerziellen Brennstoffen, wie z.B. LPG, Heizöl und Gasöl, in Raffinerien durchaus zu den im vorliegenden Abschnitt berücksichtigten Maßnahmen zählt, jedoch hier nicht näher beschrieben wird, da konventionelle Brennstoffe zusammen mit den erreichbaren Emissionswerten ausführlich im BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006] abgehandelt werden.

4.10.2.1 Vermehrter Einsatz gasförmiger Brennstoffe

Beschreibung

Eine Alternative zur Minderung der SO_2 -, NO_x -, CO_2 - und Schwermetallemissionen aus dem Raffineriebetrieb ist die komplette oder teilweise Substitution von flüssigen Raffineriebrennstoffen durch LPG (das häufig vor Ort erzeugt wird), Raffinerieheizgas (das bei einigen Konversionsprozessen anfällt) oder Erdgas (das extern bezogen wird). Der vermehrte Einsatz von Gas als Brennstoff erfordert in der Regel ein Austarieren und Regeln des Raffinerieheizgasnetzes innerhalb eines geeigneten Druckbereichs zur Sicherung der notwendigen Flexibilität des Systems sowie die Möglichkeit der Zusp eisung sauberer Brennstoffe, wie LPG oder Importgas. Dies setzt den Einsatz moderner Steuerungs- und Regeltechnik zwecks Optimierung des Raffinerieheizgasnetzbetriebs voraus.

Ökologischer Nutzen

Kessel und Prozessfeuerungen emittieren, insbesondere bei Verfeuerung von schwerem Heizöl, beträchtliche Mengen an CO_2 , SO_2 , NO_x und Staub. Bei gasbefeuerten Kesseln entstehen praktisch keine Staubemissionen und sofern das Raffinerieheizgas einer Aminwäsche unterzogen wird, sind auch die SO_2 -Emissionen relativ niedrig. Auch die NO_x -Emissionen liegen wesentlich niedriger als bei ölbefeuerten Kesseln.

Da Rauchgase aus gasbefeuerten Kesseln einen sehr niedrigen SO_2 -Gehalt aufweisen, kann die Abgastemperatur vor Ableitung über den Kamin auf 150 °C abgesenkt werden (keine oder

geringere Einschränkungen bezüglich Taupunktkorrosion). Niedrigere Abgastemperaturen bedeuten wiederum eine höhere Energieeffizienz und folglich geringere CO₂-Emissionen.

Eine komplette Umstellung auf eine ausschließlich gasbefeuerte Raffinerie würde zu einer drastischen Verringerung der SO₂-, CO₂- und NO_x-Emissionen führen. Das gleiche gilt auch für den Ausstoß von Schwermetallen. Weiterhin bietet der Einsatz gasförmiger Brennstoffe den Vorteil sehr geringer Staubemissionen sowie auch sehr niedriger SO₂-Emissionen, da die Raffineriegase zum Teil einer Aminwäsche unterzogen werden (siehe nächster Abschnitt). Der Einsatz von sauberem Raffinerieheizgas anstelle von Destillaten, wie z.B. Dieselöl, führt zu einer signifikanten Verringerung der Schwefelemissionen, d.h. einer Verringerung um einen Faktor von 10 - 20 gegenüber konventionellen Brennstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt (1 %).

Im Vergleich zu Flüssigbrennstoffen, insbesondere flüssigen Raffineriebrennstoffen, wird bei der Verbrennung gasförmiger Brennstoffe weniger NO_x pro kW erzeugter Energie freigesetzt. Bei gasförmigen Brennstoffen spielt in der Regel nur thermisches NO_x eine Rolle, wobei die NO_x-Emissionen allerdings auch von der Zusammensetzung des gasförmigen Brennstoffs abhängig sind. Bei Ölfuerung entstehen in der Regel höhere NO_x-Emissionen. Gründe hierfür sind insbesondere der Stickstoffgehalt des Brennstoffs und damit die Bildung von Brennstoff-NO_x (siehe Abschnitt 4.10.2.3), die Notwendigkeit, einen Kompromiss zwischen NO_x- und Staubemissionen zu finden, sowie auch die häufig geforderte Auslegung der Feuerungsanlage für Mischfeuerung mit Gas. Die jeweils erreichbaren Emissionswerte sind in Tabelle 4.39 bis Tabelle 4.42 zusammengestellt.

Die Vorteile einer Umstellung auf eine 100 % gasbefeuerte Raffinerie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- drastische Reduzierung der SO₂-Emissionen aus dem Energiesystem auf sehr niedrige Werte im Fall von Raffinerieheizgas und auf nahezu Null im Fall von Erdgas. Emissionsbeiträge zur Raffinerieglocke stammen vorwiegend aus anderen Quellen (SRG, FCC-Anlage, Fackelanlagen usw.)
- Verringerung der staubförmigen Emissionen einschließlich Schwermetalle
- Verringerung der NO_x-Emissionen auf die für Energieerzeugungsverfahren auf Basis gasförmiger Brennstoffe üblichen Werte, so dass die NO_x-Emissionen im Wesentlichen von anderen Quellen, wie z.B. der FCC-Anlage, ausgehen
- Verringerung der CO₂-Emissionen, hauptsächlich bedingt durch den niedrigeren Kohlenstoffgehalt und höheren Heizwert von Gas, abgesehen von dem höheren Wirkungsgrad (Abgase können vor Ableitung über den Kamin weiter heruntergekühlt werden)

Medienübergreifende Auswirkungen

Bekanntlich führt die Substitution von Rückstandsbrennstoffen durch Gas zu einem weiteren Überschuss an Rückständen, was bei einem integrierten Lösungsansatz für das Raffineriebrennstoffsystem berücksichtigt werden muss. Da diese Rückstandsbrennstoffe unter Umständen außerhalb der Raffinerie in einer nicht umweltverträglichen Weise verbrannt werden, besteht das Risiko, dass die Emissionen lediglich von der Raffinerie an eine andere Stelle verlagert werden. Außerdem erfordern die Konversion von schweren Fraktionen in Leichtprodukte und die Begrenzung des Schwefelgehalts von Kraftstoffen einen erheblichen zusätzlichen Energieaufwand. Dies führt unausweichlich zu einer Erhöhung der CO₂-Emissionen, es sei denn, das CO₂ kann abgeschieden werden.

In einer ersten Einschätzung ist davon auszugehen, dass sich die NO_x-Emissionen durch den Einsatz von Wasserstoff, gasförmigen schweren Kohlenwasserstoffen und stickstoffhaltigen Rückstandsbrennstoffen erhöhen können. Brennstoffe mit hohem Wasserstoffgehalt führen zu höheren Flammentemperaturen und somit in der Regel zu höheren NO_x-Emissionen. Wenn auch

nicht der gesamte brennstoffgebundene Stickstoff als NO_x emittiert wird, so kann der Anteil von Brennstoff- NO_x an den Gesamt- NO_x -Emissionen von Null im Fall erdgasbefuerter Anlagen bis zu einem Vielfachen des thermischen NO_x -Anteils bei mit Raffinerieheizgasen befeuerten Anlagen reichen. Raffinerieheizgas kann Amine (Stickstoffverbindungen) und andere chemische Verbindungen enthalten. Korrelationsfaktoren für NO_x -Emissionen in Abhängigkeit vom Gehalt an gebundenem Stickstoff in Schwerölen sind der Literatur zu entnehmen. Der von den zuständigen niederländischen Behörden 1987 veröffentlichte Leitfaden 'Besluit Emissie-Eisen Stookinstallaties Milieubeheer A' (BEES) ist eine allgemein anerkannte Referenz zu diesem Thema. Der in der BEES vorgeschlagene Korrelationsfaktor (nur gültig für bestehende Anlagen) ist in Abbildung 4.31 dargestellt.

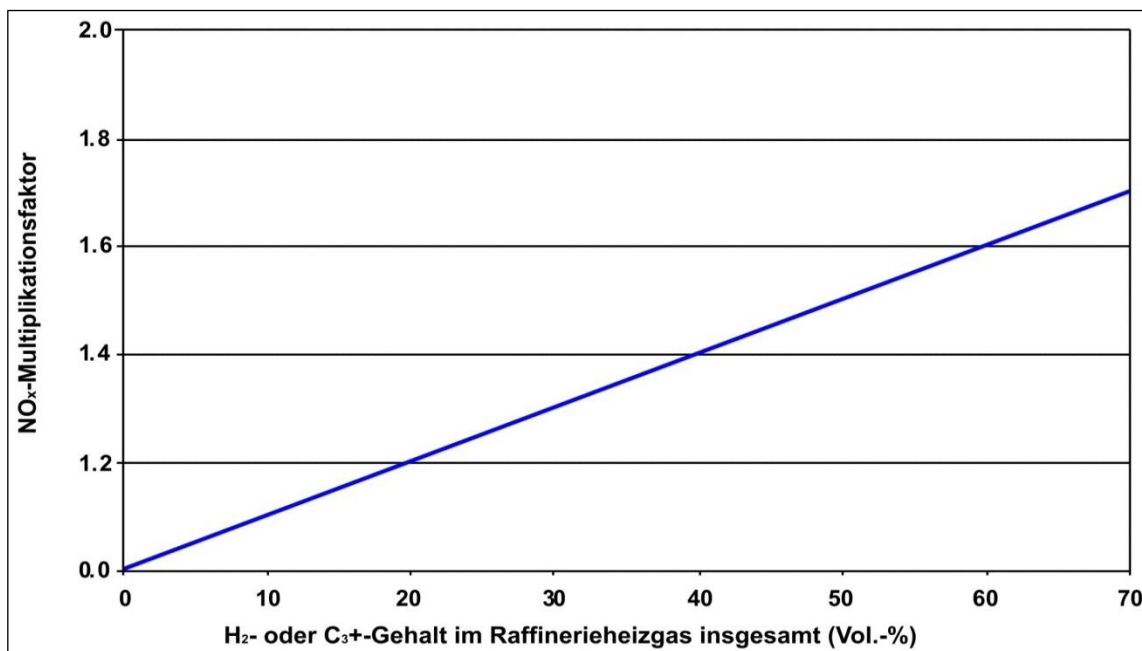


Abbildung 4.31: NO_x -Emissionen in Abhängigkeit von der Raffinerieheizgaszusammensetzung (nur für bestehende Anlagen)

Der im BEES-Leitfaden vorgeschlagene Korrelationsfaktor berücksichtigt zwei Komponenten, die miteinander multipliziert werden: zum einen den Wasserstoffgehalt und zum anderen Kohlenwasserstoffe mit mehr als drei Kohlenstoffatomen.

Dessen ungeachtet ist dieser Korrelationsfaktor, d.h. eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Wasserstoffgehalt von gasförmigen Brennstoffen und der NO_x -Bildung, nicht direkt anwendbar. Vielmehr sind die Schwankungen in den Emissionen auch auf schwankende Gasqualitäten und -mengen sowie die verschiedenen Arten von Feuerungseinrichtungen zurückzuführen. [267, ECN 2012]

Weitere Einzelheiten zu Verfahren zur Umwandlung von schweren Fraktionen in Raffinerieheizgas sind in Abschnitt 4.10.3.4 sowie in den Abschnitten zu Verkokungs- und Hydrokonversionsverfahren zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Die Umstellung von Flüssigbrennstoff auf Heizgas erfordert eine Ertüchtigung der einzelnen Prozessanlagen sowie deren Anbindung an ein Heizgasnetz. Einige Gasströme werden direkt vor Ort eingesetzt, d.h. im gleichen Prozess, in dem sie erzeugt wurden oder in einer benachbarten Prozessanlage. Die meisten Raffinerien betreiben jedoch ein Raffinerieheizgasnetz, in das der Großteil der Raffinerieheizgase eingespeist und zu den Verbrauchern geleitet wird. In modernen Raffinerien erfolgt eine sorgfältige Austarierung des

Raffinerieheizgasnetzes im Hinblick auf Produktion und Bedarf. Die notwendige Flexibilität wird durch eine entsprechende Steuerung der Produktionsprozesse (d.h. Reformerdurchsatz, LPG-Verdampfung) gewährleistet. Außerdem ist die Anbindung an das Raffineriefackelsystem wichtig, da das Heizgasnetz einerseits Gas aus dem Fackelgasrückgewinnungssystem aufnehmen und andererseits bei Überschreitung des maximal zulässigen Drucks zur Fackel entspannt werden muss. Die Einführung entsprechender Energieeinsparprogramme (siehe Abschnitt 4.15.1.2) macht es Raffinerien möglich, ihren gesamten Brennstoffbedarf durch intern erzeugtes Raffineriegas zu decken.

Die US-amerikanische Umweltbehörde EPA hat vor Kurzem in einer Reihe von Konsensvereinbarungen (sogenannte Partnership Civil Judicial Settlements oder Consent Decrees) mit den großen Mineralölkonzernen eine Einigung dahingehend erzielt, konzernweit oder standortbezogen auf den Einsatz von Fest- und Flüssigbrennstoffen in Raffineriekesseln und Prozessöfen zu verzichten oder diesen zu minimieren [25, Pham et al.2009]. Danach ist der Einsatz von Fest-/Flüssigbrennstoffen nur in Zeiten von Erdgasknappheit erlaubt.

Mittlerweile haben auch eine Reihe von europäischen Raffinerien auf 100 % Gasfeuerung bei ähnlichen Betriebsbedingungen umgestellt.

Betriebsdaten

Abbildung 4.32 zeigt die spezifischen NO_x- und SO₂-Emissionen am Beispiel von 55 europäischen Raffinerien im Zeitraum 2007 – 2008. Die Abhängigkeit der Emissionen vom Anteil gasförmiger Brennstoffe an dem am Standort eingesetzten Energiemix ist deutlich erkennbar.

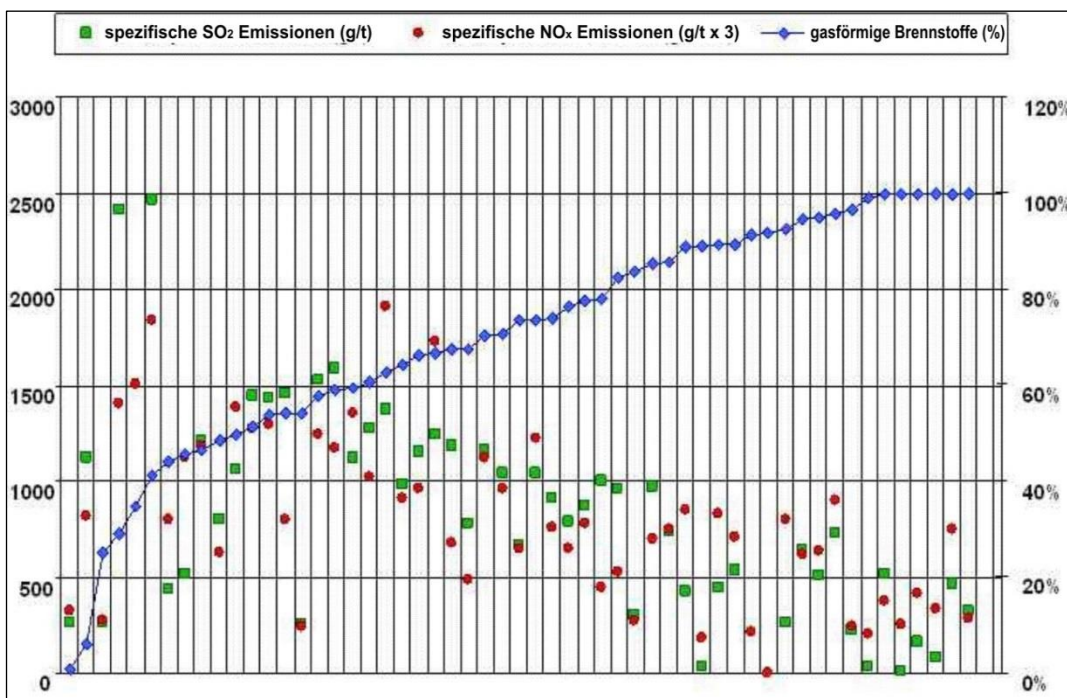


Abbildung 4.32: Spezifische NO_x- und SO₂-Emissionen in Abhängigkeit vom Anteil gasförmiger Brennstoffe am Brennstoffmix am Beispiel ausgewählter europäischer Raffinerien

In Abbildung 4.33 ist das gegenwärtige Verhältnis von Gas- zu Öleinsatz im Energiesystem am Beispiel ausgewählter europäischer Raffinerien dargestellt. 2008 lag der durchschnittliche Anteil von Gas bei ca. 75 %, der von Flüssigbrennstoff bei knapp unter 25 %. Der durchschnittliche Schwefelgehalt der verfeuerten Flüssigbrennstoffe lag bei 1,06 %.

Diese Zahlen decken sich mit den Ergebnissen einer von CONCAWE durchgeführten Datenerhebung zu Schwefeldioxidemissionen [139, CONCAWE 6/11 2011], die einen

Rückgang des Öleinsatzes von 28,5 % in 1998 auf 19,1 % in 2006 bei einem durchschnittlichen Schwefelgehalt von 1,33 % in 2006 zeigen.

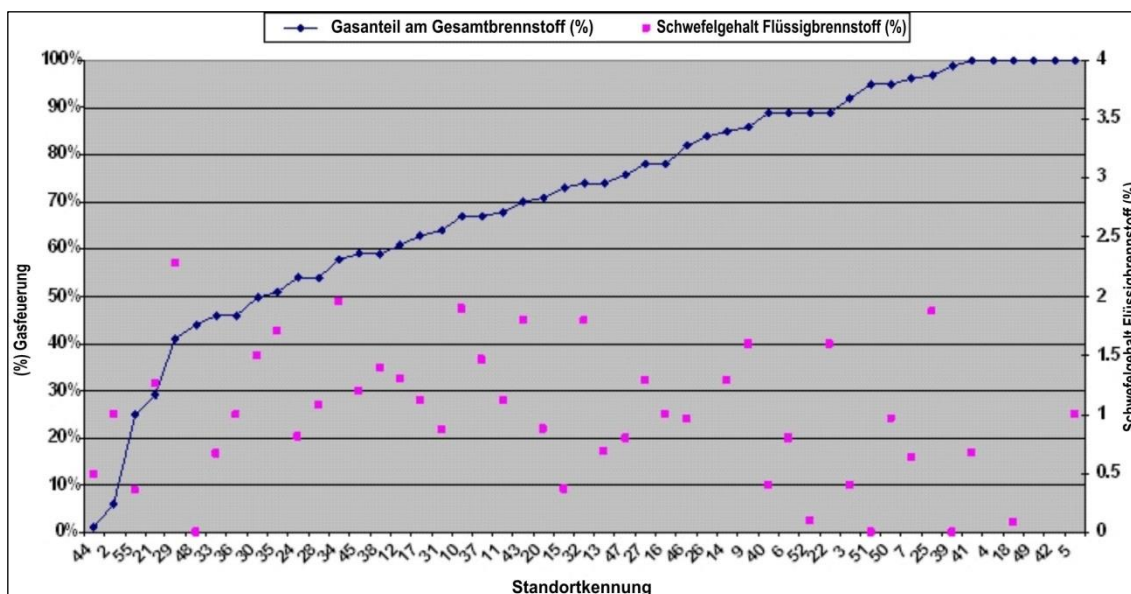


Abbildung 4.33: Anteil gasförmiger Brennstoffe und Flüssigbrennstoff-Schwefelgehalt im Jahr 2008 (TWG-Datenerhebung)

Wirtschaftlichkeit

In einer Raffinerie mit einer Kapazität von 10Mt/a können die Kosten für eine Umstellung auf gasförmige Brennstoffe bis zu EUR 30 Mio. pro Jahr betragen.

Für eine Umstellung von Heizöl auf LPG sind die Investitionskosten relativ gering (lediglich Brenneraustausch). Die jährlichen Betriebskosten liegen bei ca. EUR 120/t Brennstoff (Differenz zwischen LPG- und Heizölkosten). Allerdings unterliegen die Betriebskosten, je nach Jahreszeit und Marktpreis für LPG, erheblichen Schwankungen.

Die Investitionskosten für eine Umstellung von Heizöl auf Erdgas belaufen sich auf ca. GBP 4 Mio. Die Betriebskosten bewegen sich zwischen weniger als ca. EUR 50/t und EUR 100/t pro Jahr (Differenz zwischen Erdgas- und Heizölkosten). Auch hier unterliegen die Betriebskosten, je nach Jahreszeit und Marktpreis für Erdgas, erheblichen Schwankungen. Laut CONCAWE Report 6/11 liegen die Kosten für eine Umstellung auf Erdgas (im Vergleich zu einem Nasswäscher, siehe Tabelle 4.60) im Bereich von 75 – 150 EUR/t Heizöläquivalent pro Jahr.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der CO₂-, NO_x-, SO₂- und staubförmigen Emissionen (einschl. Schwermetalle).

Anwendungsbeispiele

2008 lag der Gasanteil (Raffinerieheizgas + Erdgas) am Gesamtbrennstoffeinsatz bei der Hälfte der EU-Raffinerien über 75%.

Nur sehr wenige europäische Raffineriestandorte setzten mehr als 25 % Schweröl zur Deckung ihres Energiebedarfs ein.

Literatur

[7, COM 2006], [64, CONCAWE 2010], [168, VROM 1999], [193, BMUJF 1999], [207, TWG 2001], [218, HMIP UK 2000]

4.10.2.2 Aufbereitung von Raffinerieheizgas

Beschreibung

Raffinerieheizgase liegen hinter der Prozessanlage schwefelfrei (z.B. katalytische Reforming- und Isomerisationsanlage) oder schwefelhaltig vor (Mehrzahl der übrigen Verarbeitungsprozesse wie atmosphärische Destillation, Kracken und hydrierende Entschwefelung). Schwefelhaltige Heizgasströme werden vor Einspeisung in das Raffinerieheizgasnetz normalerweise einer Aminwäsche zwecks Abtrennung von H_2S unterzogen. Eine detaillierte Beschreibung des Aminwaschverfahrens ist in Abschnitt 4.23.5.1 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Wie in Tabelle 4.80, Abschnitt 4.23.5.1 dargestellt, kann der H_2S -Gehalt im Heizgas durch Aminwäsche, je nach Betriebsdruck des Aminwäschers, auf 2 – 15 bzw. 20 – 220 mg/Nm^3 abgesenkt werden. Mit diesen H_2S -Gehalten ergibt sich unter Berücksichtigung eines maximalen Wasserstoffgehalts von 45 % eine SO_2 -Rauchgaskonzentration im Bereich von 5 – 35 mg/Nm^3 bei 3 % O_2 , wobei sich der höhere Wert auf einen Heizgas- H_2S -Gehalt von 220 mg/Nm^3 bezieht (Quelle: [36, CONCAWE 4/09 2009]).

Medienübergreifende Auswirkungen

Mögliche Engpässe in der Aminwäsche. Nähere Einzelheiten sind Abschnitt 4.23.5.1 zu entnehmen.

Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 4.23.5.1 Seit 2010 werden in verschiedenen US-Raffinerien die Raffinerieheizgase durch entsprechende Anpassung der Aminwäsche auf einen Restgehalt von < 25 – 35 ppmv (Jahresdurchschnitt) entschwefelt [25, Pham et al. 2009], um die vorgeschriebenen SO_x -Grenzwerte für Prozessfeuerungen und Kesselanlagen einzuhalten.

Hier ist zu beachten, dass Heizgas auch weitere Schwefelverbindungen, wie z.B. Mercaptane (aus der thermischen Spaltung) oder COS (aus der FCC-Anlage und den Flexicokern, siehe Abschnitt 4.7.8.4), enthalten kann, die in der Aminwäsche nicht abgeschieden werden.

Im CONCAWE Report 04/09 wird festgestellt, dass die Zusammensetzung des Raffinerieheizgases (Nichtschwefelkomponenten) einen Einfluss auf die SO_2 -Konzentration des Rauchgases hat. Bei vollständiger Verbrennung von Raffinerieheizgas entstehen als Verbrennungsprodukte CO_2 , H_2O , SO_2 und N_2 plus verbleibendes O_2 aus der Verbrennungsluft. Die im Rauchgas gemessene SO_2 -Konzentration wird auf *trockenes Abgas* umgerechnet. Dazu wird der *Wasserdampfgehalt von der Abgasmenge abgezogen*, was in eine höhere SO_2 -Konzentration resultiert. Da Raffinerieheizgas hauptsächlich aus Wasserstoff und leichten Kohlenwasserstoffen (C_1 , C_2 , C_3) besteht, entsteht bei der Verbrennung Wasser.

Dies bedeutet wiederum, dass trotz fest eingestellter H_2S -Konzentration im Raffinerieheizgas – sei es durch Aminwäsche oder Verschnitt – unterschiedliche SO_x -Konzentrationen im Rauchgas auftreten, da die Bildung von H_2O im Verbrennungsprozess von der Zusammensetzung des Raffinerieheizgases (Nichtschwefelkomponenten) abhängig ist.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Abschnitt 4.23.5.1.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung des Schwefelgehalts der Raffinerieabgase.

Anwendungsbeispiele

Die Behandlung von Raffinerieheizgasen in Aminwäschern ist in allen Raffinerien gängige Praxis.

Literatur

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [221, Italy 2000]

4.10.2.3 Hydrotreatment von flüssigen Raffineriebrennstoffen

Beschreibung

Die Stickstoff-, Schwefel-, Staub- und Metallgehalte von Raffineriebrennstoffen sind abhängig von der Provenienz des verarbeiteten Rohöls und den Verarbeitungsschritten, die das Rohöl durchläuft. Flüssige Raffineriebrennstoffe entstehen bei verschiedenen Verarbeitungsschritten, so z.B. bei der atmosphärischen Destillation, Vakuumdestillation, beim thermischen und katalytischen Cracken sowie beim Hydrocracken von Rückständen. Mit Ausnahme des Rückstands-Hydrocracking lässt sich der Schwefelgehalt dieser Rückstandsbrennstoffe nur durch die Auswahl des Einsatzstoffs beeinflussen. Im Allgemeinen besteht der flüssige Raffineriebrennstoff aus einer oder mehreren der vorgenannten Fraktionen, wobei der Schwefelgehalt sehr unterschiedlich sein kann. In Tabelle 4.37 sind die Schwefel-, Stickstoff und Metallgehalte der als Raffinerieflüssigbrennstoffe in Frage kommenden Fraktionen zusammengestellt.

Tabelle 4.37: Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalte von Fraktionen, die sich als Raffinerieflüssigbrennstoffe eignen

Fraktionen, die sich als Raffinerieflüssigbrennstoff eignen	Rohöl-provenienz	S (%)	N (%)	Metallgehalt (%)
Atmosphärischer Rückstand	Nordsee	0,6 – 1,1	0,03 – 0,32	0,03 – 0,06
Atmosphärischer Rückstand	Naher Osten	2,3 – 4,4		0,04 – 0,06
Vakuumrückstand	Nordsee	1,1 – 1,8	0,18 – 0,58	
Vakuumrückstand	Naher Osten	3,6 – 6,1		0,07 – 0,13
Krackrückstand	Naher Osten	3,5 – 6,5		

Zur Senkung des Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalts können die oben aufgeführten Raffineriefractionen einer hydrierenden Behandlung unterzogen werden. Beim Hydrotreating von Flüssigbrennstoffen werden Restschwefelgehalte von 0,03 – 1 % erreicht. Die einzelnen Hydrotreating-Verfahren sind in Unterkapitel 2.13 näher beschrieben. Hierbei handelt es sich um eine dem Verbrennungsprozess vorgeschaltete Maßnahme, d.h. Aufbereitung des Einsatzstoffs vor Aufgabe in den Prozess.

Ökologischer Nutzen

Beim Hydrotreating werden den flüssigen Raffineriebrennstoffen Stickstoff, Schwefel und Metalle entzogen, was sich in einer Verringerung der SO₂-, NO_x- und staubförmigen Emissionen bei der anschließenden Verbrennung niederschlägt. Eine in Großbritannien durchgeführte Studie hat ergeben, dass der SO₂-Ausstoß britischer Raffinerien durch Umstellung auf Heizöl mit einem Schwefelgehalt von 1% oder weniger um 19 – 64 % verringert werden kann. Ein weiterer Vorteil der Umstellung auf Brennstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt ist die Verringerung von Wärmeverlusten über den Kamin (Investition in zusätzliche Wärmetauscher oder WT-Heizflächen erforderlich), da das Abgas aufgrund des geringeren oder entfallenden Taupunktkorrosionsrisikos weiter heruntergekühlt werden kann.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die hydrierende Behandlung von Brennstoffen ist sehr energieaufwändig und erfordert den Einsatz von Wasserstoff mit der Folge erhöhter CO₂-Emissionen. Außerdem fallen bei diesen

Verfahren Abwasser und feste Abfallstoffe (verbrauchter Katalysator) an (siehe Unterkapitel 3.13).

Betriebsdaten

Korrelationsfaktoren für NO_x -Emissionen in Abhängigkeit vom Gehalt an gebundenem Stickstoff in Schwerölen sind der Literatur zu entnehmen. Der von den zuständigen niederländischen Behörden 1987 veröffentlichte Leitfaden 'Besluit Emissie-Eisen Stookinstallaties Milieubeheer A' (BEES) ist eine allgemein anerkannte Referenz zu diesem Thema. Der in der BEES vorgeschlagene Korrelationsfaktor (nur gültig für bestehende Anlagen) ist in Abbildung 4.34 dargestellt.

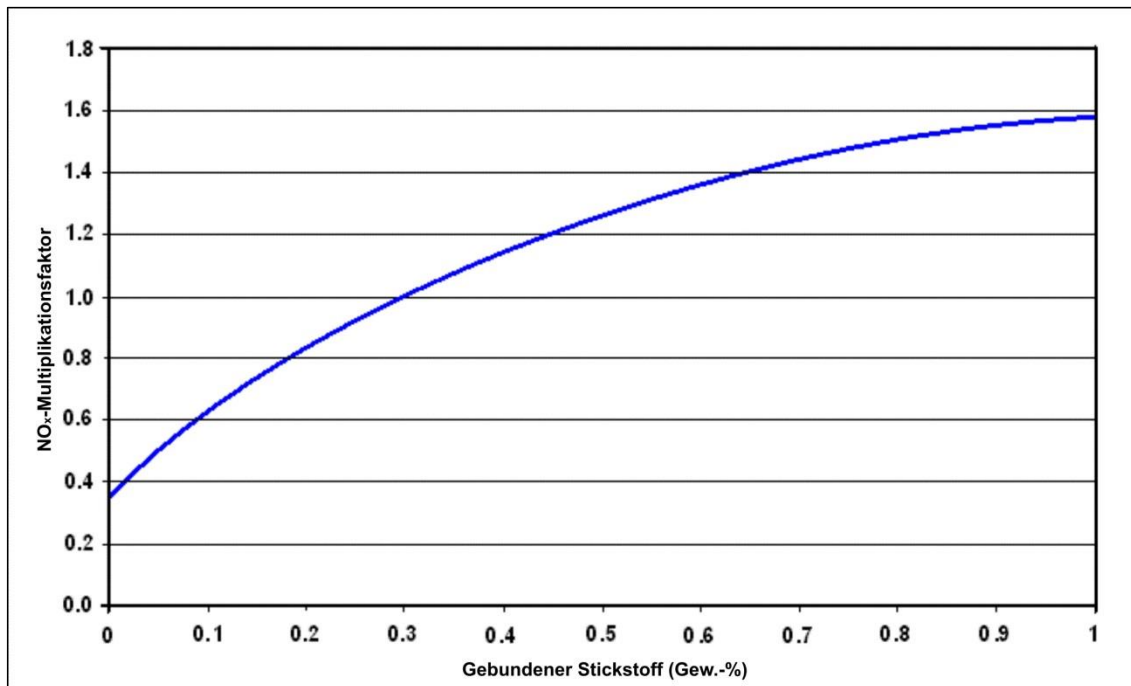


Abbildung 4.34: NO_x -Emissionen in Anhängigkeit vom Gehalt an brennstoffgebundenem NO bei Verfeuerung von Raffinerieflüssigbrennstoffen

Weitere Emissions- und Verbrauchswerte für Hydrotreating-Verfahren sind den Unterkapiteln 2.13 und 3.13 zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar

Wirtschaftlichkeit

Die katalytische Hydrierung unter scharfen Bedingungen ist teuer und erhöht die Kosten des flüssigen Raffineriebrennstoffs. Ein Kostenbeispiel für die hydrierende Entschwefelung von flüssigem Raffineriebrennstoff ist in Tabelle 4.38 dargestellt.

Tabelle 4.38: Kostenbeispiel für die hydrierende Entschwefelung flüssiger Raffineriebrennstoffe

Raffineriekapazität	5 Mt/a
Eingesetzte Raffineriebrennstoffe	120 000 t/a Raffinerieflüssigbrennstoffe 180 000 t/a Raffinerieheizgas
Emittierter Rauchgasvolumenstrom	$1,68 \times 10^9 \text{ Nm}^3/\text{a}$
Schwefelemission	5 000 mg/Nm ³ (bei flüssigen Raffinerie-brennstoffen mit 3 % S) entsprechend 8 400 t/a (750 mg/Nm ³ bei hydrierender Entschwefelung)
Entschwefelungsgrad	bis zu 85 %
Investitionskosten (EUR)	100 - 300 Millionen
Betriebskosten (EUR/a)	20 - 50 Millionen

Treibende Kraft für die Umsetzung

Optimierung der Verarbeitungsstruktur der Raffinerie.

Anwendungsbeispiele

Das Verhältnis von Raffinerieheizgaseinsatz zu flüssigen Raffineriebrennstoffen, bezogen auf MW Feuerungswärmeleistung, liegt in der Regel bei 60 % : 40 %. Wie aus dem UK Public Register für das Jahr 1996 hervorgeht, kann der Flüssigbrennstoffanteil am Gesamtbrennstoffeinsatz in einigen Raffinerien jedoch bis zu 60% ausmachen.

Literatur

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999], [192, Ademe 2001], [218, HMIP UK 2000]

4.10.3 Energieerzeugungsverfahren

In diesem Abschnitt werden sämtliche in Raffinerien eingesetzten Energieerzeugungsverfahren beschrieben. Allerdings sind die mit den einzelnen Verfahren assoziierten Emissionswerte nicht identisch mit den in Kapitel 3 aufgeführten Werten, da hier nur Technologien mit einer guten Umweltschutzleistung berücksichtigt werden. Betrachtet werden ferner auch Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen bei Einsatz der beschriebenen Energieerzeugungstechnologien.

4.10.3.1 Prozessöfen und Kessel**Beschreibung**

Folgende Primärmaßnahmen kommen für Prozessöfen und Kessel in Betracht (siehe auch BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006]):

- Einsatz von Verbrennungsluftvorwärmern; hiermit kann eine erhebliche Verbesserung des Verbrennungswirkungsgrads erzielt werden (über 5 %).
- Optimierung des Feuerungsanlagenbetriebs und somit des Verbrennungswirkungsgrads durch Einsatz moderner Prozesssteuerungen zur optimalen Verbrennungsführung (Luftzahl für das Brennstoffgemisch, Vermeidung von Verlusten fühlbarer Wärme durch Optimierung des Luftüberschusses)
- Feuerungsanlagen/Kessel mit leistungsfähiger Regelung (z.B. Trimsauerstoff) und hohem thermischem Wirkungsgrad
- Minimierung von Wärmeverlusten über das Abgas (z.B. Minimierung von Wärmeverlusten durch unverbrannte Gase (H₂, CO) oder unvollständigen Ausbrand (Glühverlust)

- Verbrennungsoptimierung durch kontinuierliche Überwachung der Temperatur und des Sauerstoffgehalts im Rauchgas. Darüber hinaus kann eine CO-Überwachung in Erwägung gezogen werden.
- Aufrechterhaltung eines hohen Kesseldrucks
- Vorwärmung der Brennstoffe vor Aufgabe in den Kessel
- Kesselspeisewasservorwärmung mit Dampf (siehe auch Abschnitt 4.10.3.2)
- Vermeidung von Abgaskondensation auf den Heizflächen
- Minimierung des Eigenenergiebedarfs durch Einsatz hocheffizienter Pumpen, Entlüftungen und sonstiger Einrichtungen
- Optimierung der Verbrennungsbedingungen
- Primärmaßnahmen zur Minderung von CO-Emissionen wie z.B.:
 - gute Verbrennungsführung
 - Sicherstellen einer konstanten Versorgung der Sekundärfeuerung mit Flüssigbrennstoff
 - gute Durchmischung der Rauchgase
 - katalytische Nachverbrennung
- regelmäßige Online-Entzunderung der Strahlungsrohre und (trockene) Reinigung der Konvektionsrohre in Prozessöfen
- regelmäßige Reinigung der Heizflächen (Rußblasen) bei Flüssigbrennstoffen oder Mischfeuerung
- keramische Beschichtungen zum Schutz der Prozessrohre gegen Oxidation und Ablagerungen
- Feuerfestmaterialien mit hohen Emissionsgraden zur Verbesserung der Wärmeabstrahlung, z.B. durch keramische Beschichtungen

Ökologischer Nutzen

Die mit Primärmaßnahmen in Prozessöfen und Kesseln erreichbaren Emissionswerte für die einzelnen Luftschadstoffe sind in den Tabelle 4.39 bis 4.46 wiedergegeben. Auf weitere Maßnahmen, wie z.B. NO_x-arme Brenner, Rauchgasentschwefelung und sonstige Maßnahmen, wird an späterer Stelle in diesem Abschnitt eingegangen. Bei den in den Tabellen angegebenen Werten handelt es sich um im Dauerbetrieb erreichbare Emissionskonzentrationen in mg/Nm³ (Halbstundenmittelwerte) bezogen auf, sofern nicht anders angegeben, einen Sauerstoffgehalt von 3 % im Abgas. In der Spalte "Gasförmige Brennstoffe" bezieht sich der untere Wert des angegebenen Bereichs jeweils auf Erdgas. Bei den flüssigen Raffineriebrennstoffen handelt es sich um Rückstand aus der thermischen Spaltung, Vakuumrückstand, usw.

Tabelle 4.39: Zu erwartende CO-Emissionen aus Prozessöfen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung

Emissionsquelle	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff(*)
Prozessöfen	5 – 80	20 – 100
Kessel	5 – 80	20 – 100
Kraftmaschinen	10 – 150	
(*) Bei Flüssigbrennstofffeuerung sind bei Verbrennungstemperaturen über 800 °C, ausreichender Verbrennungsluftzufuhr und Verweilzeit CO-Konzentrationen unter 50 mg/Nm ³ erreichbar. Quelle: [228, TWG 2000]		

Tabelle 4.40: Zu erwartende NO_x-Emissionen aus Prozessöfen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung

Emissionsquelle	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff	
		0,3 % N	0,8 % N
Prozessöfen	80 – 120 ⁽¹⁾	280 – 450	280 – 450
Kessel	250 bei einigen nachgerüsteten älteren Anlagen ⁽²⁾	300 – 450	350 – 600
Kraftmaschinen	250 – 400	k.A.	k.A.

⁽¹⁾ TWG-Datenerhebung 2010 (siehe auch Tabelle 4.46 für Mischfeuerung). Die zu erwartenden Emissionen werden von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst, u.a. auch der Verbrennungsoptimierung und dem Brennertyp.
⁽²⁾ Fragebogen Nr. 14 der TWG-Datenerhebung 2010 (siehe Tabelle 4.46)

Tabelle 4.41: Zu erwartende staubförmige Emissionen aus Prozessöfen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung

Emissionsquelle	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff
Kessel und Prozessöfen	<1	20 – 250

Medienübergreifende Auswirkungen

Mit der Verbrennungsluftvorwärmung geht in der Regel eine Erhöhung der NO_x-Bildung einher. Korrelationsfaktoren für NO_x-Emissionen in Abhängigkeit von der Temperatur der vorgewärmten Verbrennungsluft sind der Literatur zu entnehmen. Der von den zuständigen niederländischen Behörden 1987 veröffentlichte Leitfaden ‘Besluit Emissie-Eisen Stookinstallaties Milieubeheer A’ (BEES) ist eine allgemein anerkannte Referenz zu diesem Thema. Der in der BEES vorgeschlagene Korrelationsfaktor (nur gültig für bestehende Anlagen) ist in Abbildung 4.35 dargestellt.

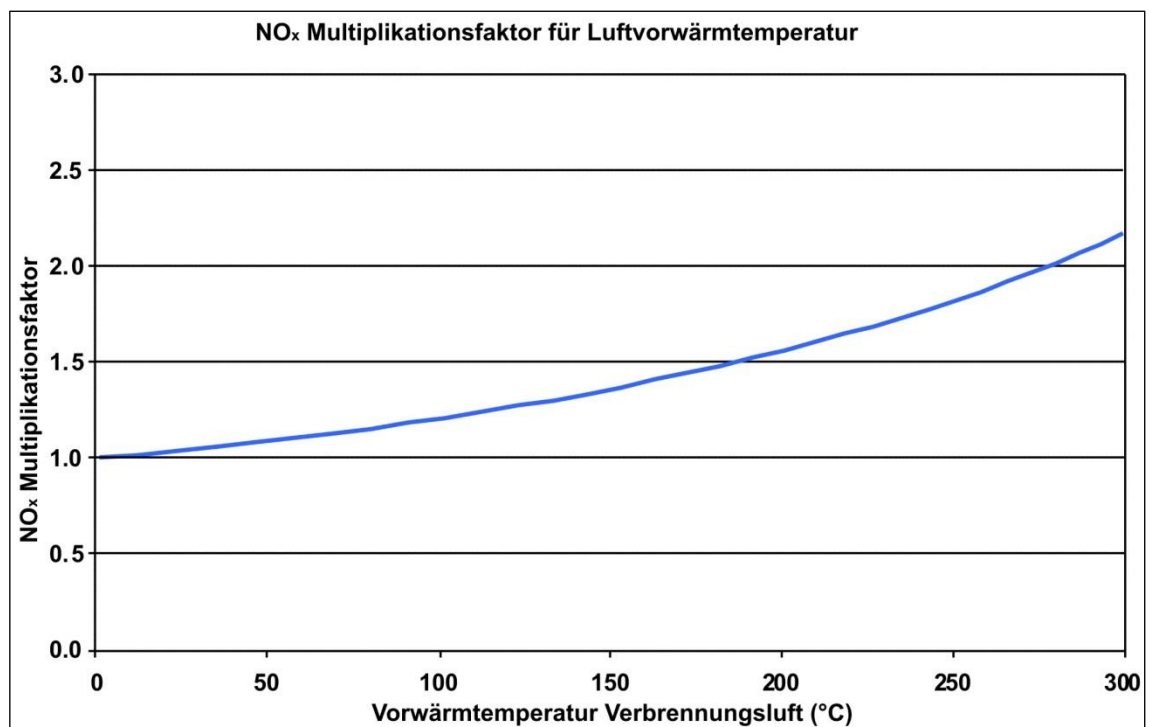


Abbildung 4.35: NO_x-Emissionen in Abhängigkeit von der Verbrennungsluftvorwärmtemperatur bei Heizgasfeuerung (nur für bestehende Anlagen)

Dieser Korrelationsfaktor wird direkt für mit Raffinerieheizgas befeuerte Anlagen angewendet und berücksichtigt nur den Anstieg der thermischen NO_x -Bildung. Bei Ölfeuerung oder Mischfeuerung von Flüssigbrennstoff und Gas muss der Wert für brennstoffgebundenen Stickstoff zuerst auf Null gesetzt werden, (siehe Abbildung 4.34 in Abschnitt 4.10.2.3), bevor mit dem Faktor multipliziert wird, damit der NO_x -Anstieg durch Umsatz des Brennstoffstickstoffs nicht doppelt gezählt wird.

Betriebsdaten

Prozessöfen und Kessel mit direkter Gasfeuerung erreichen im Allgemeinen thermische Wirkungsgrade von über 85 %. Bei Vorwärmung der Verbrennungsluft und Kühlung der Verbrennungsprodukte (Rauchgas) auf Temperaturen nahe dem Taupunkt sind thermische Wirkungsgrade von bis zu 90 – 93 % erzielbar.

Durch eine nachträgliche keramische Beschichtung der Prozessrohre in bestehenden Öfen (z.B. katalytische Reformer- und Vakuumdestillationsöfen) konnte der Brennstoffverbrauch durchschnittlich um etwa 3 % gesenkt werden. In gleicher Weise wurden in bestehenden Dampfreformeröfen durch nachträgliche Beschichtung der vorhandenen Feuerfestzustellung mit Keramikmaterialien mit hohem Emissionsgrad Brennstoffeinsparungen von 2 % erreicht. Nach Schätzungen führten beide Maßnahmen zu einer NO_x -Minderung um 30 % für Öfen mit konventionellen Brennern und 5 % für Öfen mit NO_x -armer Brennertechnik.

Anwendbarkeit

Die meisten der hier beschriebenen Maßnahmen sind allgemein anwendbar. Für die Nachrüstung bestehender Anlagen bestehen jedoch einige Einschränkungen, die berücksichtigt werden müssen. Dies gilt insbesondere für keramische Beschichtungen. Diese Maßnahme ist nicht zur Nachrüstung von Prozessöfen geeignet, die ausschließlich mit schweren Flüssigbrennstoffen befeuert werden.

Wirtschaftlichkeit

Bei katalytischen Reformeröfen mit einer Kapazität von 0,5 Mt/a und Vakuumdestillationsöfen mit einer Kapazität von 2,1 Mt/a liegen die Kosten für die nachträgliche keramische Beschichtung der Prozessrohre und Feuerfestwände bei etwa EUR 0,2 – 0,4 Mio. pro Prozessofen (2004). Die Amortisationszeit unter Berücksichtigung der höheren Produktivität (Kapazität bzw. Reisezeit) beträgt ca. sechs Monate bzw. zwei Jahre, wenn ausschließlich der Energieverbrauch in Anrechnung gebracht wird.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Energieverbrauchs und der entsprechenden Emissionen in Prozessen, die Wärmeenergie oder Dampf benötigen.

Anwendungsbeispiele

Alle oben beschriebenen Maßnahmen werden in vielen Prozessöfen weltweit eingesetzt. Was die keramische Beschichtung von Prozessrohren bzw. Feuerfestwänden angeht, so wurde diese Maßnahme seit 2000 in mehr als 30 Prozessöfen in Australien, Kanada, Deutschland, Italien, Mexiko, Japan und den USA umgesetzt.

Literatur

[7, COM 2006], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [177, WRA 1999], [193, BMUJF 1999], [207, TWG 2001], [221, Italy 2000], [Questionnaire n° 25]

4.10.3.2 Gasturbinen

Beschreibung

Gasturbinenanlagen sind Gegenstand des BVT-Merkblatts Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006]. Eine kurze Beschreibung dieser Technologie ist außerdem in Unterkapitel 2.10 zu finden. Folgende Maßnahmen kommen zur Verringerung von Luftemissionen aus Gasturbinenanlagen in Betracht:

- Dampfeinspritzung
- Einsatz von Abgas als Verbrennungsluft für die Gasturbine
- Optimierung der Dampfumwandlung in elektrische Energie (höchst mögliche Druckdifferenz in der Dampfturbine, Erzeugung von Hochdruck-/Hochtemperaturdampf, mehrfache Zwischenüberhitzung des Dampfs)
- sonstige Primärmaßnahmen wie NO_x-arme Trockenbrennkammern (siehe 4.10.4.1 bis 4.10.4.3)
- Einsatz hocheffizienter Turbinen, z.B. durch optimierte Turbinenauslegung, Senkung des Abdampfdrucks in der Gegendruckturbine auf das niedrigst mögliche Niveau

Ökologischer Nutzen

Die mit den oben beschriebenen Primärmaßnahmen erreichbaren Emissionswerte für Gasturbinen sind in der nachfolgenden Tabelle 4.42 aufgeführt.

Tabelle 4.42: Zu erwartende Luftemissionen aus Gasturbinen bei Anwendung von Primärmaßnahmen

Luftschadstoff	Gas ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Flüssiger Raffineriebrennstoff ⁽²⁾ (mg/Nm ³)
CO	5 – 100	<50
NO _x (angegeben als NO ₂) bei 15 % O ₂	20 – 50 (neue Turbinen) 20 – 90 (bestehende Turbinen) ⁽³⁾	200 (mit Wassereinspritzung)
Staub (bei 15 % O ₂)		<5 – 30 mit Minderungsmaßnahmen
⁽¹⁾ Der niedrigere Emissionswert bezieht sich auf Erdgasfeuerung. ⁽²⁾ Gasöl/Düsentreibstoff ⁽³⁾ Der niedrigere Emissionswert bezieht sich auf NO _x -arme Trockenbrennkammern (sog. DLN-Turbinen). Quelle: [7, COM 2006]		

Zusätzliche Maßnahmen zur Reduzierung der NO_x-Emissionen auf bis zu 65 mg/Nm³ (15 % O₂), z.B. durch SCR-Technik, können auch bei bestehenden Gasturbinenanlagen eingesetzt werden. Siehe Abschnitt 4.10.4.7.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Tabelle 4.43 zeigt die erreichten Emissionswerte einer Reihe von Gasturbinen in europäischen Raffinerien, in denen mindestens eine der oben beschriebenen Primärmaßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen eingesetzt wird. Gezeigt werden die MIN- und MAX-Monatsmittelwerte für NO_x (bei 15 % O₂) aus der kontinuierlichen Emissionsmessung hinter Raffineriegasturbinen in Europa zusammen mit Hintergrundinformationen zu angewandten Techniken und Betriebsbedingungen. [145, TWG CONCAWE 2012]

Tabelle 4.43: NO_x-Emissionen von Gasturbinen – Daten ausgewählter europäischer Raffinerien

Raffinerie-Code	NO _x MIN-Wert Monatsmittel	NO _x MAX-Wert Monatsmittel	Eingesetzte Techniken – Betriebsbedingungen
J2	40	70	Dampfeinspritzung, unterschiedliche Raffinerieheizgas-/Synthesegas/ Erdgasmischungsverhältnisse
P	52	75	Dampfeinspritzung, befeuert mit Abgas aus der FCC-Anlage
J1	40	80	Dampfeinspritzung, unterschiedliche Raffinerieheizgas-/Synthesegas/Erdgasmischungsverhältnisse
F	85	95	Dampfeinspritzung, Erdgasfeuerung im Messzeitraum
K	80	110	Dampfeinspritzung zum Spitzenlastausgleich (große Lastfaktoränderung)
S	95	110	Vier kleine 6 MW-Turbinen, befeuert mit Raffinerieheizgas/Erdgas
M	110	120	mit SCR, befeuert mit Raffinerieheizgas
H	85	135	Wechselnde Dampfeinspritzmengen über den Messzeitraum Befeuert mit Erdgas/Raffinerieheizgas/Mitteldestillat
S	130	160	Dampfeinspritzung, Erdgas (96 %) + Raffineriemischgas NO _x -Emissionen abhängig vom verarbeiteten Rohöl
W1	230	340	Teillastbetrieb: 150 mg/Nm ³

Anmerkung: Alle Konzentrationsangaben in mg/Nm³ bei einem Sauerstoffgehalt von 15 %
Quelle: [145, TWG CONCAWE 2012]

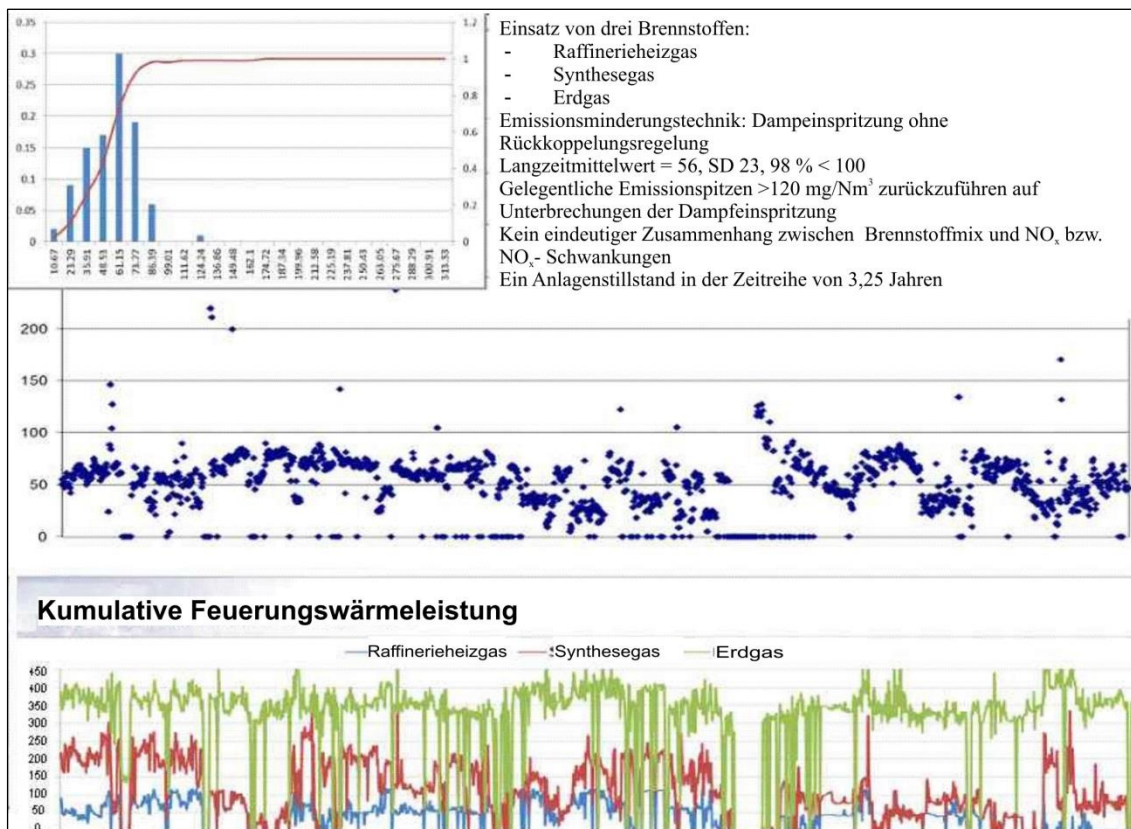


Abbildung 4.36: Tagesschwankungen der Luftemissionen einer Gasturbine bei Einsatz von drei Brennstoffen (Beispiel aus Raffinerie J-GT A-170 MW)

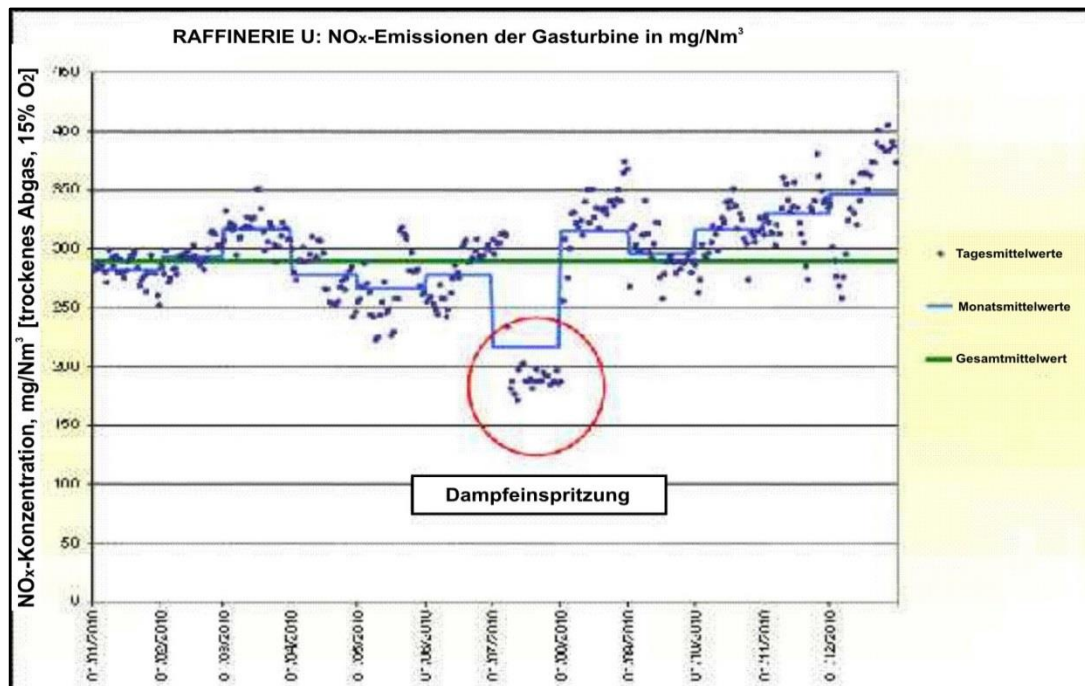


Abbildung 4.37: Einfluss der Dampfeinspritzung auf die NO_x-Emissionen einer Gasturbine bei Verfeuerung eines Gemischs aus Erdgas und 75 % Raffinerieheizgas

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Dampfeinspritzung führt in der Regel zu höheren CO- und Kohlenwasserstoffemissionen. Sofern kein Dampf in der Raffinerie zur Verfügung steht, muss dieser erzeugt werden.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Die Dampfeinspritzung eignet sich insbesondere bei Einsatz von Brennstoffen mit hohem Wasserstoffgehalt. [145, TWG CONCAWE 2012], [266, Chiesa et al. 2003]

Wirtschaftlichkeit

Dampfeinspritzung bei einer 85 MW_e-Gasturbine. NO_x-Reduzierung von einer Ausgangskonzentration von 500 mg/Nm³ bei 15 % O₂ auf 50 – 80 mg/Nm³ bei 15 % O₂. Investitionskosten (1998): EUR 3,4 Mio. (einschl. Kosten für die Dampfzeugung). Betriebskosten: EUR 0,8 Mio. (ohne Kapitalkosten).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Technologie zur Stromerzeugung.

Anwendungsbeispiele

Gasturbinenanlagen werden in zahlreichen Raffinerien eingesetzt. Gas- und Dampf-Kombikraftwerke (GuD-Kraftwerke) zur gleichzeitigen Erzeugung von Dampf und Strom für den Raffineriebedarf sind bereits in einigen Raffinerien in Betrieb bzw. befinden sich derzeit im Bau. Gründe für die Investition in diese Technologie sind der komplette oder teilweise Austausch älterer ölbefuerter Kessel, die Senkung der Betriebskosten und eine größere Unabhängigkeit von externen Energieversorgungsunternehmen. Ein aktuelles Beispiel (Dezember 2011) ist die Nachrüstung von sechs Gasturbinen in der LNG-Anlage von Qatargas (Qatar) mit NO_x-armen Trockenbrennkammern, die für einen NO_x-Emissionswert von 25 ppm (<50 mg/Nm³) ausgelegt sind.

Literatur

[7, COM 2006], [145, TWG CONCAWE 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [266, Chiesa et al. 2003]

4.10.3.3 Kraft-Wärmekopplungsanlagen (KWK)

Beschreibung

Eine kurze Beschreibung dieser Technologie ist in Unterkapitel 2.10 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Das KWK-Konzept führt in der Gesamtbetrachtung von Raffinerie und externem Energieversorgungsunternehmen (EVU) zu einer Verminderung des Energieverbrauchs und der CO₂-Emissionen. Während sich für die EVU der Brennstoffverbrauch und alle damit verbundenen Emissionen verringern, können sich diese allerdings für die Raffinerie erhöhen. Für eine Raffinerie, die ihren gesamten Dampf- und Strombedarf selbst erzeugt (keine Energieimporte von externen Stromerzeugern), kann eine (verstärkte) Kraft-Wärmekopplung vorteilhaft sein. In diesem Fall ergeben sich Umweltvorteile durch den geringeren Brennstoffverbrauch und der damit verbundenen Emissionsminderung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Auswirkungen festgestellt.

Betriebsdaten

Die meisten Turbinen benötigen zur Aufrechterhaltung einer stabilen Flamme eine konstante Brennstoffzusammensetzung und sind im Grunde für die Verbrennung von Erdgas ausgelegt. Die Zusammensetzung von Raffinerieheizgas kann jedoch erhebliche Schwankungen aufweisen, insbesondere wenn überschüssiger Wasserstoff anfällt und in das Raffinerieheizgasnetz geleitet werden muss, z.B. bei einer vorübergehenden Abschaltung des Hydrotreaters. Diese Probleme sind jedoch in der Regel beherrschbar, solange der Wasserstoffgehalt im Heizgasgemisch 70 % nicht übersteigt.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar. Das Konzept der Kraft-Wärme-Kopplung bietet sich z.B. auch für Kesselanlagen an, die mit flüssigem Raffineriebrennstoff befeuert werden. In diesem Fall können die Kessel zur Erzeugung von HD-Dampf ausgelegt werden, der dann über einen Expander/Turbogenerator entspannt wird. Der Einsatz von Economisern und die Optimierung der Luftzahl sind weitere Maßnahmen, die für Kraft-Wärmekopplungsanlagen in Frage kommen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Erzeugung von Dampf und Strom für Verbraucher innerhalb und außerhalb der Raffinerie.

Anwendungsbeispiele

In einer Reihe von Raffinerien wurden bzw. werden derzeit kombinierte Gas- und Dampf-Kombikraftwerke (GuD-Kraftwerke) oder Heizkraftwerke (KWK) zur Deckung des Eigenbedarfs an Dampf und Strom gebaut. Gründe für die Investition in diese Technologie sind der komplette oder teilweise Austausch älterer ölbefuerter Kessel, die Senkung der Betriebskosten und eine größere Unabhängigkeit von externen Energieversorgungsunternehmen.

Literatur

[168, VROM 1999]

4.10.3.4 Schweröl- oder Koksvergasung (IGCC)

Beschreibung

Als weitere Energieerzeugungstechnologie kommen Kombikraftwerke mit integrierter Vergasung (kurz IGCC für Integrated Gasification Combined Cycle) in Betracht. Diese Technologie ermöglicht die Erzeugung von Dampf, Wasserstoff (Option) (siehe Unterkapitel 2.14) und Strom aus verschiedensten Brennstoffen mit niedrigem Heizwert bei maximalem Wirkungsgrad. Nähere Informationen hierzu sind Unterkapitel 2.10 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Das mit diesem Verfahren erzeugte Synthesegas hat einen Schwefelgehalt von 0,01 – 0,05 % und kann als Raffinerieheizgas, zur Erzeugung von Wasserstoff, Strom/Dampf oder zur Herstellung von Chemierohstoffen eingesetzt werden. Das mit Rußpartikeln beladene Prozessabwasser wird über einen Filter geleitet und der Filterkuchen anschließend unter kontrollierten Bedingungen verbrannt. Die bei der Verbrennung freigesetzte Wärme ist ausreichend, um den Feuchtegehalt des Filterkuchens zu verdampfen, so dass eine selbstgängige Verbrennung gewährleistet ist.

Bei dem IGCC-Konzept handelt es sich um eine hochintegrierte und effiziente Technologie zur Strom-, Wasserstoff- und Dampferzeugung. Darüber hinaus bietet diese Technologie die Möglichkeit der umweltfreundlichen Nutzung von schweren Rückständen und Einsatzstoffen bis hin zu Raffinerieschlämmen, solange diese nicht mehr als 1 % des Brennstoffgemischs ausmachen. Durch Einsatz von Heißgasfiltern können der Anlagenwirkungsgrads gesteigert und die Anlagenkosten gesenkt werden. Die mit dieser Technologie erreichbaren Emissionswerte für Luftschadstoffe stellen sich wie folgt dar: SO_2 : 50 mg/Nm³, NO_x : 65 mg/Nm³ bei 3 % O₂, Staub: 5 mg/Nm³ und Kohlenstoffmonoxid: 10 – 30 mg/Nm³.

Gegenüber konventionellen Kraftwerken zur Strom-/Dampferzeugung zeichnen sich IGCC-Kraftwerke durch wesentlich niedrigere Emissionen aus. Die SO_2 -Konzentrationen im Raffinerieabgas verringern sich um 80 %, allerdings auf Kosten höherer CO₂-Emissionen.

Der Einsatz von Nebenprodukten und Rückständen zur Deckung des Brennstoffbedarfs der Raffinerie ist nicht nur eine kostenwirksame sondern auch eine umweltfreundliche Lösung, da auf diese Weise Raffinerieabfallströme energetisch verwertet werden, die andernfalls ungenutzt abgefackelt würden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Aufgrund des niedrigen Heizwerts des erzeugten Brenngases können sich in einigen Fällen Probleme bei der Verbrennung ergeben. Das anfallende Abwasser kann hohe Konzentrationen an Schwermetallen, wie z.B. V, Cr oder Ni, und PAK, aufweisen und wird gewöhnlich der zentralen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt.

Betriebsdaten

Die Betriebsmittelverbräuche für das Vergasungsverfahren liegen bei 1800 - 4900 kWh/t Strom und 1140 kg/t Dampf. Der als Nebenprodukt anfallende Ruß besteht zu 50 – 75 Gew.-% aus V₅O₂ und kann an Metall-Recycler verkauft werden. Der IGCC-Komplex ist des Weiteren mit allen erforderlichen Nebenanlagen ausgestattet, einschließlich Kühlwassersysteme (Mischsystem mit offenem Meerwasserkreislauf für Großverbraucher und einem geschlossenen Reinwasserkreislauf für die übrigen Verbraucher), Systeme für vollentsalztes Wasser, Druckluft, Stickstoff, Brauchwasser, Heizgasnetze, Löschwasser- und Fackelsysteme, Lagereinrichtungen, elektrische Verteiler, Gebäude, usw.

Je nach Grad der Integration der verschiedenen Sektionen bieten IGCC-Anlagen eine hohe Flexibilität beim Anfahr-, Abfahr- und Teillastbetrieb. Anlagen mit Wärmetauschern sind in der Regel effizienter als Anlagen mit Wasserquenche, jedoch auch teurer in der Anschaffung sowie auch in der Wartung wegen des Risikos der Verschmutzung der Heizflächen. In Anbetracht der toxischen Eigenschaften der Rückstände erfordern der Transport und die Lagerung des Rußes

und Filterkuchens besondere Maßnahmen zur Vermeidung von Staubemissionen (ungeachtet des Feuchtegehalts von 80 %).

Anwendbarkeit

Die IGCC-Technologie bietet eine Alternative zur Brennstoffaufbereitung durch hydrierende Entschwefelung (siehe Abschnitt 4.10.2.3). Während des normalen Raffineriebetriebs können in den Gaserzeugern der IGCC-Anlage praktisch alle Raffinerierückstände (atmosphärische Rückstände, Vakuumrückstände, Teere aus dem Visbreaker oder der thermischen Spaltung, usw.) vergast und anschließend in Wärme und elektrischen Strom umgewandelt werden. Diese Rückstände können zum Teil sehr hohe Schwefelgehalte aufweisen.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.44 zeigt eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel von zwei IGCC-Anlagen in europäischen Raffinerien.

Tabelle 4.44: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel von zwei IGCC-Kraftwerken in europäischen Raffinerien

Raffineriekapazität		Mt/a
Eingesetzte Raffineriebrennstoffe	120 000 Flüssigbrennstoff 180 000 gasförmiger Brennstoff	t/a
Erzeugte Rauchgasmenge in der Raffinerie insgesamt	1,68 x 10 ⁹	Nm ³ /a
SO _x -Emissionen (angegeben als SO ₂) vor Inbetriebnahme der IGCC-Anlage	5 000 (für Raffinerieflüssigbrennstoffe mit 3 % S)	mg/Nm ³
SO _x -Emissionsfracht	8 400	t/a
Wirkungsgrad des Verfahrens bezogen auf den Schwefelgehalt des gasförmigen Brennstoffs	0,01	%
Investitionskosten	200 – 400	Mio. EUR
Betriebskosten	20 – 40	Mio. EUR/a

Leistung der IGCC-Anlage	280	MW
Nettowirkungsgrad der Strom-/Dampferzeugung	47,2	%
Investitionskosten	648	Mio. EUR
Kenndaten der eingesetzten Brennstoffe	Dichte: 1,05 – 1,1	kg/dm ³
	Viskosität: 100 – 3 500	cts bei 150 °C
	Schwefel: 3,5 – 7	%
	Metalle: 300 – 800	ppm
	Heizwert: 8 800 – 9 200	kcal/kg

Anwendungsbeispiel(e)

Bei dem IGCC-Konzept handelt es sich um eine vergleichsweise neue Technologie für den Kraftwerkssektor. Die einzelnen Hauptkomponenten des IGCC-Kraftwerks, d.h. Vergasungs-, Luftzerlegungs-, Brenngasreinigungs- und GuD-Anlagen, sind großtechnisch erprobt und haben sich in anderen Anwendungen und mit anderen Einsatzstoffen kommerziell bewährt. Die Integration (das “I” in IGCC) dieser Teilanlagen ist dagegen neu. Während die Ölvergasung seit vielen Jahren großtechnisch im Einsatz ist, ist die Vergasung von schweren Rückständen nach dem IGCC-Konzept relativ neu. In europäischen Raffinerien sind derzeit mindestens vier IGCC-Kraftwerke in Betrieb. Weitere befinden sich in Planung oder im Bau. Kombikraftwerke mit integrierter Kohlevergasung stellen ebenfalls eine neue Kraftwerkstechnologie dar und wurden bislang in einigen wenigen Fällen realisiert.

Literatur

[151, Sema, Sofres 1991], [221, Italy 2000], [232, Italy 1996]

4.10.3.5 Wirbelschichtdampferzeuger

Beschreibung

Eine alternative Einsatzmöglichkeit für schweres Rückstandsöl oder Petrolkoks ist die Verbrennung in einem Wirbelschichtdampferzeuger unter Zugabe von Kalkstein zur in-situ Rauchgasentschwefelung.

Ökologischer Nutzen

Ca. 90 % des mit dem Brennstoff eingebrachten Schwefels werden in die Asche eingebunden unter Verbrauch von ca. 50 % des dosierten Kalksteins.

Medienübergreifende Auswirkungen

Als Reaktionsprodukt der in-situ Rauchgasentschwefelung fällt Kalziumsulfat an, das zusammen mit unreaktiertem Kalziumoxid und dem mit dem Brennstoff eingebrachten Nickel und Vanadium als fester Rückstand aus dem Kessel ausgetragen wird und als Zuschlagsstoff im Straßenbau eingesetzt oder auf einer Deponie entsorgt werden kann.

Dieses Verfahren erreicht jedoch nicht die Entschwefelungsleistung einer IGCC-Anlage und bietet zudem auch nicht die Möglichkeit der Wasserstofferzeugung. Umweltschädliche Auswirkungen ergeben sich außerdem im Zusammenhang mit dem Abbau und Transport des benötigten Kalksteins sowie der Entsorgung des festen Verbrennungsrückstands. Aus diesen Gründen ist die Vergasung langfristig die attraktivere Alternative.

Anwendbarkeit

Für Raffinerien mit vorhandener FCC-Anlage und einem Dampf-/Stromdefizit kann die Kombination eines Wirbelschichtdampferzeugers mit einer vorgeschalteten Solvententparaffinierungs- oder Delayed-Coking-Anlage eine kostengünstige Lösung darstellen.

Wirtschaftlichkeit

Diese Technologie ist in der Regel kostengünstiger als die Vergasung.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Anfalls fester Abfallstoffe.

Literatur

[168, VROM 1999]

4.10.4 Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung

Bei den Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen wird zwischen Primär- und Sekundärmaßnahmen unterschieden. Zu den Primärmaßnahmen zählen prozessintegrierte Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen, wie z.B. dem Verbrennungsprozess vorgeschaltete und feuerungstechnische Maßnahmen. Sekundärmaßnahmen umfassen nachgeschaltete Rauchgasreinigungsverfahren bzw. Entstickungsverfahren. Eine detaillierte Beschreibung von Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung ist in Abschnitt 4.23.3 zu finden. Im vorliegenden Abschnitt werden sowohl Primär- als auch Sekundärmaßnahmen behandelt. Tabelle 4.45 gibt einen Überblick über die für Energiesysteme in Betracht kommenden Primär- und Sekundärmaßnahmen.

Tabelle 4.45: Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung für Energiesysteme

Minderungstechnik	Prozessöfen	Kessel	Gasturbinen
Primärmaßnahmen (prozessintegriert)	Low-NO _x -Brenner Ultra-low-NO _x -Brenner Gestufte Verbrennung	Rauchgasrezirkulation Ultra-low-NO _x -Brenner Low-NO _x -Brenner Gestufte Verbrennung	NO _x -arme Trockenbrennkammern Dampfeinspritzung Wassereinspritzung NO _x -arme Brennkammern
Sekundärmaßnahmen (End-of-Pipe)	SCR SNCR	SCR SNCR	SCR

4.10.4.1 Low-NO_x- und Ultra-low-NO_x-Brenner

Beschreibung

Low-NO_x-Brenner (LNB) mit Luftstufung oder Brennstoffstufung werden mit dem Ziel eingesetzt, Temperaturspitzen zu reduzieren, das Sauerstoffangebot in der Primärverbrennungszone zu begrenzen und die Verweilzeit im Bereich hoher Temperaturen zu verkürzen, um so der Entstehung von thermischem NO_x entgegenzuwirken. Bei der Brennstoffstufung wird Sekundärbrennstoff in einem gewissen Abstand hinter der Primärflamme so eingeblasen, dass sich eine unterstöchiometrische Sekundärflamme bildet, in der bereits gebildetes NO_x in einer radikalistischen Reaktion mit NH₃, HCN und CO zu N₂ reduziert wird.

Ultra-low-NO_x-Brenner (ULNB) arbeiten nach dem gleichen Prinzip wie Low-NO_x-Brenner, wobei zusätzlich eine interne oder externe Rauchgasrezirkulation stattfindet. Hierdurch wird das Sauerstoffangebot in der Verbrennungszone herabgesetzt, was eine weitere Minderung der NO_x-Bildung, insbesondere auch von Brennstoff-NO bewirkt. Weitere Informationen zu den verschiedenen Brennertypen und -ausführungen sind im BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen, Abschnitt 3.4.1.6 zu finden [7, COM 2006].

Ökologischer Nutzen

Bei sachgemäßer Anwendung können mit Low-NO_x-Brennern NO_x-Minderungsgrade von 40 – 60 % für gasförmige Brennstoffe und 30 – 50 % für Flüssigbrennstoffe im Vergleich zu konventionellen Brenner gleicher thermischer Leistung erreicht werden. Mit Ultra-low-NO_x-Brennern ausgestattete gasbefeuerte Prozessöfen und Kessel erreichen NO_x-Minderungsgrade von 60 – 75 %.

In den Fragebögen der TWG-Datenerhebung 2008 (siehe Tabelle 4.46) wurden im Rahmen der Betriebsdaten die folgenden Emissionsbandbreiten für einige EU-27+ Raffinerien berichtet:

- 65 – 150 mg/Nm³ für Gasfeuerung durchgehend mit Ausnahme einer älteren Nachrüstung, bei der der NO_x-Emissionswert bei 253 mg/Nm³ lag
- 190 – 470 mg/Nm³ für Mischfeuerung (der höhere Wert bezieht sich auf 50 % Flüssigbrennstofffeuerung)

Der Austausch alter Brenner durch neue Low-NO_x-Brenner zusammen mit einer Brennstoff/Luft-Verhältnisregelung kann sich auch vorteilhaft auswirken auf:

- die Energieeffizienz des Prozesses, da neue Brenner in der Regel weniger Brennstoff benötigen
- die Lärmemissionen der Feuerungsanlage als Möglichkeit zur Verbesserung der Umweltleistung insgesamt

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Schwerölfeuerungen besteht ein umgekehrter Zusammenhang zwischen NO_x- und staubförmigen Emissionen, d.h. mit sinkender Flammentemperatur verringert sich die Bildung

von thermischem NO_x, während die Staubemissionen ansteigen. Gleichzeitig erhöhen sich auch die CO-Emissionen.

Betriebsdaten

Tabelle 4.46 und Abbildung 4.38 zeigen eine Auswahl von Ergebnissen, die von verschiedenen europäischen Raffinerien im Rahmen der Datenerhebung für die Überarbeitung des vorliegenden Dokuments (TWG 2008) berichtet wurden.

Tabelle 4.46: Berichtete NO_x-Minderungsleistung für Low-NO_x-Brenner (LNB) in den TWG-Standortfragebögen

Referenz [Fragebogen]	Brennstoffart /Brennertyp	Emissionen (Tagesmittelwerte) mg/Nm ³ @ 3 % O ₂	Bemerkungen
[Nr. 1]	Gasbefeuerter LNB	<100	Prozessöfen, i.d.R. mit RFG oder EG befeuert Werte <150 für Dampfspaltanlage
[Nr. 13]	Gasbefeuerter LNB	123	6 Brenner mit Brennstoffstufung – Nachrüstung (2008) HDS-Anlage: erreichter Minderungsgrad 60 %
[Nr. 14]	Gasbefeuerter LNB	253 142 97	Nachrüstung (1991 – 2000) Nachrüstung (2006) Nachrüstung (2006)
	Mischbefeuerter LNB	297 191 315	Nachrüstung (1991 – 2000) 110 LNB von 128 222 LNB von 242
[Nr. 16]	Gasbefeuerter LNB	104 (MMW)	Max. (Einzelmessung): 194
	Mischbefeuerter LNB	317 (MMW)	Max. (Einzelmessung): 400
[Nr. 20]	Gasbefeuerter LNB	100	Durchschnittlich erreichter Wert von zwei RFG- und einem mischbefeuerter Prozessöfen mit LNB der ersten Generation
	Mischbefeuerter LNB	300	
[Nr. 22]	Gasbefeuerter LNB	80 – 120	Durchschnittlich erreichte Bereiche von vielen Prozessöfen mit LNB-Technik
	Mischbefeuerter LNB	200 – 250	
[Nr. 26]	Gasbefeuerter LNB	65	6 Brenner mit Brennstoffstufung - Nachrüstung (2002) eines Prozessofens mit einer thermischen Leistung von 20 MW
[Nr. 37]	Mischbefeuerter LNB	301 317 330 – 360 336 469 322	F/G-Verhältnis 30/70 F/G-Verhältnis 34/66 F/G-Verhältnis 40/60 45/55 50/50 58/42 (N-Gehalt Flüssigbrennstoff: 0,6 %)
[Nr. 38]	Mischbefeuerter LNB	435	F/G-Verhältnis: 50/50 N-Gehalt: 2,44 % (Flüssigbrennstoff) / 0,47 % (Fest- brennstoff) H ₂ -Gehalt Heizgas: 32 Gew.-%
[Nr. 39]	Gasbefeuerter LNB	54	Konzentration berechnet aus 15 mg/MJ Vakuumdestillationsöfen - Nachrüstung (1991) Erreichte Minderung: 80 %
	Gasbefeuerter LNB	72	Konzentration berechnet aus 20 mg/MJ Rohölvorwärmer – Nachrüstung (1998) Erreichte Minderung: 65 %
[Nr. 46]	Gasbefeuerter LNB	<125	LNB der neuesten Generation: 2 000 Erreichbar bei niedrigem Durchsatz und niedrigen Sauerstoffbedarf
	Flüssigbrennstoff- befeuerter LNB	<250	
[Nr. 47]	Gasbefeuerter LNB	93	Erreicht mit ULSG-Brennern
	Mischbefeuerter LNB	340	Beste Kessel – F/G-Verhältnis 50/50
	Mischbefeuerter LNB	220	Beste Prozessöfen - F/G-Verhältnis 50/50

Legende: **LNB** = Low-Nox-Brenner, **HDS** = Hydrierende Entschwefelung, **F/G** = Flüssigbrennstoff zu Gas, **RFG** = Raffinerieheizgas, **EG** = Erdgas, **MMW** = Monatsmittelwert **ULSG** = Ultra-low-Sulphur-Gasoline

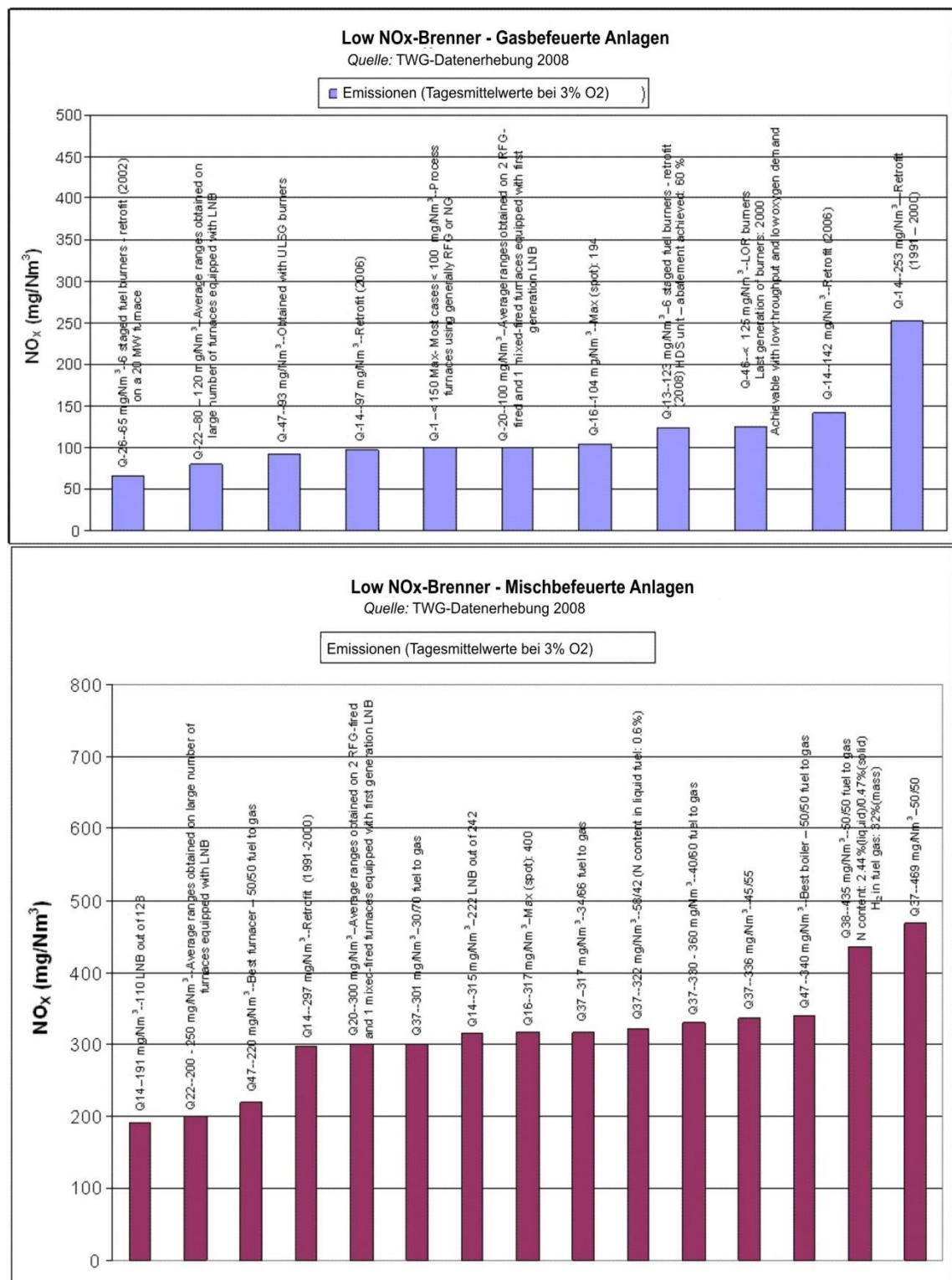


Abbildung 4.38: Berichtete NO_x-Minderungsleistung für Low-NO_x-Brenner in gas- und mischbefeuerten Feuerungsanlagen (Daten aus Tabelle 4.46)

Es wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um Korrelationen zu entwickeln, die den Zusammenhang zwischen NO_x-Emissionen und Änderungen in den Betriebsparametern erklären, z.B. Brennstoffart und -zusammensetzung (insbesondere brennstoffgebundener Stickstoff), Luftvorwärmtemperatur und Feuerraumtemperatur. Ein gutes Beispiel hierfür sind die in den Niederlanden entwickelten und 1987 in einem Leitfaden für die niederländischen Genehmigungsbehörden veröffentlichten Korrelationsfaktoren [36, CONCAWE 4/09 2009 (Appendix I)].

Tabelle 4.47 zeigt eine Übersicht typischer NO_x-Emissionsbandbreiten, wie sie unter realen Betriebsbedingungen in Raffinerien erreicht werden. Die angegebenen Bandbreiten decken ein Spektrum unterschiedlicher Betriebssituationen ab, die sich durch die veränderlichen Betriebsparameter ergeben, wobei die Verbrennungslufttemperatur auf Umgebungslufttemperatur umgerechnet wurde.

Tabelle 4.47: Typische gemessene Emissionsbandbreiten an nachgerüsteten Feuerungsanlagen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen

Brennstoff	Brennertyp	Emissionen (Tagesmittelwerte)	Bemerkungen
Raffinerie-heizgas	Low-NO _x -Brenner mit Luft- oder Brennstoffstufung	80 – 140 ⁽¹⁾	Bei Umgebungstemperatur der Verbrennungsluft
	Ultra-low-NO _x -Brenner der erste Generation	60 – 90 ⁽¹⁾	Bei Umgebungstemperatur der Verbrennungsluft
	Ultra-low-NO _x -Brenner der neuesten Generation	30 – 60 ⁽¹⁾⁽²⁾	Bei Umgebungstemperatur der Verbrennungsluft und einer Feuerraumtemperatur von <900°
Gas/Flüssig-misch-feuerung	Zweistoffbefeuerte Low-NO _x -Brenner (Brennstoffstufung nur für Gas)	200 – 350 ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾	Bei Umgebungstemperatur der Verbrennungsluft Die niedrigsten Werte wurden bei einem Flüssigbrennstoffanteil von 25 - 50 % (N-Gehalt: 0,21 – 0,5 %), die höchsten Werte bei einem Flüssigbrennstoffanteil von 50 - 70 % (N-Gehalt: 0,4 – 0,55 %) gemessen.
⁽¹⁾ Die niedrigeren Werte werden bei einer Feuerraumtemperatur von <800 °C und Raffinerieheizgas mit einem Wasserstoff- oder C3+-Gehalt von <10 Vol.-% erreicht. ⁽²⁾ Die niedrigeren Werte werden mit Heizgas erreicht, das frei von Ammoniak oder sonstigem brennstoffgebundenen Stickstoff ist. ⁽³⁾ Die niedrigeren Werte werden bei einem Gehalt an brennstoffgebundenem Stickstoff von <0,1 Gew.-% im eingesetzten Flüssigbrennstoff erreicht. Anmerkung: Angaben in mg/Nm ³ bei 3 % O ₂ Quelle: [36, CONCAWE 4/09 2009]			

Aktuelle Beispiele zum Einsatz von Ultra-low-NO_x-Brennern in Erdgasraffinerien in Norwegen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 4.48: Aktuelle Beispiele für Ultra-low-NO_x-Brenner in Erdgasraffinerien in Norwegen

Standort	Feuerungswärmeleistung	Brennertyp/Brennstoff/Jahr	NO _x -Emissionen	Bemerkungen
Ormen Lange	2 x 42,1 MW	Ultra-low-NO _x -Brenner mit Rauchgasrezirkulation Erdgas / 2007	20 mg/Nm ³	Messwerte 2008 im Bereich von 20 – 90 mg/Nm ³ (30 – 10 MW). Die NO _x -Emissionen verhalten sich gegenläufig zur Feuerungswärmeleistung der Feuerungsanlagen.
Kollsnes	18,4 MW	Ultra-low-NO _x -Brenner Erdgas / 2012 ⁽²⁾	30 mg/Nm ³⁽¹⁾	
⁽¹⁾ Garantiewert des Lieferanten bei Betrieb des Ofens im Lastbereich von 60 – 100 % . ⁽²⁾ Der Prozessofen soll 2012 in Betrieb gehen und ersetzt einen bestehenden Ofen. Anmerkung: Angaben in mg/Nm ³ bei 3 % O ₂				

Anwendbarkeit

Neuanlagen

Soweit keine Einschränkungen bezüglich des Brennstoffs bestehen (siehe unten), sind diese Brennertechnologien uneingeschränkt auf neue Prozessöfen und Kessel anwendbar.

Nachrüstung bestehender Anlagen

Gegenüber konventionellen Brennern haben Low-NO_x- und Ultra-low-NO_x-Brenner vergleichbarer thermischer Leistung eine um bis zu 50 % längere Flamme und einen bis zu 30 – 50 % größeren Flammendurchmesser. Aufgrund der zusätzlichen Brennstoffanlagen bzw. der Einbindung der Einrichtungen zur Rauchgasrezirkulation innerhalb und außerhalb der Brennermuffel haben diese Brennertypen zudem einen höheren Platzbedarf (interne und externe Fläche und Brennkammervolumen). Nachteilig ist auch die geringere Flexibilität in der Regelung zwischen minimaler und maximaler thermischer Leistung (Regelbereich), um auf Laständerungen zu reagieren mit entsprechenden Betriebseinschränkungen und potenziellen Sicherheitsrisiken.

Aus diesen Gründen sind einige ältere Prozessöfen mit großen Hochleistungsbrennern ausgerüstet, die nicht ohne Weiteres auf NO_x-arme Brennertechnologie umgerüstet werden können. So wurden bei der Datenerhebung für die Überarbeitung des vorliegenden Merkblatts in einzelnen Fällen enttäuschende Ergebnisse berichtet. Ein weiteres Beispiel betrifft die Nachrüstung mit Zweistoffbrennern, die theoretisch mit 100% Gas betrieben werden können, wobei jedoch im praktischen Betrieb die maximale Gasmenge durch die maximal zulässige Rohrwandtemperatur im 1. und 2. Überhitzerzug beschränkt ist [Fragebögen Nr.° 31, 32, 37, 45].

Die Nachrüstung mit Low-NO_x-Brennern ist grundsätzlich möglich, hängt jedoch von den spezifischen Rahmenbedingungen ab (wie z.B. der Brennkammerauslegung und Peripherie). Ungeachtet dessen können in speziellen Fällen erhebliche Umbauten zur Einbindung dieser Brenner in die Feuerungsanlage oder sogar ein Austausch der Brennkammer erforderlich werden.

Einige Brenner nach dem neuesten Stand der Technik sind speziell für die Nachrüstung bestehender Anlagen konzipiert und eignen sich gut zur Ertüchtigung von mit Raffinerieheizgas befeuerten Öfen. Sie werden mit Hilfe moderner numerischer Methoden der Strömungsmechanik (Computational Fluid Dynamics – CFD) ausgelegt und zeichnen sich durch eine kompaktere Bauart und einen größeren Regelbereich aus.

Einschränkungen bezüglich des Brennstoffs

Der Einsatz moderner gasbefeuerter Ultra-low-NO_x-Brenner beschränkt sich auf Brenngase, die eine niedrige Konzentration an Komponenten, die schwerer als Propan sind sowie einen geringen Gehalt an olefinischen Komponenten aufweisen. Bei Ultra-low-NO_x-Brennern (ULNB) ist die NO_x-Minderungsleistung in stärkerem Maße vom Sauerstoffüberschuss abhängig und wird daher durch die Möglichkeit und die Zuverlässigkeit der Sauerstoffregelung im Feuerraum bestimmt (siehe Abschnitt 4.10.3.1 und Abbildung 4.35).

Wirtschaftlichkeit

Die nachfolgende Tabelle zeigt Kostenbeispiele für Low-NO_x-Brenner basierend auf verschiedenen Nachrüstungsprojekten in Raffinerien.

Tabelle 4.49: Kostenbeispiele für die Nachrüstung mit Low-NO_x- und Ultra-low-NO_x-Brennern

Projekt/Referenz	Investitionskosten	Bemerkungen
1/Brenneraustausch in einem typischen Rohölvorwärmofen durch 40 Gebläse-brenner <i>Keine Referenz</i>	GBP 2 Millionen (1998) Durchschn. Kosten pro Einzelbrenner: GPD 50 000	Einschließlich gleichzeitiger Ertüchtigung der Verbrennungsluft-, Brennstoff- und Steuersysteme
2/Nachrüstung der folgenden Prozessöfen mit gasbefeuerten Low-NO _x Brennern: - Vakuumdestillationsöfen - Rohölvorwärmöfen [Standortfragebogen Nr. 39]	Gesamtinvestitionskosten: SEK 11 Millionen (1991) SEK 41 Millionen (1998)	Angenommene Standzeit: 5 Jahre - 25 000 SEK/t pro Jahr (80 t/a NO _x -Frachtminderung) - 34 000 SEK/t pro Jahr (220 t/a NO _x -Frachtminderung)
3a/Nachrüstung mehrerer Prozessöfen in den folgenden Prozessanlagen: - atmosphärische Destillation (10 Mt/a – 20 Brenner) - thermische Spaltung (3 Mt/a – 120 Brenner) - hydrierende Entschwefelung (12 Brenner) mit: - gasbefeuerten Low-NO _x Brennern - Ultra-low-NO _x -Brennern [Standortfragebogen Nr. 42]	Vorläufige Kostenschätzung: Durchschnittl. Kosten für das Gesamtprojekt mit 152 Brennern (Anfang 2007) Kosten pro Einzelbrenner: - GBP 16 200 - GBP 17 200	Ohne Ertüchtigung der Verbrennungsluft-Brennstoff- und Steuersysteme Für die atmosphärische Destillation: unter Annahme einer Standzeit von 5 Jahren: - GBP 639/t pro Jahr (141 t/a NO _x -Frachtminderung) - GBP 472/t pro Jahr (202 t/a NO _x -Frachtminderung)
3b/Nachrüstung mehrerer Prozessöfen in den folgenden Prozessanlagen: - Rohöldestillation (10 Mt/a – 20 Brenner) - Alkylierung (0,4 Mt/a – 6 Brenner) - Vakuumdestillation (7 Mt/a – 16 + 13 Brenner) - hydrierende Entschwefelung (12 + 12 Brenner) mit: - Ultra-low-NO _x -Brennern [Standortfragebogen Nr. 42]	Revidierte Kostenschätzung gegenüber 2A oben (vorläufige Auslegung): Durchschnittl. Kosten für das Gesamtprojekt mit 79 Brennern (Anfang 2009) Kosten pro Einzelbrenner: - GBP 40 000	Einschließlich Ertüchtigung der Verbrennungsluft-, Brennstoff- und Steuersysteme Für die atmosphärische Destillation: unter Annahme einer Standzeit von 5 Jahren: - GBP 644/t pro Jahr (202 t/a NO _x -Frachtminderung)
4/Nachrüstung eines Visbreaker-Ofens mit 20 Low-NO _x -Brennern in 2008 [Standortfragebogen Nr. 13]	Brennerkosten insgesamt: EUR 140 000 (EUR 7 000/Brenner) Einbaukosten insgesamt: EUR 756 000	Zusätzliche Kosten für den Brennereinbau: + EUR 37 800/Brenner im Mittel (+ 540 % des Anschaffungspreises pro Brenner)

Ein Vergleich der Beispiele 2 und 3 in der vorstehenden Tabelle zeigt, dass Ultra-low-NO_x-Brenner in Anbetracht des geringen Kostenunterschieds zu Low-NO_x-Brennern eine höchst kosteneffiziente Lösung darstellen können, soweit eine Nachrüstung in einer Hochleistungsfeuerung möglich ist.

Die potenziellen Investitions- und Betriebskosten, angegeben als jährliche Gesamtkosten, für den Einsatz dieser Technologie in erdgasbefeuerten Prozessöfen in Raffinerien in Colorado (USA) wurden 2007 wie folgt veranschlagt:

- Für Low-NO_x-Brenner: EUR 2 818 (USD 3 817) pro Jahr und Tonne vermiedener NO_x-Emissionen unter Annahme einer NO_x-Emissionsminderung um 28 – 50 %
- Für Ultra-low-NO_x-Brenner (der ersten Generation): EUR 4 087 (USD 5 536, Umrechnungskurs 0,73822 zum 1/07/2007) pro Jahr und Tonne vermiedener NO_x-Emissionen unter Annahme einer NO_x-Emissionsminderung um 55%.

- Für Ultra-low NO_x-Brenner (neueste Generation): EUR 613 – 908 (USD 831 – 1 230) pro Jahr und Tonne vermiedener NO_x-Emissionen unter Annahme einer NO_x-Emissionsminderung um 75 – 85 %

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verminderung der NO_x-Emissionen in Verbindung mit einem guten Kosten-Nutzenverhältnis.

Anwendungsbeispiele

Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in europäischen Raffinerien. In der Preem Raffinerie Lysekil (SE) werden in 16 von 21 Prozessöfen und Kesseln NO_x-arme Brenner eingesetzt. In der Shell Raffinerie Göteborg (SE) sind 85 % der Prozessöfen mit NO_x-armen Brennern ausgerüstet.

Literatur

[17, Jeavons and Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009]

4.10.4.2 NO_x-arme Trockenbrennkammern

Beschreibung

Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006] zu finden.

Ökologischer Nutzen

Mit dieser Technologie ist eine Verminderung der NO_x-Emissionen um 90 % in erdgasbefeuerten Gasturbinen möglich.

Die führenden Anbieter von Gasturbinen mit NO_x-armen Trockenbrennkammern garantieren bei Erdgasfeuerung NO_x-Emissionswerte von $\leq 9 - 40$ ppmv ($18 - 80$ mg/Nm³) bei 15 % O₂, trockenes Abgas.

Tabelle 4.50: Mit NO_x-armen Trockenbrennkammern erreichbare NO_x-Emissionswerte in verschiedenen Feuerungseinrichtungen

Brennstoff	Prozessöfen	Kessel	Gasturbinen
Raffinerieheizgas oder Erdgas	k.A.	k.A.	20 – 90 ^(*)
Anmerkung: Angaben in mg/Nm ³ bei 15 % O ₂ (g/GJ). n.a. = nicht anwendbar (*) Soweit Trockenbrennkammern anwendbar sind. Quelle: [7, COM 2006], [264, G. Electric 2012], [265, Siemens 2012]			

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine besonderen.

Betriebsdaten

Trockenbrennkammern unterscheiden sich von Brennern insofern, als ihre Leistung mit höherer Last zunimmt.

Anwendbarkeit

Geeignet für Gasturbinen. Für Gasturbinen, die mit Raffineriemischgas mit einem Wasserstoffgehalt von $>5 - 10$ Vol.-% befeuert werden, sind NO_x-arme Trockenbrennkammern nicht am Markt erhältlich. Bei Einsatz von wasserstoffreichem Raffinerieheizgas in Gasturbinen sind zusätzliche Maßnahmen, wie z.B. Einspritzung eines Verdünnungsmittels, erforderlich [264, G. Electric 2012].

Wirtschaftlichkeit

Für eine Turbine mit einer elektrischen Leistung von 85 MWe belaufen sich die Investitionskosten auf EUR 2,2 Mio. (1998). Betriebskosten fallen keine an.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verminderung der NO_x-Emissionen.

Literatur

[166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000], [264, G. Electric 2012], [265, Siemens 2012]

4.10.4.3 Rauchgasrezirkulation

Beschreibung

Die externe Rauchgasrezirkulation wird in Kesseln und Prozessöfen angewendet, um den Verdünnungseffekt zu erhöhen und somit die Verbrennungstemperatur herabzusetzen. In der Regel wird ein Rauchgasteilstrom von 20 % vor dem Kamin entnommen und zum Brenner zurückgeführt, wo er der Verbrennungsluft zugemischt wird.

Ökologischer Nutzen

Durch Rauchgasrezirkulation und Zumischung zur Verbrennungsluft lässt sich eine weitere Reduzierung der NO_x-Bildung erreichen.

Betriebsdaten

Die Regelung der Rauchgasrückführmenge gestaltet sich speziell bei Teillast schwierig.

Anwendbarkeit

Diese Technik wird in Kesseln und Prozessöfen angewendet. Nachrüstungen sind problematisch und unter Umständen nicht möglich (insbesondere bei Kesseln und Prozessöfen, die im Überdruck betrieben werden), da die Rauchgasrückführung eine Erhöhung der hydraulischen Last und eine Verlagerung der Wärmelast in den Konvektivteil bewirkt.

Wirtschaftlichkeit

Höhere Kosten im Vergleich zu anderen Primärmaßnahmen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verminderung von NO_x-Emissionen aus Kesseln und Prozessöfen.

Literatur

[166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000]

4.10.4.4 Einspritzen von Verdünnungsmitteln

Beschreibung

Das Einspritzen inerter Verdünnungsmittel, wie z.B. Rauchgas, Dampf, Wasser und Stickstoff, in die Brennkammer bewirkt eine Absenkung der Flammentemperatur und damit eine Reduktion der Stickoxidbildung.

Ökologischer Nutzen

Zur Minderung der NO_x-Bildung kann Wasser oder Dampf in die Brennkammer der Gasturbine eingespritzt werden. Hierdurch lassen sich NO_x-Minderungsgrade von 80 – 90 % erzielen. Detaillierte Daten zu NO_x-Emissionen von Gasturbinen sind in Tabelle 4.43 zusammengestellt. Ausgehend von den dort angegebenen kontinuierlich gemessenen Emissionswerten einer Reihe von Gasturbinen an europäischen Standorten ergibt sich bei Einspritzung eines Verdünnungsmittels die in Tabelle 4.51 aufgeführte erreichbare Emissionsbandbreite.

Tabelle 4.51: Erreichbare NO_x-Emissionswerte für Gasturbinen bei Einspritzung eines Verdünnungsmittel

Brennstoff	NO _x -Emissionen der Gasturbinen
Raffinerieheizgas	40 – 120
Anmerkung: Angaben in mg/Nm ³ bei 15 % O ₂ Quelle: [145, TWG CONCAWE 2012]	

Medienübergreifende Auswirkungen

Wenn zusätzliche Energie zur Erzeugung von Dampf aufgewendet werden muss, kann diese Technik zu höheren Emissionen und Einbußen bei der Energieeffizienz des Systems insgesamt führen. Für ein 109 MW-Gasturbinenkraftwerk wurde zum Beispiel folgender Energieaufwand für die Erhöhung der Dampfeinspritzmenge zum Erzielen hoher NO_x-Minderungsgrade berichtet: bei einem Dampfverbrauch von 13,7 t/h wird eine Feuerungswärmeleistung von 11 MW (entsprechend 3 GJ Brennstoff pro Tonne Dampf) zu dessen Erzeugung benötigt.

Betriebsdaten

Gegenüber Stickstoff führt der Einsatz von Dampf als Verdünnungsmittel zu einem erhöhten Korrosionsrisiko.

Die kontinuierlich gemessenen Emissionswerte an einer Reihe von Gasturbinen an europäischen Standorten, die mit Raffinerieheizgas unterschiedlicher Zusammensetzung unter Dampfeinspritzung betrieben werden, liegen im Bereich von 40 – 120 mg/Nm³ bei 15 % O₂. Siehe Tabelle 4.43.

Anwendbarkeit

Die Dampf- und Wassereinspritzung wird häufig bei Gasturbinen angewendet. Diese Technik eignet sich sowohl für Neuanlagen als auch für Nachrüstungen und kann auch in Prozessöfen und Kesseln eingesetzt werden. In Kesseln und Öfen ist die Wassereinspritzung mit technischen Schwierigkeiten verbunden. Stickstoff wird nur als Verdünnungsmittel eingesetzt, sofern er in der Raffinerie zur Verfügung steht.

Wirtschaftlichkeit

Da die Wasser- oder Dampfeinspritzung kostengünstiger ist als eine SCR-Anlage, empfiehlt sich diese Technik als eine erste NO_x-Minderungsmaßnahme. Für den Fall, dass eine weitere Entstickung erforderlich ist, kann eine SCR-Anlage nachgeschaltet werden. Aufgrund des Bedarfs an hochreinem Dampf sind die Betriebskosten für diese Technik allerdings beträchtlich. Ferner sind die hohen Instandhaltungskosten für die Neubeschaffung der Turbine zu berücksichtigen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbeispiele

Der Einsatz von Stickstoff als Verdünnungsmittel zur primären NO_x-Minderung in Gasturbinenanlagen wurde vor kurzem großtechnisch erprobt. In der Demonstrationsanlage wurde Stickstoff, der als Nebenprodukt bei der Luftzerlegung in Vergasungsanlagen für Raffinerierückstände anfällt, verwendet. Im Raffineriesektor herrscht die Dampfeinspritzung vor.

Literatur

[145, TWG CONCAWE 2012], [163, FWE 1999], [166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001]

4.10.4.5 Gestufte Verbrennung

Beschreibung

Bei der gestuften Verbrennung, auch als Nachverbrennung bezeichnet, werden durch Brennstoff- und Luftstufung unterschiedliche Verbrennungszonen ausgebildet. Ziel dabei ist, eine NO_x-Neubildung aus bereits abgebauten N-Verbindungen zu unterbinden. Zusätzlich zur Absenkung der Flammentemperatur findet verstärkt ein NO-Abbau durch Kohlenwasserstoffradikale statt. Eine detaillierte Beschreibung ist dem BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen [7, EC 2006] zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Die erreichbaren Werte liegen bei <200 mg/Nm³ NO₂-Äquivalent, insbesondere bei gasbefeuerten Anlagen, in denen extrem niedrige Werte leichter zu erreichen sind.

Medienübergreifende Auswirkungen

Zusätzlicher Energieverbrauch (von schätzungsweise 15 % ohne zusätzliche Maßnahmen zur Energierückgewinnung).

Anwendbarkeit

Diese Technik wird für Prozessöfen oder Kessel angewendet und ist stark abhängig von der Brennertechnologie. Sie findet breite Anwendung bei Gasfeuerungen. Für Misch- oder Flüssigbrennstofffeuerung werden Spezialbrenner benötigt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der NO_x-Emissionen.

Literatur

[163, FWE 1999]

4.10.4.6 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Beschreibung

Siehe Abschnitt 4.23.3.2.

Ökologischer Nutzen

In Mineralölraffinerien wurden unter günstigen Bedingungen NO_x-Minderungsgrade zwischen 25 % und 70 % in großtechnischen Feuerungsanlagen erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Allgemeine medienübergreifende Auswirkungen sind weiter unten in Abschnitt 4.23.3.2 aufgeführt.

Für die Anwendung dieser Technik in Mineralölraffinerien sind die folgenden Aspekte zu berücksichtigen:

- Bei Einsatz schwefelhaltiger Brennstoffe, wie z.B. Raffinerieflüssigbrennstoffe, kann es zu Problemen mit der Bildung von Ammoniumsulfaten kommen, die zu Ablagerungs- und Korrosionsproblemen in den nachgeschalteten Aggregaten führen. Ammoniumsulfat neigt zur Aerosolbildung und kann zu höheren Staubemissionen führen.
- Die Lagerung und Handhabung von gasförmigem oder verflüssigtem Ammoniak bergen ein hohes Gefahrenpotenzial. Soweit eine Lagerung dieser Stoffe nicht zu umgehen ist, sollten eine Risikobeurteilung durchgeführt und geeignete Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Soweit technisch möglich ist Ammoniakwasser (25%) der Vorzug zu geben. Als Folge der Eindüsung von Harnstoff oder Ammoniakwasser sinkt die Rauchgastemperatur und damit die potenziell rückgewinnbare Energie.

Betriebsdaten

Tabelle 4.52 zeigt die erreichten Emissionswerte für drei mit SNCR-Technik nachgerüstete Raffineriekessel.

Tabelle 4.52: Mit SNCR erreichte NO_x-Emissionswerte für unterschiedliche Raffineriekessel

Referenz [Fragebogen]	Thermische Leistung	Brenn- stoffart	N-Gehalt Flüssig- brennstoff	Anteil Flüssig- brennstoff am Gesamtbrennstoff	Rohgas- konzentration	NO _x - Minde- rungsgrad	Bemerkungen
[Nr. 13]	98 MW	Misch- feuerung	0,40 – 0,50	30 – 95	244 – 810	25 – 40	40 % nur erreicht bei der spezifischen Kessellast
[Nr. 15]	45 MW	Misch- feuerung	0,34 – 0,45	80 – 95	667 – 877	25 – 30	Ammoniakschlupf >15 ppm bei einem Minderungsgrad von >30 %
[Nr. 15]	45 MW	Misch- feuerung	0,34 – 0,45	70 – 90	568 – 780	25 – 30	
Anmerkung: Emissionswerte in mg/Nm ³ (3 % O ₂ , trockenes Abgas). Kontinuierliche Emissionsmessung im Fall von Referenz [Nr. 13]. Quelle: [36, CONCAWE 4/09 2009]							

Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen, die in einer französischen Raffinerie für einen 99 MW-Dampferzeuger im Versuchsbetrieb mit Harnstoffeindüsung im Zeitraum 2008 bis 2009 erzielt wurden. Zur Entstickung eines Rauchgasvolumenstroms von 104 t/h mit einem NO_x-Gehalt von 600 – 800 mg/Nm³ (3 % O₂, trockenes Abgas) wurde zunächst eine Harnstoffmenge von 150 – 200 l/h eingedüst entsprechend ca. 1 kg Harnstoff pro kg abzuscheidendes NO_x. Damit wurde eine NO_x-Minderung von 35 – 45 % auf eine Konzentration von 380 – 400 mg/Nm³ erreicht. Aufgrund von Korrosionsproblemen an einigen Düsen musste die Harnstoffzugabe reduziert und schließlich ganz eingestellt werden, um die Eindüstechnik und -bedingungen zu optimieren.

In der Raffinerie Göteborg ST1 (SE) werden mit einer SNCR-Anlage zur Entstickung der Rauchgase eines 45 MW-Dampfkessels folgende Minderungsleistungen erreicht:

- von 300 auf 150 mg/Nm³ bei Verfeuerung von Gas
- von 1 100 auf 550 mg/Nm³ bei Verfeuerung von Öl

Anwendbarkeit

Die Reduktionsreaktion beim SNCR-Verfahren läuft in einem engen Temperaturfenster ab:

- 850 – 1 000 °C für Ammoniakwasser und gasförmiges Ammoniak (Optimum bei 870 °C)
- 800 – 1 100 °C für Harnstoff (Optimum bei 1 000 °C)

Einschränkungen für eine Nachrüstung bestehender Kessel und Öfen können sich ergeben, wenn die notwendige Verweilzeit (0,2 – 0,5 s in der Eindüszone) im erforderlichen Temperaturfenster nicht gegeben ist.

Um eine hinreichende NO_x-Reduktion in bestehenden Prozessöfen und Kesseln zu erreichen, setzt die Anwendung der SNCR-Technik daher eine optimale Anordnung der Düsenbatterien sowie eine Durchmischungszone mit der erforderlichen Temperatur und Ausdehnung voraus.

Komplikationen bei der Anwendung dieser Technik können sich auch bei Rauchgasen aus der Verbrennung schwefelreicher Schweröle ergeben, da hier der Ammoniakschlupf mit Schwefeltrioxid unter Bildung von Ammoniumsulfat reagiert, das in den nachgeschalteten Aggregaten Ablagerungen bildet.

Der Platzbedarf für eine Nachrüstung ist gering und beschränkt sich Wesentlichen auf die erforderlichen Flächen für die Einrichtungen zur Ammoniaklagerung und -eindüsung.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.53 zeigt eine Kostenzusammenstellung für das SNCR-Verfahren zur Entstickung von Rauchgasen aus verschiedenen Feuerungseinrichtungen. Kostendaten zur SCR- und SNCR-Technik in Feuerungsanlagen unterschiedlicher Leistung und für unterschiedliche Entstickungsgrade sind in Tabelle 4.55 zusammengestellt.

Tabelle 4.53: Beispiele und Hauptkostenfaktoren für eine SNCR-Anlage

Die Werte beziehen sich auf die Nachrüstung einer bestehenden Feuerungsanlage mit einer Leistung von 100 GJ/h	Mit Raffineriemischgas befeuerte Kessel und Prozessöfen	Mit flüssigen Rückständen befeuerte Kessel
NO _x -Reingasgehalt bei 3 % O ₂ (ppm)	50	100
Investitionskosten (1998) (Mio. EUR)	0,4 – 0,5	0,4 – 0,9
Betriebskosten pro Jahr (ohne Kapitalkosten) (Mio. EUR)	0,025	0,05 – 0,07

Raffineriekapazität	5	Mt/a
Brennstoffverbrauch	120 000 (Raffinerieflüssigbrennstoffe) 180 000 (Raffinerieheizgas)	t/a
Rauchgasvolumenstrom	3 10 ⁹	Nm ³ /a
Wirkungsgrad der SNCR	60 – 80	%
NO_x-Emissionen (angegeben als NO₂)	200	mg/Nm ³
Investitionskosten	3 – 5	Mio. EUR
Betriebskosten	0,2 – 1	Mio. EUR/a

Kostenparameter		EUR/Einheit	EUR/a
Jährliche Betriebsstunden (h/a)	8 000		
Investitionskosten (EUR)	1 090 093		
Basis für die jährliche Rückzahlung:			
Anzahl Jahre	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung einschl. Zinsen (EUR/a)	112 239		
Anteilige Investitionskosten einschl. Zinsen			112 239
Wartung + Verschleiß (in % Investitionskosten)	2		
Wartung + Verschleiß (EUR/a)	21 802		
Wartung + Verschleiß			21 802
Elektrische Energie (kWh/h)	40	0,07 EUR/kWh	20 930
Luft (Nm ³ /h)	1 200	0,01 EUR/Nm ³	118 602
Ammoniakwasser (kg/h)	83,15	0,25 EUR/kg	169 201
Gesamtkosten			442 774
Anmerkung: SNCR-Anlage zur Entstickung eines Rauchgasvolumenstroms von 250 000 Nm ³ /h in einem Raffineriekraftwerk; NO _x -Minderung von einer Rohgaskonzentration von 500 mg NO _x /Nm ³ , bezogen auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt, auf eine Reingaskonzentration von <200 mg NO _x /Nm ³			

In einer Kostenschätzung aus dem Jahr 2007 für die Nachrüstung von Prozessöfen in Raffinerien in Colorado (USA) mit dieser Technologie wurden die potenziellen Investitions- und Betriebskosten auf EUR 3 644 (USD 4 936, Umrechnungskurs 0,738 22 zum 1/07/2007) pro Jahr und Tonne NO_x-Frachtminderung veranschlagt unter Annahme eines NO_x-Minderungsgrads von 43 – 60 %. Demgegenüber zeigt eine Machbarkeitsstudie, die für einen französischen Raffineriestandort durchgeführt wurde (nähere Einzelheiten, siehe Betriebsdaten), niedrigere Kosten, wie in der nachstehenden Tabelle 4.54 dargestellt.

Tabelle 4.54: Kostenschätzung für die Nachrüstung eines 99 MW-Raffineriekessels mit einer Harnstoff-SNCR (2009)

Kosten für die Nachrüstung eines 99 MW-Dampferzeugers mit einer Harnstoff-SNCR	Kosten (EUR)	Bemerkungen
Investitionskosten:	500 000	Projektjahr 2009
Betriebskosten:	539 000	(ohne Kapitaldienst)
einschließlich:		
200 l/h Harnstoff	376 000	EUR 190/t – 1980 t/a
Leasingkosten für Ausrüstungen	100 000	
Energiebedarf für die Verdampfung (40 % Harnstoff in Wasser)	55 000	ca. 180 kW
Instandhaltung	8 000	120 Stunden.
Rohgaskonzentration: 700 mg/Nm ³ Reingaskonzentration: 420 mg/Nm ³ Minderungsgrad: 40 % NO _x : 330 t/a		
Spezifische Kosten für 2009	EUR/t NO _x 1 935	37,7 kg/h (ohne Kapitaldienst)

Tabelle 4.55: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung für NO_x-Minderungstechniken (SCR und SNCR) in Feuerungsanlagen

Rauchgasentstickung in Feuerungsanlagen (bei Annahme einer NO _x -Minderungsleistung der SNCR-Anlage von 30%)														
Ausgangsbasis				SNCR					SCR					
				Minderungsgrad	Jährl. KK	Fixe BK	Var. BK		Minderungsgrad	Jährl. KK	Fixe BK	Var. BK		
				%	%	%/a	k€/a		%	%	%/a	k€/a		
				30%	7,4%	4%	70		85%	7,4%	4%	64		
	FWL	ÖI	NO _x -Reingas-gehalt	NO _x -Reingas-gehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis - SNCR	Kosteneffizienz Basis - SNCR	NO _x -Reingas-gehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis - SCR	Kosteneffizienz Basis - SCR	Inkrement. Kosteneffizienz SNCR - SCR
	MW	% GFWL	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/tNO _x	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/tNO _x	€/tNO _x
Anlage 1	289	72%	450	315	328	2,9	730	2 225	70	924	18,3	2 445	2 645	2 876
Anlage 2	179	75%	450	315	204	2,2	496	2 434	70	574	13,7	1 788	3 117	3 492
Anlage 3	123	31%	356	250	111	1,7	368	3 318	55	312	10,9	1 401	4 491	5 136
Anlage 4	254	30%	351	245	225	2,7	657	2 923	54	634	16,9	2 247	3 546	3 889
Anlage 5	76	45%	425	298	81	1,3	251	3 099	66	229	8,2	1 025	4 483	5 245
Anlage 6	51	77%	450	315	58	1,0	187	3 218	70	163	6,5	799	4 890	5 811
Anlage 7	158	21%	305	213	122	2,0	448	3 684	47	343	12,7	1 649	4 807	5 425
Anlage 8	89	10%	250	175	56	1,4	285	5 075	39	158	9,0	1 138	7 185	8 346
Anlage 9	215	5%	227	159	123	2,4	573	4 658	35	346	15,3	2 010	5 804	6 434
Anlage 10	170	0%	200	140	86	2,1	475	5 533	31	242	13,3	1 728	7 142	8 028
Anlage 11	63	0%	200	140	32	1,2	219	6 873	31	90	7,3	915	10 173	11 989
Anlage 12	46	0%	200	140	23	0,9	172	7 438	31	65	6,0	746	11 453	13 662
Rauchgasentstickung in Feuerungsanlagen (bei Annahme einer NO _x -Minderungsleistung der SNCR-Anlage von 40%)														
Ausgangsbasis				SNCR					SCR					
				Minderungsgrad	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK		Minderungsgrad	Jährl. KK	Fixe BK	Var. BK		
				%	%	%/a	k€/a		%	%	%/a	k€/a		
				40%	7,4%	4%	70		85%	7,4%	4%	64		
	FWL	ÖI	NO _x -Reingas-gehalt	NO _x -Reingas-gehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis - SNCR	Kosteneffizienz Basis - SNCR	NO _x -Reingas-gehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis - SCR	Kosteneffizienz Basis - SCR	Inkrement. Kosteneffizienz SNCR - SCR
	MW	% GFWL	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/tNO _x	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/tNO _x	€/tNO _x
Anlage 1	289	72%	450	270	437	2,9	730	1 669	70	924	18,3	2 445	2 645	3 522
Anlage 2	179	75%	450	270	272	2,2	496	1 825	70	574	13,7	1 788	3 117	4 277
Anlage 3	123	31%	356	214	148	1,7	368	2 488	55	312	10,9	1 401	4 491	6 289
Anlage 4	254	30%	351	210	300	2,7	657	2 192	54	634	16,9	2 247	3 546	4 762
Anlage 5	76	45%	425	255	108	1,3	251	2 324	66	229	8,2	1 025	4 483	6 423
Anlage 6	51	77%	450	270	77	1,0	187	2 413	70	163	6,5	799	4 890	7 116
Anlage 7	158	21%	305	183	162	2,0	448	2 763	47	343	12,7	1 649	4 807	6 643
Anlage 8	89	10%	250	150	75	1,4	285	3 806	39	158	9,0	1 138	7 185	10 220
Anlage 9	215	5%	227	136	164	2,4	573	3 494	35	346	15,3	2 010	5 804	7 879
Anlage 10	170	0%	200	120	115	2,1	475	4 150	31	242	13,3	1 728	7 142	9 830
Anlage 11	63	0%	200	120	43	1,2	219	5 155	31	90	7,3	915	10 173	14 682
Anlage 12	46	0%	200	120	31	0,9	172	5 579	31	65	6,0	746	11 453	16 730
Rauchgasentstickung in Feuerungsanlagen (bei Annahme einer NO _x -Minderungsleistung der SNCR-Anlage von 50%)														
Ausgangsbasis				SNCR					SCR					
				Minderungsgrad	Jährl. KK	Fixe BK	Var. BK		Minderungsgrad	Jährl. KK	Fixe BK	Var. BK		
				%	%	%/a	k€/a		%	%	%/a	k€/a		
				50%	7,4%	4%	70		85%	7,4%	4%	64		
	FWL	ÖI	NO _x -Reingas-gehalt	NO _x -Reingas-gehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis - SNCR	Kosteneffizienz Basis - SNCR	NO _x -Reingas-gehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis - SCR	Kosteneffizienz Basis - SCR	Inkrement. Kosteneffizienz SNCR - SCR
	MW	% GFWL	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/tNO _x	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/tNO _x	€/tNO _x
Anlage 1	289	72%	450	225	547	2,9	730	1 335	70	924	18,3	2 445	2 645	4 542
Anlage 2	179	75%	450	225	339	2,2	496	1 460	70	574	13,7	1 788	3 117	5 516
Anlage 3	123	31%	356	178	185	1,7	368	1 991	55	312	10,9	1 401	4 491	8 111
Anlage 4	254	30%	351	175	375	2,7	657	1 754	54	634	16,9	2 247	3 546	6 142
Anlage 5	76	45%	425	213	135	1,3	251	1 859	66	229	8,2	1 025	4 483	8 283
Anlage 6	51	77%	450	225	97	1,0	187	1 931	70	163	6,5	799	4 890	9 177
Anlage 7	158	21%	305	152	203	2,0	448	2 210	47	343	12,7	1 649	4 807	8 567
Anlage 8	89	10%	250	125	94	1,4	285	3 045	39	158	9,0	1 138	7 185	13 180
Anlage 9	215	5%	227	114	205	2,4	573	2 795	35	346	15,3	2 010	5 804	10 161
Anlage 10	170	0%	200	100	143	2,1	475	3 320	31	242	13,3	1 728	7 142	12 678
Anlage 11	63	0%	200	100	53	1,2	219	4 124	31	90	7,3	915	10 173	18 934
Anlage 12	46	0%	200	100	39	0,9	172	4 463	31	65	6,0	746	11 453	21 576

Quelle: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Legende: GFWL=Gesamtf Feuerungswärmeleistung, KK = Kapitalkosten, BK = Betriebskosten, GAK = Gesamtanschaffungskosten (Planung/ Lieferung/Montage)

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbeispiele

Dieses Verfahren wird in Raffinerien zur Rauchgasentstickung in Prozessöfen und Kesseln eingesetzt. Für ölbefeuerte Prozessöfen liegen nur begrenzte Erfahrungen mit dem SNCR-Verfahren vor. Laut einer in den USA durchgeführten Studie wird das SNCR-Verfahren weitaus seltener zur Rauchgasentstickung angewendet als das SCR-Verfahren. Nur in 12 von insgesamt 150 Kesseln/Ofenanlagen in 8 Raffinerien findet das SNCR-Verfahren Anwendung. In der EU wird die SNCR-Technik z.B. in der Shell Raffinerie Göteborg zur Entstickung der Rauchgase eines Dampfkessels eingesetzt.

Literatur

[17, Jeavons & Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [194, Winter 2000], [246, AL Group 2001], [Questionnaire n° 13]

4.10.4.7 Selektive katalytische Reduktion (SCR)**Beschreibung**

Siehe Abschnitt 4.23.3.3.

Ökologischer Nutzen

Mit der SCR-Technik können in Raffineriekesseln und -öfen sowie auch in Gasturbinenanwendungen NO_x-Minderungsgrade von 80 – 95 % erreicht werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Generelle Wechselwirkungen werden in Abschnitt 4.23.3.3 behandelt.

In Mineralölraffinerien sind insbesondere die folgenden Aspekte zu beachten:

- Wie beim SNCR-Verfahren kann es bei Einsatz schwefelhaltiger Brennstoffe, wie z.B. Raffinerieflüssigbrennstoffe, zu Problemen mit der Bildung von Ammoniumsulfaten kommen, die zu Ablagerungs- und Korrosionsproblemen in den nachgeschalteten Aggregaten führen. Ammoniumsulfat neigt außerdem zur Aerosolbildung und kann zu höheren Staubemissionen führen.
- Wie beim SNCR-Verfahren bergen die Lagerung und Handhabung von gasförmigem oder verflüssigtem Ammoniak ein hohes Gefahrenpotenzial. Soweit eine Lagerung dieser Stoffe nicht zu umgehen ist, sollten eine Risikobeurteilung durchgeführt und geeignete Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Soweit technisch möglich ist Ammoniakwasser (25%) der Vorzug zu geben.

Betriebsdaten

In einer Shell Raffinerie (SE) wurde ein bestehender ölbefuenerter Kessel mit einer Leistung von 68 MW mit SCR-Technik nachgerüstet (1998). Damit wird ein NO_x-Reingaswert von 16 mg/MJ (55 mg/Nm³ bei 3 % O₂) erreicht. Dies entspricht einem NO_x-Minderungsgrad von etwa 94 % bei einem Ammoniakslupf von weit unter 5 ppm. In der Preem Raffinerie Lysekil (SE) wird eine SCR-Anlage zur Entstickung des Regeneratorrauchgases in der FCC-Anlage betrieben (siehe Abschnitt 4.5.4.1). Die Preem Raffinerie Göteborg (SE) betreibt zwei SCR-Anlagen, eine in der Reforming-Anlage und eine in einer der beiden atmosphärischen Destillationsanlagen.

Im Kraftwerk der STEAG (TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland) sind die drei ölbefeuerten Dampferzeuger (mit einer Leistung von je 160 t/h Dampf (100 bar, 505 °C) bei einem Brennstoffverbrauch von 12 t/h (schweres Heizöl mit 3,7 % S) mit einer SCR-Anlage (in High-Dust-Schaltung) ausgerüstet, um den vorgeschriebenen NO_x-Grenzwert von unter 150 mg/m³

einzuhalten. Weitere Daten zu diesem Anwendungsbeispiel sind in der nachstehenden Tabelle 4.56 aufgeführt.

Tabelle 4.56: Emissionswerte des Kraftwerks in der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland

Parameter (Jahresmittelwert 2009)	Rohgas	Reingas
Rauchgasvolumenstrom, feucht (m ³ /h, 7 % O ₂)	171 690	188 249
Temperatur (°C)	<180	<76
Staub (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	220	<10
NO _x , angegeben als NO ₂ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	800	<150
SO ₂ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	<4 100	
SO ₃ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)	650	<10
SO _x , angegeben als SO ₂ (mg/Nm ³ , 3 % O ₂)		<220

Ferner wurden von CONCAWE Daten zu zwei SCR-Anlagen in Raffinerien veröffentlicht. Eine davon wird zur Rauchgasentstickung hinter einem mischbefeuchten Prozessofen, die andere zur Entstickung der Rauchgase von vier mischbefeuchten Kesseln eingesetzt, die über einen gemeinsamen Kamin abgeleitet werden. In beiden Fällen wird ein NO_x-Minderungsgrad von 80 – 82 % mit Reingaswerten zwischen 90 – 120 mg/Nm³ (3 % O₂) erreicht.

Ein weiteres aktuelles Beispiel ist eine SCR-Anlage zur Entstickung der Rauchgase einer 19 MW-Gasturbine in einer französischen Raffinerie. Nach Wiederaufnahme des Betriebs 2009 sanken die NO_x-Emissionen um 80 % gegenüber den zuvor erreichten Werten (max. 350 mg/Nm³) auf maximal <65 mg/Nm³ (15 % O₂). Der Energieverbrauch wurde mit 2 % der Stromerzeugungsleistung angegeben.

Anwendbarkeit

Einschränkungen, die generell für eine Nachrüstung bestehender Feuerungsanlagen mit SCR-Technik zu beachten sind, ergeben sich hauptsächlich aus dem Platzbedarf sowie den Druck- und Temperaturerfordernissen und werden in Abschnitt 4.23.3.3 übergreifend erörtert.

In schwerölbefeuerten Raffineriekesseln und -öfen enthält die Flugasche Metalloxide, Ruß und Koks. Der Flugaschegehalt im unbehandelten Rauchgas liegt im Bereich von 100 – 600 mg/Nm³ (wobei sich der obere Wert auf Vakuumrückstände bezieht). Unter diesen Bedingungen besteht das Risiko, dass sich der SCR-Katalysator mit Flugasche und Sulfaten zusetzt. Bedingt durch den hohen Schwefelgehalt (2,5 – 4 %) von Vakuumrückständen besteht bei diesem Brennstoff grundsätzlich ein höheres Risiko bezüglich Sulfatablagerungen.

Darüber hinaus ist die NO_x-Minderungsleistung auch von der NO_x-Eingangskonzentration abhängig. Selbst unter optimalen Temperaturbedingungen setzt die technisch erreichbare Konversionsrate und damit der erreichbare NO_x-Reingasgehalt aufgrund der spezifischen Durchmischungsbedingungen und Reaktionskinetik eine Mindest-NO_x-Eingangskonzentration voraus.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für eine SCR-Anlage sind abhängig vom Brennstoff, Rauchgasvolumenstrom und den einzuhaltenden NO_x-Emissionswerten.

Bei neuen Kraftwerken liegen die Kosten für eine SCR-Anlage im Bereich von EUR 25 – 110/kW. Die Betriebskosten sind minimal und fallen hauptsächlich für NH₃ an.

Kostenbeispiele für die Nachrüstung von SCR-Anlagen in Reingas- und Rohgasschaltung in Raffineriekraftwerken sind jeweils in Tabelle 4.57 und Tabelle 4.58 aufgeführt. Die beiden Kostenaufstellungen beziehen sich auf das bereits erwähnte Kraftwerk der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland, dessen Emissionswerte in Tabelle 4.56 enthalten sind.

Tabelle 4.57: Hauptkostenfaktoren für das SCR-Verfahren (Reingasschaltung)

Kostenangaben (Reingasschaltung), Basis 1998	Wert	EUR/Einheit	EUR/a
Betriebsstunden (h/a)	8 000		
Investitionskosten (EUR)	3 270 278		
Basis für die jährliche Rückzahlung: Anzahl Jahre Zinssatz (%)	15 6		
Jährliche Rückzahlung einschl. Zinsen (EUR/a)	336 717		
Anteilige Investitionskosten einschl. Zinsen			336 717
Katalysatorvolumen (m ³)	20		
Standzeit (Jahre)	15		
Katalysator austausch (m ³ /a)	1,33	14 535 EUR/m ³	
Durchschnittliche Kosten für Katalysator austausch (EUR/a)	19 379		
Katalysatoren			19 379
Wartung + Verschleiß (in % Investitionskosten)	2		
Wartung + Verschleiß (EUR/a)	65 406		
Wartung + Verschleiß			65 406
Druckverlust (mbar)	35		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	11 806,67	3,63 EUR/GJ	343 210
Elektrische Energie (kWh/h)	610	0,07 EUR/kWh	319 187
Ammoniakwasser (kg/h)	46,20	0,25 EUR/kg	94 001
Gesamtkosten (1998)			1 177 900
Anmerkung: SCR-Anlage in Reingasschaltung zur Entstickung eines Rauchgasvolumenstroms von 250 000 Nm ³ /h in einem Raffineriekraftwerk; NO _x -Minderung von einer Rohgaskonzentration von 500 mg /Nm ³ , bezogen auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt, auf eine Reingaskonzentration von <100 mg /Nm ³			

Tabelle 4.58: Hauptkostenfaktoren für das SCR-Verfahren (Rohgasschaltung)

Kostenangaben (Rohgasschaltung), Basis 1998	Wert	EUR/Einheit	EUR/a
Betriebsstunden (h/a)	8 000		
Investitionskosten (EUR)	2 180 185		
Basis für die jährliche Rückzahlung: Anzahl Jahre Zinssatz (%)	15 6		
Jährliche Rückzahlung einschl. Zinsen (EUR/a)	224 478		
Anteilige Investitionskosten einschl. Zinsen			224 478
Katalysatorvolumen (m ³)	35		
Standzeit (Jahre)	8		
Katalysator austausch (m ³ /a)	4,38	14 535 EUR/m ³	
Durchschnittliche Kosten für Katalysator austausch (EUR/a)	63 589		
Katalysatoren			63 589
Wartung + Verschleiß (in % Investitionskosten)	2		
Wartung + Verschleiß (EUR/a)	43 604		
Wartung + Verschleiß			43 604
Druckverlust (mbar)	8		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	0	3,63 EUR/GJ	0
Elektrische Energie (kWh/h)	160,07	0,07 EUR/kWh	83 753
Ammoniakwasser (kg/h)	46,20	0,25 EUR/kg	94 001
Gesamtkosten (1998)			509 425
Anmerkung: SCR-Anlage in Rohgasschaltung zur Entstickung eines Rauchgasvolumenstroms von 250 000 Nm ³ /h in einem Raffineriekraftwerk; NO _x -Minderung von einer Rohgaskonzentration von 500 mg/Nm ³ , bezogen auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt, auf eine Reingaskonzentration von <100 mg/Nm ³			

Tabelle 4.59 zeigt ein weiteres Kostenbeispiel zur Nachrüstung eines Reformerofens in einer schwedischen Raffinerie (Preem), ebenfalls in 1998.

Tabelle 4.59: Investitionskosten für die Nachrüstung eines Reformerofens mit SCR-Technik (1998)

	Daten	Bemerkungen
Kapazität	68 MW	Thermische Leistung des Reformerofens insgesamt
NO_x-Minderungsgrad (Auslegung)	90 %	Ausgelegt für niedrige Rauchgastemperaturen: 185 °C Ammoniakschlupf: 5 ppm
Erreichter NO_x-Minderungsgrad im Betrieb	91 %	Bis 2009 erreichter Minderungsgrad 2009: 75 % einschließlich eines einmonatigen Revisionsstillstands
Investitionskosten (1998)	EUR 3,2 Millionen	

Kostendaten für SCR- und SNCR- Anlagen in Feuerungsanlagen unterschiedlicher Leistung und für unterschiedliche NO_x-Minderungsleistungen sind in Tabelle 4.55 zusammengestellt.

In einer weiteren Kostenschätzung, die 2007 für Raffinerien in Colorado (USA) durchgeführt wurde, werden die potenziellen Investitions- und Betriebskosten für die Nachrüstung bestehender Kessel und Prozessöfen bei einer angenommenen NO_x-Minderung von 70 – 90 % auf EUR 2 000 – 6 054 (USD 2 708 – USD 8 201) pro Jahr und Tonne abgeschiedenes NO_x veranschlagt (Umrechnungskurs 0,738 22 zum 01/07/2007).

Für die Nachrüstung einer 19 MW-Gasturbine in einer französischen Raffinerie wurden folgende Kosten genannt:

- Gesamtanschaffungskosten (2008): EUR 7 Mio.
- Jährliche Kapitalkosten: EUR 200 000

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbeispiel(e)

In Raffinerieenergiesystemen wird das SCR-Verfahren zur Rauchgasentstickung hinter Gasturbinen, Prozesskesseln und Prozessöfen eingesetzt, wie z.B. Naphtha-Reformer, Dampfreformer, atmosphärische und Vakuumdestillation, thermische Spalt- und Hydrieranlagen. Aus einem Bericht über US-Raffinerien geht hervor, dass das SCR-Verfahren zur Entstickung von 20,7 % (bzw. 31 Kesseln/Prozessöfen) der insgesamt 150 Kessel-/Ofenanlagen eingesetzt wird. In den acht untersuchten Raffinerien wird das SCR-Verfahren ferner auch hinter vier Turbinen angewendet.

Literatur

[17, Jeavons & Francis 2008], [36, CONCAWE 4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [246, AL Group 2001], [Questionnaire n° 9]

4.10.4.8 Niedertemperatur-Oxidation

Beschreibung

Siehe Abschnitt 4.23.3.1.

Ökologischer Nutzen

Verringerung der NO_x-Emissionen um 90 – 95 % auf einen NO_x-Reingasgehalt von 10 ppm.

Siehe Abschnitt 4.23.3.1.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das Niedertemperatur-Oxidationsverfahren (LoTO_x) setzt einen nachgeschalteten Wäscher voraus, der, sofern nicht bereits vorhanden, neu installiert werden muss. Das im Wäscher anfallende Abwasser muss einer geeigneten Behandlung unterzogen werden. Zu berücksichtigen ist auch eine eventuell erhöhte Nitratfracht im Zulauf der zentralen Abwasserbehandlungsanlage mit den resultierenden Kosten für die Nitrateliminierung. Bei dem Verfahren fällt verdünnte Salpetersäure an, die mit Hilfe des im Wäscher eingesetzten alkalischen Reaktionsmittels neutralisiert werden muss.

Zur Oxidation von NO_x zu löslichen höheren Stickstoffoxiden wird Ozon benötigt, das vor Ort in einer Ozonanlage hergestellt werden sollte. Bei der Ozonerzeugung wird Sauerstoff und elektrische Energie verbraucht.

Betriebsdaten

Die NO_x-Minderungsleistung ist eine direkte Funktion der eingedüsten Ozonmenge, die in Abhängigkeit vom eingestellten NO_x-Reingaswert geregelt wird. Der NO_x-Reingasgehalt kann durch Veränderung des Sollwerts an der Systemsteuerung eingestellt werden. Wie aus den berichteten Werten hervorgeht, wird die Regelung so eingestellt, dass die Genehmigungsaufgabe von 20 ppm eingehalten wird.

Anwendbarkeit

Das LoTO_x-Verfahren arbeitet in einem optimalen Temperaturbereich unter 150 °C und benötigt zur Aufrechterhaltung der Prozessbedingungen keine zusätzliche Wärmezufuhr von außen. Auf diese Weise ist eine maximale Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas vor der Entstickung möglich. Diese Technik ist sowohl für Neuanlagen als auch Nachrüstungen geeignet.

Bei Nachrüstungen muss unter Umständen ein separater Reaktor zur Unterbringung des Ozoneindüsystems und Bereitstellung des erforderlichen Reaktionsraums errichtet werden. Ein Nachteil dieser Technologie ist der auftretende Ozonschlupf. Berücksichtigt werden müssen auch die erhöhte Anforderung an die Ausführung und Sicherheit der Ozonanlage sowie die vorgeschriebenen Personenschutzmaßnahmen.

Auch die zusätzlich erforderliche Abwasserbehandlungskapazität kann eine Einschränkung für den Einsatz dieser Technologie darstellen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass ein ausreichender Flüssigsauerstoffvorrat zur Versorgung des Ozonerzeugers benötigt wird. Eine weitere Einschränkung kann der hohe Platzbedarf dieser Systeme darstellen.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Einhaltung sehr niedriger Emissionswerte bei Anlagen, die bereits mit einem Nasswäscher ausgestattet sind oder für die ein Nasswäscher vorgesehen ist.

Anwendungsbeispiele

In den USA wird dieses Verfahren seit 1997 hinter zwei kleineren gasbefeuerten Dampferzeugern (Kalifornien) und in einem 25 MW-Kohlekraftwerk (Ohio) eingesetzt.

Literatur

[18, Confuorto 2007]

4.10.4.9 Katalytische Reduktion von CO und NO_x

Beschreibung

Dieses Verfahren arbeitet mit nur einem Katalysator bestehend aus einem Platinträger mit Kaliumcarbonatbeschichtung (K_2CO_3), der abwechselnd beladen (Oxidation/Absorption) und regeneriert wird. Am Katalysator erfolgt gleichzeitig die Oxidation von CO zu CO₂ und NO zu NO₂, wobei das gebildete NO₂ an der Kaliumcarbonatbeschichtung des Katalysators adsorbiert wird. Zur Katalysatorregeneration wird unter Ausschluss von Sauerstoff ein sorgfältig eingestelltes Regenerationsgasgemisch aus Dampf, Wasserstoff und Kohlendioxid über die Katalysatoroberfläche geleitet. Dabei werden die Nitrate zu Stickstoff reduziert. Zur SO₂-Abscheidung sowie zum Schutz des CO-/NO_x-Reduktionskatalysators bei Verfeuerung schwefelhaltiger Brennstoffe wird eine zusätzliche Katalysatorlage benötigt.

Da die Regeneration eine sauerstofffreie Atmosphäre erfordert, muss die Rauchgaszufuhr zu der zu regenerierenden Katalysatorlage unterbrochen werden. Dies geschieht mit Hilfe von Jalousienklappen, die jeweils vor und nach den einzelnen Katalysatorlagen angeordnet sind. Während des Regenerierbetriebs sind diese Jalousienklappen geschlossen und das Regeneriergasventil ist geöffnet.

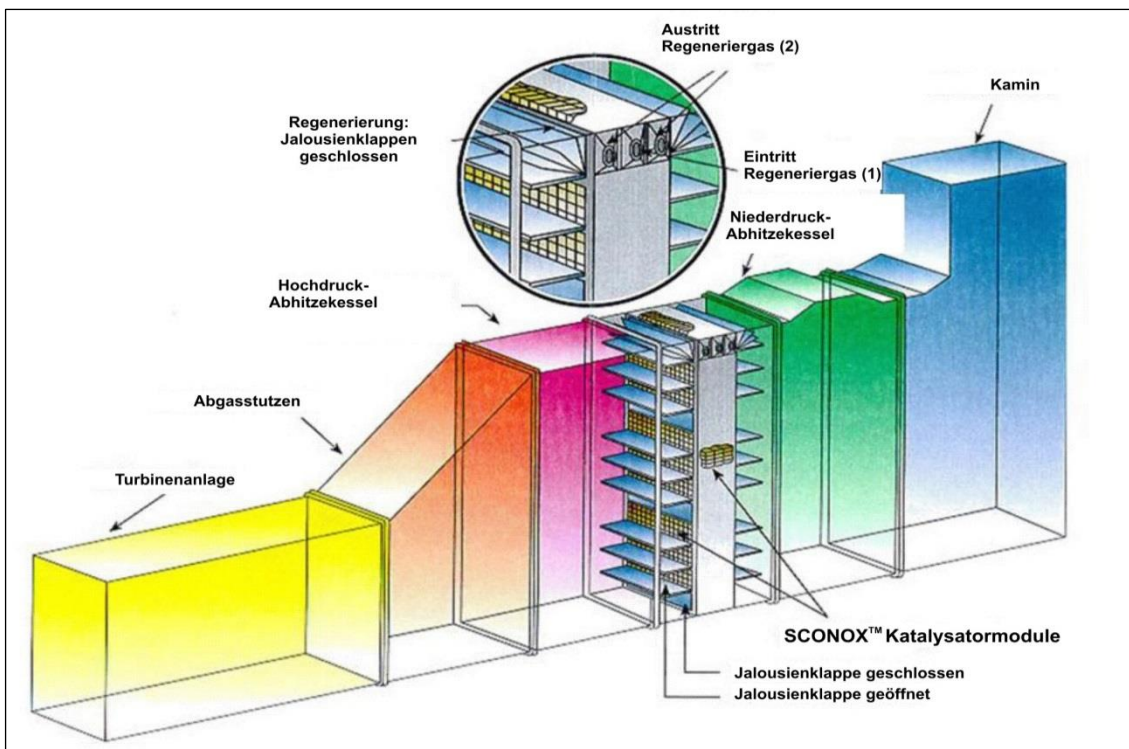


Abbildung 4.39: Schema des katalytischen Reaktorsystems

Ökologischer Nutzen

Dieses Verfahren ermöglicht den Betrieb von GuD-Anlagen mit extrem niedrigen NO_x-Emissionen. Gleichzeitig erfolgt auch eine Umsetzung von CO und flüchtigen organischen

Verbindungen (außer Methan) und somit eine Verringerung dieser Emissionskomponenten. Das Verfahren arbeitet ohne Ammoniak. In Verbindung mit einem Entschwefelungskatalysator kann dieses Verfahren ggf. auch zur Rauchgasentschwefelung eingesetzt werden. Folgende Emissionswerte/Minderungsgrade können erreicht werden:

- NO_x -Emissionen unter 2 ppm (4 mg/Nm³, angegeben als NO_2 , bezogen auf Normbedingungen 0 °C; 1 mbar)
- CO-Umsatz zu CO_2 : 90 %
- Minderungsgrade für flüchtige organische Verbindungen außer Methan (NMVOC) von über 90 % bei 315°C
- Bei einer Temperatur von 150°C wurden Minderungsgrade von jeweils 97% und 94 % für Formaldehyd und Acetaldehyd nachgewiesen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Der Katalysator ist anfällig für Fouling durch Schwefelverbindungen im Rauchgas, so dass unter Umständen ein zusätzlicher Katalysator zur Schwefelabscheidung eingesetzt werden muss. Bei diesem Verfahren werden CO_2 , H_2O , N_2 und Spuren von SO_2 in die Atmosphäre emittiert. Zur Entfernung von Staubablagerungen und Katalysatorgiften muss der Katalysator ein- bis zweimal pro Jahr mit vollentsalztem Wasser und einer Kaliumcarbonatlösung (K_2CO_3) gereinigt werden. Da von dem Reinigungsabwasser keine Boden- oder Gewässerverschmutzung ausgeht, kann es nach einer Neutralisation in den Vorfluter geleitet werden. Die Edelmetalle des verbrauchten Katalysators haben einen wirtschaftlichen Wert und können zurückgewonnen werden. Die Entsorgung des verbrauchten Katalysators ist unproblematisch.

Betriebsdaten

Das Verfahren benötigt elektrische Energie für die Steuer- und Regelsysteme, Armaturen und Stellantriebe, Erdgas sowie Dampf zur Erzeugung von Regeneriergas und als Trägermedium. Der Druckverlust über den Katalysator liegt normalerweise zwischen 8,5 mbar und 15 mbar. Die optimalen Betriebstemperaturen liegen zwischen 150 °C und 370 °C. Der Betriebsmittelverbrauch beträgt 1590 kg/h Dampf (333 – 389 °C) und 14 kg/h Erdgas bei Einsatz hinter einer 25 MW-Gasturbine.

Die amerikanische Umweltbehörde EPA hat (in einem Schreiben vom 19. November 1999) Bedenken hinsichtlich der technischen Unsicherheiten eines solchen Verfahrens, insbesondere bei Einsatz in großen GuD-Kraftwerken geäußert.

Anwendbarkeit

Sowohl für Neuanlagen als auch für Nachrüstungen geeignet. Die Anlage kann im Temperaturbereich von 150 °C bis 370 °C ohne Beeinträchtigung der Leistung der Gasturbine betrieben und wie konventionelle SCR-Reaktoren hinter dem Kessel oder im Abhitzekekesselsystem angeordnet werden. Der Platzbedarf ist vergleichbar mit dem konventioneller SCR-Anlagen.

Wirtschaftlichkeit

In der nachfolgenden Tabelle sind die Kosten dieser Technologie für ein typisches gasbefeuertes Kombikraftwerk mit einer Leistung von 400 MW angegeben. Die Angaben beziehen sich auf 8'000 Betriebsstunden pro Jahr und eine NO_x -Minderung von 25 ppm auf 5 ppm (50 bis 10 mg/Nm³, angegeben als NO_2 , bezogen auf Normbedingungen 0 °C; 1 mbar) entsprechend einer Frachtreduzierung von ca. 666 t NO_x /a. Berücksichtigt wurden Investitionskosten, Betriebs- und Wartungskosten sowie die jährlichen indirekten Kosten.

Kosten	Mio. EUR	Berücksichtigt
Investitionskosten	19,2	Lieferung, Montage und Inbetriebnahme
Betriebs- und Wartungskosten	1,6	Allgemeine Instandhaltung Dampf- und Erdgasverbrauch für die Katalysatorregeneration Systemdruckverlust (ca. 10 mbar) (umgerechnet auf Stromverbrauch) Durchschnittliche Kosten pro Jahr für Katalysatoraustausch (Katalysatorstandzeit: 7 Jahre für die rohgasseitig erste Katalysatorlage) Katalysatorentsorgung/Erlös für Edelmetalle
Anmerkung: Zusätzliche jährliche indirekte Kosten, die beim Katalysatorhersteller anfallen, sind nicht berücksichtigt.		

Für eine NO_x-Minderung von 25 ppm auf 2 ppm (von 50 auf 4 mg/Nm³, angegeben als NO₂, bei Normbedingungen 0 °C; 1 mbar) erhöhen sich die Investitionskosten aufgrund des zusätzlich benötigten Katalysators entsprechend. Auch die Instandhaltungskosten steigen bedingt durch den höheren Erdgas- und Energieverbrauch sowie dem höheren Druckverlust.

Eine weitere Quelle nennt Investitionskosten in Höhe von EUR 6,2 Mio. für den Einsatz dieses Verfahrens hinter einer 25 MW_e-Gasturbine. Die jährlichen Betriebskosten werden auf ca. EUR 0,42 Mio. beziffert, einschließlich Wartung, Dampf und Erdgas, Druckverlust des Systems und Kosten für den Katalysatoraustausch.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Einhaltung extrem niedriger Emissionsgrenzwerte für NO_x und Einschränkungen bezüglich Rauchgasentstickungsverfahren auf Basis Ammoniak in dicht besiedelten Regionen.

Anwendungsbeispiele

Diese Technologie wird in den USA in kleinen gasbefeuerten Kraftwerken eingesetzt, z.B. hinter einer 32 MW-Gasturbine in einem Heizkraftwerk mit Fernkälteanlage im Bundesstaat Kalifornien.

Literatur

[91, JEA 2008], [207, TWG 2001], [211, Power 2000]

4.10.5 Maßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen

Soweit keine schweren Rückstände als Brennstoff eingesetzt werden, sind die Staubemissionen (einschl. staubgebundene Schwermetalle) aus Raffinerief Feuerungsanlagen in der Regel sehr gering. Staubförmige Emissionen können durch verschiedene nachgeschaltete Maßnahmen, wie z.B. Elektrofilter, Gewebefilter und Nassabscheider, verringert werden (siehe Abschnitt 4.23.4).

4.10.5.1 Umstellung auf feststoffarme Brennstoffe

Beschreibung

Raffinerieheizgas und aufbereitete flüssige Raffineriebrennstoffe (Hydrotreating) haben einen niedrigeren Feststoffgehalt als schwere flüssige Raffineriebrennstoffe. Eine Umstellung auf feststoffarme Brennstoffe bewirkt eine Minderung der staubförmigen Emissionen. Bezüglich erreichbarer Reingasstaubgehalte, medienübergreifender Auswirkungen, Betriebsdaten, Anwendbarkeit und Wirtschaftlichkeit wird auf Abschnitt 4.10.2 und 4.10.3.1 verwiesen.

4.10.5.2 Dampferstäubung von Flüssigbrennstoffen

Beschreibung

Die Aufgabe des flüssigen Raffineriebrennstoffs zusammen mit Dampf bewirkt eine feine Zerstäubung des Flüssigbrennstoff-/Dampfgemischs und eine Senkung der Feststoffbeladung.

Ökologischer Nutzen

Rauchgase aus älteren Prozessöfen, die mit Raffinerieflüssigbrennstoffen befeuert werden, können Staubgehalte von $500 - 1\,000 \text{ mg/Nm}^3$ aufweisen. Mit neuen optimierten Dampferstäubungsbrennern lassen sich Staubemissionswerte im Bereich von $20 - 250 \text{ mg/Nm}^3$ erreichen (siehe Abschnitt 4.10.3.1). Bei Kesseln liegen diese Werte im Durchschnitt niedriger. Bei den eingesetzten Flüssigbrennstoffen (Feststoffgehalt) liegen die typischen mit Low- NO_x -Dampferstäubungsbrennern erreichbaren Staubemissionen derzeit im Bereich von $150 - 500 \text{ mg/Nm}^3$.

Medienübergreifende Auswirkungen

Durch verbesserte Zerstäubung des Heizöls reduziert sich die Tröpfchengröße mit einer damit einhergehenden Erhöhung der Verbrennungsintensität. In der Folge können aufgrund der höheren Flammentemperaturen erhöhte NO_x -Emissionen auftreten.

Anwendbarkeit

Die Dampferstäubung ist ein gängiges Verfahren für mit Flüssigbrennstoffen befeuerte Feuerungsanlagen/Kessel.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung staubförmiger Emissionen.

Literatur

[168, VROM 1999]

4.10.5.3 Elektrofilter (EGR)

Beschreibung

Nähere Informationen hierzu sind Abschnitt 4.23.4.2 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Mit Elektrofiltern sind Reingasstaubgehalte von $<10 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ entsprechend Abscheidegraden von bis zu 95 % erreichbar. Rußablagerungen auf den Kesselheizflächen müssen in regelmäßigen Abständen mittels Rußbläsern entfernt werden, um eine Beeinträchtigung des Kesselbetriebs zu vermeiden. Während der Rußblasezyklen können Staubemissionsspitzen von bis zu $2\,000 \text{ mg/Nm}^3$ auftreten. Elektrofilter und vergleichbare Entstaubungseinrichtungen gewährleisten eine wirkungsvolle Staubabscheidung auf ein akzeptables Restniveau im Normalbetrieb, sind jedoch nicht für Staubsitzen ausgelegt. Die i.d.R. höheren durchschnittlichen Reingaswerte von Elektrofiltern hinter Prozessöfen liegen in Staubsitzen während des Rußblasens begründet.

Medienübergreifende Auswirkungen

Verbrauch von elektrischer Energie, Entsorgung der abgeschiedenen Stäube und ggf. Ammoniakemissionen. Eine nähere Beschreibung ist in Abschnitt 4.23.4 zu finden.

Betriebsdaten

Weitere Einzelheiten sind Abschnitt 4.23.4 zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Elektrofilter werden vielfach in FCC-Anlagen, Wärmekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen eingesetzt. Bei hohem elektrischem Widerstand der

abzuscheidenden Stäube wird eine zufriedenstellende Staubabscheidung schwierig. Sie eignen sich sowohl für Neuanlagen als auch für Nachrüstungen. Elektrofilter haben einen hohen Platzbedarf.

Wirtschaftlichkeit

Typische Investitionskosten (betriebsbereite Erstellung) für ein Elektrofilter liegen im Bereich von EUR 1 – 3,8 Mio.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der Staubemissionen einschließlich staubgebundener Schwermetalle und weiterer gesundheitsschädlicher Stoffe.

Anwendungsbeispiele

Zur Entstaubung von Rauchgasen aus der Verbrennung von schwerem Heizöl werden überwiegend Nasselektrofilter eingesetzt. Im Raffineriesektor finden Elektrofilter sowohl in FCC-Anlagen als auch in Schweröl- und Rückstandskrackanlagen Anwendung. Sie eignen sich zur Entstaubung von Rauchgasen aus der Verbrennung von Schweröl oder festen Brennstoffen.

Literatur

[151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Austria 1998]

4.10.6 Maßnahmen zur Minderung von SO_x-Emissionen

Die Schwefeldioxidemissionen werden direkt vom Schwefelgehalt des Raffinerieheizgases und der eingesetzten Flüssigbrennstoffe bestimmt. Maßnahmen zur Verringerung von SO₂-Emissionen umfassen Brennstoffoptimierung, Brennstoffentschwefelung (Hydrotreating, siehe Abschnitt 4.10.2.3) oder die Rauchgasentschwefelung. Je niedriger der Schwefelgehalt des Brennstoffs, desto niedriger ist die Schwefeldioxidemission. Nachstehend werden Techniken zur Rauchgasentschwefelung einschließlich Additivzugabe zum Brennstoff beschrieben. Eine allgemeine Beschreibung der einzelnen Techniken ist in Abschnitt 4.23.5.4 zu finden.

4.10.6.1 Additivzugabe zum Brennstoff

Beschreibung

- Technik 1: Zugabe von Kalk oder Kalkstein zum Brennstoff zur Einbindung von Schwefeloxiden
- Technik 2: Zugabe von Additiven auf Magnesiumbasis, um die SO₂-Oxidation zu SO₃ zu unterbinden. Magnesium reagiert mit dem bei der Schwerölverbrennung gebildeten Vanadiumpentoxid.

Ökologischer Nutzen

- Technik 1: Durch Additivzugabe zum Brennstoff lassen sich theoretisch SO₂-Minderungsgrade von 90 % erreichen. Allerdings erfordert dies eine Kalksteindosierung von 100 % über der stöchiometrischen Menge.
- Technik 2: Ziel dieser Technik ist nicht die Minderung von SO_x-Emissionen, sondern vielmehr die Vermeidung einer sichtbaren Abgasfahne durch Verringerung der SO₃-Bildung.

Medienübergreifende Auswirkungen

- Technik 1: Als Reaktionsprodukt fällt ein Kalkstein-/Gipsgemisch an, das entsorgt werden muss.
- Technik 2: Keine besonderen Auswirkungen, die der Erwähnung bedürfen.

Betriebsdaten

Technik 2: Die Additivdosierung erfolgt in einer Menge von ca. einem Liter pro 5,6 Tonnen verfeuerter Flüssigbrennstoff.

Anwendbarkeit

- Technik 1: In konventionellen Raffineriekesseln und -öfen ist eine in-situ-Entschwefelung durch Kalk- oder Kalksteinzugabe in die Brennkammer nicht möglich. Bei Wirbelschicht- oder zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen/-dampferzeugern, die mit Petrolkoks oder schwerem Bitumen aus der Solvententasphaltierung befeuert werden, bietet sich die Kalk-/Kalksteinzugabe in die Brennkammer als Maßnahme zur SO₂-Minderung an.
- Technik 2: Diese Technik wurde 2008 in einer europäischen Raffinerie getestet, um die Sichtbarkeit der Rauchgasfahne von zwei der insgesamt sechs Kessel zu reduzieren. 2010 wurde diese Technik wieder aufgegeben, da der Effekt quantitativ nicht nachgewiesen werden konnte.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der Schwefeloxidemissionen.

Literatur

[151, Sema, Sofres 1991], [Questionnaire No 45]

4.10.6.2 Rauchgasentschwefelungsverfahren**Beschreibung**

Zur Rauchgasentschwefelung kommen u.a. die Kalksteinwäsche, das Walther-Verfahren, das Wellman-Lord-Verfahren, das Sprühabsorptions-, Trockensorptions-, SNO_x- und das Meerwasserwaschverfahren in Betracht. Einzelheiten zu diesen Verfahren sind in Abschnitt 4.23.5.4 aufgeführt.

Wirtschaftlichkeit

Eine aktuelle Kostengegenüberstellung für Nasswäscher und Brennstoffsubstitution (Substitution von Raffinerieheizöl durch Erdgas) zeigt Tabelle 4.60 (Daten aus [139, CONCAWE 6/11 2011]).

Tabelle 4.60: Rauchgasentschwefelungsverfahren für Feuerungsanlagen – Kostengegenüberstellung für Nasswäscher und Substitution von Raffinerieheizöl (RFO) durch Erdgas

Rauchgasentschwefelung in Feuerungsanlagen (Nettodifferenz zwischen EG -und RFO-Kosten 75€/t Heizöläquivalent)														
Ausgangsbasis		Substitution von Raffinerieheizöl durch Erdgas								Installation eines Nasswäschers				
		Nettokosten für Erdgas (monetärer Wert des substituierten RFO in €/t Heizöläquivalent)								Minde- rungs- grad	Jährl. KK	Fixe BK	Var. BK (50MW)	
		(einschl. jährl. KK des Pipelineprojekts zur Erdgasversorgung der Raffinerie)								90%	7,4%	4%	433	
	Feuerungswärme- leistung	Öl	S-Gehalt Öl	SO ₂ -Reingehalt	SO ₂ -Reingehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährliche KK Basis - Erdgas	Kosteneffizienz Basis - Erdgas	SO ₂ -Reingehalt	Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährliche KK Basis - Nasswäscher	Kosteneffizienz Basis - Nasswäscher
	MW	% GFWL	%	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/a	M€	k€/a	€/tSO ₂	mg/Nm ₃	t/a	M€	k€/a	€/tSO ₂
Anlage 1	289	72%	1,8%	2 616	484	5 180	k.A	12 091	2 334	262	5 721	34,4	6 422	1 123
Anlage 2	179	75%	1,7%	2 282	165	3 194	k.A	7 812	2 446	228	3 098	25,8	4 497	1 452
Anlage 3	123	31%	3,9%	2 222	163	2 133	k.A	2 251	1 056	222	2 072	20,6	3 416	1 649
Anlage 4	254	30%	0,9%	569	118	964	k.A	4 473	4 642	57	1 095	31,8	5 832	5 326
Anlage 5	76	45%	0,9%	777	102	429	k.A	1 991	4 642	78	444	15,4	2 408	5 418
Anlage 6	51	77%	0,4%	531	10	224	k.A	2 284	10 212	53	205	12,2	1 828	8 901
Anlage 7	158	21%	0,5%	191	16	232	k.A.	1 938	8 337	19	228	24,0	4 103	17 961
Anlage 8	89	10%	1,1%	209	21	141	k.A.	522	3 714	21	141	17,0	2 705	19 179
Rauchgasentschwefelung in Feuerungsanlagen (Nettodifferenz zwischen EG- und RFO-Kosten 100€/t Heizöläquivalent)														
		Nettokosten für Erdgas (monetärer Wert des substituierten RFO in €/t Heizöläquivalent)								100	%	%	%GAK/ a	k€/a
		(einschl. jährl. KK für Pipelineprojekt zur Erdgasversorgung der Raffinerie)								90%	7,4%	4%	433	
Anlage 1	289	72%	1,8%	2 616	484	5 180	k.A	16 121	3 112	262	5 721	34,4	6 422	1 123
Anlage 2	179	75%	1,7%	2 282	165	3 194	k.A	10 416	3 261	228	3 098	25,8	4 497	1 452
Anlage 3	123	31%	3,9%	2 222	163	2 133	k.A	3 002	1 407	222	2 072	20,6	3 416	1 649
Anlage 4	254	30%	0,9%	569	118	964	k.A	5 964	6 189	57	1 095	31,8	5 832	5 326
Anlage 5	76	45%	0,9%	777	102	429	k.A	2 654	6 189	78	444	15,4	2 408	5 418
Anlage 6	51	77%	0,4%	531	10	224	k.A	3 045	13 617	53	205	12,2	1 828	8 901
Anlage 7	158	21%	0,5%	191	16	232	k.A	2 584	11 116	19	228	24,0	4 103	17 961
Anlage 8	89	10%	1,1%	209	21	141	k.A	696	4 951	21	141	17,0	2 705	19 179
Rauchgasentschwefelung in Feuerungsanlagen (Nettodifferenz zwischen EG- und RFO-Kosten 150€/t Heizöläquivalent)														
		Nettokosten für Erdgas (monetärer Wert des substituierten RFO in €/t Heizöläquivalent)								150	%	%	%GAK/ a	k€/a
		(einschl. jährl. KK des Pipelineprojekts zur Erdgasversorgung der Raffinerie)								90%	7,4%	4%	433	
Anlage 1	289	72%	1,8%	2 616	484	5 180	k.A	24 181	4 669	262	5 721	34,4	6 422	1 123
Anlage 2	179	75%	1,7%	2 282	165	3 194	k.A	15 624	4 892	228	3 098	25,8	4 497	1 452
Anlage 3	123	31%	3,9%	2 222	163	2 133	k.A	4 503	2 111	222	2 072	20,6	3 416	1 649
Anlage 4	254	30%	0,9%	569	118	964	k.A	8 946	9 284	57	1 095	31,8	5 832	5 326
Anlage 5	76	45%	0,9%	777	102	429	k.A	3 981	9 284	78	444	15,4	2 408	5 418
Anlage 6	51	77%	0,4%	531	10	224	k.A	4 568	20 425	53	205	12,2	1 828	8 901
Anlage 7	158	21%	0,5%	191	16	232	k.A	3 875	16 673	19	228	24,0	4 103	17 961
Anlage 8	89	10%	1,1%	209	21	141	k.A	1 044	7 427	21	141	17,0	2 705	19 179

Quelle: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Legende: EG = Erdgas, RFO = Raffinerieheizöl, KK= Kapitalkosten, BK = Betriebskosten, GAK = Gesamtinvestitionskosten, GFWL = Gesamtfeuerungswärmeleistung

4.10.7 Leistung von Emissionsminderungstechniken für Feuerungsanlagen und Emissionsschwankungen

Tabelle 4.61 zeigt die erreichten Emissionswerte für SO₂, NO_x und Staub als MIN- und MAX-Monatsmittelwerte (bei 3 % O₂) der kontinuierlichen Emissionsmessung für einen Reihe von Feuerungsanlagen in europäischen Raffinerien zusammen mit Hintergrundinformationen zu den Betriebsbedingungen und derzeit eingesetzten Emissionsminderungstechniken.

Die Daten in Tabelle 4.61 basieren auf Tagesmittelwerten von Zeitreihen für eine Periode von einem Jahr bis zu vier Jahren einschließlich 2011 [145, TWG CONCAWE 2012].

Aus diesen Daten zusammen mit den jeweils zugrundeliegenden Betriebsbedingungen und eingesetzten Emissionsminderungstechniken lassen sich die folgenden Haupteinflussgrößen für luftseitige Emissionen von Feuerungsanlagen ableiten:

- Die SO₂-Emissionen werden maßgeblich durch den Schwefelgehalt des Brennstoffs bestimmt. Der in den Verbrennungsprozess eingetragene Schwefel setzt sich zusammen aus:
 - dem Schwefelgehalt des Heizöls (der zeitlichen Schwankungen unterliegt)
 - dem Schwefelgehalt des Heizgases
 - dem Verhältnis von Öl- zu Gasfeuerung
- Bei den NO_x-Emissionen sind mehrere Einflussfaktoren zu berücksichtigen:
 - die Brenner- und Brennkammerbedingungen (z.B. Brennertechnik, Nennleistung der Brennkammer, Luftvorwärmung)
 - der Lastzustand (Feuerungsleistung/Nennleistung)
 - die Brennstoffzusammensetzung (z.B. H₂-Gehalt, Heizwert)
 - der Stickstoffgehalt des Brennstoffs bei Verfeuerung von Öl
 - die angewandte Minderungstechnik
- Staubförmige Emissionen werden im Wesentlichen bestimmt durch:
 - die Art des Brennstoffs
 - die Brenner- und Brennkammerbedingungen
 - den Lastzustand

Eine 2012 durchgeführte Datenerhebung für eine Reihe von mischbefeuelten Feuerungsanlagen (mit einer thermischen Leistung von >50 MW), die derzeit in italienischen Raffinerien betrieben werden, belegt den direkten Zusammenhang zwischen den Tagesschwankungen der SO₂- und NO_x-Emissionen und dem Verhältnis von Heizöl- zu Raffinerieheizgasfeuerung (das sich aus den im Raffineriebetrieb notwendigen Anpassungen an die Energiebilanz ergibt) sowie dem Schwefelgehalt des Heizöls.

Laut dieser Datenerhebung sind die Schwankungen im Heizöl/Raffinerieheizgas-Verhältnis von Standort zu Standort und Anlage zu Anlage sehr unterschiedlich, was sich in einem großem Schwankungsbereich der luftseitigen SO₂- und NO_x-Emissionen niederschlägt [278, TWG-IT 2012].

Tabelle 4.61: Emissionswerte am Beispiel von Feuerungsanlagen in europäischen Raffinerien

Standort u. Feuerungsanlage	Gemeinsamer Kamin	Leistung MW	Brennstoff	H ₂ -Gehalt Raffinerieheizgas Vol.-%	Minderungs-technik	NO _x		SO ₂		Staub		Bemerkungen
						MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	
Standort J Feuerung B	Ja	130	Gas	0 - 90	LNB mit Luftstufung	200	250					Schwankende Brennstoffzusammensetzung und Last. Brennkammer an gemeinsamen Kamin angeschlossen, aber mit separatem NO _x -Analysegerät; schwankende Betriebsbedingungen spiegeln sich in NO _x -Emissionen wider: <u>große Lastschwankungen</u> (50 –100 %) und stark schwankende Heizgaszusammensetzung insgesamt; H ₂ -Gehalt (0 – 90 %).
Standort J Feuerung A		160	Gas	5 - 26	LNB	80	90					
Standort J Feuerung E		66	Gas	12 - 47	LNB	200	300					NO _x -Werte abhängig von Luftvorwärmtemperatur, Last und H ₂ -Gehalt des Brennstoffs; Daten zu Schwankungen im H ₂ -Gehalt liegen nicht vor.
Standort J Feuerung F		66	Gas	12 - 47	LNB	180	300					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort J, Feuerung G		55	Gas	12 - 47	LNB	140	300					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort J, Feuerung H		66	Gas	12 - 47	LNB	70	250					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort J, Feuerung I		66	Gas	12 - 47	LNB	120	180					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort J Feuerung J		66	Gas	12 - 47	LNB	60	230					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E

Standort u. Feuerungsanlage	Gemeinsamer Kamin	Leistung MW	Brennstoff	H ₂ -Gehalt Raffinerieheizgas Vol.-%	Minderungs-technik	NO _x		SO ₂		Staub		Bemerkungen
						MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	
Standort J Feuerung K		55	Gas	12 - 47	LNB	80	130					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort J Feuerung P		37	Gas	30-60	LNB	70	140					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort J Feuerung Q		40	Gas	30-60	LNB	140	180					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort J Feuerung R		40	Gas	30-60	LNB	60	130					Siehe Kommentar oben - J Feuerung E
Standort G	mehrere		Gas		Konventioneller LNB	200	250					Gemeinsamer Kamin für mehrere Feuerungen; befeuert mit Raffinerieheizgas
Standort B Kamin 1	8 Öfen	296	Gas	20 – 45	LNB bzw. ULNB	80	100					Die relativ konstanten NO _x -Konzentrationen sind vermutlich auf die homogenisierende Wirkung der Rauchgaszusammenführung von 8 Feuerungen zurückzuführen.
Standort B Kamin 3	5 Öfen	86	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	180	220					Daten zu den tatsächlichen Schwankungen im Messzeitraum liegen nicht vor. Vermutlich ist der Brennstoff die Ursache für die höheren Emissionen in der ersten Jahreshälfte (Änderungen in den Betriebsbedingungen der Einzelfeuerungen werden durch Rauchgaszusammenführung ausgeglichen).
Standort B Kamin 2	5 Öfen	90,2	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	230	290					
Standort B Kamin 4	3 Öfen	112	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	160	210					Gemeinsamer Kamin, 3 Öfen (20,8, 25,7 und 66 MW). Die niedrigeren NO _x -Werte wurden bei Niedriglastbetrieb des größten Ofens gemessen.

Standort u. Feuerungs-anlage	Gemeinsamer Kamin	Leistung MW	Brennstoff	H ₂ -Gehalt Raffinerieheizgas Vol.-%	Minderungs-technik	NO _x		SO ₂		Staub		Bemerkungen
						MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	
Standort B Kamin 5	3 Öfen	110	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	120	155					
Standort B Kamin 6	1	6	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	90	175					
Standort B Kamin 7	1	21,5	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	180	300					
Standort B Kamin 8	1	10	Gas		LNB bzw. ULNB	135	230					
Standort B Kamin 9		24	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	180	335					
Standort B Kamin 10		18	Gas	22,5 - 50,5	LNB bzw. ULNB	170	220					
Standort B Kamin 11	1	16	Gas		LNB bzw. ULNB	230	305					
Standort B Kamin 12	1	29	Gas		LNB bzw. ULNB	100	125					
Standort B Kamin 13	1	106	Gas		LNB bzw. ULNB	190	235					Die Schwankungen zu Jahresanfang lassen sich nicht durch die Lastbedingungen, Betriebs-bedingungen bzw. Brennstoffqualität erklären.

Standort u. Feuerungsanlage	Gemeinsamer Kamin	Leistung MW	Brennstoff	H ₂ -Gehalt Raffinerieheizgas Vol.-%	Minderungs-technik	NO _x		SO ₂		Staub		Bemerkungen
						MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	
Standort V Anlage 4			Gas		LNB	40	70					Keine Angaben zu Last oder Betriebsbedingungen verfügbar
Standort V Anlage 5			Gas		LNB	50	90					Keine Angaben zu Last- oder Betriebsbedingungen verfügbar. Last vermutlich schwankend; Messzeitraum enthält eine Anlagenstillstandsperiode.
Standort V Anlage 6			Gas		LNB	105	145					Teillastbetrieb der Anlage.
Standort W Anlage 5			Gas		LNB	120	200					Über den gesamten Stillstand der Feuerungsanlage in Betrieb, vermutlich zur Erzeugung des Dampfbedarfs.
Standort W Anlage 6			Gas		LNB	135	200					
Standort W Anlage 7			Gas		LNB	130	160					
Standort N		164	RFO+VRO			420	510					Im Verlauf der NO _x -Emissionswerte sind Änderungen im verfeuerten Ölanteil erkennbar. VRO = Vakuumrückstandsöl RFO = Raffinerieheizöl
Standort G	4		VGO+RFG		Standardbrenner	250	370	120	650			VGO = Vakuumgasöl RFG = Raffinerieheizgas
Standort AZ	3	185	Öl 1 – 3 % S Gas 0,015 % S					400	1 500			Überwachung: Berechnet aus Brennstoff-S-Gehalt

Standort u. Feuerungs-anlage	Gemeinsamer Kamin	Leistung MW	Brennstoff	H ₂ -Gehalt Raffinerieheizgas Vol.-%	Minderungs-technik	NO _x		SO ₂		Staub		Bemerkungen
						MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	
Standort AY Rohöl-vorwärmofen	1	254	Öl 0,75 –3 % S Gas 0,03 % S					750	1 700			Überwachung: Berechnet aus Brennstoff-S-Gehalt
Standort AY Kessel 7			Öl 0,75 –3 % S Gas 0,03 % S					<100	1 500			Überwachung: Berechnung aus Brennstoff-S-Gehalt oder kontinuierliche Messung in Kombination mit Berechnung
Standort AY Kessel 5		49	Öl 0,75 –3 % S Gas 0,03 % S					<100	1 550			Überwachung: Berechnung aus Brennstoff-S-Gehalt oder kontinuierliche Messung in Kombination mit Berechnung
Standort AZ		200	Öl 0,75 -1 % S Gas 0,05 % S					600	1 000			Überwachung: Berechnung aus Brennstoff-S-Gehalt
Standort N		164	25 – 50 % Ölfeuerung: VRO+RFG					900	1 250			SO ₂ -Emissionen abhängig vom S-Gehalt des Brennstoffs und dem Heizölanteil.
Standort U Anlage 1		100	83 % Heizöl mit 1,9 % S und 0,3 % N			250	480	1 500	2 800	25	70	<u>Vermutlich ein Datenfehler im Juni, da</u> SO ₂ hoch und NO _x gleichzeitig niedrig. Die Staubemissionswerte in der zweiten Jahreshälfte sind niedriger und stabiler. SO ₂ und NO _x sind ebenfalls niedriger, möglicherweise aufgrund von Änderungen im Brennstoffmix oder der Neukalibrierung des Opazitätsmessgeräts.
Standort U Anlage 2		164	Ölanteil am Brennstoffmix 13 % – 35 % im Betrachtungszeitraum			180	315	750	1 300	10	55	Die SO ₂ -Werte für August scheinen durch Nullwerte verfälscht. In den Zeitreihen der SO ₂ -, NO _x - und Staubkonzentrationen spiegeln sich drei Perioden mit unterschiedlichem Öl/Gas-Verhältnis wider.
Standort U Anlage 3		280	61 % Heizöl mit 1,9 % S und 0,3 % N			350	550	1 600	2 300	35	65	Zeitreihe deutet auf Änderungen im Brennstoffmix hin.

Standort u. Feuerungs-anlage	Gemeinsamer Kamin	Leistung MW	Brennstoff	H ₂ -Gehalt Raffinerieheizgas Vol.-%	Minderungs-technik	NO _x		SO ₂		Staub		Bemerkungen
						MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	MIN MMW	MAX MMW	
Standort V Anlage 1		34	19 % Öl RFO: 1,77 Gew% S			47	325	177	1 210	25	48	Daten korrigiert (MMW enthielten ursprünglich fehlende Werte als Null-Konzentrationen)
Standort V Anlage 2		321	In der Regel: 14 % Heizöl, 86 % Gas RFO: 1,77 Gew.% S			72	265	55	415	1	13	Anlage im Laufe des Jahres auf Gas umgestellt; Daten korrigiert (MMW enthielten ursprünglich fehlende Werte als Null-Konzentrationen). Die nach Umstellung auf Gasfeuerung berichteten Staub- und SO ₂ -Emissionswerte sind sehr niedrig; vermutliche Ursache: Störung des Analysegeräts oder Kalibrierung für hohen Ölanteil.
Standort V Anlage 3		337	25 % RFO, 75 % RFG, RFO: 1,77 Gew.% S			150	360	450	1 100	2	45	Der Verlauf der Zeitreihe deutet darauf hin, dass nach April auf einen höheren RFG-Anteil oder ausschließlich RFG umgestellt wurde (siehe V, Anlage 2).
Standort W Anlage 1			60 % RFO		LNB	380	490	-	-	-	-	
Standort W Anlage 2			33 % RFO			280	360	-	-	-	-	
Standort W Anlage 3			40 % RFO			320	400	400	1 100	19	44	SO ₂ -Zeitreihe ergänzt und Monatsmittelwerte auf den Einfluss fehlender Werte/Null-Werte überprüft.
Quelle: [145, TWG CONCAWE 2012] Legende: LNB = Low-NOx-Brenner, ULNB = Ultra low-NOx-Brenner, MMW = Monatsmittelwert												

4.11 Veretherung

4.11.1 Katalytische Destillation

Beschreibung

Bei dem katalytischen Destillationsverfahren erfolgen die Durchführung der Reaktion und die destillative Trennung in einem Verfahrensschritt. Das Verfahren benötigt zwei Reaktoren, ein Festbettreaktor, in dem die Reaktion am Siedepunkt des Reaktionsgemischs stattfindet und eine katalytische Destillationskolonne zur abschließenden Umsetzung. Als Katalysatoren werden in beiden Reaktoren saure Ionenaustauscherharze eingesetzt. Eine nähere Beschreibung des Verfahrens ist in Unterkapitel 2.11 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Durch den höheren Konversionsgrad verringert sich der Energieverbrauch der Anlage pro Tonne Produkt.

Medienübergreifende Auswirkungen

Für dieses Verfahren wird ein zusätzlicher Reaktor benötigt. Das Einfüllen und Austragen des Katalysators vor Inbetriebnahme und beim Katalysatoraustausch ist wegen der großen Arbeitshöhen mit einem Sicherheitsrisiko verbunden.

Betriebsdaten

Da bei diesem Verfahren eine weitere katalytische Umsetzung in der Destillationskolonne erfolgt, bietet es den Vorteil einer nahezu vollständigen Umsetzung von Isoolefinen. Das Verfahren eignet sich zur Erzeugung von MTBE, ETBE oder TAME. Bei Raffinerieeinsatzstoffen werden in der Regel Isobutylenumsätze von 98 % erreicht. Für ETBE liegen die Stoffumsätze etwas niedriger als für MTBE. Bei TAME sind Isoamylenumsätze von >95 % erreichbar.

Typische Betriebsmittelverbräuche pro m ³ Produkt	Bereich je nach Technologie-Lizenzgeber	Einheit
Elektrische Energie	1,3 – 3,1	kWh
Dampf (10,3 barÜ)	600 – 1 150	kg
Dampf (3,4 barÜ)	100 – 1 150	kg
Kühlwasser ($\Delta T = 17\text{ °C}$)	1,5 – 4	m ³

Wirtschaftlichkeit

Investitionskosten: EUR 18 850/ m³/d MTBE-Produkt

(Berechnungsbasis: Umrechnungskurs 1999, 1 EUR = 1,168 0 USD; Anlage mit einer Kapazität von 1 500 und Produktionskosten von USD 3 500 USD pro bpsd MTBE)

Anwendungsbeispiele

Dieses Verfahren findet breite Anwendung.

Literatur

[76, Hydrocarbon processing 2011], [183, HP 1998]

4.11.2 Vermeidung von Schockbelastungen der biologischen Abwasserbehandlungsanlage

Beschreibung

Die Prozessabwässer aus der MTBE- und TAME-Erzeugung enthalten Methanol, Ameisensäure und Ether. Diese Verbindungen bzw. deren Abbauprodukte sind toxisch für Mikroorganismen und dürfen nicht in hohen Konzentrationen in die biologische Abwasserbehandlungsstufe gelangen. Hier kann durch Einsatz eines Pufferbeckens oder entsprechende Produktionsplanung sichergestellt werden, dass diese Abwasserströme der Abwasserreinigungsanlage kontrolliert zugeführt werden können.

Ökologischer Nutzen

Der Methanol-, Ameisensäure- und Ethergehalt des bei den Veretherungsprozessen anfallenden Abwassers muss kontrolliert werden, um eine Schockbelastung der biologischen Abwasserbehandlungsstufe zu vermeiden.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Die Umsetzung dieser Maßnahme ist mit keinen hohen Kosten verbunden.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung von Betriebsstörungen in der biologischen Abwasserbehandlungsstufe.

Literatur

[210, Shawcross 2000].

4.11.3 Vermeidung von Leckagen wasserlöslicher Verbindungen

Beschreibung

Die bei den Veretherungsprozessen erzeugten Ether sind in Wasser leicht löslich. Bei Freisetzung dieser Stoffe besteht die Gefahr einer Boden-, Oberflächenwasser- und Grundwasserverschmutzung. Die Vermeidung von Leckagen ist Bestandteil des Programms zur Vermeidung, Erkennung und Begrenzung von Boden- und Grundwasserverschmutzung (siehe Abschnitt 4.25.1).

Ökologischer Nutzen

Verringerung der Oberflächen- und Grundwasserverschmutzung durch die in diesen Prozessen eingesetzten Ether und Alkohole.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung einer Grund- und Oberflächenverschmutzung mit Ethern.

Literatur

[247, FEI 2001]

4.12 Gastrennverfahren

Bei der Gastrennung handelt es sich um einen relativ einfachen Prozess. Da das Temperaturniveau zur Dampferzeugung normalerweise nicht ausreicht, sind die Möglichkeiten zur Verbesserung der Energieeffizienz eher begrenzt. In der Regel erfolgt jedoch eine Wärmeintegration mit vorgeschalteten Anlagen, z.B. durch Nutzung der in den Reboilern der vorgeschalteten Anlagen freigesetzten Wärme zwecks Senkung des direkten Wärmebedarfs in der Gastrennanlage. Weitere Informationen zum Energiemanagement sind in Abschnitt 4.15.1.2 zu finden.

4.12.1 Minimierung diffuser Emissionen

Beschreibung

Da Gastrennanlagen leichtflüchtige Verbindungen verarbeiten, besteht hier ein erhöhtes Risiko diffuser Emissionen. Zur Verringerung von VOC-Emissionen können Pumpen, Verdichter, Rührwerke usw. mit Doppelgleitringdichtungen ausgestattet werden. Weiterhin kann der Einsatz von Armaturen mit niedriger Leckagerate zur Minderung von VOC-Emissionen beitragen. Da diffuse Emissionen in allen Raffinerieprozessen auftreten, wird dieses Thema in Abschnitt 4.23.6.1 übergreifend für die Raffinerie insgesamt behandelt. In Anbetracht der in der Gastrennanlage verarbeiteten leichtflüchtigen Verbindungen und der damit verbundenen relativ hohen diffusen Emissionen wird hier jedoch nochmals ausdrücklich auf dieses Thema hingewiesen.

Ökologischer Nutzen

Mit den beschriebenen Maßnahmen wird eine signifikante Verringerung diffuser Emissionen an VOCs, H₂S und sonstiger Schwefelverbindungen erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Abschnitt 4.23.6.1.

Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 4.23.6.1.

Anwendbarkeit

Siehe Abschnitt 4.23.6.1.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Abschnitt 4.23.6.1.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung von Produktverlusten.

Anwendungsbeispiele

Programme zur Minimierung von VOC-Emissionen sind in vielen europäischen und außereuropäischen Raffinerien eingeführt.

Literatur

Siehe Abschnitt 4.23.6.1.

4.12.2 Vermeidung von Emissionen bei der LPG-Odorierung

Die Lagerung und Handhabung geruchsintensiver Stoffe bei der Herstellung von LPG ist im BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung beschrieben [5, COM 2006]. Bei der Dosierung von Odoriermitteln in das Flüssiggas sind entsprechende Vorkehrungen zu treffen, um die Freisetzung von Schadstoffen in die Umgebung zu vermeiden. Diese Maßnahme ist in Unterkapitel 2.21 näher beschrieben.

4.13 Wasserstoff verbrauchende Verfahren

4.13.1 Hydrierende Entschwefelungsverfahren

Beschreibung

Siehe Unterkapitel 2.13.

Ökologischer Nutzen

Absenkung des Schwefelgehalts der verschiedenen Fraktionen. Mit modernen Hydroentschwefelungsverfahren ist eine Entschwefelung von Destillaten auf unter 10 ppm möglich. So kann zum Beispiel, je nach Produkt, Schwefelgehalt des Einsatzes und Reaktionsbedingungen, der Schwefelgehalt von Mitteldestillaten durch einstufige Hydrierung mit Hilfe eines Co/Mo-Katalysators (30 – 40 bar) um mehr als 90 % herabgesetzt werden (auf einige 100 ppm). Bei verstärkter Nachfrage nach Dieseldieselkraftstoff müssen zusätzliche Fraktionen (z.B. LCO aus der FCC-Anlage) zur Produktion herangezogen werden. Diese Einsatzstoffe enthalten jedoch verschiedene aromatische Verbindungen, die unter scharfen Bedingungen hydriert werden müssen (hohe Temperatur, hoher Druck, Katalysatoren mit hoher Aktivität, zweistufige Verfahren).

Eine Möglichkeit zur Einhaltung der derzeitigen Qualitätsanforderungen an Dieseldieselkraftstoff in einstufigen Hydrotreating-Anlagen ist die Senkung der Raumgeschwindigkeit (Liquid Hourly Space Velocity (LHSV)) auf 0,8 – 1,1 gegenüber 3,7 in konventionellen Anlagen. Hierzu wird ein weiterer Reaktor mit den bestehenden Reaktoren in Reihe geschaltet und die neueste Generation von Hydrotreating-Katalysatoren für Gasöl eingesetzt. Bei Verarbeitung von Russian Export Blend (REB) mit einem Schwefelgehalt von 1,3 Gew.-% und einem Restschwefelgehalt von 0,12 % vor der zweiten Entschwefelungsstufe kann im Normalbetrieb ein Schwefelgehalt von 8 ppm im Raffinat erzielt werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Energieverbrauch, Anfall von Abfallstoffen und Abwasser sowie Emission von Luftschadstoffen.

Betriebsdaten

Bei Hydroentschwefelungsanlagen zur Behandlung von Gasöl wird zusätzlich ein Hochdruckaminwäscher im Wasserstoffkreislauf benötigt, um eine erneute Reaktion von H₂S im Kreislaufwasserstoff mit Kohlenwasserstoffen im Einsatzöl zu vermeiden. Die Anlage arbeitet bei einem Druck von 45 bar. Der Wasserstoffverbrauch liegt bei 40 Nm³/t Gasöleinsatz. Die Katalysatorstandzeit beträgt 30 Monate.

Anwendbarkeit

Geeignet für Destillate von Naphtha bis hin zu schweren Rückständen.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für eine Entschwefelungsanlage für atmosphärischen Rückstand (Kapazität 132 m³/h) liegen bei ca. EUR 47 Mio. Überschlägige Investitionskosten für eine Hydroentschwefelungsanlage zur Aufbereitung von Rückstand für den Einsatz in der FCC-Anlage sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Durchsatzleistung, Mt/a	3,8
Reisezeit in Tagen	335
Betriebsfaktor	0,92
Investitionskosten für die Hauptanlage, Mio. EUR	272
Investitionskosten für Nebenanlagen insgesamt (30 % der Hauptanlage), Mio. EUR	82
Katalysatorkosten pro Füllung, Mio. EUR	10
Anmerkung: Basis: 2. Quartal 1995 US Gulf Coast	

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung des Schwefelgehalts von Einsatzstoffen zur Einhaltung der EU-Vorschriften. Der derzeitige Grenzwert für Schwefel beträgt 10 mg/kg (oder 10 ppm) gemäß Richtlinie 2009/30/EG.

Anwendungsbeispiele

Hydroentschwefelungsverfahren werden in vielen Raffinerien eingesetzt.

Literatur

[175, Meyers 1997]

4.13.2 Katalytische Destillation**Beschreibung**

Zweistufiges katalytisches Destillationsverfahren zur Entschwefelung von Benzin.

Ökologischer Nutzen

Mit diesem Verfahren werden Entschwefelungsgrade von >95 % für FCC-Benzin mit einem Ausgangsschwefelgehalt von 1 800 ppm erzielt. Gegenüber herkömmlichen Entschwefelungsverfahren erfordert dieses Verfahren einen geringeren Energieaufwand.

Medienübergreifende Auswirkungen

Energieverbrauch, Anfall von Abfallstoffen und Abwasser sowie Emission von Luftschadstoffen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Das Verfahren kann auch zur Absenkung des Benzolgehalts von Reformat eingesetzt werden.

Wirtschaftlichkeit

Für eine zweistufige Anlage zur Entschwefelung von 7 950 m³/d FCC-Benzin mit einem Ausgangsschwefelgehalt von 1 800 ppm wurden Investitionskosten in Höhe von ca. EUR 20 Mio. genannt. Mit dieser Anlage wird eine Entschwefelungsleistung von 95 % erreicht.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung des Schwefelgehalts von Benzin zur Einhaltung der EU-Vorschriften. Der derzeitige Grenzwert für Schwefel beträgt 10 mg/kg (oder ppm) gemäß Richtlinie 2009/30/EG.

Anwendungsbeispiele

In Europa ist mindestens eine katalytische Destillationsanlage zur Entschwefelung von FCC-Benzin mit einer Leistung von 7 950 m³/d in Betrieb. 2010 wurde in der Russischen Föderation eine FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1,26 Mt/a errichtet, die mit einer katalytischen Destillation nach einem patentierten Verfahren zur Einhaltung der Euro-5-Emissionsvorschriften ausgestattet ist.

Literatur

[191, UBA Austria 1998]

4.13.3 On-Stream-Katalysatoraustausch bei der Verarbeitung von Einsatzstoffen mit hohem Metallgehalt

Beschreibung

Diese Technologie dient in erster Linie der Aufrechterhaltung eines hohen Entmetallisierungsgrads in der ersten Prozessstufe und damit der Verlängerung der Katalysatorstandzeit im nachgeschalteten Festbettreaktor. Daneben erreicht dieser Katalysator hohe Entschwefelungs-/Entmetallisierungsgrade und hohe Verhältnisse der Entschwefelungsleistung (bzw. der Entfernung von Conradson Carbon) zur Entmetallisierungsaktivität.

Ökologischer Nutzen

Mit der On-Stream-Katalysatoraustauschtechnologie wird die Restentschwefelung verbessert und damit der Abfallanfall verringert.

Betriebsdaten

Der Reaktor arbeitet bei einer Betriebstemperatur von 390 °C und einem Druck von 138 bar (2 000 psi).

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verlängerung der Katalysatorstandzeit in Hydrotreating-Prozessen.

Anwendungsbeispiele

1997 waren weltweit 15 Systeme zum On-Stream-Katalysatoraustausch in Betrieb.

Literatur

[175, Meyers 1997]

4.13.4 Hydrierung niedrigmolekularer Diene

Beschreibung

Zweck dieses Verfahrens ist die Umwandlung niedrigmolekularer Diene in erwünschte Olefine zur Reduzierung der Gumbildung in den nachgeschalteten Anlagen und damit zur Stabilisierung der Produktströme. Mit dem Verfahren werden Diene in erwünschte Olefine umgewandelt. Nähere Informationen hierzu sind Unterkapitel 2.13 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Als Vorteil dieses selektiven Hydrierverfahrens ist die Verringerung von Säureverlusten in den nachgeschalteten Verarbeitungsanlagen (z.B. Alkylierung) zu nennen. Die selektive Hydrierung liefert ein Produkt mit typischen Diengehalten im Bereich von 25 bis 1 ppm.

Medienübergreifende Auswirkungen

Geringer Energieverbrauch.

Betriebsdaten

Da die Hydrierung bei niedrigen Temperaturen in der Flüssigphase stattfindet, benötigt das Verfahren, soweit Einsatzgut und Wasserstoff zu geeigneten Bedingungen zur Verfügung stehen, im Allgemeinen keine weiteren Betriebsmittel. Energie zum Aufheizen oder Kühlen wird nur bei relativ hohem Diengehalt des Einsatzguts erforderlich. Unter großtechnischen Bedingungen ist eine Betriebszeit von über zwei Jahren erreichbar, bevor der Katalysator regeneriert oder ausgetauscht werden muss.

Anwendbarkeit

Die Anlage ist einfach im Aufbau. Die meisten Anlagen sind für Diengehalte von weniger als 5 ppm im Produkt ausgelegt.

Wirtschaftlichkeit

Die Anlagen zeichnen sich durch einfachen Aufbau und niedrige Investitions- und Betriebskosten aus. Im Vergleich zu den Investitionskosten sind die Katalysatorkosten niedrig. Die Investitionskosten einschließlich Erstkatalysatorfüllung liegen in der Regel zwischen EUR 0,6 und 1,2 Mio. Für in jüngerer Zeit errichtete Anlagen werden Investitionskosten von EUR 3 Mio. basierend auf einer Durchsatzleistung von 100 000 t/a berichtet.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung der Gumbildung in den nachgeschalteten Anlagen. Die hohe Flexibilität in Verbindung mit den niedrigen Kosten macht diese Technologie für Raffinerien attraktiv.

Literatur

[175, Meyers 1997], [204, Canales 2000]

4.14 Wasserstofferzeugung

Im Hinblick auf die Reduzierung von SO_2 -Emissionen gewinnt Wasserstoff zunehmend an Bedeutung als wichtigste Reaktionsmittel für Hydrotreating-Verfahren, die heutzutage unabdinglich für die Entschwefelung und Qualitätsverbesserung von Zwischenprodukten vor deren Weiterverarbeitung sowie von Endprodukten sind.

Zur Wasserstofferzeugung aus kohlenwasserstoffreichen Einsatzstoffen muss zunächst der Einsatz in ein kohlenstoffmonoxid- und wasserstoffreiches Synthesegas umgewandelt werden. Die Herstellung von Synthesegas kann mittels verschiedener Verfahren erfolgen, wie z.B. Dampf-Reforming (siehe Abschnitt 4.14.1), Wärmeaustausch-(WTR)-Reforming (siehe Abschnitt 4.14.2) und partielle Oxidation (siehe Abschnitt 4.14.3). Anschließend muss das erzeugte Synthesegas aufgereinigt werden (siehe Abschnitt 4.14.4). Abbildung 4.40 zeigt das H_2/CO -Verhältnis für die verschiedenen Wasserstofferzeugungsverfahren.

Wie in Unterkapitel 2.14 bereits erwähnt, handelt es sich bei der Wasserstofferzeugung um keinen raffinerietypischen Prozess. Zur Ergänzung der sektorspezifischen Informationen im vorliegenden Dokument können daher weitere BVT-Merkblätter herangezogen werden, wie z.B. das BVT-Merkblatt zur Herstellung von anorganischen Grundchemikalien [92, COM 2007].

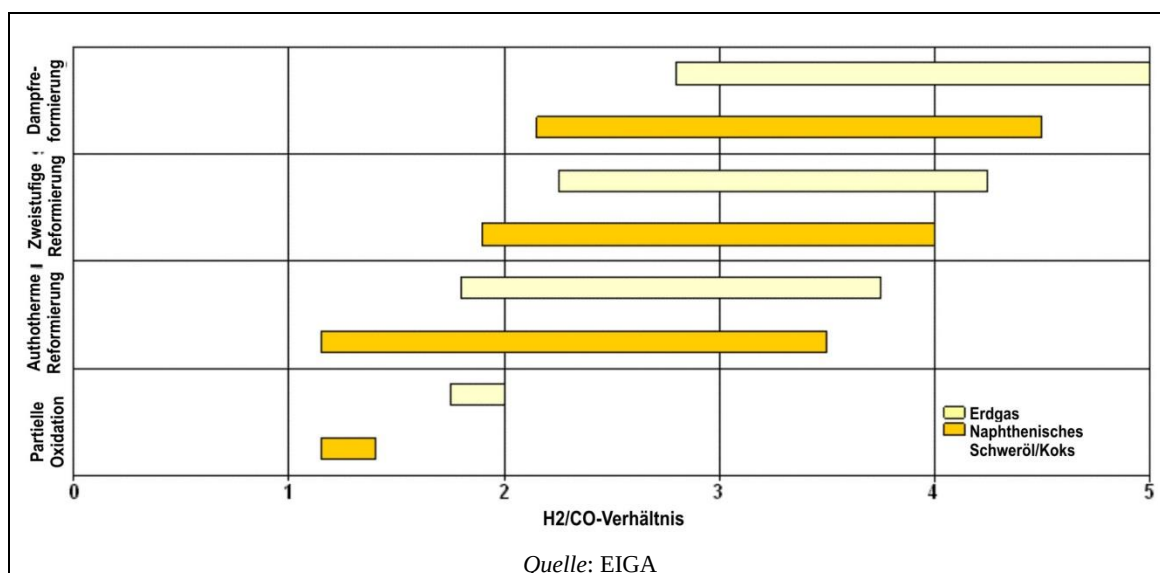


Abbildung 4.40: H_2/CO -Verhältnis der in Raffinerien eingesetzten Wasserstofferzeugungsverfahren

4.14.1 Dampfreformierung

Beschreibung

Die Dampfreformierung ist derzeit das gängigste Verfahren zur Wasserstofferzeugung in Raffinerien. Eine Beschreibung des Verfahrens ist in Unterkapitel 2.14 zu finden.

Der Dampfreformer benötigt große Mengen an Hochtemperaturwärme für die Dampfrefoming-Reaktion, die durch Unterfeuerung eines Brennstoffs bereitgestellt werden. Somit gehen große Wärmemengen über das Rauchgas verloren. In vielen Raffinerien wird deshalb ein Teil dieser Prozessabwärme durch Wärmeintegration mit anderen Anlagen zurückgewonnen. Allerdings berücksichtigen die in Abbildung 4.40 gezeigten Werte keine Synergien durch Koproduktion von Dampf und das damit realisierbare Minderungspotenzial für Luftemissionen im Sinne einer Gesamtbetrachtung. Alle in Abbildung 4.40 dargestellten Verfahren können in Raffinerien zur Erzeugung von wertvollem Exportdampf eingesetzt werden und erübrigen damit die

Dampferzeugung an anderer Stelle, woraus sich direkte Energieeinsparungen mit einer entsprechenden Reduzierung der CO₂-Emissionen ergeben. Auch für CO₂ kann eine gewisse Nachfrage bestehen, z.B. in der Landwirtschaft, Lebensmittel- und Getränkeindustrie oder Chemiewerken in der Raffinerieumgebung. Soweit Abnehmer vorhanden sind, kann CO₂ produktiv genutzt statt in die Atmosphäre abgegeben werden.

Ökologischer Nutzen

- Unabhängig davon, ob die Wasserstoffproduktion ausschließlich oder weitgehend über die Dampfreformierung von Methan erfolgt, bietet dieses Verfahren prozessbedingt Vorteile, sowohl was die Produktausbeute als auch was den Energieverbrauch angeht (die Produktausbeuten der verschiedenen Verfahrensvarianten, angegeben als H₂/CO-Verhältnis, sind in Abbildung 4.40 dargestellt). Da für die Dampfreformierung leichte Einsatzstoffe benötigt werden, ergibt sich gleichzeitig auch eine Reduktion der CO₂-Emission.
- Die Dampfreformierung zeichnet sich in der Regel durch eine gute CO₂-Bilanz aus. Wenn eine Erweiterung der Wasserstoffkapazitäten notwendig ist, sollte der Einsatz von importiertem Methan – soweit Bezugsquellen vorhanden sind – zur Wasserstofferzeugung maximiert werden, um so die Dampferzeugung am Standort zu reduzieren.
- Das Dampfreformierungsverfahren arbeitet in der Regel mit einem Luftüberschuss von 10 – 15 %, wobei dieser aus Sicherheitsgründen nach unten begrenzt ist. Der relativ geringe Luftüberschuss kann als Primärmaßnahme zur Minderung von NO_x-Emissionen gesehen werden.
- Da es sich um einen geschlossenen Prozesskreislauf handelt und der Sauerstoffüberschuss bzw. der CO-Gehalt im Rauchgas des Dampfreformers sorgfältig überwacht werden muss, bietet dieses Verfahren gleichzeitig auch die Möglichkeit einer weitergehenden Minderung der Emissionen an CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen.
- Um einer Katalysatorvergiftung entgegenzuwirken, muss der Ausgangsstoff für den Dampfreformer einer Tiefenentschwefelung unter scharfen Bedingungen unterzogen werden. Dadurch ist das Restgas der PSA-Anlage (Druckwechselabsorption) praktisch schwefelfrei. Da bis zu 90 % des im Ausgangsstoff enthaltenen Schwefels vor Aufgabe in den Prozess entfernt werden, ergibt sich eine entsprechende Reduzierung der SO_x-Emissionen. Letztere werden nur durch den Schwefelgehalt des Stützbrennstoffs bestimmt.

Medienübergreifende Auswirkungen

NO_x-Emissionen werden maßgeblich durch die Wahl des Abhitzekeßs bestimmt, da dieser sowohl einen Einfluss auf den Brennstoffverbrauch als auch auf die Flammentemperatur hat. Durch Vorwärmen der Verbrennungsluft kann der Brennstoffverbrauch gesenkt werden. Da die NO_x-Bildung mit zunehmender Flammentemperatur ansteigt, ergibt sich allerdings insgesamt eine Erhöhung der NO_x-Bildung, so dass der Verminderung des NO_x-Emissionsmassenstroms Grenzen gesetzt sind. Andere Maßnahmen zur Reduzierung des Unterfeuerungsbedarfs, z.B. Pre-Reforming oder Einbringen der Reaktionswärme durch Wärmeaustausch (siehe Abschnitt 4.14.2) haben keinen Einfluss auf die Flammentemperatur und führen damit zu einer Reduzierung der NO_x-Bildung. Weiterhin werden große Mengen an CO₂ freigesetzt. Pro Tonne Wasserstoff werden 10 Tonnen CO₂ emittiert einschließlich der CO₂-Mengen aus der Dampferzeugung. Je nach Strategie der Dampferzeugung kann dieser Wert sehr unterschiedlich sein. Sonstige Umweltauswirkungen, wie z.B. SO_x-Emissionen oder Schadstoffeinleitung in Gewässer, sind minimal, da in der Regel Brennstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt eingesetzt werden.

Betriebsdaten

Der Betrieb mit hohen Temperaturen und Drücken stellt hohe Anforderungen an die Dampfreformerrohre. Um den Drücken zu widerstehen, müssen diese aus hochwertigen Legierungen gefertigt sein. Ferner wird ein entsprechend großer Feuerraum benötigt, um einen hohen Wärmeübergang vom Rauchgas auf die Reformerrohre zur gewährleisten. Diese beiden

Anforderungen in Kombination machen den Dampf-Reformer zur größten und teuersten Komponente der Wasserstoffanlage. Aufgrund der großen Massen ist das Aufheizen und Kühlen des Dampf-Reformers der zeitaufwändigste Vorgang beim Anfahr- und Abfahrbetrieb.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Die Betriebskosten sind vom eingesetzten Ausgangsstoff abhängig. Der spezifische Energieverbrauch (Einsatz + Brennstoff + Exportdampf) liegt in der Regel bei 3 – 3,4 Gcal/1 000 Nm³ (12,5 – 14,2 kJ/Nm³).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Zur Maximierung ihrer Hydrotreating-Kapazität, Verarbeitung von schwefelreichen Produktströmen und Einhaltung der vorgeschriebenen Schwefelobergrenze für die Endprodukte sind Raffinerien zunehmend auf die Nutzung zusätzlicher Wasserstoffquellen angewiesen.

Anwendungsbeispiele

Die Dampfpreformierung wird in vielen europäischen Mineralölraffinerien zur Herstellung von Wasserstoff eingesetzt.

Literatur

[56, EIGA 2009], [76, Hydrocarbon processing 2011], [163, FWE 1999]

4.14.2 Wärmeaustausch-Reforming (WTR)- Verfahren

Beschreibung

Das Wärmeaustausch-Reforming (WTR)-Verfahren nutzt die Hochtemperaturabwärme des Rohsynthesegases zum Einbringen der notwendigen Prozesswärme, häufig in einem Wärmetauscherreaktor, der der konventionellen Synthesegasanlage nachgeschaltet ist. WTR-Anlagen zeichnen sich durch kompakte Bauweise aus. Alternativ kann die WTR-Anlage vollständig in die Synthesegaserzeugung integriert sein.

Statt zur Dampfproduktion in einem Dampfkessel wird die zurückgewonnene Wärme zur Einbringung der Wärme für die endotherme Reforming-Reaktion im Reformer genutzt. Folglich wird in Wasserstofferzeugungsanlagen nach dem WTR-Verfahren weniger Überschussdampf produziert als bei konventionellen Synthesegasanlagen mit Dampf-Reformer oder partiellem Oxidationsreaktor.

Ökologischer Nutzen

Mit dem WTR-Verfahren wird der Energieaufwand für die Erzeugung von Synthesegas gesenkt. Diese Verfahrensvariante bietet sich insbesondere für Raffinerien an, die nicht unbedingt auf Hochdruckdampf für den Betrieb anderer Produktionsanlagen angewiesen sind.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Einsatz des WTR-Verfahrens wird kein oder nur wenig Dampf in der Wasserstoffanlage produziert. Je nach Schaltung des Energiesystems der Raffinerie muss gegebenenfalls die Dampferzeugung in anderen Anlagen erhöht werden. In diesem Fall müssen die Vorteile des WTR-Verfahrens gegen die verringerte Dampfproduktion abgewogen werden unter Berücksichtigung des Dampfbedarf des Dampfnetzes bzw. des zusätzlichen Energieverbrauchs und der Luftemissionen, die mit einer Steigerung der Dampferzeugung außerhalb der Wasserstoffanlage einhergehen.

Betriebsdaten

Beim WTR-Verfahren wird die fühlbare Wärme des Prozessgases in einem zusätzlichen Reaktor zum Einbringen der Wärme für die endotherme Reforming-Reaktion genutzt.

Wärmeaustausch-Reformer existieren in zahlreichen Ausführungsvarianten, wobei dem WTR meistens nur ein kleiner Teilstrom (ca. 10 – 20 %) der Gesamteinsatzgasmenge zugeführt wird. Entsprechend unterschiedlich kann sich die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens darstellen. In einer Ausführungsvariante besteht der WTR im Wesentlichen aus einem Spezialwärmetauscher, der mit einem hochaktiven Katalysator gefüllt ist.

Die scharfen Betriebsbedingungen (hohe Temperatur) stellen hohe Anforderungen an die Ausführung dieser Reaktoren. Die höhere Wandtemperatur der Heizflächen gegenüber konventionellen Dampferzeugern und die reduzierende Gasatmosphäre bergen die Gefahr, dass sogenanntes "metal dusting" auftritt, ein Phänomen, das zur spontanen Korrosion insbesondere von hochlegierten Werkstoffen führt. Neben dem Risiko eines Betriebsausfalls aufgrund des Versagens der Wärmetauscher reichern sich Metall- und Kohlenstoffpartikel im Prozesskondensat an und können den Anlagenbetrieb beeinträchtigen. Daher sind für die Anwendung von WTR-Technologie spezielle Gesundheits-, Sicherheits- und Umweltvorschriften sowie Anforderungen an die Betriebssicherheit und Verfügbarkeit zu beachten.

Bei Integration des WTR-Verfahrens in die Synthesegasanlage sind spezielle Prozeduren für den Anfahr-, Normal- und Abfahrbetrieb erforderlich, um eine Katalysatordesaktivierung zu verhindern, was zu einem zusätzlichen Betriebsaufwand führt.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Die Anwendung des WTR-Verfahrens zur Reduzierung des Dampfbedarfs am Standort ist jedoch gegen andere Optionen abzuwägen, wie z.B. Einsatz von Überschussdampf zur Stromerzeugung oder Kraftübertragung in rotierenden Maschinen. Das WTR-Verfahren kann eine interessante Alternative darstellen, wenn in anderen Bereichen der Raffinerie kein Bedarf für den erzeugten Hochdruckdampf besteht.

Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens hängt in hohem Masse von der Verarbeitungsstruktur des jeweiligen Standorts ab. Aufgrund der extremen Betriebsbedingungen (hohe Temperatur, korrosive Atmosphäre) sind die Investitionskosten für eine WTR-Anlage in der oben beschriebenen Ausführung – Spezialwärmetauscher befüllt mit hochaktivem Katalysator – beträchtlich.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Wasserstoff wird in Raffinerien zunehmend für die verschiedenen Hydrotreatingverfahren benötigt.

Anwendungsbeispiele

Das WTR-Verfahren ist eine neue Verfahrensvariante, die in einigen Anwendungen bereits großtechnisch erprobt ist, z.B. bei der Ammoniak- und Methanolerzeugung. In Raffinerien wird das WTR-Verfahren in der Regel zur Kapazitätserweiterung bestehender Wasserstoffherstellungsanlagen auf Basis Dampfreformierung eingesetzt.

Literatur

[56, EIGA 2009]

4.14.3 Partielle Oxidation

Beschreibung

Im Vergasungsteil der IGCC-Anlage wird durch partielle Oxidation von schweren Kohlenwasserstoffen mit Hilfe von Sauerstoff ein Synthesegas erzeugt, das (nach Entschwefelung) ebenfalls zur Wasserstoffgewinnung eingesetzt werden. Nähere Einzelheiten zu diesem Verfahren sind in den Abschnitten 2.14, 2.10 und 4.10.3.4 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Koksvergasung

Zur Produktgasentschwefelung wurde ein Festbett-Entschwefelungsreaktor als letzte Stufe des Gasreinigungsstrangs hinter dem Gaserzeuger getestet. Als Absorbens wurde regenerierbares Zinkferrit verwendet. Mit diesem Verfahren sind Schwefelgehalte von 10–20 ppm im gereinigten Produktgas erreichbar. Das Produktgas enthält darüber hinaus Spuren von Ammoniak (weniger als 5 %) und Cyanwasserstoff (HCN), die aus dem im Ausgangsstoff enthaltenen Stickstoff stammen. Durch Kalksteinzugabe in den Gaserzeuger können diese Komponenten reduziert werden. Ammoniak wird im Zinkferritbett des nachgeschalteten Entschwefelungsreaktors nicht absorbiert. Enthält der Ausgangsstoff Alkalien, können diese teilweise im Gaserzeuger verdampfen und müssen eventuell mit Hilfe eines alkalischen Sorptionsmittels oder durch Kühlen des Gases vor Eintritt in den Filter abgeschieden werden. Im Filter erfolgt die Reinigung des Produktgases auf einen Reststaubgehalt von unter 5 ppm.

Vergasung von Schweröl

Ein weiterer Umweltvorteil des Vergasungsverfahrens liegt in der Möglichkeit der Verwertung von Schwerölen, deren anderweitige Verwendung zu höheren Umweltbelastungen führen würde. Siehe auch Abschnitt 4.10.3.4

Medienübergreifende Auswirkungen

Für die partielle Oxidation wird eine Sauerstoffanlage benötigt (Sauerstoff mit einer Reinheit von 95–99 %), was sich in entsprechend höheren Kosten niederschlägt.

Betriebsdaten

In der Regel gehört zu einem IGCC-Komplex auch eine Wasserbehandlungsanlage bestehend aus folgenden Stufen:

- Rußextraktion entweder durch Naphthawäsche und Rückführung des anfallenden Naphtha-/Rußgemisches in die Vergasungssektion oder durch Filtration
- Abwasservorbehandlung durch Filtration zur Feststoffabtrennung (Kohlenstoff, Metalle, Salze) vor der abschließenden Behandlung in der biologischen Abwasserbehandlungsstufe, z.B. Grauwasseraufbereitung

Die Grauwasseraufbereitungsstufe dient der Behandlung des Abwasserstroms aus der Rußextraktion zusammen mit Synthesegaskondensat und ggf. dem Abwasserstrom aus dem Aminregenerator. Der Ablauf aus der Grauwasseraufbereitung wird einer abschließenden biologischen Behandlung unterzogen. Die Grauwasseraufbereitung besteht aus physikalischen und chemischen Behandlungsstufen zur Entfernung von Cyaniden und Schwermetallen sowie einem Sauerwasserstripper zur Abscheidung von Sulfiden, Ammoniak und Kohlendioxid.

Die erzeugten Gasströme werden zwecks Entfernung aller Verunreinigungen in einer Gasreinigungsanlage aufgereinigt, die in der Regel aus folgenden Stufen besteht:

- Wasser- und ggf. Ölwäsche zwecks Ruß- und Partikelabscheidung
- Hydrolysereaktor zur Umsetzung von COS oder Cyaniden
- Aminwäsche oder gleichwertiges Verfahren zwecks H_2S -Abtrennung aus dem Sauer gas und Erzeugung von Elementarschwefel in der Claus-Anlage

Anwendbarkeit

Die relativen Kosten für die Wasserstoffgewinnung werden in erster Linie durch die Kosten für den Ausgangsstoff bestimmt. Ein Hauptnachteil der Wasserstoffgewinnung durch Koks- oder Schwerölvergasung sind die hohen Investitions- und Betriebskosten. Diese Technologie ist nur bei großen Anlagenkapazitäten wirtschaftlich interessant. Typische Anforderungen für IGCC-Anlagen in Chemiewerken sind eine elektrische Leistung von $>200 \text{ MW}_e$ durch Integration mit einem Kombikraftwerk oder die Erzeugung großer Wasserstoff-, Kohlenstoffmonoxid- oder Dampfmen gen.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für ein Kombikraftwerk mit integrierter Ölvergasung im Leistungsbereich von 200 MW_e+ liegen zwischen EUR 1 300 und 1 700 pro kW installierter Leistung bei einem thermischen Wirkungsgrad von etwa 40 % und einem Schwefelemissionsminderungsgrad von nahe 99 %. Da der durchschnittliche elektrische Energiebedarf einer Raffinerie in der Regel unter 80 MW_e liegt, ist die Möglichkeit des Exports von überschüssiger elektrischer Energie häufig ausschlaggebend für eine Investition in IGCC-Technologie. Andererseits kann aber auch Hochdruckdampf ein wertvolles Produkt des Vergasungsprozesses sein, und es existieren Beispiele für kleinere Vergasungsanlagen, die sich gut in eine Raffinerie integrieren lassen.

Die relativen Wasserstoffgestehungskosten hängen entscheidend von den Kosten für den Ausgangsstoff ab. Gegenüber der Wasserstoffgewinnung durch partielle Oxidation von Heizöl ist die Dampfreformierung von Methan in der Regel kostengünstiger.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Hauptgründe für die Wahl dieses Verfahrens sind die Wasserstoffgestehungskosten, die Reduzierung der anfallenden Schwerölmengen, Stromabgabe und die Nutzung des erzeugten Synthesegases als Ausgangsstoff für die petrochemische Industrie.

Anwendungsbeispiele

In Europa sind derzeit mindestens fünf Vergasungsanlagen in Betrieb.

Literatur

[175, Meyers 1997], [221, Italy 2000]

4.14.4 Wasserstoffreinigung

Beschreibung

Eine Beschreibung der einzelnen Verfahren ist in Unterkapitel 2.14 zu finden. Zur Verbesserung der Umweltleistung kommen folgende Maßnahmen für die Wasserstoffreinigung in Betracht:

- Einsatz mehrerer zyklisch arbeitender Adsorber, die abwechselnd beladen und regeneriert werden. Die Regeneration des Absorbens erfolgt durch Druckabsenkung und Spülen mit einem Spülgas zur Desorption der adsorbierten Komponenten. Das beladene Desorbatgas wird an geeigneter Stelle als Brennstoff eingesetzt.
- Wasserstoffreinigung ausschließlich in PSA-Anlagen (Druckwechseladsorption) zur Minderung von Luftemissionen
- Nutzung des PSA-Restgases als Raffinerieheizgas im Reformerofen anstelle von Brennstoffen mit höherem C/H-Verhältnis
- Einsatz des Membranverfahrens, mit dem das Wasserstoffgas auf eine Reinheit von 80 Vol.-% aufgereinigt werden kann

Ökologischer Nutzen

Wiederverwendung von kohlenwasserstoffhaltigem Abgas als Brennstoff innerhalb des Prozesses.

Medienübergreifende Auswirkungen

Wegen der Wasserstoffverluste über das PSA-Restgas müssen der Reformier und die eintrittsseitigen Aggregate der PSA-Anlage größer ausgeführt sein als bei einer Nasswäsche. Andererseits kommt eine PSA-Anlage mit weniger Prozessdampf aus und benötigt keine Wärme für den Reboiler. Aufgrund der erforderlichen Hochvakuum-/Drucksysteme ist die PSA-Anlage ein großer Energieverbraucher.

Betriebsdaten

Die PSA-Anlage arbeitet vollautomatisch und ermöglicht die Erzeugung eines Produkts von hoher Reinheit. Im Gegensatz zu Nasswäschern hat eine PSA-Anlage keine beweglichen Einbauten und auch keine Waschkreisläufe, was zur Vereinfachung des Betriebs beiträgt. Die mit konventionellen Reinigungsverfahren erreichbaren Reinheitsgrade liegen bei maximal 97 – 98 Vol.-%, während mit dem PSA-Verfahren Reinheitsgrade zwischen 99,9 Vol.-% und 99,999 Vol.-% erzielt werden. Bei den Restverunreinigungen im Produktgas handelt es sich hauptsächlich um Methan und CO (weniger als 10 ppm). Die Betriebsmittelverbräuche von PSA-Anlagen mit einem Durchsatz von 3 700 Nm³/h Produktgas mit einem H₂-Gehalt von mindestens 85 % und einem Druck von 37 bis 47 bar stellen sich wie folgt dar: Produktgas: 2 400 Nm³/h gereinigtes H₂ mit einer Konzentration von mindestens 99,5 %, Temperatur: 45 °C, Druck: 35 bar; Abgas: 1 300 Nm³/h, Druck: 3 bar, Temperatur: 30°C, bestehend aus 60 % H₂, 1,4 % H₂S und 40 % höhersiedenden C₁-C₆-Verbindungen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktionsverfahren zur Reinigung von Wasserstoff. Ob eine PSA-Anlage oder ein Wäscher eingesetzt wird, hängt von der geforderten Produktreinheit, Betriebssicherheit und wirtschaftlichen Gesichtspunkten ab. Die höheren Investitionskosten für eine PSA-Anlage werden in der Regel durch niedrigere Betriebskosten ausgeglichen. Darüber hinaus ermöglicht das Druckwechseladsorptionsverfahren die Erzeugung von hochreinem Wasserstoff.

Anwendungsbeispiele

Die Druckwechseladsorption ist ein gängiges Verfahren in Raffinerien.

Literatur

[175, Meyers 1997], [182, Ecker 1999], [221, Italy 2000]

4.15 Integriertes Raffineriemanagement

Dieses Unterkapitel ist analog zu den Kapiteln 2 und 3 aufgebaut und befasst sich mit integrierten Raffineriemanagementaktivitäten, die in den übrigen Unterkapiteln nicht behandelt werden. Im Rahmen eines integrierten Raffineriemanagements sollten als Erstes ein Umweltmanagementprogramm sowie Maßnahmen zum Betriebsmittelmanagement in Betracht gezogen werden.

4.15.1 Instrumente des Umweltmanagement

4.15.1.1 Umweltmanagementsystem

Beschreibung

Ein Umweltmanagementsystem ist ein formelles System zum Nachweis der Einhaltung von Umweltzielen.

Technische Beschreibung

Nach der IVU-Richtlinie bezeichnet der Begriff "Techniken" (der im Zusammenhang mit dem Begriff "Beste verfügbare Techniken" definiert wird) sowohl die angewandte Technologie als auch die Art und Weise, wie die Anlage geplant, errichtet, gewartet, betrieben und stillgelegt wird.

Insofern handelt es sich bei einem Umweltmanagementsystem (UMS) um eine Technik, die es Anlagenbetreibern ermöglicht, Umweltaspekte auf systematische und nachvollziehbare Weise zu bearbeiten. Am leistungsfähigsten und effizientesten sind Umweltmanagementsysteme, wenn sie integraler Bestandteil des Gesamtmanagements und Betriebs einer Anlage sind.

Ein UMS lenkt das Augenmerk des Betreibers gezielt auf die Umweltleistung der Anlage, insbesondere durch Anwendung klarer Verfahrensanweisungen für den Normalbetrieb und außergewöhnliche Betriebsbedingungen sowie durch eine klare Regelung der Zuständigkeiten.

Zu einem leistungsfähigen Umweltmanagementsystem gehört grundsätzlich ein kontinuierlicher Verbesserungsprozess, d.h. das Umweltmanagement ist kein Projekt, das irgendwann einmal endet, sondern ein kontinuierlicher Prozess. Umweltmanagementsysteme gibt es in zahlreichen Varianten, wobei die meisten Prozessmodelle einem PDCA-Kreislauf (Plan–Do–Check–Act = Planen, Durchführen, Prüfen, Handeln) folgen. Es handelt sich dabei um ein iteratives dynamisches Modell, bei dem die Ergebnisse eines Durchlaufs die Ausgangsbasis für den nächsten Durchlauf bilden (siehe Abbildung 4.41).

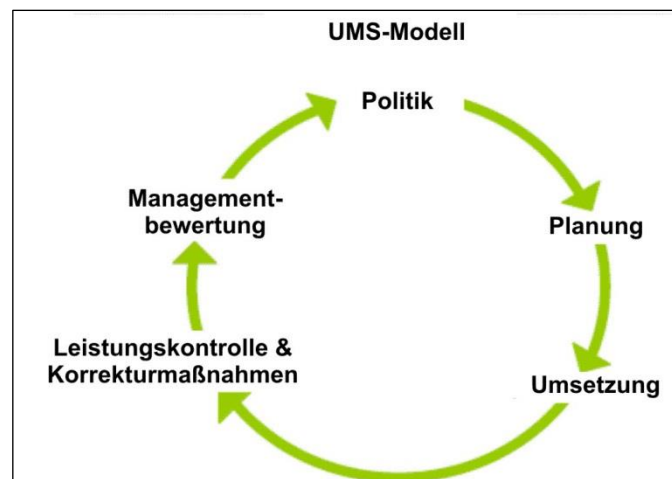


Abbildung 4.41: Kontinuierliche Verbesserung im Rahmen eines UMS
Raffinieren von Mineralöl und Gas

Ein UMS kann folgende Bestandteile enthalten:

1. Verpflichtung der Unternehmensleitung und des oberen Managements
2. Festlegung einer Umweltpolitik durch die Unternehmensleitung unter Berücksichtigung der kontinuierlichen Verbesserung der Anlage
3. Planung und Einführung der notwendigen Verfahren, Festlegung von Aufgaben und Zielen, einschließlich Finanz- und Investitionsplanung
4. Umsetzung der Verfahren unter besonderer Berücksichtigung folgender Aspekte:
 - (a) Organisationsstruktur und Zuständigkeiten
 - (b) Schulung, Sensibilisierung und Kompetenz
 - (c) Kommunikation
 - (d) Einbeziehung der Mitarbeiter
 - (e) Dokumentation
 - (f) Effiziente Prozesssteuerung
 - (g) Wartungsprogramme
 - (h) Notfallvorsorge und Gefahrenabwehr
 - (i) Einhaltung der Umweltschutzvorschriften
5. Leistungskontrolle und Korrekturmaßnahmen, d.h.
 - (a) Überwachung und Messung – siehe auch BVT-Merkblatt Allgemeine Überwachungsgrundsätze [46, COM 2003]
 - (b) Korrektur- und Vorbeugemaßnahmen
 - (c) Führen von Aufzeichnungen
 - (d) interne und externe Audits durch unabhängige Stellen (soweit praktikabel) zur Feststellung der Erfüllung der Vorgaben, korrekten Umsetzung und Anwendung des UMS
6. Managementbewertung des UMS in Bezug auf seine fortgesetzte Zweckmäßigkeit, Angemessenheit und Wirksamkeit
7. Regelmäßige Erstellung und Veröffentlichung einer Umwelterklärung
8. Validierung durch eine akkreditierte Zertifizierungsstelle oder einen externen UMS-Prüfer
9. Verfolgung der Entwicklung umweltfreundlicherer Technologien
10. Berücksichtigung der Umweltauswirkungen einer späteren Anlagenstillegung bereits im Planungsstadium einer neuen Anlage und über deren gesamte Lebensdauer
11. regelmäßiger Vergleich der eigenen Umweltleistung mit der anderer Betriebe in der Branche (Benchmarking)

Ökologischer Nutzen

Ein UMS gewährleistet und unterstützt die ständige Verbesserung der Umweltleistung der Anlage. Wenn die Anlage bereits insgesamt eine gute Umweltleistung aufweist, hilft das System dem Betreiber, das hohe Leistungsniveau zu halten.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Spezifische Informationen hierzu liegen nicht vor.

Medienübergreifende Auswirkungen

Spezifische Informationen hierzu liegen nicht vor. Die systematische Analyse der Umweltleistung und des Verbesserungspotenzials im Rahmen des UMS bildet die Grundlage für die Bewertung der besten Lösung im Hinblick auf alle Umweltmedien im Sinne eines integrierten Ansatzes.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Die oben beschriebenen Bestandteile des UMS lassen sich in der Regel auf alle in den Anwendungsbereich dieses Dokuments fallenden Anlagen anwenden. Der Umfang (z.B. die gewählte Detailtiefe) und die Art des UMS (z.B. genormt oder nicht genormt) sind im Allgemeinen von der Art, Größe und Komplexität der Anlage und der Bandbreite ihrer möglichen Umweltauswirkungen abhängig.

Wirtschaftlichkeit

Die genaue Ermittlung der Kosten und des wirtschaftlichen Nutzens der Einführung und Unterhaltung eines guten UMS ist schwierig. Ein UMS bietet auch wirtschaftliche Vorteile, die jedoch von Branche zu Branche sehr unterschiedlich sind.

Externe Kosten im Zusammenhang mit der Validierung des Umweltmanagementsystems lassen sich anhand der Richtwerte des Internationalen Akkreditierungsforums schätzen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Für die Einführung eines Umweltmanagementsystems sprechen folgende Gründe:

- verbesserte Umweltleistung
- verbesserte Einsicht in Umweltaspekte des Unternehmens, die genutzt werden kann, um die Umwelanforderungen von Kunden, Regulierungsbehörden, Banken, Versicherungen oder sonstigen Interessensgruppen (z.B. Menschen, die in der Umgebung der Anlage wohnen oder arbeiten) zu erfüllen
- verbesserte Entscheidungsgrundlage
- höhere Motivation der Mitarbeiter (z.B. die Unternehmensleitung kann sich darauf verlassen, dass Umweltauswirkungen kontrolliert werden; die Mitarbeiter haben das Gefühl, dass sie für ein umweltbewusstes Unternehmen arbeiten)
- zusätzliche Möglichkeiten zur Einsparung von Betriebskosten und Verbesserung der Produktqualität
- verbessertes Unternehmensimage
- reduziertes Haftungsrisiko, geringere Versicherungs- und Nichteinhaltungskosten

Anwendungsbeispiele

Umweltmanagementsysteme werden europaweit in einer Reihe von Industrieanlagen angewendet.

Literatur

[93, DG Environment 2010], [94, ISO 2010], [95, ISO 2004], [96, Reg.1221/2009]

4.15.1.2 Maßnahmen zur Energieeinsparung

Als beste Praxis zur Realisierung von Energieeinsparungen seien hier ein abgestimmtes und gut organisiertes integriertes Konzept zur Senkung des Energieverbrauchs, Optimierung der Betriebsabläufe, gute Betriebspraxis, ein gutes Management und gezielte Investitionen genannt. Die für die Bestimmung der BVT für den Raffineriesektor in Betracht kommenden Techniken sind in der folgenden Tabelle im Einzelnen aufgeführt. Wie aus dieser Aufstellung hervorgeht, stehen einige dieser Techniken in Wechselwirkung miteinander.

Technik	Zweck und Bemerkungen
Managementansatz für die Energiebewirtschaftung	Sicherstellen, dass die Entscheidungsfindung prozessintegriert erfolgt
Einführung eines Berichtswesens über Energieverbrauch	Messung des Fortschritts und Sicherstellen, dass Zielvorgaben eingehalten werden
Schaffung von Anreizen zur Energieeinsparung	Identifizierung von Bereichen, in denen noch Verbesserungsbedarf besteht
Regelmäßige Energieaudits	Sicherstellen, dass die Aktivitäten gemäß den Vorgaben durchgeführt werden
Formeller Energiesparplan	Ziel- und Strategievorgaben für Verbesserungen
Durchführung von Feuerungsoptimierungskampagnen	Ermittlung von Optimierungsmöglichkeiten (z.B. Luftzahl, Abgastemperatur am Kamin, Brennerkonfiguration, Brennkammerauslegung)
Teilnahme an Ranking/Benchmarking-Programmen	Prüfung durch eine unabhängige Stelle
Überprüfung der Wärmeintegration zwischen und innerhalb der Teilanlagen und Systeme	Die Wärmeintegration zwischen den einzelnen Verarbeitungsanlagen der Raffinerie ist eventuell nicht optimal. "Pinch"-Analysen.

Ökologischer Nutzen

Alle Maßnahmen zur Senkung des Energieverbrauchs führen zwangsläufig zu einer Verbesserung der Emissionssituation für Luftschadstoffe insgesamt einschließlich CO₂. Aufgrund des verringerten Brennstoffverbrauchs leistet jede Energieeinsparmaßnahme einen Beitrag zum Umweltschutz.

Anwendbarkeit

Die oben genannten Maßnahmen empfehlen sich insbesondere für Raffinerien mit einem hohen spezifischen Energieverbrauch (siehe Abschnitt 3.10.1).

Literatur

[168, VROM 1999], [221, Italy 2000]

4.15.2 Produktionsplanung und -steuerung

Beschreibung

Zur vollen Leistungsausschöpfung der wichtigsten Emissionsminderungssysteme (sowohl in Bezug auf Verfügbarkeit als auch auf Kapazität) können Verfahrensanweisungen für bestimmte Betriebssituationen festgelegt werden, bei denen die Betriebsparameter der Abgasreinigungs- oder Abwasserbehandlungsanlage einen maßgeblichen Einfluss auf die insgesamt erreichte Emissionsminderungsleistung haben (z.B. Menge an alkalischem Reaktionsmittel, Betriebstemperatur, Abgasvolumenstrom, Bypass-Betrieb).

Für bestimmte Betriebsbedingungen können spezielle Verfahrensabläufe festgelegt werden:

- Anfahr- und Abfahrvorgänge
- sonstige außergewöhnliche Bedingungen, die die Funktion des Systems beeinträchtigen können (e.g. planmäßige und außerplanmäßige Wartungs- und Reinigungsarbeiten in Feuerungs- bzw. Abgasreinigungsanlagen oder größere Veränderungen in der Produktion)
- zu niedriger Abgasvolumenstrom oder zu niedriger Temperatur mit der Folge, dass das System nicht mit voller Kapazität betrieben werden kann

4.15.3 Sicherheitsmanagement

Die Anforderungen an das Sicherheitsmanagement in Raffinerien ergeben sich in erster Linie aus den Seveso-II- und Seveso-III-Richtlinien (bzw. Richtlinien 96/82/EG und 2012/18/EG).

4.15.4 Wassermanagement

4.15.4.1 Integrierte Wasserwirtschaft (IWW)

Beschreibung

Ähnlich wie bei der Suche nach Energieeinsparpotenzial können auch für das Wassermanagement Einsparuntersuchungen (sogenannte "Pinch-Analysen") durchgeführt werden, um Möglichkeiten für integrierte Lösungen zur Senkung des Wasserverbrauchs und Wiederverwendung von Abwasserströmen zu ermitteln. In den meisten Raffinerien werden bereits einige interne Abwasserströme, z.B. Kondensate und dampfgestripptes Sauerwasser, zur Rohölentsalzung genutzt. Potenzial für eine weitere Reduzierung des Wasserverbrauchs wie auch für eine verstärkte Wiederverwendung ist vorhanden und kann genutzt werden, um die notwendigen Wasseraufbereitungs- und nachgeschalteten Abwasserbehandlungskapazitäten sowie die damit verbundenen Kosten zu reduzieren.

Technische Beschreibung

Aufgabenstellung und Prinzip

Zweck einer integrierten Wasserwirtschaft (IWW) ist die Reduzierung der Mengen an Prozessabwässern, die vor Einleitung in den Vorfluter einer Behandlung unterzogen werden müssen, und der damit verbundenen Kosten. Auf diese Weise kann vielerorts teures Trinkwasser und vollentsalztes Wasser eingespart werden. Die Wasserversorgungs- und Abwasserbehandlungssysteme können kleiner ausgelegt werden, was sich in entsprechenden Einsparungen bei den Investitions- und Betriebskosten niederschlägt. Ferner werden die in den Vorfluter eingeleiteten Abwassermengen und die damit verbundenen Umweltauswirkungen reduziert.

Grundprinzip der integrierten Wasserwirtschaft ist, soweit möglich, die Vermeidung, Verringerung, Rückführung und Wiederverwendung von Prozessabwässern, Niederschlagswasser, Kühlwasser und gelegentlich auch verschmutztem Grundwasser mit dem Ziel der Minimierung der Prozessabwassermengen, die einer End-of-Pipe-Behandlung unterzogen werden müssen. Integrierte Wasserwirtschaft muss als Teil eines übergeordneten wasserwirtschaftlichen Masterplans umgesetzt werden, der die Optimierung des Wassereinsatzes und Wiederverwendung aller Wasserströme innerhalb der Raffinerie zum Ziel hat.

Der Wasserbedarf für die Prozessanlagen der Raffinerie liegt in der Größenordnung von 0,1 – 0,2 m³/t verarbeitetes Rohöl. Zur Reduzierung des Frischwasserverbrauchs kommen unter anderem folgende Maßnahmen in Betracht:

- Einsatz von unbehandeltem/gestripptem Sauerwasser als Waschwasser
- Einsatz von Niederschlagswasser als Prozesswasser

IWW-Konzept

Der erste Schritt bei der Entwicklung eines integrierten Abwasser-/Wasserwirtschaftskonzepts ist die Quantifizierung des Wasserbedarfs und Abwasseranfalls für jede Teilanlage der Raffinerie einschließlich einer Abschätzung der Wasserverluste. Das Ergebnis dieser Bestandsaufnahme ist eine Wasserbilanz für die Raffinerie als Ganzes. Es empfiehlt sich, die Wasserbilanz in Form eines Blockdiagramms darzustellen (siehe Abbildung 4.42). In einem nächsten Schritt müssen dann im Rahmen eines Wasseroptimierungsprogramms alle Möglichkeiten zur Senkung des Wasserverbrauchs und maximal möglichen Wiederverwendung

von Abwasserströmen durch einen (quantitativen und qualitativen) Abgleich der Abwasserströme ermittelt werden. Zusätzlich werden bei einer solchen Pinch-Analyse auch Möglichkeiten zur Wiederverwendung von behandeltem Abwasser berücksichtigt. Ziel des IWW-Konzepts ist ein "geschlossener Wasserkreislauf".

Das IWW-Konzept wird im Wesentlichen durch die Verarbeitungsstruktur der Raffinerie, den Standort, die Rohwasserart und -verfügbarkeit, die Rohölqualität und den notwendigen Entsalzungsgrad, Trinkwasserkosten, Art des Kühlsystems und Verfügbarkeit von Niederschlagswasser bestimmt. Innerhalb der Raffinerie gibt es eine Reihe von prozessintegrierten Standardlösungen zur Abwasserbehandlung/Wasseraufbereitung wie auch einige Standardlösungen zur Wassereinsparung und Wiederverwendung.

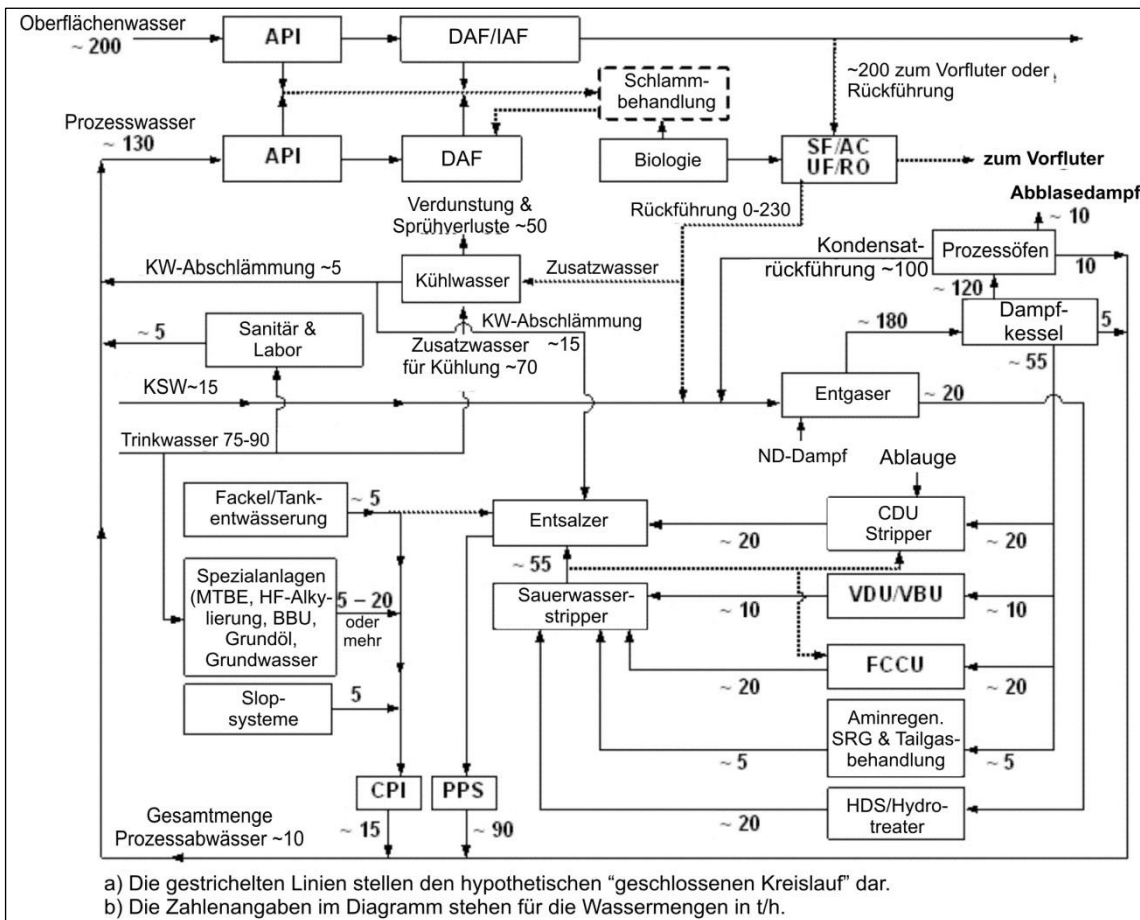


Abbildung 4.42: IWW-Konzept am Beispiel einer Raffineriekonfiguration mit FCC-Anlage (10 Mt/a)

Ökologischer Nutzen

Das primäre Ziel einer integrierten Wasserwirtschaft ist die Reduzierung des Frischwasserverbrauchs. Ein integrierter wasserwirtschaftlicher Ansatz ist in mehrfacher Hinsicht günstig für die Umwelt. Allseits umschlossene Systeme und geschlossene Wasserkreisläufe verringern Kohlenwasserstoffemissionen in die Atmosphäre, Einleitungen in Gewässer und gleichzeitig auch das Abfallaufkommen in Form von Schlämmen. Je nach Standort lassen sich mit diesem Konzept signifikante Wassereinsparungen (>50 %) erzielen (und zudem Produktverluste vermeiden).

Umweltleistung und Betriebsdaten

Geringere abzuleitende Abwassermengen bedeuten geringere Abwasserbehandlungskapazitäten, niedrigerer Energieaufwand und Chemikalienverbrauch und geringere Schadstofffreisetzung in

die Umwelt. Aktuelle Daten zum Frischwasserverbrauch von Raffinerien sind in Abschnitt 3.1.1.2, Table 3.3 und Abschnitt 3.15 aufgeführt. Ausgehend von der TWG-Datenerhebung liegt der spezifische Verbrauch größtenteils in einem Bereich von 0,2 – 25 m³/t Einsatz. Den größten Anteil am Verbrauch hat nach wie vor die Kühlung, wobei der Kühlwasserrücklauf in Oberflächengewässer abgeleitet wird.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Reduzierung des Frischwasserverbrauchs kann zu einer höheren Belastung der Abwasserströme führen, die der zentralen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden. Bei sachgemäßer Auslegung sind die Behandlungsanlagen jedoch in der Lage, diese höhere Schadstofffracht zu eliminieren. Wegen der höher konzentrierten Abwasserströme können die in der Wasserrahmenrichtlinie festgelegten Umweltqualitätsnormen (EQS) für einen oder mehrere prioritäre Stoffe möglicherweise nicht mehr eingehalten werden. Dies ist im Auge zu behalten und sollte durch eine gezielte Studie näher untersucht werden.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar auf bestehende Anlagen. Eine noch höhere Effizienz wird erreicht, wenn eine integrierte Wasserwirtschaft bereits im Planungsstadium der Anlage berücksichtigt wird.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die Reduzierung des Frischwasserverbrauchs wird in den meisten Raffinerien aus zweierlei Gründen angestrebt. Zum einen ist Frischwasser, insbesondere qualitativ hochwertiges Frischwasser, in vielen Teilen Europas eine immer knapper werdende Ressource. Wird Wasser geringerer Qualität eingesetzt, muss dieses unter Einsatz von Energie und Chemikalien aufbereitet werden, um bestimmte Kriterien zu erfüllen. Zum anderen muss das eingesetzte Wasser auch wieder abgeleitet werden.

Anwendungsbeispiele

In einer neuen Raffinerie in Thailand mit einer Kapazität von 8 MT/a konnten durch Anwendung eines integrierten wasserwirtschaftlichen Konzepts die anfallenden Prozessabwassermengen auf 40 t/h gesenkt werden. Für europäische Raffinerien mit integrierter Wasserwirtschaft werden Werte von 0,5 m³/t Rohöl berichtet.

Literatur

[77, REF TWG 2010], [164, Noyes 1993], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [207, TWG 2001]

4.15.4.2 Abwasser- und Entwässerungssystem

Beschreibung

Das Abwasser- und Entwässerungssystem sollte so flexibel ausgelegt sein, dass die anfallenden Wassermengen auch bei veränderten Bedingungen problemlos abgeführt werden können, z.B. plötzliche Regenfälle, Löschwasser im Brandfall, Betriebsstörungen in den Prozessanlagen, Prozessänderungen, zusätzliche Verarbeitungsanlagen, Kapazitätserweiterungen und verschärfte Umweltgesetzgebung. Darüber hinaus sollte es für eine integrierte Wasserwirtschaft konzipiert sein, einschließlich Vermeidung von Wasseraustritt in die Umgebung und potenzielle Wiederverwendung von behandelten oder unbehandelten Abwasserströmen. Dies setzt eine umfassende quantitative und qualitative Analyse der einzelnen Wasser- und Abwasserströme voraus sowie eine Beurteilung der Wiederverwendungsmöglichkeit bei maximaler Betriebssicherheit und maximalem Schutz für die Umwelt. Darüber hinaus ermöglicht ein flexibles Abwasser- und Entwässerungssystem eine integrierte Wasserwirtschaft sowie kurzfristige und langfristige Änderungen im Betrieb bei minimalen Kosten. Als weitere

Maßnahme ist ein allseits geschlossenes Kanalsystem zur Ableitung von verunreinigtem Wasser aus Tanklagern und Prozessanlagen zur Abwasserbehandlungsanlage in Betracht zu ziehen.

Technische Beschreibung

Das Abwasser- und Entwässerungssystem eines Industriestandorts ist das Ergebnis der konzeptionellen Auslegung einer Vielzahl von Teilanlagen, die im Hinblick auf eine optimierte Wasserwirtschaft aufeinander abgestimmt sind. Grundlage dieses Konzepts ist die Trennung der verschiedenen Abwasserströme in ölfreie Abwasserströme sowie in zeitweise und regelmäßig ölverschmutzte Abwasserströme. Letztere müssen nochmals in Abwasserströme mit hohem und niedrigem BSB aufgeteilt werden mit der Möglichkeit zur biologischen Behandlung, weitergehenden Behandlung und Wiederverwendung (siehe Abbildung 4.43).

Die getrennte Erfassung unterschiedlich belasteter Abwasserströme erfordert ein gewisses Maß an guter betrieblicher Praxis und betrieblicher Disziplin. Die Entscheidung zu einer geänderten Führung eines bestimmten Abwasserstroms setzt die Messung und Analyse sowohl der internen Wasserströme als auch der zur Ableitung zusammengeführten Abwasserströme voraus. Eine gute Umweltleistung und ein gutes Abwassermanagement in der Raffinerie bedingen ein stets hohes Umweltbewusstsein und Engagement, gründliche Schulung und Motivation des Betriebspersonals, Arbeitsanweisungen sowie ein umfassendes Überwachungsprogramm (Probenahme und Analyse). Für die Ableitung von Niederschlagswasser wird das "First Flush"-Prinzip angewendet. Hierunter versteht man die Erfassung, Trennung und Behandlung des ersten Spülstoßes aus potenziell verschmutzten Anlagenbereichen. Danach kann das weitere Niederschlagswasser erfasst, analysiert und, sofern unverschmutzt, ohne Behandlung abgeleitet werden.

Ökologischer Nutzen

Vermeidung von Umweltbelastungen durch Einleitung nicht sachgemäß behandelter Abwässer aus dem Raffinerieentwässerungssystem.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Medienübergreifende Auswirkungen

Der Energiebedarf, hauptsächlich für die Abwasserpumpen, ist abhängig vom jeweiligen Abwassersystem und dem Raffineriestandort.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Eine Reihe von Maßnahmen des hier beschriebenen Auslegungskonzepts für neue Abwasser- und Entwässerungssysteme können auch in bestehenden Raffinerien angewendet werden. Da jedoch in älteren Raffinerien das Entwässerungssystem festgelegt ist, können sich für die Anwendbarkeit getrennter Systeme Einschränkungen ergeben.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die Reduzierung des Abwasseranfalls am Entstehungsort sowie die Vermeidung von Wasseraustritt in die Umgebung durch gute Betriebspraxis spielen darüber hinaus auch eine große Rolle bei der Verringerung von VOC- und Geruchsemissionen aus Wellplatten- und API-Abscheidern, Entspannungsflotation und biologischer Abwasserbehandlung.

Anwendungsbeispiele

Die getrennte Erfassung von Prozessabwässern und Oberflächenwasser wird nur in wenigen Raffinerien praktiziert. Sind Trennsysteme vorhanden, so werden die jeweiligen Abwasserströme getrennten Behandlungsanlagen zugeführt. Der Umfang der getrennten Erfassung ist von Raffinerie zu Raffinerie verschieden (Neuanlagen mit Trennsystemen oder Nachrüstungen). In den meisten Raffinerien werden Sauerwasser und einige Kondensatströme

als Waschwasser für die Rohölentsalzung genutzt (siehe Abschnitt 4.9). Die Wiederverwendung von behandeltem Abwasser (biologische Behandlung, Sandfilter und Umkehrosmose) als Kesselspeisewasser ist technisch möglich. An einigen Raffineriestandorten wird behandeltes Abwasser als Zusatzwasser für Kühlkreisläufe eingesetzt. Auch das "First Flush"-Prinzip wird in mehreren Raffinerien praktiziert. Zur Vermeidung toxischer und geruchsintensiver Emissionen aus Prozessabwässern werden in einigen Raffinerien H_2S -Oxidationsreaktoren vor der Entspannungsflotation und biologischen Reinigung eingesetzt.

Abbildung 4.43 zeigt ein Blockschema einer optimierten Wasser-/Abwasserführung in der Raffinerie.

Literatur

[148, Irish EPA 1993], [168, VROM 1999], [223, Bakker et al.1994]

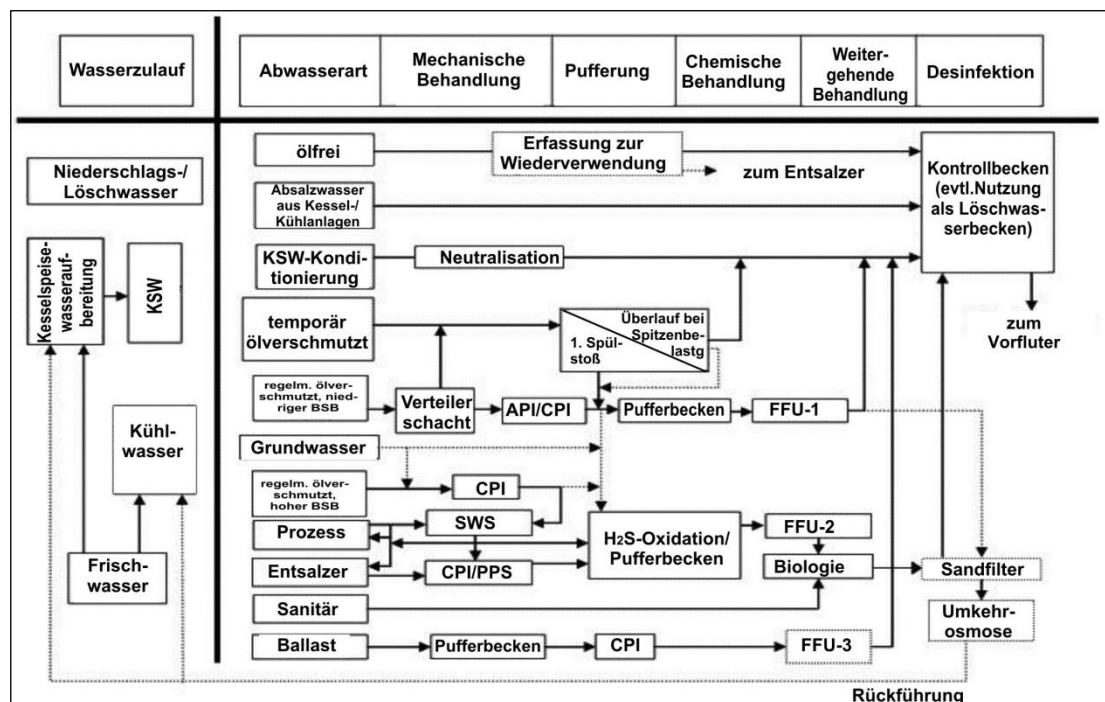


Abbildung 4.43: Blockschema einer optimierten Wasser-/Abwasserführung in der Raffinerie

4.15.4.3 Niederschlagswasser

Folgende Maßnahmen kommen für Niederschlagswasser in Betracht:

- Getrennte Erfassung von ölfreiem, zeitweise und regelmäßig överschmutztem Niederschlags- oder Oberflächenwasser. Diese Abwasserströme müssen eventuell behandelt werden. Für verschmutztes Niederschlagswasser, das im Anlagenbereich anfällt, kann eine Behandlung in einem Wellplatten-/API-Abscheider erforderlich werden.
- Unter bestimmten Voraussetzungen kann Niederschlagswasser als nützliche Rohwasserquelle zur Erzeugung von Zusatzwasser für die Prozesswasser-, Kesselspeisewasser- und Kühlwassersysteme dienen.
- Einige Raffinerien besitzen getrennte Systeme für die Abwasser- und Niederschlagswasserableitung. In verschiedenen Raffinerien werden Prozessabwässer, Kondensate, Niederschlagswasser und Kühlwasser getrennt erfasst, um eine kosteneffiziente Abwasserbehandlung und -wiederverwendung zur ermöglichen. Zu den Maßnahmen für eine gut integrierte Abwasser-/Wasserwirtschaft gehört außerdem eine

Überprüfung aller Möglichkeiten zur Nutzung von Abwasserströmen mit dem Ziel, die Abwassermengen, die einer End-of-Pipe-Behandlung zugeführt werden müssen, zu minimieren. Für die Festlegung der BVT kommt die Trennung von Prozessabwässern, Oberflächenwasser, Abschlammwasser aus Kühl- und Kesselanlagen und anderen Abwasserströme in Betracht. Niederschlagswasser und andere Abwässer unterschiedlicher Herkunft sollten getrennt erfasst werden, um eine effiziente Behandlung zu ermöglichen. Nachrüstungsmaßnahmen können unter Umständen sehr kostspielig sein.

Literatur

[164, Noyes 1993], [168, VROM 1999]

4.15.4.4 Ballastwasser

Ballastwasser wird in der Regel in großen Mengen abgelassen und führt zu Abwasserspitzen. Aufgrund der hohen Frachten an Salz (Meerwasser) und Öl würde die direkte Zuleitung zur bestehenden Abwasserbehandlung dort zu Betriebsstörungen führen. Zum Ausgleich dieser Spitzen sollten daher Ballastwasserbecken vorgesehen werden, um einen kontrollierten Zulauf zur zentralen Abwasserbehandlungsanlage sicherzustellen (Ballastwasser mit einem CSB unter 100 ppm. Aus diesem Grund (und auch weil die Landebrücken häufig in großer Entfernung von der eigentlichen Raffinerie liegen) werden oft separate Abwasserbehandlungsanlagen zur Reinigung von Ballastwasser vorgesehen. In dem Maße, wie mehr und mehr Öltanker doppelwandig gebaut werden, löst sich das Ballastwasserproblem von selbst.

4.15.4.5 Löschwasser

Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Das Löschwassersystem kann unter Umständen zu einer Verringerung des innerhalb der Raffinerie für eine Wiederverwendung zur Verfügung stehenden Wassermengen führen.
- Es sind Vorkehrungen zur Verringerung von Umweltbelastungen durch Feuerlöschaktivitäten (z.B. Sammeln von Löschwasser in einem Löschwasserrückhaltebecken) zu treffen. Die Freisetzung von Löschwasser in Notsituationen kann gravierende Umweltbelastungen zur Folge haben. Die Anforderungen an die Auslegung von Rückhaltesystemen zur Vermeidung von Schadstoffeinleitungen in Gewässer bei Störfällen in Industrieanlagen sind im Report 164 1996 der Construction Industry Research and Information Association beschrieben.

4.15.4.6 Management im Hinblick auf prioritäre Stoffen

Beschreibung

Im Hinblick auf die europäische Gesetzgebung (insbesondere EU-Richtlinie 2000/60/EG, bekannt als Wasserrahmenrichtlinie) handelt es sich bei dieser Technik um eine Strategie zur Erfassung und Verminderung der Einleitung von Substanzen, die als "prioritäre Stoffe" eingestuft sind.

Eine geeignete Strategie kann die folgenden Schritte beinhalten:

- Erfassen relevanter Stoffe, die an Raffineriestandorten eingeleitet werden können, in Listenform
- Temporäres oder dauerhaftes Messprogramm zur Überwachung im Normalbetrieb
- Festlegung des relevantesten Zeitraums für ein temporäres Messprogramm, z.B. sechs Monate oder ein Jahr bei niedrigen Konzentrationswerten, und Umsetzung

- Analyse der Ergebnisse und Erstellen eines konkreten Maßnahmenplans zur Reduzierung der Einleitung der entsprechenden Stoffe als Teil des Umweltmanagementsystems. Dies kann dazu führen, dass zusätzlich zu den von den Regulierungsbehörden vorgeschriebenen Parametern weitere Stoffe überwacht werden müssen.

Ökologischer Nutzen

Schrittweise Reduzierung des Eintrags prioritärer Stoffe gemäß Wasserrahmenrichtlinie.
Beendigung oder schrittweise Einstellung von Einleitungen prioritär gefährlicher Stoffe

Betriebsdaten

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Ergebnisse einer Messkampagne in Frankreich und kann als Grundlage zur Festlegung der im Rahmen eines sechsmonatigen temporären Messprogramms monatlich zu überwachenden Stoffe herangezogen werden. In einem letzten Schritt wird dann für jede Teilanlage eine Liste der zu überwachenden relevanten Substanzen erstellt. Soweit zutreffend, sind von den Betreibern Sondermaßnahmen unter Aufsicht der lokalen Überwachungsbehörden einzuleiten, um die Einleitung dieser Stoffe zu reduzieren.

Tabelle 4.62: Beispiel für die Überwachung gefährlicher Stoffe in Raffinerie-Abwassereinleitungen

Stoff	CAS ⁽¹⁾ -Nummer	WRRL ⁽²⁾ Nummer	Bestimmungs-grenze (µg/l)	Temporäre Überwachung ⁽³⁾
Benzol	71 – 43 – 2	4	1	Systematisch nur an Standorten, an denen Benzol hergestellt wird
Xylol (o, m, p)	1 330 – 20 – 7		2	Systematisch
Anthracen	120 – 12 – 7	2	0,01	Systematisch
Fluoranthen	206 – 44 – 0	15	0,01	Systematisch
Naphthalin	91 – 20 – 3	22	0,05	Systematisch
Benzo[a]pyren	50 – 32 – 8	28	0,01	Systematisch
Benzo[b]fluoranthen	205 – 99 – 2	28	0,01	Systematisch
Benzo[g, h, i]perylen	191 – 24 – 2	28	0,01	Systematisch
Benzo[k]fluoranthen	207 – 08 – 9	28	0,01	Systematisch
Indeno[1 2, 3-cd]pyren	193 – 39 – 5	28	0,01	Systematisch
Cadmium und Cadmiumverbindungen	7 440 – 43 – 9	6	2	Systematisch
Blei und Bleiverbindungen	7 439 – 92 – 1	20	5	Systematisch
Quecksilber und Quecksilberverbindungen	7 439 – 97 – 8	21	0,5	Systematisch
Nickel und Nickelverbindungen	7 440 – 02 – 0	23	10	Systematisch
Arsen und Arsenverbindungen	7 440 – 38 – 2		5	Systematisch
Zink und Zinkverbindungen	7 440 – 66 – 6		10	Systematisch
Kupfer u. Kupferverbindungen	7 440 – 50 – 8		5	Systematisch
Chrom u. Chromverbindungen	7 440 – 47 – 3		5	Zusätzlich
Biphenyl	92 – 52 – 4		0,05	Zusätzlich
Tributylphosphat	126 – 73 – 8		0,1	Zusätzlich
Hexachlorbenzol	118 – 74 – 1	16	0,01	Zusätzlich
Chloroform	67 – 66 – 3	32	1	Zusätzlich
Perchlorethylen	127 – 18 – 4		0,5	Zusätzlich

⁽¹⁾ CAS: Chemical Abstract Service.

⁽²⁾ WRRL: EU-Wasserrahmenrichtlinie

⁽³⁾ Zusätzlich heißt fallweise

Quelle: [263, TWG 2010] FR Französische Strategie zur Verringerung des Eintrags gefährlicher Stoffe in Gewässer

Anwendbarkeit

Geeignet für bestehende Anlagen.

Wirtschaftlichkeit

Je nach Anzahl der insgesamt zu überwachenden Stoffe und der Dauer des temporären Messprogramms können die Kosten stark variieren und sind von Standort zu Standort sehr unterschiedlich. In einigen Fällen (z.B. wenn ubiquitäre Stoffe festgestellt werden) kann auch eine Messung dieser Stoffe im Rohwasserzulauf zur Raffinerie notwendig werden, womit sich die Anzahl der Proben und Analysen weiter erhöht. Die Kosten für die Analyse von 12 Stoffen werden auf EUR 1 500 bis 3 000 veranschlagt (2010).

Treibende Kraft für die Umsetzung

EU-Gesetzgebung

Anwendungsbeispiele

In Frankreich waren 13 Raffinerien davon betroffen.

4.15.5 Integriertes Emissionsmanagement – "Glockenkonzept"

Beschreibung

Raffinerien decken ihren Energiebedarf ganz oder teilweise durch diverse flüssige und gasförmige Brennstoffe, die als Nebenprodukte in den verschiedenen Raffinerieprozessen anfallen. In dieser Hinsicht unterscheiden sie sich von anderen Branchen, die Brennstoffe spezifizierter Zusammensetzung einsetzen und ihren gesamten Brennstoffbedarf von außen beziehen. Eine weitere Besonderheit im Raffineriesektor ist die anerkannt hohe Standortkomplexität, die sich in modernen Raffinerien in der Anzahl der Emissionsquellen, den wechselseitigen Abhängigkeiten zwischen Einsatzstoffen, Art der Verarbeitungsprozesse und den unterschiedlichen Betriebsbedingungen in Abhängigkeit von der Produktpalette und den Qualitätsanforderungen an die Produkte ausdrückt. Darüber nutzen Raffinerien die diversen intern erzeugten Brennstoffe zu unterschiedlichen Zeitpunkten in unterschiedlichen Produktionsanlagen.

Eines der am häufigsten verwendeten Instrumente zum integrierten Emissionsmanagement ist das sogenannte "Glockenkonzept".

Dabei handelt es sich um ein für die Gesamtraffinerie eingesetztes Instrument zur Angabe und zum Vergleich der am Raffineriestandort insgesamt für bestimmte Substanzen oder Parameter erreichten oder erwarteten Emissionswerte unter Einbeziehung einer festgelegten Gruppe von Feuerungs- und Prozessanlagen. Wie aus Abbildung 4.44 ersichtlich, geht der Glockenansatz zur Begrenzung von Luftemissionen von einem "einzigen virtuellen Kamin" für die gesamte Raffinerie aus.



Abbildung 4.44: Der virtuelle Kamin beim Glockenkonzept

Dieses Konzept gilt als besonders geeignet für Mineralölraffinerien, die auf einen gewissen Grad an Flexibilität bei der Angabe oder Bewertung der Umweltleistung ihres Standorts angewiesen sind. Diese Flexibilität ist aus folgenden Gründen notwendig:

- die anerkannt hohe Standortkomplexität mit einer Vielzahl von Feuerungs- und Prozessanlagen und deren wechselseitige Abhängigkeit in Bezug auf Einsatzstoffe und Energieversorgung,
- die häufig notwendigen (z.B. wöchentlichen oder auch täglichen) Prozessanpassungen in Abhängigkeit von der Qualität des angelieferten Rohöls,
- die an vielen Standorten bestehende technische Notwendigkeit, einen Teil der Prozessrückstände intern als Brennstoff zu verwenden, wobei der Brennstoffmix entsprechend den Prozessanforderungen häufig anzupassen ist und
- die Notwendigkeit an Standorten, an denen der Einsatz wesentlicher Emissionsminderungstechniken in spezifischen Teilanlagen nachgewiesenermaßen nicht möglich ist und die Emissionen dieser Teilanlagen an anderer Stelle ausgeglichen werden müssen, eine Quantifizierung und Überwachung der Emissionsminderung für die Gesamtraffinerie zu ermöglichen.

Auf der Grundlage eines Informationsaustauschs innerhalb der TWG wurde eine harmonisierte Methodik zur Berechnung der Glocke erarbeitet, die in Anhang 8.6 dargestellt ist. Mit den dort vorgestellten Methoden können BVT-assozierte Emissionswerte für die Gesamtraffinerie festgelegt, äquivalente SO₂- und NO_x-Konzentrationen (mg/Nm³) berechnet und globale Grenzwerte für Emissionsfrachten festgelegt werden (z.B. Tonnen pro Jahr). Dieser Ansatz setzt voraus, dass die resultierenden Gesamtemissionen die Emissionswerte einhalten oder unterschreiten, die erreichbar wären, würden die BVT-assozierten Emissionswerte einzeln für jede Anlage angewendet.

Das integrierte Emissionsmanagement besteht aus Techniken zur Festlegung angemessener Emissionsziele, geeigneten Verfahren und Messeinrichtungen im Rahmen des Raffineriemanagementsystems, die es dem Betreiber ermöglichen,

- klare Emissionsziele für die Gesamtraffinerie festzulegen,
- die Umweltleistung der Gesamtraffinerie kontinuierlich auf Einhaltung der Emissionsziele zu überwachen,
- den potenziellen Energieaufwand des Standorts und die damit verbundenen Emissionen in die Atmosphäre zu optimieren,
- neue Primär- oder Sekundärmaßnahmen zur weiteren Emissionsbegrenzung dort einzusetzen, wo sie am kostengünstigsten sind,
- Nachrüstungsprobleme besser vorherzusehen, und
- die Verfügbarkeit und Betriebssicherheit von Emissionsminderungsverfahren und -einrichtungen zu maximieren.

Technische Beschreibung

Als gängigste Technik für ein integriertes Emissionsmanagement basiert das in Anhang 8.6 beschriebene "Glockenkonzept" auf den folgenden Hauptelementen:

Glockenperimeter

Welche Teilanlagen in die Glocke des jeweiligen Standorts eingezogen werden, d.h. der Glockenperimeter, richtet sich nach dem Zweck, für den das Instrument eingesetzt wird. Zum Zweck der Anwendung von BVT sieht die in Anhang 8.6 vorgeschlagene Methode die Einbeziehung aller permanenten Emissionsquellen der Raffinerie vor, d.h. Feuerungen, FCC-Anlage, Schwefelrückgewinnungsanlage, Kokskalzinerer und sonstige Anlagen soweit zutreffend.

In der Glocke erfasste Stoffe oder Parameter

Von einigen zuständigen Behörden wurde erwogen, das Glockenkonzept auf alle Hauptemissionsparameter (CO, PM, NO_x, SO₂ und ggf. VOC) anzuwenden mit dem Ziel, den Energieverbrauch und die Luftemissionen der Gesamtrefinerie systematisch zu erfassen und für diese Emissionsparameter, die häufig in wechselseitiger Abhängigkeit zueinander stehen, ein integriertes Emissionsmanagement vorzusehen.

Im Zusammenhang mit den Vorarbeiten zur Revision des vorliegenden Dokuments wurden SO₂ und NO_x als die beiden Emissionsparameter identifiziert, die prioritär für die Entwicklung einer einheitlichen Methodik zur Berechnung des BVT-assoziierten Glockenemissionswerts in Frage kommen und für die eine ausreichende Datengrundlage vorhanden ist.

Die in Anhang 8.6 vorgestellte Methodik legt daher den Schwerpunkt auf SO₂ und NO_x und stützt sich auf die zur Verfügung gestellten Daten. Dies schließt eine Erweiterung auf andere Schadstoffe (e.g. PM, CO) nicht aus.

Glockenmittlungsintervall

Das anzuwendende Mittelungsintervall ist abhängig vom Zweck, für den das Glockeninstrument vorgesehen ist. Im speziellen Kontext des vorliegenden Dokuments sieht die vorgeschlagene Methodik hauptsächlich Jahresmittelwerte vor, da lange Mittelungszeiträume als am geeignetsten angesehen werden, die beste erreichbare Leistung im Normalbetrieb wiederzugeben und genug Zeit und Spielräume einräumen, notwendige Anpassungen bei den Einsatzstoffen, Prozessen und Brennstoffe vorzunehmen.

Eine wirksame Kontrolle der Jahresglocke setzt jedoch sehr kurze Messintervalle oder die kontinuierliche Messung aller relevanten Emissionsparameter voraus. Aus der Langzeitglocke kann mit Hilfe der Messergebnisse dann eine Kurzzeitglocke abgeleitet werden.

Berechnung der Glockenwerte

Der Glockenwert setzt sich aus zwei Termen zusammen, die addiert werden.

Der erste Term erfasst das Energiesystem und umfasst als Minimum alle Prozessöfen, separaten Kesselanlagen, die zentrale KWK-Anlage oder konventionelle Kraftwerke und Gasturbinen. Für diesen Term sollten geeignete BVT-assoziierte Emissionskonzentrationsbandbreiten angesetzt werden, die bei Anwendung von BVT für die jeweilige Anlagenkategorie erreichbar sind. Der zweite Term erfasst die Prozessanlagen und umfasst als Minimum die FCC-Anlage, soweit zutreffend, und die Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG). Für diesen Term sollten geeignete BVT-assoziierte Emissionskonzentrationen oder spezifische Emissionsbandbreiten angewendet werden, die für die jeweilige Anlage bei Anwendung von BVT erreichbar sind.

Im Kontext des vorliegenden Dokuments und zur Vorgabe sinnvoller BVT-assoziiierter Emissionswerte für die Refinerie als Ganzes oder für eine Gruppe von Refinerieanlagen sollten für alle betroffenen Anlagen stets die jeweils bei Anwendung von BVT erreichbaren Konzentrations- und spezifischen Emissionsbandbreiten zur Berechnung der Glocke zugrunde gelegt werden. Die hierfür anzuwendende Vorgehensweise umfasst vier Schritte.

- Schritt 1: umfassende Aufstellung und Kartierung aller einbezogenen Emittenten
- Schritt 2: Berechnung der erwarteten Abgasvolumenstrombeiträge der einbezogenen Emittenten zur Glocke
- Schritt 3: Berechnung der erwarteten Massenkonzentrationsbeiträge der einbezogenen Emittenten zur Glocke
- Schritt 4: Festlegung des Überwachungsprogramm für die Glocke

Die Berechnungsmethoden und notwendigen Informationen zu den obengenannten Schritten können Anhang 8.6 entnommen werden.

Ökologischer Nutzen

Durch Einräumen eines größeren Spielraums bei der Entscheidung, wie Raffinerieemissionen gemindert werden sollen, legt das Glockenkonzept den Schwerpunkt auf den Umweltnutzen (Verringerung der Gesamtemissionen) anstelle auf die Einhaltung von Emissionsgrenzwerten für die einzelnen Emissionsquellen.

Nachstehend wird anhand von Beispielen aufgezeigt, wie Umweltziele mit unterschiedlichen Minderungsoptionen erreicht werden können.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Beispiel 1 bezieht sich auf eine Raffinerie mit einer kleinen FCC-Anlage, die derzeit 32 % Flüssigbrennstoff einsetzt und mit einer SRG mit einem Schwefelrückgewinnungsgrad von 98 % ausgestattet ist. Als mögliche Optionen zur wirksamen Reduzierung der Schwefelemmissionen kommen in Betracht:

- Substitution eines Teils des Flüssigbrennstoff durch Erdgas
- Einsatz schwefelreduzierender Additive (SRA) in der FCC-Anlage
- Installation eines Nasswäschers in der FCC-Anlage
- Ertüchtigung der Claus-Tailgasanlage, z.B. zweistufige Anlage je nach gewählter Technologie

Der SO₂-Glockenwert für den Standort insgesamt beträgt derzeit 1 165 mg/Nm³ (3 % O₂) mit

- 795 mg/Nm³ aus der Feuerungsanlage,
- 2 500 mg/Nm³ aus der FCC- Anlage und
- 19 000 mg/Nm³ aus der SRG.

Die Feuerungsanlage hat einen Anteil von 88 %, die FCC-Anlage einen Anteil von 11 % und die SRG einen Anteil von 1 % am Gesamtrauchgasvolumenstrom.

60 % der Gesamtemissionsmassenkonzentration an SO₂ stammen aus den Feuerungen, 24 % aus der FCC-Anlage und 16 % aus der SRG.

Tabelle 4.63 zeigt den erzielten Effekt bei Anwendung verschiedener Minderungsoptionen. In der betrachteten Raffinerie ist die Grundkapazität der SRG begrenzt, was einen maximalen Einsatz schwefelreduzierender Additive in der FCC-Anlage bedingt, die wiederum regeneriert werden müssen. Es werden zwei Substitutionsgrade für Flüssigbrennstoff betrachtet, um dem Umstand Rechnung zu tragen, dass es sich nicht um einen handelsüblichen Brennstoff handelt und dieser andernfalls einer Konversion unterzogen werden müsste.

Option 1 sieht Maßnahmen für alle drei Emissionsquellen vor (Feuerung, FCC-Anlage und SRG): Substitution eines Teils des Flüssigbrennstoffs, Zugabe schwefelreduzierender Additive, um eine Minderung um 30 % zu erzielen und Umrüstung der Claus-Tailgasanlage auf ein Flüssigphaseverfahren. Letztere Maßnahme wurde gewählt, weil die vorhandene Claus-Anlage zweistufig ausgeführt ist und die Errichtung einer SuperClaus-Anlage somit keine Vorteile bringt. Mit diesem Maßnahmenbündel wird eine Minderung der Emissionsmassenkonzentration um 31 % erzielt.

Option 2 sieht nur die Einstellung der Verfeuerung von Flüssigbrennstoffen vor. Damit wird eine Emissionsminderung von 42 % erzielt.

Option 3 setzt auf eine Umrüstung der Claus-Tailgasanlage auf das SCOT-Verfahren, womit allerdings nur eine Emissionsminderung von 16 % erreicht wird.

Option 4 sieht einen Wäscher zur Entschwefelung des FCC-Regeneratorrauchgases vor und erreicht eine Emissionsminderung von 21 %.

Bei den Optionen 5, 6, 7 und 8 handelt es sich um Maßnahmenbündel bestehend aus kompletter Brennstoffumstellung auf Erdgas und ergänzenden Emissionsminderungsmaßnahmen in der FCC-Anlage (5), der SRG (6, 7) sowie in der FCC-Anlage und der SRG (8). Die mit einer Brennstoffumstellung alleine erreichbare Reduzierung der Emissionsmassenkonzentration liegt im Bereich von 7 % (5) bis 15 % (7).

Tabelle 4.63: Optionen zur SO₂-Emissionsminderung durch integriertes Emissionsmanagement (Beispiel)

Anteilige Rauchgasmenge	100 %	88 %	11 %	1 %	Maßnahmenkombination
	Gesamtglocke mg/Nm ³	Feuerung mg/Nm ³	FCCU mg/Nm ³	SRG mg/Nm ³	
IST-Situation	1 165	795	2 500	19 000	FCC: 32 % Flüssigbrennstofffeuerung – SRG 98 %
Option 1	802	583	1 750	9 700	Teilweise Brennstoffumstellung + SRA in FCCU 30 % + SRG 99 %
Option 2	675	239	2 500	19 000	Komplette Brennstoffumstellung
Option 3	984	795	2 500	990	SRG 99,9 %
Option 4	917	795	250	19 000	Wäscher in FCCU, 90 % SO ₂ -Minderung
Option 5	593	239	1 750	19 000	Brennstoffumstellung + SRA in FCCU 30 %
Option 6	582	239	2 500	9 700	Brennstoffumstellung + SRG 99 %
Option 7	495	239	2 500	990	Brennstoffumstellung + SRG 99,9 %
Option 8	500	239	1 750	9 700	SRG 99 % + SRA in FCCU 30 % + Brennstoffumstellung
Anmerkung: Beispiel 1: 32 % Ölfeuerung, kleine FCC-Anlage, SRG 98 %.					
Quelle: [125, CONCAWE 2011]					
SRA= schwefelreduzierende Additive, FCCU=FCC-Anlage, SRG =Schwefelrückgewinnungsanlage					

Beispiel 2 zeigt mögliche Ansätze zur Verringerung der NO_x-Emissionen. Die Raffineriefeuerungen umfassen eine Vielzahl kleinerer Anlagen, deren Abgase über einen gemeinsamen Kamin abgeleitet werden. Für die Anwendung des SCR-Verfahrens zur Entstickung des Rauchgases aus den Feuerungsanlagen ist die Rauchgastemperatur am Kamin zu niedrig. Die NO_x-Emissionen der SRG sind vernachlässigbar. In diesem Fall würde mit Primärmaßnahmen in den Feuerungsanlagen, wie z.B. komplette Umstellung auf Gasfeuerung und Ertüchtigung der Brenner (Option 1), eine Reduzierung der NO_x-Emissionen von 58 % erreicht. Mit Maßnahmen an beiden NO_x-Emissionsquellen (Option 3) bestehend aus einer teilweisen Brennstoffumstellung und dem Einsatz von SNCR-Technik in der FCC-Anlage lässt sich eine NO_x-Minderung von 35 % erzielen. Maßnahmen ausschließlich in der FCC-Anlage (Option 2) sind nicht zielführend, da damit nur eine Emissionsminderung um 11% erreicht werden kann.

Tabelle 4.64: Optionen zur NO_x-Emissionsminderung durch integriertes Emissionsmanagement (Beispiel)

	Gesamtglocke mg/Nm ³	Feuerung mg/Nm ³	FCC mg/Nm ³	
IST-Situation	501	492	600	
Option 1	210	161	600	Flüssigbrennstoffsubstitution + NO _x -arme Brenner
Option 2	446	492	100	SCR-Technik in FCC-Anlage 84 %
Option 3	327	332	300	Teilweise Brennstoffumstellung + NO _x -arme Brenner + SNCR-Technik in FCC-Anlage (50 %)
Anmerkung: Beispiel 2: 32 % Ölfeuerung, kleine FCC-Anlage				
Quelle: [125, CONCAWE 2011]				

Diese beiden Beispiele verdeutlichen, dass die verschiedenen Wege zur Reduzierung der Gesamtemissionen der Raffinerie Unterschiede in der Effektivität aufweisen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Wenn die Optimierung der Umweltleistung nur auf Einhaltung vorgegebener äquivalenter Emissionskonzentrationen für die Gesamtraffinerie statt auf Einhaltung von Emissionsgrenzwerten für die Einzelanlagen erfolgt und bewertet wird, so kann dies theoretisch zu höheren Emissionen an den niedrigeren Kaminen (z.B. SRG) führen, was Anlass zu Bedenken hinsichtlich der Einhaltung lokaler Immissionsgrenzwerte gegeben hat. Hier können, unabhängig davon, dass alle Emissionsquellen in die Glocke einbezogen werden, zusätzliche Emissionsbegrenzungen für bestimmte Emissionsquellen erforderlich werden, z.B. für niedrige Kamine.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Diese Technik ist uneingeschränkt anwendbar, vorausgesetzt die emittierenden Anlagen und Prozesse sind mit geeigneten kontinuierlichen Messeinrichtungen zur Überwachung der Emissionen und Prozessparameter ausgestattet (siehe Anhang 8.6).

Wirtschaftlichkeit

Die Überwachung von Emissionen auf Einhaltung eines standortspezifischen Glockengrenzwerts unterscheidet sich nicht von der Emissionsüberwachung von Einzelquellen. Mit diesem Konzept werden zwei Ziele verfolgt:

- Gewährleistung eines besseren Schutzes der Umwelt insgesamt durch einen kontinuierlichen Überblick über die Gesamtemissionen und damit die Möglichkeit, Minderungsmaßnahmen zu ergreifen
- Bereitstellung von Mess-/Berechnungswerten zum Nachweis der Einhaltung der einzelnen Grenzwerte, soweit zutreffend

Voraussetzung zur Überwachung der Glockenwerte ist, dass alle Informationen zur Bewertung der standortweiten Emissionen durch ein automatisiertes System zusammengeführt werden, um so ein korrektes Bild zu vermitteln. Zu diesem Zweck müssen verschiedene Arten von Informationen, die auf unterschiedliche Art generiert werden, zusammengebracht werden, z.B. Ergebnisse von Probenanalysen, kontinuierliche Sensorausgänge, Einzelmessungen mit Interpolation.

Dies setzt voraus, dass das Datenerfassungssystem am Standort diese Informationen zusammenführen und zeitnah geeignete Emissionsprotokolle generieren kann, so dass ein dynamisches Emissionsmanagement möglich ist. Ein solches System unterscheidet sich nicht wesentlich von den Auswerteeinrichtungen, die für die Emissionsüberwachung von Einzelanlagen eingesetzt werden.

Die Mehrkosten für die Überwachung der Glockenwerte dürften daher gering sein und beschränken sich auf die Generierung aussagefähiger Daten, die für die Berichterstattung verwendet werden können und dem Betreiber jederzeit ein Bild über die Emissionen des Standorts in Echtzeit vermitteln.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Management und Reduzierung von Luftemissionen sowie die damit verbundene Kosteneffizienz.

Anwendungsbeispiele

In einigen europäischen Raffinerien werden Emissionsmanagement- und Überwachungssysteme bereits großtechnisch zum integrierten Management von SO₂-, NO_x-, CO- und staubförmigen Emissionen eingesetzt.

Im EIPPCB-Bericht vom 17/05/2011 wird das integrierte Emissionsmanagement am Beispiel von zwei belgischen Raffinerien beschrieben. Die Festlegung von SO₂-Emissionswerten auf Basis kurzfristiger Anforderungen an die Luftreinhaltung, wie in Großbritannien praktiziert, wird im EIPPCB-Report vom 16/11/2011 vorgestellt.

Literatur

[65, COM 2003], [77, REF TWG 2010], [90, COM 2011], [98, COM 2010], [125, CONCAWE 2011], [126, CONCAWE 2011], [127, France 2010]

4.15.6 Emissionsmanagement unter Berücksichtigung ungünstiger meteorologischer Bedingungen

Beschreibung

Die Richtlinie 2008/50/EG über Luftqualität und saubere Luft für Europa (Luftqualitätsrichtlinie) definiert Ziele für die Luftreinhaltung, um schädliche Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt insgesamt zu vermeiden, zu verhindern oder zu vermindern und stellt sicher, dass die Öffentlichkeit über die Luftqualität unterrichtet wird. Unter ungünstigen meteorologischen Bedingungen können in der Umgebung von Raffinerien Schadstoffspitzenkonzentrationen in der Umgebungsluft auftreten, auch bei bestimmungsgemäßem Betrieb der Raffinerie und trotz ordnungsgemäßer Anwendung aller Primär- und Sekundärmaßnahmen gemäß Genehmigungsbescheid. Unter diesen Bedingungen werden unter Umständen Sondermaßnahmen und Instrumente zur Prognose, zum Management und zur Reduzierung der Emissionen erforderlich, um sicherzustellen, dass die Immissionsgrenzwerte in der Umgebung des Standorts eingehalten werden.

Zwei Beispiele zur Anwendung solcher Instrumente, die speziell das Management von SO₂-Emissionen betreffen, sind unter "Betriebsdaten" näher beschrieben.

- Das erste Beispiel bezieht sich auf die TOTAL Raffinerie Donges (Frankreich). Das dort eingesetzte Instrument basiert auf der täglichen Vorhersage der zu erwarteten Immissionskonzentrationen in städtischen Gebieten mit der höchsten Belastung. Zu diesem Zweck wurde ein spezielles an die lokalen Bedingungen angepasstes Ausbreitungsmodell entwickelt.
- Das im zweiten Beispiel beschriebene Instrument wird bei der ExxonMobil Raffinerie Notre-Dame-de-Gravenchon (Frankreich) eingesetzt und greift auf eine bestehende Überwachungsorganisation zurück, um frühzeitig auf Immissionsspitzen in der Raffinerieumgebung zu reagieren. Hier wird anhand eines Netzes mehrerer in Hauptwindrichtung angeordneten Messstationen der Verlauf der Immissionskonzentrationen in Echtzeit verfolgt.

In beiden Fällen werden bei Vorhersage einer möglichen Überschreitung der Immissionsgrenzwerte geeignete Maßnahmen am Standort ergriffen. Zunächst wird bei den wichtigsten Energieverbrauchern sukzessive auf schwefelarme Brennstoffe umgestellt. Soweit notwendig, wird in einem zweiten Schritt die Produktion schrittweise gedrosselt oder abgeschaltet.

Ökologischer Nutzen

Die Raffinerie Donges setzt seit Ende 2006 ein antizipatives Emissionsmanagementsystem ein, das auf einem meteorologischen Modell beruht. Für den Zeitraum 2007 und 2008 wurden fünf Wetterepisoden mit Überschreitungen des Immissionsgrenzwerts für SO₂ berichtet im Vergleich zu 28 Episoden im Zeitraum 2002 bis 2005.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Im Fall von Donges

Das System ist proaktiv und berechnet auf Basis der täglichen Wettervorhersage mindestens einmal pro Tag die zu erwartenden Immissionswerte. Dabei verfeinert eine speziell hierfür entwickelte Software die vorhergesagten lokalen meteorologischen Bedingungen in den relevanten Gebieten durch physikalische Berechnungen. Zur Grundfiguration wurde das Modell mit lokalen meteorologischen Beobachtungsdaten aus der Vergangenheit und physikalischen Daten gefüttert. Die Immissionskonzentrationen werden mit Hilfe von Ausbreitungsberechnungen auf der Grundlage der so berechneten meteorologischen Bedingungen prognostiziert, wobei alle beitragenden Hauptemissionsquelle in dem Modell abgebildet sind und einzeln betrachtet werden. Die Ergebnisse werden von den Verantwortlichen zur täglichen Anpassung der Betriebsplanung genutzt.

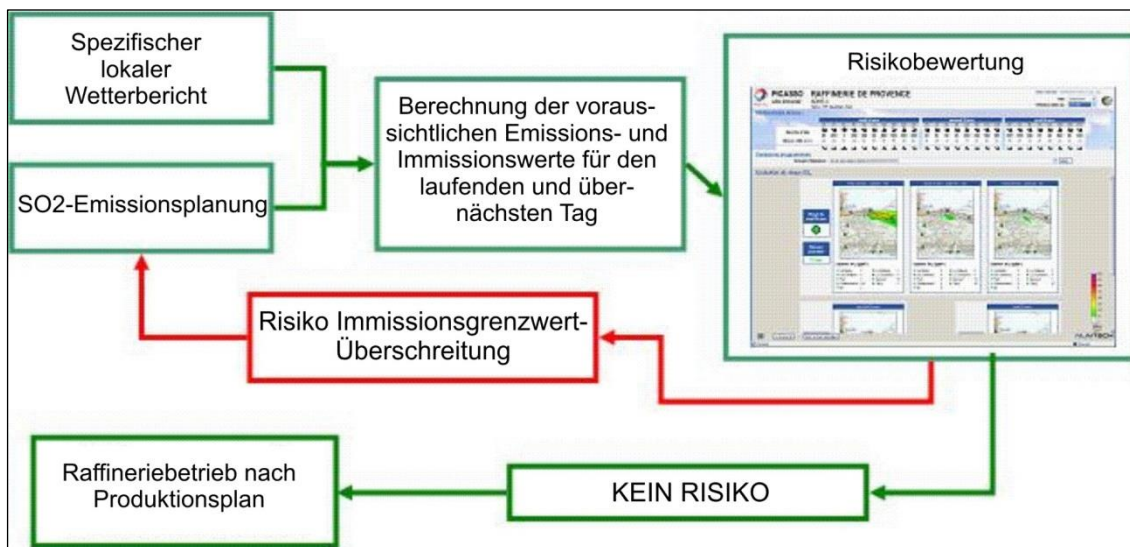


Abbildung 4.45: Ablaufdiagramm des antizipativen Emissionsmanagementsystems der Total Raffinerie Donges

Im Fall von Rouen

Das System ist reaktiv und basiert auf einem bestehenden Netz von 15 fest installierten Messstationen mit automatischen Multiparameter-Messgeräten, die über das gesamte Stadtgebiet und den Industriehafen von Rouen verteilt sind. Betrieben und gewartet werden die Stationen durch eine vor Ort ansässige gemeinnützige Organisation für Luftqualitätsüberwachung. Zwei dieser Messstationen wurden aufgrund ihrer geographischen Lage ausgewählt. Die übermittelten Messwerte werden gemäß dem Ablaufdiagramm in Abbildung 4.46 verarbeitet.

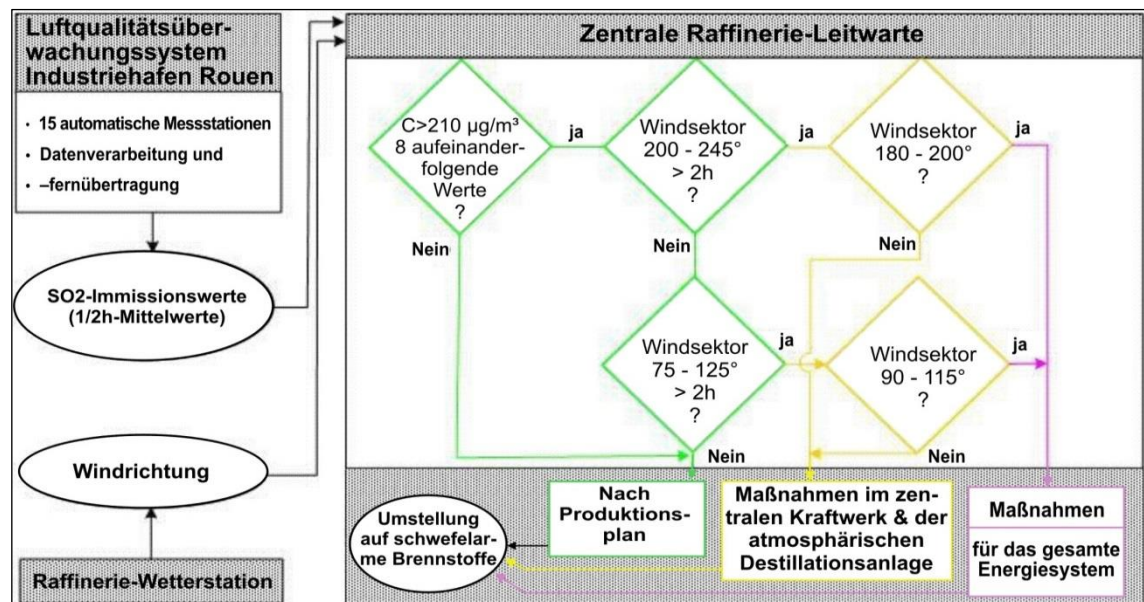


Abbildung 4.46: Ablaufschema des in der Esso Raffinerie Notre-Dame-de-Gravenchon eingesetzten Emissionsmanagementsystems zur Berücksichtigung ungünstiger meteorologischer Bedingungen

Medienübergreifende Auswirkungen

Hierzu liegen keine Angaben vor.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Systeme auf Basis Modellierung der lokalen meteorologischen Bedingungen setzen einen öffentlichen oder privaten Wetterdienst voraus, der fortlaufend die notwendigen Wettervorhersagen liefert. Bei Systemen, die auf der kontinuierlichen Messung von Immissionskonzentrationen in relevanten Stadtgebieten beruhen, wird die Anwendung erheblich vereinfacht, wenn auf eine bestehende Immissionsüberwachungsstelle zurückgegriffen werden kann, die bereits ein Netzwerk geeigneter Messstationen unterhält.

Wirtschaftlichkeit

Im Fall von Donges lagen die Investitionskosten für die Entwicklung und Grundkonfiguration des Systems bei ca. EUR 0,45 Mio. (2006). Die Betriebskosten werden auf EUR 0,1 Mio./a beziffert und beinhalten die Wartung der Hardware und Software sowie den Bezug täglicher Wettervorhersagen in geeigneten Intervallen und der notwendigen geographischen Auflösung als Eingabeparameter für die Ausbreitungsberechnung. Die Kosten für die eingeleiteten Maßnahmen zur SO₂-Minderung bei kritischen meteorologischen Episoden schwanken sehr stark über die Jahre. Für die Jahre 2006, 2007 und 2009 lagen sie im Bereich von EUR 1 – 6 Mio./a.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung oder Begrenzung einer möglichen Überschreitung der Immissionsgrenzwerte durch Vorhersage oder frühzeitige Erkennung ungünstiger meteorologischer Bedingungen mit dem Ziel, Gesundheits- und Umweltrisiken zu vermeiden oder zu reduzieren.

Anwendungsbeispiel(e)

In Frankreich werden beide Systemtypen in einer Reihe von Raffinerien eingesetzt (siehe oben). In Italien sind ähnliche Systeme seit über 15 Jahren in der Provinz Syrakus (Ostsizilien) im Einsatz, einem dicht bevölkerten Gebiet, in dem vier Raffinerien und mehrere Chemieanlagen und Kraftwerke angesiedelt sind. In der Cepsa Raffinerie La Rabida (Spanien) wird ein System verwendet, das Echtzeit- und meteorologische Daten berücksichtigt.

Literatur

[39, French contribution to TWG (item 4) 2009].

4.16 Isomerisierung

4.16.1 Isomerisierungsverfahren mit hochaktivem chloridunterstütztem Katalysator

Beschreibung

Nähere Einzelheiten sind Unterkapitel 2.16 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Gegenüber Zeolithkatalysatoren bietet dieses Verfahren den Vorteil höherer Wirkungsgrade und niedrigerer Reaktionstemperaturen (niedrigerer Energieverbrauch).

Medienübergreifende Auswirkungen

Zur Aufrechterhaltung einer hohen Katalysatoraktivität müssen dem Pt-haltigen chlorierten Aluminiumoxid-Katalysator geringe Mengen an halogenorganischen Verbindungen zugesetzt werden. Diese werden im Reaktor zu Chlorwasserstoff umgesetzt. Der chloridunterstützte Katalysator ist nicht regenerierbar.

Betriebsdaten

Mit dem hochaktiven chloridunterstützten chlorierten Aluminiumoxid-Katalysator (platinotiert) wird bei relativ niedrigen Temperaturen (150 – 175 °C und 20 barÜ) eine maximale Oktanzahlerhöhung erreicht. Um einer Desaktivierung des Katalysators und Korrosionsproblemen im Reaktor vorzubeugen, muss das Einsatzprodukt absolut sauerstofffrei sein und darf auch keinen gebundenen Sauerstoff, z.B. in Form von Wasser, enthalten. Während die Sauerstoffdesaktivierung irreversibel ist, kann der Schwefel durch Desorption von der Katalysatoroberfläche entfernt werden. Hierzu müssen Betriebsmittel und Energie aufgewendet werden.

Anwendbarkeit

Da der Katalysator extrem empfindlich gegenüber Schwefel ist, ist eine Tiefenentschwefelung des Einsatzes auf einen Restschwefelgehalt von 0,5 ppm erforderlich.

Wirtschaftlichkeit

Geschätzte Investitionskosten (Basis: ISBL, US Gulf Coast 1998): EUR 4 150 – 10 400 pro m³/d.

Die Investitionskosten (Basis: 2. Quartal 1998 US Gulf Coast) für eine Anlage mit einer Durchsatzleistung von 1 590 m³/d werden mit EUR 8,8 Mio. (±50 %) angegeben.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktionsprozess.

Literatur

[183, HP 1998], [228, TWG 2000]

4.16.2 Isomerisierungsverfahren mit Zeolithkatalysator

Beschreibung

Nähere Einzelheiten sind Unterkapitel 2.16 zu entnehmen. In einigen Raffinerien reicht die mit O-T-Zeolithen erzielbare Oktanzahlverbesserung der leichten Straight run-Naphthafraktion nicht aus. Unter diesen Umständen kann ein Adsorptionsprozess zur Abtrennung der nicht umgesetzten Normalparaffine eingesetzt werden. Der Betriebsmittelverbrauch für dieses Verfahren ist relativ niedrig.

Ökologischer Nutzen

Das Verfahren arbeitet ohne Chloridverbindungen. Der aus Zeolith und sulfatiertem Zirkonoxid bestehende platinhaltige Katalysator kann mehrfach regeneriert werden, bevor er an einen Metall-Recycler zur Platinrückgewinnung geleitet wird.

Medienübergreifende Auswirkungen

Da das Verfahren bei hohen Temperaturen arbeitet, wird zusätzliche Wärmeenergie benötigt.

Betriebsdaten

Der Zeolithkatalysator arbeitet bei wesentlich höheren Temperaturen (250 – 275°C und 28 bar (Ü)) und ist wesentlich unempfindlicher gegenüber Störstoffen. Allerdings liegt die erreichbare Oktanzahlerhöhung niedriger als beim chlorierten Platin/Aluminiumoxid-Katalysator.

Anwendbarkeit

Zeolithkatalysatoren werden bevorzugt für nicht hydrierte Einsatzprodukte eingesetzt. Das Verfahren wird bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen betrieben, da diese das thermodynamische Gleichgewicht hin zur Isomerzeugung begünstigen.

In Raffinerien mit freien Hydroprocessing-Kapazitäten, wie z.B. alte katalytische Reforming- oder Hydroentschwefelungsanlagen, können diese auf das Durchlaufisomerisierungsverfahren auf Basis Zeolithkatalysator umgerüstet werden. Die Isomerisierung der C₅ - 71 °C Kohlenwasserstoffe resultiert in eine um 10 bis 12 höhere Oktanzahl der Leichtnaphthafraktion.

Wirtschaftlichkeit

Die geschätzten Kosten liegen bei EUR 4 654 pro m³/d für den Reaktionsteil und EUR 18 900 – 25 160 pro m³/d für den Adsorptionsteil. Die Katalysator- und Adsorbenskosten belaufen sich auf ca. EUR 1 700 pro m³/d.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktionsprozess. Ob eine Durchlauf- oder Kreislaufverfahren gewählt wird, richtet sich nach den Leichtbezinmengen, die dem Benzinpool zugemischt werden, der erforderlichen Oktanzahl des Benzinpools und der Verfügbarkeit weiterer hochoktaniger Benzinmischkomponenten. Wenn ein Isomerisat mit einer Oktanzahl von >87 erzeugt werden soll, ist ein Kreislaufverfahren zwingend. Einflussfaktoren für die Auswahl eines Verfahrens mit Fraktionierung oder mit Adsorption sind die Zusammensetzung des Einsatzprodukts und bis zu einem gewissen Grad auch die Anforderungen an das Produkt. Generell gilt, dass die Investitionskosten für eine Anlage mit Fraktionierkolonne niedriger sind, die Betriebskosten jedoch wesentlich höher aufgrund des hohen Energiebedarfs.

Literatur

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [228, TWG 2000]

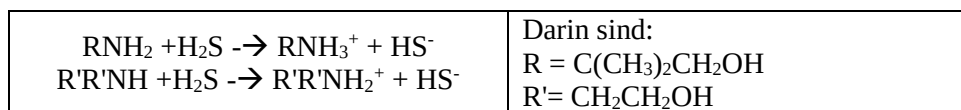
4.17 Erdgasanlagen

Wie eingangs unter "Umfang" und in Unterkapitel 2.17 erwähnt, werden hier die bei der Erdgasraffination eingesetzten Verfahren behandelt. Die auf Erdgasförderplattformen eingesetzten Prozesse sind, wie im Falle der Mineralölraffinerien, nicht Gegenstand des vorliegenden BVT-Merkblatts.

4.17.1 Erdgassüßung mittels Aminwäsche

Beschreibung

Bei der H₂S-Absorption in einer wässrigen Aminlösung laufen eine Vielzahl von Reaktionen ab – vorwiegend durch Protonentransfer – die durch folgende Reaktionsgleichung dargestellt werden können:



Technische Beschreibung

Ein Fließbild des Verfahrens ist in Abbildung 4.52, Abschnitt 4.23.5.1 dargestellt. Wird das anfallende H₂S-Gas nicht als Ausgangsstoff für kommerzielle Anwendungen eingesetzt, so wird es in der Regel einer Nachverbrennung zugeführt, wobei H₂S zu SO₂ oxidiert wird, und anschließend über einen Kamin in die Atmosphäre abgegeben. Weitere Einzelheiten zum Verfahren sind Abschnitt 4.23.5.1 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen

Reduzierung des H₂S-Gehalts von Erdgas.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Siehe Unterkapitel 3.17.

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Abschnitt 4.23.5.1.

Betriebsdaten

Das anfallende Schwefelwasserstoffgas kann

- abgeblasen,
- in Abgasfackeln oder fortschrittlichen rauchlosen Fackeln verbrannt,
- nachverbrannt oder
- zur Herstellung von Elementarschwefel oder Schwefelsäure genutzt werden.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Abschnitt 4.23.5.1

Treibende Kraft für die Umsetzung

Einhaltung der vorgeschriebenen Obergrenze für den Schwefelgehalt von Erdgas.

Anwendungsbeispiele

Die Aminwäsche (auch als Girdler-Verfahren bekannt) ist gegenwärtig das vorherrschende Verfahren zur H₂S-Abscheidung.

Literatur

[99, Mandal et al.2005], [172, MRI 1997], [173, HMIP UK 1997]

4.17.2 Schwefelrückgewinnungsanlage

Eine ausführliche Beschreibung der Schwefelrückgewinnungsanlage ist in Abschnitt 4.23.5.2 zu finden.

4.17.3 Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen

Beim routinemäßigen Betrieb von Erdgasterminals und sonstigen Betriebsvorgängen muss immer angestrebt werden, die Freisetzung von Erdgas in die Atmosphäre zu vermeiden. Folgende Maßnahmen kommen zur Minderung von Emissionen in Betracht:

- Minimierung des Einsatzes von Molchen/Molchkugeln durch Betrieb der Unterwasserleitungen unter hohem Druck, d.h. Betrieb bei "Mist-Flow"-Bedingungen.
- Minimierung der Entnahmehäufigkeit der Molchkugeln durch Verwendung von Zielschleusen, die mehrere Molchkugeln aufnehmen können
- Entlüften von Hochdruckgasbehältern zu einem Niederdruckteil des Prozesses zwecks Gasrückgewinnung durch Rekompensation, bevor das System zur Entnahme von Molchen/Molchkugeln geöffnet wird
- Reduzierung von Abfahr- und Entlüftungsvorgängen in den Prozessanlagen auf das unbedingt erforderliche Maß, z.B. zur Wartung, bei Betriebsstörungen und für Umschaltzwecke, durch entsprechende Auswahl und Auslegung der Anlagenteile
- Vermeidung des Einsatzes umweltbedenklicher Kältemittel (CFKW's) zur Einstellung des Gastaupunkts
- Kondensation und Nachverbrennung von Kopfdämpfen, Atmungs- und Verdrängungsgasen aus Lagertanks und Abgasen aus der Glykol- und Methanolregenerierung
- Einführung von Lecksuch- und Reparaturprogrammen (LDAR) (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
- Einhaltung eines VOC-Emissionsbereichs, einschließlich leckagebedingte Emissionen, von 200 – 250 kg/h (300 – 350 kg/M Nm³)

Literatur

[173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001]

4.17.4 Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen

NO_x-Emissionen entstehen bei Verbrennungsprozessen in der Erdgasanlage. Zur NO_x-Minderung kommen die gleichen Primär- und Sekundärmaßnahmen wie für Raffinerieheizgas in Betracht. Nähere Erläuterungen sind in den Abschnitten 4.10.4 und 4.23.3 zu finden.

4.17.5 Maßnahmen zur Minderung von Einleitungen in Gewässer**Beschreibung**

Als Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung von Einleitungen in Gewässer kommen in Betracht:

- weitgehende Minimierung der an Land zu behandelnden Abwassermengen und deren Schadstofffracht, d.h. des bei den Offshore-Aktivitäten anfallenden Abwassers, durch Minderungsmaßnahmen am Entstehungsort, soweit möglich

- Einsatz eines 3-Phasen-Abscheiders zur Behandlung der Wässer aus dem Kondensatabscheider zwecks Reduzierung bzw. Minimierung des Kohlenwasserstoffgehaltes der wässrigen Phase
- Behandlung des Sauerwassers im Sauerwasserstripper (siehe Abschnitt 4.24.2)
- Trennung der Prozessabwässer aus der Glykol- und Methanolregenerierung und anderer Abwässer mit hoher BSB/CSB-Fracht von anderen Abwasserströmen, z.B. Oberflächenwasser, und Teilstrombehandlung vor Einleitung in das Raffinerieabwassernetz
- Anwendung von Wassermanagementtechniken (siehe Abschnitt 4.15.4).

Die für die Abwasserbehandlung in Betracht kommenden Verfahren sind in Unterkapitel 4.24 beschrieben.

Ökologischer Nutzen

Die mit einer gut betriebenen Abwasserbehandlungsanlage erreichbaren Ablaufwerte, angegeben als Tagesmittelwerte, sind in der nachfolgenden Tabelle 4.65 aufgeführt.

Tabelle 4.65: Typische Ablaufwerte von Abwasserbehandlungsanlagen in Erdgasraffinerien

Parameter/Verbindungen	Konzentration (ppm)	Fracht (kg/MNm ³ Einsatz)
Abwassermenge		160 m ³ / MNm ³
Ölgehalt, gesamt	0,1 – 5	0,4 – 0,6
TOC	60 – 100	3,5 – 12
CSB	400	
Suspendierte Feststoffe	25	
Phenol	0,1 - 0,5	
Anmerkung: Bei den o.g. Werten handelt es sich um Tagesmittelwerte.		

Literatur

[77, REF TWG 2010], [173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001]

4.17.6 Maßnahmen zur Minderung des Abfallanfalls

Beschreibung

Zur Verminderung des Abfallaufkommens kommen folgende Maßnahmen in Betracht:

- Katalysatoren, Absorptionsmittel, Adsorptionsmittel usw. können zwecks Recycling an die Hersteller zurückgegeben werden.
- Wird der Abstoß aus der Glykolregenerierung einer Entsalzung unterzogen, so fallen Feststoffe an, die entsorgt werden müssen. Das darin enthaltene Restglykol muss vorher auf ein möglichst niedriges Niveau reduziert werden.
- Je nach Provenienz kann Erdgas in sehr geringen Konzentrationen Quecksilberdämpfe enthalten. Dieses Quecksilber wird in einer 'Kaltabscheidung' (z.B. durch Gasentspannung) entfernt und in Form von quecksilberhaltigem Schlamm zurückgewonnen. Diese Schlämme werden von Spezialbetrieben in einer Vakuumdestillationsanlage aufgearbeitet.

Literatur

[173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001]

4.18 Polymerisation

4.18.1 Emissionsminderung und Katalysatoreinsatz im Prozess

Beschreibung

Weitere Informationen hierzu sind unter Unterkapitel 2.18 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Verringerung der Emissionen aus dem Polymerisationsprozess und Reduzierung des Säureverbrauchs und damit auch des Abfallanfalls. Mit gut betriebenen Polymerisationsanlagen lässt sich der Phosphorsäureverbrauch auf 0,1 – 0,2 g/t Polymerisat reduzieren. Laut einer anderen Quelle liegt der typische Katalysatorverbrauch (H_3PO_4 + Trägermaterial) bei ca. 1,18 kg pro Tonne Polymerisat.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine.

Betriebsdaten

Die vorliegenden Daten sind in Tabelle 4.66 zusammengestellt.

Tabelle 4.66: Typische Betriebsmittelverbräuche einer Polymerisationsanlage

Betriebsmittel	
Elektrischer Strom (kW/t C5+ Produkt)	20 – 28
Dampf (t/t C5+ Produkt)	0,7 – 1,1
Kühlwasser (m ³ /t C5+ Produkt)	4,4 – 6,0

Anwendbarkeit

Gängiges Produktionsverfahren.

Wirtschaftlichkeit

Die katalytische Kondensationsanlage ist relativ einfach im Aufbau und Betrieb und erfordert einen minimalen Betriebsaufwand, wie aus Tabelle 4.67 hervorgeht.

Tabelle 4.67: Typische Betriebskosten für ein katalytisches Kondensationsverfahrens

Kosten für Katalysator und Chemikalien (Euro/t C5+ rodukt)	5,00 – 8,20
Personal- und Betriebskosten	1 Hilfskraft
Typische Betriebskosten (Euro/t C5+ Produkt)	20 – 30
Investitionskosten (Euro 1995/(t/a) C5+ Produkt)	50 – 95

Es wird lediglich ein Bedienungsmann benötigt. Die Betriebskosten für eine katalytische Kondensationsanlage liegen insgesamt bei EUR 16 – 22,6/m³ C5+ Polymerbenzin. Hierin inbegriffen sind die Kosten für Betriebsmittel, Personalkosten, Kosten für Katalysator und Chemikalien sowie ein Zuschlag für die Prozesslizenzen, allerdings keine direkten oder indirekten Kapitalkosten.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele

In einigen europäischen Raffinerien sind Polymerisationsanlagen im Einsatz. Heutzutage werden bevorzugt Alkylierungsanlagen eingesetzt, obwohl diese kapitalintensiver als Polymerisationsanlagen sind.

Literatur

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [207, TWG 2001]

4.18.2 Katalysatormanagement und -verwertung

Beschreibung

Zur Vermeidung umweltschädlicher Auswirkungen im Zusammenhang mit der Katalysatorentsorgung kommen zweierlei Maßnahmen in Betracht:

- Der bei diesem Verfahren anfallende verbrauchte Katalysator ist potenziell pyrophorisch und erfordert daher eine spezielle Behandlung. Eine Brandgefahr kann durch Austrag mittels Dampf/Wasser vermieden werden. Dabei verfestigt sich der Katalysator in situ und kann anschließend unter Stickstoffbeaufschlagung von Hand oder - neuerdings - mittels "schlagartiger" Dampfentspannung mit Unterdrückung der Dampfbildung zu einem Aufnahmesystem ausgetragen werden. Der Katalysator kann anschließend als Sonderabfall extern entsorgt oder aber intern einer Behandlung unterzogen werden. Die interne Behandlung umfasst eine Neutralisierung und Stabilisierung mit Zement. Auf diese Weise wird ein Stabilisat erzeugt, das als nicht überwachungsbedürftiger Abfall deponiert werden kann.
- Verwertung des erschöpften Katalysators als Düngemittel oder als Phosphorquelle in der biologischen Abwasserbehandlung

Ökologischer Nutzen

Verminderung der durch die pyrophorischen Eigenschaften des Katalysators bedingten Brandgefahr und Reduzierung des Abfallaufkommens.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine.

Betriebsdaten

Es ist mit einer Entsorgungshäufigkeit von 12 x pro Jahr zu rechnen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Behandlung des Katalysators und Verwertung der Phosphorverbindungen innerhalb der Raffinerie

Anwendungsbeispiele

Es liegen keine Angaben vor.

Literatur

[149, Ministero dell'Ambiente 1999]

4.19 Primärdestillationsanlagen

Wie in Unterkapitel 3.19 erwähnt, sind atmosphärische und Vakuumdestillationsanlagen große Wärmeverbraucher. Maßnahmen, die für Rohölvorwärmöfen in Betracht kommen, sind in Unterkapitel 4.10 im Zusammenhang mit dem Energiesystem beschrieben

4.19.1 Progressive Destillationsanlage

Beschreibung

Eine progressive Destillationsanlage mit integrierter atmosphärischer und Vakuumdestillation ermöglicht Energieeinsparungen von bis zu 30 % bezogen auf den Gesamtenergieverbrauch. Eine solche Anlage besteht aus einer Normaldruck-Destillationskolonne, einer Vakuumdestillationskolonne, einer Trennkolonne für Naphtha, ggf. einer Naphtha-Stabilisierungskolonne und einer Gastrennanlage.

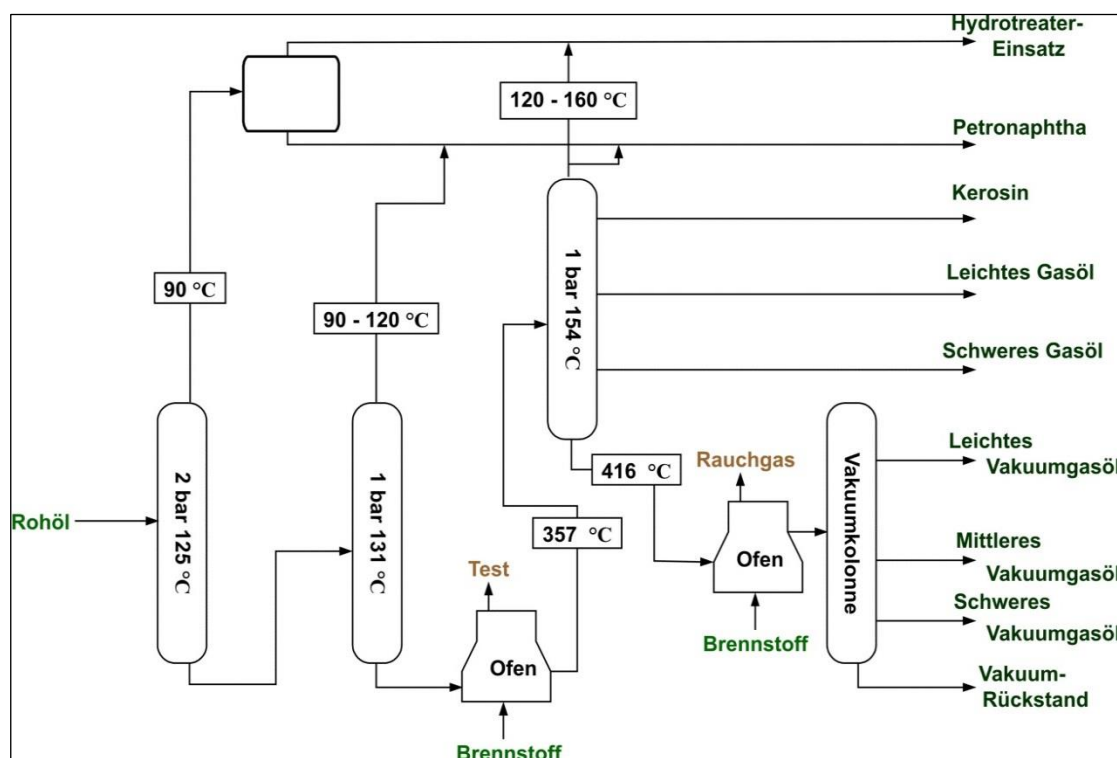


Abbildung 4.47: Verfahrensschema einer progressiven Destillationsanlage

Ökologischer Nutzen

Eine konventionelle Anlage mit einer Destillationskapazität von 10 Mt/a erfordert im Falle von Arabian Light Crude eine Feuerungswärmeleistung von 17,3 MW/100 t Rohöl gegenüber 10,1 MW/100 t Rohöl bei einer progressiven Rohöldestillationsanlage. Der spezifische Energieverbrauch (Gesamtenergieverbrauch in t Heizöläquivalent pro 100 t Rohöl) für eine Destillationskapazität von 10 Mt/a beträgt im Falle von Arabian Light Crude 1,7 – 2,0 gegenüber nur 1,15 bei der progressiven Destillation. Bei einer Raffineriekapazität von 9,7 Mt/a macht die Energieeinsparung gegenüber konventioneller Technologie 50 000 t schweres Heizöl pro Jahr aus.

Gesamtprimärenergieverbrauch

Für Arabian Light oder Russian Export Blend (REB): 1,25 t Brennstoff pro 100 t Rohöl

Für Arabian Heavy: 1,15 t Brennstoff pro 100 t Rohöl

Die progressive Destillation stellt das Optimum der Wärmeintegration von atmosphärischer und Vakuumdestillation dar. Außerdem wird mit dieser Technologie vermieden, dass die leichten Schnitte auf ein höheres Temperaturniveau aufgeheizt werden, als dies für deren Trennung unbedingt erforderlich ist, und dass sich die Wärmeverhältnisse für den Abzug der schweren Schnitte verschlechtern.

Medienübergreifende Auswirkungen

Es wurden keine medienübergreifenden Auswirkungen festgestellt.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Tabelle 4.68: Energieverbrauch der progressiven Rohöldestillation am Beispiel von zwei Rohöltypen (gleiche Anlage)

	Heavy Arabian (887 kg/m ³) 6,5 Mt/a			Ekofisk (810 kg/m ³) 5 Mt/a		
	Verbrauch	TOE/h	TOE/100 t	Verbrauch	TOE/h	TOE/100 t
Brennstoff (MWh/h)	67,5	5,81	0,75	67,5	5,81	1,04
Dampf (t/h)	15,95	0,8	0,11	21,0	1,05	0,19
Elektr. Strom (MWh/h)	6,4	1,41	0,18	6,4	1,41	0,25
INSGESAMT		8,02	1,04		0,27	1,48
Anmerkung: Den o.g. Energieverbräuchen liegen folgende Annahmen zugrunde: 1 TOE (t Heizöläquivalent) = 11,6 MWh. 1 kg Niederdruck-Dampf = 0,581 kWh Wirkungsgrad des Kraftwerks = 39 % Die Produkte werden ins Tanklager (Kalttemperatur) geleitet.						

Tabelle 4.69: Typische Betriebsmittelverbräuche pro Tonne Rohöl in US-Raffinerien

Typische Betriebsmittelverbräuche pro Tonne Rohöl		Einheit
Brennstoff	107 – 140	kWh
Elektrischer Strom	6,6 – 8,8	kWh
Dampf (4,5 bar (Ü))	0 – 17	kg
Kühlwasser ($\Delta T = 15^\circ \text{C}$)	1,4 – 2,8	m ³
Anmerkung: Für die Umrechnung der Daten wurde ein Durchschnittswert von 1 Tonne = 7,3 Barrel verwendet.		

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Diese Technologie kann für alle oder einem Teil der entsprechenden Teilanlagen eingesetzt werden, sowohl bei Neuanlagen als auch bei Kapazitätserweiterungen bestehender Anlagen. Hierzu gehört z.B. eine vorgeschaltete Preflash-Kolonne zur Senkung des Brennstoffverbrauchs.

Wirtschaftlichkeit

Mit dieser Technologie wird eine Senkung des Brennstoffverbrauchs und damit der Betriebskosten der Destillationsanlagen erreicht.

Investitionskosten (Basis: Anlage mit einer Kapazität von 11,45 Mt/a, bestehend aus Normaldruck- und Vakuumkolonne, Gasnachverarbeitung und Rektifizierkolonne): EUR 41 000 – 55 000 pro t/a (US Gulf Coast 1998).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Senkung des Brennstoffverbrauchs der Raffinerie.

Anwendungsbeispiele

In einigen europäischen Raffinerien sind progressive Destillationsanlagen mit integrierter atmosphärischer und Vakuumdestillation im Einsatz.

Literatur

[177, WRA 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998]

4.19.2 Wärmeintegration der Teilanlagen der atmosphärischen Destillationsanlage

Beschreibung

Es ist eine Entwicklung zur verbesserten Wärmeintegration der atmosphärischen Destillationsanlage mit anderen Prozessanlagen zu beobachten. In Anbetracht des hohen Energieverbrauchs der atmosphärischen Destillation ist die Wärmeintegration ein umweltrelevantes Thema. Zur Optimierung der Wärmerückgewinnung in der atmosphärischen Destillationskolonne werden in der Regel zwei oder drei zirkulierende Rückflüsse am Kopf und in der Mitte der Kolonne angeordnet. In modernen Anlagen erfolgt eine Wärmeintegration mit der Hochvakuumdestillation und zuweilen auch mit der thermischen Spaltanlage. Zu den eingesetzten Maßnahmen zählen:

- Optimierung der Wärmerückgewinnung, Analyse und Realisierung der optimalen Energieintegration. Hier wurden in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte bei der effizienten Auslegung von Wärmerückgewinnungssystemen erzielt. Die "Pinch-Analyse" hat sich als ein geeignetes Instrument zur Beurteilung der Auslegung von Gesamtsystemen erwiesen und ermöglicht eine Abwägung der Investitionskosten gegen realisierbare Energieeinsparungen.
- Anwendung der "Pinch-Analyse" zur Beurteilung der Wärmeintegration des Rohölvorwärmstrangs; Erhöhung der Rohölvorwärmtemperatur und Minimierung der Wärmeverluste an die Luft und das Kühlwasser
- Erhöhung der Anzahl der zirkulierenden Rückflüsse in der atmosphärischen Destillationskolonne von zwei auf vier; Einsatz von mit Wärmeträgeröl betriebenen Reboilerstrippern anstelle von Dampfstrippern
- Die Wärmeübertragung bei der Rohölvorwärmung kann durch Dosieren spezieller Dispergiermittel in den Rohölvärmetauscherstrang verbessert werden. Geeignete Dispergiermittel werden von vielen Chemikalienherstellern angeboten und verlängern in zahlreichen Anwendungen die Betriebsdauer der Wärmetauscher, indem sie ein Zusetzen der Wärmetauscherrohre verhindern. Dadurch verbessert sich, je nach Art der Ablagerungen, die Wärmeübertragungsleistung, und hydraulische Verluste werden vermieden. Gleichzeitig erhöht sich die Verfügbarkeit der diversen Aggregate/Wärmetauscherstränge wie auch der Grad der Wärmerückgewinnung (Energieeffizienz).
- Einsatz einer modernen Prozesssteuerung zur Optimierung des Energieeinsatzes in der atmosphärischen Destillationsanlage

Ökologischer Nutzen

Senkung des Brennstoffverbrauchs der Destillationskolonnen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Anlagen mit einem hohen Wärmeintegrationsgrad wird der Raffineriekomplex insgesamt störungsanfälliger, da sich instabile Betriebsbedingungen in einer Anlage auf andere Anlagen übertragen.

Anwendbarkeit

Bei nachträglichen Wärmeintegrationsmaßnahmen sind in der Regel die Platzverhältnisse und die Möglichkeit, die notwendigen Umbauten innerhalb des vorgesehenen Revisionsstillstands

durchzuführen, die begrenzenden Faktoren. Mit sehr wenigen Ausnahmen ist der Einsatz dieser Technik generell überall möglich.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung des Energieverbrauchs und der damit einhergehenden CO₂-Emissionen der Raffinerie

Anwendungsbeispiele

Wärmeintegrationsmaßnahmen werden vielfach in atmosphärischen Destillationsanlagen eingesetzt. Die progressive Destillation stellt das Optimum der Wärmeintegration von atmosphärischer und Vakuumdestillation dar.

Literatur

[155, API 1993], [174, HMIP UK 1995], [221, Italy 2000]

4.19.3 Wärmeintegration der Vakuumdestillationsanlage

Beschreibung

Die Anzahl der Seitenabzüge in einer Vakuumdestillationskolonne wird im Hinblick auf maximale Wärmeintegration durch Erzeugen von Produktströmen unterschiedlichen Temperaturniveaus gewählt, statt im Hinblick auf die Anzahl der zu erzeugenden Produkte. Eine Ausnahme gilt für Vakuumdestillationsanlagen zur Gewinnung von Schmierölkomponenten. Eine Wärmeintegration mit der atmosphärischen Destillation ist ebenfalls möglich. Zu diesem Zweck wird der atmosphärische Rückstand direkt von der atmosphärischen Destillationsanlage in den Vorwärmofen der Vakuumdestillationsanlage aufgegeben, und die Wärmeenergie der heißen Produktströme und zirkulierenden Rückflüsse der Vakuumdestillationskolonne wird in der atmosphärischen Destillation zum Vorwärmen des kalten Rohöls genutzt.

Der Hauptaufgabestrom der Vakuumdestillationsanlage ist die Sumpffraktion der Rohöldestillationsanlage, auch als atmosphärischer oder langer Rückstand bezeichnet, der entweder direkt im heißen oder aber (relativ) kalten Zustand aus den Lagertanks aufgegeben wird. Letztere Option bedingt einen höheren Energieverbrauch.

Zur Optimierung des Energieeinsatzes in der Rohöldestillationsanlage werden moderne Prozesssteuerungen eingesetzt.

Ökologischer Nutzen

Senkung des Brennstoffverbrauchs der Raffinerie.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Anlagen mit einem hohen Wärmeintegrationsgrad wird der Raffineriekomplex insgesamt störungsanfälliger, da sich instabile Betriebsbedingungen in einer Anlage auf andere Anlagen übertragen.

Anwendbarkeit

Bei nachträglichen Wärmeintegrationsmaßnahmen sind in der Regel die Platzverhältnisse und die Möglichkeit, die notwendigen Umbauten innerhalb des vorgesehenen Revisionsstillstands durchzuführen, die begrenzenden Faktoren. Mit sehr wenigen Ausnahmen ist der Einsatz dieser Technik generell überall möglich.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung des Energieverbrauchs und der damit einhergehenden CO₂-Emissionen der Raffinerie.

Anwendungsbeispiele

Wärmeintegrationsmaßnahmen werden vielfach in Vakuumdestillationsanlagen eingesetzt. Die progressive Destillation stellt das Optimum der Wärmeintegration von atmosphärischer und Vakuumdestillation dar.

Literatur

[174, HMIP UK 1995], [155, API 1993], [221, Italy 2000]

4.19.4 Einsatz von Vakuumpumpen und Oberflächenkondensatoren**Beschreibung**

Anstelle von Dampfstrahlaggregaten werden Vakuum-Flüssigkeitsringpumpen eingesetzt.

Ökologischer Nutzen

In vielen Raffinerien sind Vakuumpumpen und Oberflächenkondensatoren weitgehend an die Stelle von barometrischen Einspritzkondensatoren getreten, um den Anfall großer ölhaltiger Abwassermengen zu vermeiden. Bei Einsatz von Vakuumpumpen anstelle von Dampfstrahlern reduziert sich die Sauerwassermenge von 10 m³/h auf 2 m³/h. Zur Optimierung der Energieeffizienz kann eine Kombination aus Vakuumpumpen und Dampfstrahlern zur Vakuumherzeugung eingesetzt werden. Weitere Vorteile ergeben sich direkt aus medienübergreifenden Aspekten.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Einsatz von Vakuumpumpen anstelle von Dampfstrahlern erhöht sich der Stromverbrauch für die Vakuumherzeugung. Diesem Nachteil stehen Vorteile wie geringerer Wärmebedarf, Kühlwasserverbrauch, Stromverbrauch für Kühlwasserpumpen und geringerer Bedarf an Chemikalien für die Kühlwasserkonditionierung gegenüber. Innerhalb der Raffinerie gibt es zahlreiche Prozesse, bei denen Überschusddampf anfällt, der für die Vakuumherzeugung genutzt werden kann. Allerdings sollte eine energiewirtschaftliche Analyse durchgeführt werden, um zu entscheiden, ob der Einsatz von Überschusddampf in Dampfstrahlern als Alternative zu Vakuumpumpen oder aber die Nutzung des Überschusddampfes für andere Zwecke die effizientere Lösung ist. Berücksichtigt werden muss auch die Betriebssicherheit der beiden Systeme. Hier weisen Dampfstrahler in der Regel einen Vorteil gegenüber Vakuumpumpen auf.

Betriebsdaten

Der Einsatz von Vakuumpumpen ist mit elektrischem Stromverbrauch verbunden.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist für Nachrüstungen unter Umständen nicht geeignet. In Neuanlagen werden Vakuumpumpen entweder alleine oder in Kombination mit Dampfstrahlern benötigt, um ein Hochvakuum (10 mm Hg) zu erzeugen. Dampfstrahler werden auch als Reserve benötigt für den Fall, dass eine Vakuumpumpe ausfällt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Aufkommens an Altölen.

Anwendungsbeispiele

Derzeit dominieren Vakuumpumpen gegenüber Dampfstrahlaggregaten.

Literatur

[155, API 1993], [207, TWG 2001]

4.19.5 Absenken des Vakuums in der Vakuumdestillationsanlage

Beschreibung

Durch Absenken des Vakuums auf z.B. 20 – 25 mm Hg kann die Ofenaustrittstemperatur ohne Auswirkungen auf die angestrebte Schnittschärfe für den Vakuumrückstand abgesenkt werden.

Ökologischer Nutzen

Diese Maßnahme bringt Vorteile sowohl beim Energieverbrauch als auch beim Umweltschutz. Als Umweltvorteile sind zu nennen:

- geringere Neigung zum Kracken bzw. zur Koksbildung in den Ofenrohren
- geringere Krackneigung des Einsatzgutes zu leichteren Produkten
- geringere Feuerungswärmeleistung und damit geringerer Brennstoffverbrauch

Medienübergreifende Auswirkungen

Zur Vakuumherzeugung muss Energie (elektrischer Strom oder Dampf) aufgewendet werden.

Anwendbarkeit

Einschränkungen für die Anwendbarkeit ergeben sich in der Regel aus der Kolonnenkapazität, der Kondensationstemperatur oder im Hinblick auf die Werkstoffe.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Wärmeaufwands für den Vakuumdestillationsprozess.

Literatur

[155, API 1993], [221, Italy 2000]

4.19.6 Behandlung von unkondensierbaren Gasen aus den Kondensatoren des Dampfstrahlaggregats

Beschreibung

Als Maßnahmen zur Verringerung von Emissionen aus den Vakuumherzeugungsaggregaten kommen die Aminwäsche (siehe Abschnitt 4.23.5.1), Kompression und Einspeisen in das Raffinerieheizgasnetz sowie das Verbrennen in benachbarten Prozessöfen entweder einzeln oder in Kombination in Betracht. Unter Umständen können diese Gase erhebliche Luftmengen enthalten und sollten in diesem Fall am besten vor Ort verbrannt werden. Werden diese kohlenwasserstoffhaltigen Gase in einer Aminwäsche behandelt, so sind entsprechende Vorkehrungen erforderlich, um Probleme mit Schaumbildung bei der Aminregenerierung zu vermeiden.

Unkondensierbare Gase aus den Kopfdämpfkondensatoren können in die Behandlungs- oder Rückgewinnungssysteme für Leichtsieder bzw. in das Raffinerieheizgasnetz geleitet werden. Unkondensierbare Sauer gases, die in geschlossenen barometrischen Pumpensystemen in Vakuumdestillationsanlagen anfallen, sollten abgezogen und einer geeigneten Behandlung entsprechend ihrer Beschaffenheit unterzogen werden.

Zur Verringerung der Freisetzung unkondensierbarer Gase aus Dampfstrahlaggregaten oder Vakuumpumpen kommen die Ableitung in das Sicherheits- und Entleerungssystem oder in das Raffinerieheizgasnetz sowie die Nachverbrennung in Feuerungsanlagen oder Abhitzekeßeln in Betracht.

Ökologischer Nutzen

Kondensatoren in Vakuumdestillationsanlagen können Emissionen von 0,14 kg/m³ Vakuumeinsatz verursachen. Diese Emissionen können auf ein vernachlässigbares Niveau reduziert werden, indem die unkondensierbaren Gase einem Prozessofen oder einer

Nachverbrennung zugeführt werden. Zur Verringerung der Emission von Luftschadstoffen können die Gasströme aus der Vakuumdestillation (Abgas) anstatt einer direkten Verbrennung in Prozessöfen einer Aminwäsche unterzogen werden. Diese Maßnahme ist mit einem hohen Investitionsaufwand verbunden, da das Abgas aus der Vakuumdestillation komprimiert werden muss, bevor es der Wäsche zugeleitet werden kann.

Mit der Nachverbrennung dieser Abgasströme werden in der Regel Emissionsminderungsgrade von über 99 % für flüchtige organische Verbindungen außer Methan (NMVOC) erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Nachverbrennung dieser Abgasströme muss den Verbrennungsprodukten Rechnung getragen werden.

Die Nutzung des Abwasserstroms aus dem Kopfprodukt-Rückflussbehälter zur Rohölentsalzung kann sich auf den pH-Wert des Waschwassers und den Auswaschgrad für einige Erdölbegleitstoffe auswirken.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Betriebsdaten

In Fragebogen Nr. 15 wird berichtet, dass es sich bei den unkondensierbaren Gasströmen aus der Vakuumdestillation, die einer Nachverbrennung zugeführt werden, in der Regel um kleine Volumenströme mit hohen H_2S -Konzentrationen handelt. Nach Schätzungen sind dies Gasströme für nahezu 15 % der Gesamtschwefelemissionen der Raffinerie verantwortlich. Zur Zeit läuft ein Projekt zur Behandlung dieser Gasströme in einem Aminwäscher mit dem Ziel, die SO_2 -Emissionen zu reduzieren. Ähnliche Projekte werden von anderen Raffineriestandorten berichtet.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung der Schadstoffemissionen, z.B. im Zusammenhang mit einem Glockenkonzept.

Anwendungsbeispiele

Diese Maßnahme wird in einigen europäischen Raffinerien eingesetzt.

Literatur

[171, UN/ECE 1998], [172, MRI 1997], [Questionnaire 15]

4.19.7 Abwasserbehandlung und –wiederverwendung

Beschreibung

Siehe auch Abschnitt 4.15.4. Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Das im Kopfprodukt-Rückflussbehälter anfallende Abwasser kann als Waschwasser für die Rohölentsalzung genutzt werden.
- Das in den Kondensatoren der atmosphärischen und Vakuumdestillationsanlagen anfallende Sauerwasser sollte über ein geschlossenes System in einen Sauerwasserstripper geleitet werden.
- Optimierung der Wasserwiederverwendung durch Teilstromenthärtung von Absalzströmen.

Ökologischer Nutzen

Reduzierung des Wasserverbrauchs und erneute Absorption von Schadstoffen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Wasserverbrauchs.

Literatur

[155, API 1993]

4.19.8 Sonstige Maßnahmen für die atmosphärische Destillationsanlage

Beschreibung

Als weitere Maßnahmen für die atmosphärische Destillationsanlage kommen in Betracht:

- Die Ammoniak eindüsung, sofern zutreffend, sollte über ein geschlossenes System erfolgen. Alternative Neutralisierungsmethoden stehen zur Verfügung und können zur Verringerung der Ammoniak-/Ammoniumfracht des Sauerwassers bzw. zur Entlastung der Schwefelrückgewinnungsanlage eingesetzt werden.
- Für das beim Koksabbrennen entstehende Abgas sind geeignete Einrichtungen zur Staubabscheidung und -niederschlagung vorzusehen; bei den Reinigungsvorgängen sind geeignete Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen zu treffen.
- Ein Großteil der ölhaltigen Schlämme kann in die Rohöldestillation (oder alternativ in die Verkokungsanlage (siehe Abschnitt 4.7.5) geleitet und somit in die Raffinerieprodukte zurückgeführt werden. Zu diesem Zweck werden normalerweise die leichten Slops in Schwimmdachtanks (mit Doppelrandabdichtung) und die schweren Slops in Festdachtanks zwischengelagert. Nach Absetzen werden die schweren Slops in der Regel dem Flüssigbrennstoff zugemischt. Die leichten Mischslops können nach ausreichend langer Absetzzeit ebenfalls dem Flüssigbrennstoff zugemischt oder in einem bestimmten Mischungsverhältnis – zur Vermeidung von Ablagerungen – der Rohöldestillation zugeführt werden.
- Druckentlastungsventile im Überkopfsystem der Kolonne; Abblasegas aus dem Kopfproduktsammelbehälter sollten zur Fackel geleitet werden. Das Gleiche gilt für Abgase aus Entlüftungen.
- Einsatz erschöpfter Natronlauge anstelle von frischer Natronlauge zum Schutz der Destillationsanlage gegen Korrosion (weitere Informationen in Abschnitt 4.20.2).
- Zum Korrosionsschutz kann moderne Additivtechnologie (Amine) anstelle von Lauge eingesetzt werden.
- Zur Behandlung naphthenischer Rohöle können Spezialadditive (Thiosulfate) eingesetzt werden.
- (Nasse oder trockene) Online-Reinigung der Konvektionsheizflächen im Prozessofen
- Gleitdruckregelung: Durch Betrieb der Kolonne bei niedrigst möglichem Druck können die Energiekosten für die Stofftrennung minimiert, die Stufenaustauschgrade verbessert und die aufzuwendende Verdampfungswärme reduziert werden. Nachteilig bei dieser Technik ist, dass die Betriebstemperatur keine Rückschlüsse mehr auf die Zusammensetzung zulässt.

Betriebsdaten

Die Verarbeitung ölhaltiger Schlämme in der Rohöldestillation kann zu Problemen im Entsalzer führen oder Ablagerungen in den Wärmetauschern der Destillationskolonne verursachen.

Literatur

[155, API 1993], [207, TWG 2001]

4.20 Produktraffination

Eine kurze Erläuterung der hier behandelten Prozesse ist in Unterkapitel 2.20 und unter "Umfang" zu finden.

4.20.1 Kaskadenführung von Laugen

Beschreibung

Zur Reduzierung des Gesamtlaugenverbrauchs in den Nasswäschen kann die noch nicht vollständig erschöpfte Lauge aus einer Waschstufe in einer anderen Waschstufe wiederverwendet werden. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Verwendung des Ausschleusstroms aus der Laugenregenerierung (z.B. bei der Süßung von FCC-Benzin oder H₂S- oder Thiophenolabscheidung) in der Vorwaschstufe der ohne Katalysator arbeitenden Süßungsanlage für FCC-Benzin. Ein Fließschema eines Waschlauge-Kaskadensystems ist beispielhaft in Figure 2.31 illustriert.

Ökologischer Nutzen

Verringerung des Laugenverbrauchs.

Betriebsdaten

Aufgrund der in der Ablauge enthaltenen Schwefelverbindungen sind spezielle Vorkehrungen für die Ablauge führenden Systeme erforderlich.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.70: Kostenvergleich unterschiedlicher Verfahren zur Süßung von Ottokraftstoffen und Destillaten

Produkt	Süßungsprozesse für Ottokraftstoffe	Überschlägige Investitionskosten Mio. EUR	Überschlägige Betriebskosten EUR/m ³
LPG	Extraktion ⁽¹⁾	2,2	0,05
Leichtnaphtha	Minalk	1,1	0,04
	laugenfrei	1,1	0,15
Schwernaphtha und Kerosin	Herkömmliches Festbett	2,6	0,18
	laugenfrei	2,6	0,40

⁽¹⁾ einschließlich Einrichtungen zur Vor- und Nachbehandlung.
Kostenbeispiel für das MEROX-Verfahren basierend auf einer Durchsatzleistung von 1 590 m³ pro Betriebstag in diversen Anwendungen. Die Investitionskosten beziehen sich auf eine MEROX-Anlage in Modulbauweise und schließen Fertigung und Montage mit ein; sie verstehen sich innerhalb der Anlagengrenzen; Basis: U.S. Gulf Coast und f.o.b. Herstellerwerk. Nicht berücksichtigt in den geschätzten Betriebskosten sind Katalysatoren, Chemikalien, Betriebsmittel und Personalkosten.

Die Süßungsbehandlung ist sowohl in der Anschaffung als auch im Betrieb wesentlich kostengünstiger als das Hydrotreating. Da die Lauge in der Regel nahezu vollständig regeneriert wird, fällt lediglich ein kleiner Ausschleusstrom an.

Literatur

[158, CONCAWE 1990], [166, CONCAWE 1999], [175, Meyers 1997]

4.20.2 Ablaugen-Management

Beschreibung

Laugen werden zur Absorption und Abscheidung von Schwefelwasserstoff, Mercaptanen und Phenolverunreinigungen aus Zwischen- und Endproduktströmen eingesetzt. Ablaugen aus Süßungsprozessen können je nach Anwendung sehr geruchsintensiv sein und müssen in geschlossenen Systemen gefördert und entsprechend vorbehandelt werden, bevor sie unter kontrollierten Bedingungen in das Raffinerieabwassernetz geleitet werden. Zur maximalen Verwertung der in der Raffinerie anfallenden Ablaugen gibt es verschiedene Möglichkeiten, so z.B. die interne oder externe Verwertung oder die Entsorgung in Verbrennungsanlagen.

Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Laugenbehandlung durch Neutralisation und Strippen
- In Anbetracht der sehr hohen Gehalte an Kresylen, Naphthenen, Mercaptanen und sonstigen organischen Verbindungen ($\text{CSB} \gg 50 \text{ g/l}$) kann die Verbrennung von Ablaugen eine interessante Alternative zur Abwasserbehandlung sein.
- Feste alkalische Abfälle sind so zu handhaben, dass keine Staubeentwicklung entsteht. Sie sollten nicht auf Deponien entsorgt werden.
- Nutzung von Ablaugen innerhalb der Raffinerie.
- Einsatz von Ablauge statt frischer Lauge zum Korrosionsschutz in der atmosphärischen Destillationsanlage. Im Rohöl enthaltene instabile Chlorid-(Magnesium-)salze, die im Entsalzer nicht ausgewaschen werden, zersetzen sich beim Aufheizen des Rohöls und verursachen Chloridkorrosion in der Destillationskolonne. Zur Vermeidung von Korrosionsproblemen in den gefährdeten Einrichtungen werden geringe Mengen (Natron-)lauge in den Rohölauflauf dosiert, wodurch die Chloride über die Bildung von stabilem Natriumchlorid neutralisiert werden. Zur Neutralisation der Chloridabbauprodukte kann häufig Ablauge verwendet werden, womit gleichzeitig auch das Abfallaufkommen verringert wird.
- Rückführung zum Rohölentsalzer oder zu den Sauerwasserstrippern.
- Zugabe zur biologischen Abwasserbehandlungsanlage zwecks pH-Wert-Regelung.
- Phenolhaltige Ablaugen können vor Ort aufgearbeitet werden. Zu diesem Zweck wird der pH-Wert unter die Löslichkeitsgrenze der Phenole abgesenkt und so deren physikalische Abtrennung und Rückgewinnung ermöglicht. Anschließend kann die Lauge dann in der Abwasseranlage der Raffinerie behandelt werden.
- Verwertung der Ablauge außerhalb der Raffinerie (wobei in der Regel zwischen kresol-, sulfid- und naphthenhaltigen Ablaugen unterschieden wird):
 - in Papierfabriken, (nur Sulfidlauge)
 - als Ausgangsstoff für die Na_2SO_3 -Herstellung (erfordert unter Umständen eine Trennung der verschiedenen Ablaugeströme)
 - Ablaugen können bei ausreichend hohem Phenol- oder Schwefelwasserstoffgehalt eventuell an Chemikalien-Recyclingbetriebe verkauft werden. Dies erfordert möglicherweise Prozessänderungen in der Raffinerie, um die Phenolkonzentration der Lauge zu erhöhen und so die Rückgewinnung von Wertstoffen wirtschaftlich interessant zu machen.
- Regeneration oder Oxidation von Ablaugen:
 - durch Behandlung mit Wasserstoffperoxid
 - mittels Festbett-Katalysator
 - mittels Druckluft: $120 - 320^\circ\text{C}$; $1,4 - 20,4 \text{ MPa}$;
 - in der biologische Abwasserbehandlungsstufe

Ökologischer Nutzen

Verringerung der Geruchsemissionen und des Laugenverbrauchs.

Medienübergreifende Auswirkungen

Als medienübergreifende Auswirkungen der verschiedenen oben aufgeführten Maßnahmen sind zu nennen:

- Die Zugabe von Ablauge bei der atmosphärischen Destillation kann zu verstärkter Koksbildung in den nachgeschalteten Anlagen führen.
- Die resultierende höhere Phenol- und BTX-Fracht im Zulauf der Abwasserbehandlungsanlage kann die Abbauleistung der biologischen Behandlungsstufe beeinträchtigen, bzw. die Phenol- und BTX-Werte im gereinigten Abwasser können sich erhöhen. Merkaptane, Kresole und Naphthene können sich negativ auf die Leistung der biologischen Behandlungsstufe auswirken.

Betriebsdaten

Aufgrund der in der Ablauge enthaltenen Schwefelverbindungen sind spezielle Vorkehrungen für die Ablauge führenden Systeme erforderlich.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Laugeverbrauchs.

Anwendungsbeispiele

In einer Reihe von Raffinerien besteht die Möglichkeit, die anfallende erschöpfte Lauge zu regenerieren. Andere Raffinerien wiederum müssen gewisse Überschussmengen, vor allem aus den Laugevorwaschstufen, entsorgen. In der Regel handelt es sich hierbei um geringe Mengen, die der zentralen Abwasserbehandlungsanlage der Raffinerie zugeführt oder andernfalls durch Spezialunternehmen entsorgt und als Bleichmittel in der Papier- und Zellstoffindustrie eingesetzt werden können. Einige Raffinerien verkaufen die anfallende konzentrierte phenolhaltige Ablauge zur Rückgewinnung von Kresylsäure. Andere arbeiten die phenolhaltige Ablauge selbst auf. Das beim Extraktionsprozess zurückgewonnene Disulfid kann als Produkt verkauft oder in einem Hydrometer oder einer Verbrennungsanlage verwertet werden.

Literatur

[166, CONCAWE 1999], [202, Dekkers 2000], [207, TWG 2001]

4.20.3 Nachverbrennung geruchsbeladener Abluft aus dem Süßungsprozess

Beschreibung

Die Abluft aus Süßungsprozessen enthält Schwefelverbindungen, die in der Regel sehr geruchsintensiv sind. Bei einer atmosphärischen Destillationsanlage mit einer Durchsatzleistung von 10 000 t/d liegt die Schwefelfracht dieses Abluftstroms zwischen 0,7 – 7 kg/d (der Disulfidgehalt kann bis zu 400 ppm erreichen). Da dieser Abluftstrom bei Verbrennung nur etwa 0,16 – 2,48 % des Gesamtschwefelausstoßes der Raffinerie ausmacht, ist eine Entschwefelung vor der Verbrennung nicht gerechtfertigt. Daher wird er vor Ort einer Nachverbrennungseinrichtung zugeführt.

Literatur

[207, TWG 2001]

4.20.4 Hydrotreating anstelle von Bleicherdefiltrierung

Beschreibung

Beim Entfärben und Entfernen von Olefinen ersetzt das Hydrotreating zunehmend die Bleicherdefiltrierung. Hydrotreating liefert ein besseres Ergebnis bei der Verbesserung der Farbe, erhöht die Oxidationsbeständigkeit und bringt keine Verluste bei der Ausbringung mit

sich (verbrauchte Bleicherde weist einen hohen Ölgehalt auf und bedeutet somit einen Verlust wertvoller Raffinerieprodukte). Mit dem Hydrotreating entfällt auch das Problem der Entsorgung der verbrauchten Bleicherde.

Ökologischer Nutzen

Verringerung des Abfallanfalls.

Medienübergreifende Auswirkungen

Wasserstoff- und Energieverbrauch. Siehe Abschnitt 4.10.2.3.

Betriebsdaten

Siehe Abschnitt 4.10.2.3.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Abschnitt 4.10.2.3.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Produktspezifikationen.

Literatur

[164, Noyes 1993]

4.20.5 Katalytische Entparaftinierung

Beschreibung

Zur Erzeugung von Grundölen mit den gewünschten Tieftemperatureigenschaften ist eine Entparaftinierung unabdinglich. Viele Entparaftinierungsverfahren arbeiten mit Lösemitteln, Kältekreisläufen und Filtration.

Gegenüber der Solvent-Entparaftinierung liefert die katalytische Entparaftinierung mit Hilfe eines selektiven Molekularsiebkatalysators in der Regel ein Produkt mit niedrigerem Stockpunkt. Als Nebenprodukt entstehen Heizölkomponenten anstelle von Paraffinen. Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens ist in Unterkapitel 2.20 zu finden.

Ökologischer Nutzen

Die mit diesem Verfahren gewonnenen Produkte zeichnen sich gegenüber der Solvent-Entparaftinierung durch einen niedrigeren Aromaten- und Schwefelgehalt aus. Die Paraffinspaltprodukte werden in das Produkt eingebunden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das Verfahren benötigt Wasserstoff, in der Regel 20 – 62 m³/t Einsatz (100 – 300 scf/bbl).

Anwendbarkeit

In Neuanlagen uneingeschränkt anwendbar. Die Nachrüstung bestehender Entparaftinierungsanlagen, die nach einem anderen Verfahren arbeiten, ist kaum möglich, da es sich um ein völlig andersartiges Verfahren handelt. Die katalytische Entparaftinierung bietet gegenüber der Solvent-Entparaftinierung Vorteile beim Stockpunkt, jedoch Nachteile beim Viskositätsindex.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.71 zeigt am Beispiel einer Kapazitätserweiterung einer Solvent-Extraktionsanlage von 300 kt/a auf 500 kt/a die Kosten einer neuen Entparaftinierungsanlage auf Basis Solventextraktion im Vergleich zu einer Hybridlösung mit katalytischer Entparaftinierungsanlage, jeweils mit einer Kapazität von 200 kt/a.

Tabelle 4.71: Kosten einer Entparaffinierungsanlage auf Basis Solventextraktion im Vergleich zu einer Hybridlösung mit katalytischer Entparaffinierung – Kapazität 200 kt/a

Kostenparameter	Neue Solventextraktions- anlage(200 kt/a) (% Gesamtkosten)	Hybridlösung mit katalytischer Entparaffinierung (Kapazitätserweiterung von 300 auf 500 kt/a) (% Kosten Solventextraktion)
Kapitalkosten	36	24 – 36
Fixkosten	20	7 – 9
Variable Kosten	8	8
Kosten für Kohlenwasserstoffe	35	11
Insgesamt	100	50 – 64
Anmerkung: Investitionskostenbasis: Hydrocracker mit einer Kapazität von 795 m ³ /d Grundöle ohne Brennstoffe. Gesamtkosten: (1998 US Gulf Coast) USD 80 Mio.		

Treibende Kraft für die Umsetzung

Gewinnung eines Destillats mit niedrigem Paraffingehalt.

Anwendungsbeispiele

Dieses Verfahren wird in einer EU-Raffinerie zur Herstellung von Destillation mit niedrigem Paraffingehalt eingesetzt.

Literatur

[76, Hydrocarbon processing 2011], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998],
[207, TWG 2001]

4.21 Lagerung und Umschlag von Stoffen

Wie bereits zuvor erwähnt, sind die Lagerung und der Umschlag von Stoffen Gegenstand des BVT-Merkblatts Emissionen aus der Lagerung [5, COM 2006]. Von den dort beschriebenen Techniken werden die folgenden in Raffinerien angewendet.

4.21.1 Unterirdische Kavernenspeicher

Beschreibung

Nähere Einzelheiten zu den verschiedenen Arten von Kavernenspeichern können Abschnitt 2.21 und dem BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung entnommen werden.

Ökologischer Nutzen

- Unterirdische Kavernenspeicher verursachen, wenn überhaupt, sehr niedrige VOC-Emissionen. Gründe hierfür sind die niedrigen und konstanten Temperaturen in der Kaverne, dass das Produkt unter Druck gelagert wird und die Atmungsgase aus der Kaverne nicht in die Atmosphäre sondern in eine andere Kaverne entweichen.
- Das Land über den Kavernenspeichern bleibt für andere Nutzungen verfügbar.
- Erhöhte Sicherheit.

Medienübergreifende Auswirkungen

In die Kaverne einsickerndes Grundwasser muss abgepumpt und zusammen mit anderen ölhaltigen Abwässern behandelt werden.

Anwendbarkeit

Die geologischen Bedingungen am jeweiligen Standort müssen für den Bau eines Kavernenspeichers geeignet sein, d.h. undurchlässiges Gestein.

Wirtschaftlichkeit

Die Baukosten für unterirdische Kavernenspeicher sind gegenüber oberirdischen Tanklagern deutlich niedriger. In Finnland, zum Beispiel, rechnet sich die Investition unter günstigen Bedingungen ab einer Kapazität von 50 000 m³ (in hohem Maße abhängig von der Art der Gesteinsformationen und dem zu lagernden Mineralölprodukt). Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wartungskosten bei einem Sechstel der Kosten oberirdischer Lagertanks liegen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Beitrag zum Landschaftsschutz, Energieeinsparungen, Land bleibt für andere Nutzungen verfügbar, wirtschaftliche Vorteile bei großen Lagerkapazitäten. Kavernenspeicher sind mit die sicherste Technik zur Speicherung großer Mengen an Kohlenwasserstoffprodukten.

Anwendungsbeispiele)

Kavernenspeicher werden in einigen europäischen Ländern eingesetzt.

Literatur

[5, COM 2006], [199, Lameranta 2000]

4.21.2 Festdachtanks mit Schwimmdecke

Beschreibung

Wie im BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung ausgeführt, hat ein Festdachtank mit Schwimmdecke (IFRT) sowohl ein festinstalliertes Dach als auch eine innere Schwimmdecke. Die Schwimmdecke hebt und senkt sich mit dem Flüssigkeitsspiegel und schwimmt entweder direkt auf der Flüssigkeitsoberfläche auf (mit Flüssigkeitskontakt) oder sie ruht auf Pontons

mehrere Zentimeter über dem Flüssigkeitspegel (ohne Flüssigkeitskontakt). Mögliche Ausführungen von Schwimmdecken mit Flüssigkeitskontakt sind:

- Aluminiumverbundplatten mit einem Kern aus Aluminium-Waben in geschraubter Ausführung
- Pfannendecken aus Stahlfachwerk mit oder ohne Pontons
- schwimmfähige Platten aus harzbeschichtetem, glasfaserverstärktem Polyester

Die derzeit eingesetzten Schwimmdecken mit Flüssigkeitskontakt sind mehrheitlich in Aluminiumverbundbauweise oder als Pfannendecken ausgeführt.

Weitere Informationen sind in Abschnitt 2.21 und im BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung zu finden.

Der Austausch der Primär-/Sekundärdichtungen durch effektivere Dichtsysteme zur Verringerung von VOC-Emissionen ist eine Minderungsmaßnahme, die auch für Festdachtanks mit innerer Schwimmdecke in Betracht kommt.

Ökologischer Nutzen

Verminderung von VOC-Emissionen. Durch Nachrüstung von Festdachtanks mit Schwimmdecken und entsprechenden Randabdichtungen werden Verdunstungsverluste des gelagerten Produkts verringert. Der Wirkungsgrad dieser Maßnahme liegt zwischen 60 % und 99 %, je nach Ausführung der Schwimmdecke und Randabdichtungen und dem Dampfdruck der gelagerten Flüssigkeit. Laut BVT-Merkblatt über Emissionen aus der Lagerung können Emissionen aus Festdachtanks durch Einbau einer Schwimmdecke mit Primärdichtung um 62,9 – 97,4 % verringert werden (berechnet nach EPA-Methode AP-42).

Medienübergreifende Auswirkungen

Durch den Einbau einer Innenschwimmdecke verringert sich der Nutzinhalt des Festdachtanks um etwa 10 %. Bei der Auslegung ist die mögliche Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre zu berücksichtigen.

Betriebsdaten

Emissionswerte und weitere nützliche Informationen zu Festdachtanks mit innerer Schwimmdecke sind [100, API 2002] zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Festdachtanks mit Innenschwimmdecke sind in der Mineralölindustrie weit verbreitet. Allerdings ist diese Technik nur für stehende Festdachtanks geeignet. In Lagertanks mit kleinem Durchmesser sind Innenschwimmdecken wegen der schlechteren Randabdichtung weniger wirksam. Es können Kompatibilitätsprobleme zwischen dem Lagergut und den Werkstoffen der Schwimmdecke, z.B. Aluminiumbleche/-pontons und Dichtungsmaterialien, auftreten. Wenn das Lagergut vor Einlagerung einer Laugenbehandlung unterzogen wird, ist die Eignung dieser Technik aufgrund des Korrosionsrisikos möglicherweise eingeschränkt. Schwimmende Ansaugvorrichtungen in bestehenden Tanks, hohe Füllgeschwindigkeiten, Mischer und andere hervorstechende Teile können bei Nachrüstungen problematisch sein.

Wirtschaftlichkeit

Nachrüstungskosten sind in Tabelle 4.72 zusammengestellt und sind abhängig vom Tankdurchmesser.

Tabelle 4.72: Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen bei der Lagerung

Emissionsquelle	Raffinerielagertanks		
	Innenschwimmdecken in Festdachtanks	Sekundär-/Doppelrandabdichtungen an Festdachtanks mit Innenschwimmdecke	Sonstige Abdichtungen an Tankdacharmaturen (Dachstützen, Führungsrohr) und Optionen (Tankanstrich)
Minderungs-technik			
Wirkungsgrad	90 – 95 %	95 %	> 95 % in Verbindung mit Sekundärdichtungen
Investitionskosten (Mio. EUR)	0,20 –>0,40 für Tankdurchmesser von 20 - 60 m ⁽¹⁾	0,05 – 0,10 für Tankdurchmesser von 20 -50 m ⁽²⁾	0,006 für Tankdurchmesser von 50 m ⁽¹⁾
Betriebskosten	gering	Austausch alle 10 Jahre	gering
Weitere Auswirkungen/ Bemerkungen	Tank muss außer Betrieb genommen werden; Verringerung des Nutz-inhalts um 5 – 10 %	Eventuelle Verringerung des maximalen Tanknutzinhalts	Nicht geeignet für Rohöle mit hohem Schwefelgehalt aufgrund der Brandgefahr
Quellen: (Neue Tanks und Nachrüstungen)			
⁽¹⁾ UN-ECE/IFARE und geschützte Branchenangaben			
⁽²⁾ UN-ECE/IFARE und geschützte Branchenangaben (UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5)			

Treibende Kraft für die Umsetzung

Gemäß EU-Richtlinie 94/63/EG (Stufe 1) müssen Festdachtanks zur Lagerung von Ottokraftstoffen entweder mit einer inneren Schwimmdecke (mit Primärdichtung in bestehenden Tanks bzw. Sekundärdichtung in neuen Tanks) ausgerüstet sein oder an eine Dämpferückgewinnungsanlage angeschlossen werden. Eine technische Alternative hierzu ist die Dämpferverbrennung, z.B. wenn eine Dämpferückgewinnung aus Sicherheitsgründen nicht in Frage kommt oder aufgrund der anfallenden Dämpfmengen nicht praktikabel ist.

Literatur

[5, COM 2006], [100, API 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [171, UN/ECE 1998], [207, TWG 2001]

4.21.3 Festdachtanks

Beschreibung

Emissionen aus Festdachtanks werden verursacht durch:

- Befüll- und Entnahmeverluste. Beim Befüllen des Tanks wird die mehr oder weniger mit Kohlenwasserstoffen gesättigte Luft im Gasraum durch die zuströmende Flüssigkeit verdrängt und strömt ins Freie, während bei der Entnahme Luft eingesaugt wird, die sich allmählich mit Kohlenwasserstoffen anreichert und dann beim nächsten Befüllvorgang bzw. durch Atmungsverluste ins Freie entweicht. Die Befüll- und Entnahmeverluste sind generell höher als die Standverluste. Eine Maßnahme zur Verringerung von VOC-Emissionen aus Festdachtanks ist die Lagerung unter Druck durch Inertgasüberlagerung.
- Atmungsverluste. Bei der Lagerung von Flüssigkeiten entstehen Dämpfeissionen durch die natürliche Tankatmung infolge der Tag- und Nachttemperaturunterschiede und Änderungen des Luftdrucks. Atmungsverluste können bis zu einem gewissen Grad durch Druck-/Vakuumentlastungsventile, einen Tankanstrich in heller Farbe und Wärmedämmung vermieden werden.
- Dämpfe, die bei der Tankentwässerung freigesetzt werden.

Zur Verringerung von Emissionen aus Festdachtanks ist der Einbau einer Schwimmdecke in Betracht zu ziehen.

Die Inertgasüberlagerung ist eine Sicherheitsmaßnahme zur Vermeidung der Bildung einer explosiven Atmosphäre, verhindert aber nicht die Verdunstung von Produkt.

Ökologischer Nutzen

Durch Einbau einer Innenschwimmdecke können VOC-Emissionen aus Festdachtanks um 90 – 95 % reduziert werden (siehe Tabelle 4.72).

Medienübergreifende Auswirkungen

Zum Einbau einer Innenschwimmdecke muss der Festdachtank außer Betrieb genommen werden. Außerdem reduziert sich das Nutzvolumen des Tanks um 5 – 10 %.

Betriebsdaten

Emissionswerte und weitere nützliche Informationen zu Festdachtanks sind [100, API 2002] zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Festdachtanks werden in der Regel zur Lagerung von schwerflüchtigen oder nichtflüchtigen Produkten wie Kerosin und Heizöl mit einem wahren Dampfdruck von unter 14 kPa eingesetzt. Diese Tanks können mit einer Innenschwimmdecke nachgerüstet werden. Schwimmdecken sind jedoch nicht für alle Produkte geeignet. Ein typisches Beispiel sind Bitumenlagertanks, da hier das Bitumen im Spalt zwischen der Tankwand und der Schwimmdecke erstarren und die Funktion der Schwimmdecke beeinträchtigen würde.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für die Nachrüstung eines Festdachtanks mit einer Innenschwimmdecke belaufen sich auf EUR 0,2 – 0,4 Millionen für Tanks mit einem Durchmesser von 20 – 60 m.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verminderung von VOC-Emissionen.

Literatur

[100, API 2002], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001]

4.21.4 Schwimmdachtanks

Beschreibung

Schwimmdachtanks werden zur Lagerung von Rohöl, Leichtprodukten und Zwischenprodukten mit einem Dampfdruck von >14kPa bis <86 kPa bei Umgebungstemperatur eingesetzt. Nähere Einzelheiten sind Unterkapitel 2.21 und dem BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung zu entnehmen.

Schwimmdachtanks zeichnen sich gegenüber Festdachtanks durch wesentlich niedrigere Befüll-/Entleerungs- und Atmungsverluste aus. Dennoch treten bei diesen Tanks folgende VOC-Emissionen auf und sollten minimiert werden:

- Emissionen an der Randabdichtung und den Tankdacharmaturen infolge von Druck- und Temperaturschwankungen des gelagerten Produkts und der damit einhergehenden Veränderung des Dampfdrucks, jedoch hauptsächlich durch Windeinflüsse und Öffnungen im Tankdach, sogenannte Standverluste. Generell sind bei Schwimmdachtanks die Standverluste bedeutend höher als die Entnahmeverluste.
- Benetzungsverluste durch Verdunstung des an der Tankinnenwand anhaftenden Lagerguts bei Absenken des Füllstands während des Auslagerungsvorgangs
- Dämpfe, die bei der Tankentwässerung freigesetzt werden
- Bei Schwimmdachtanks sind die Emissionen über die Tankdacharmaturen häufig höher als die Randabdichtungsverluste. Dies gilt insbesondere für Tanks mit

Sekundärabdichtungen. Dacharmaturenverluste entstehen hauptsächlich durch das geschlitzte Führungsrohr (Probenahme- oder Peilrohr).

Folgende Emissionsminderungsmaßnahmen kommen u.a. für Schwimmdachtanks in Betracht:

- Anbringen verbesserter Primärdichtungen am Schwimmdach, z.B. Umrüstung von gasgefüllten Dichtungen auf flüssigkeitsgefüllte Dichtungen
- Installation des Führungsrohrs in einem Mantelrohr mit Abstreifer
- Einbau von Schwimmern mit Abstreifer im geschlitzten Führungsrohr
- Schwimmdächer sollten möglichst selten in die tiefste Betriebsstellung abgesenkt werden, um unnötige Dämpfereisetzungen zu vermeiden.
- Abdichtung aller Tankdachdurchführungen (z.B. Peilrohre, Dachstützen) durch geeignete Umhüllungen oder Kompensatoren
- Einbau von Sekundär- und Tertiärdichtungen zwischen Tankwandung und Dach (siehe Abschnitt 4.21.6)
- geeignete Ausführung der Dachentwässerung, um sicherzustellen, dass keine Kohlenwasserstoffe ins Oberflächenwasser gelangen

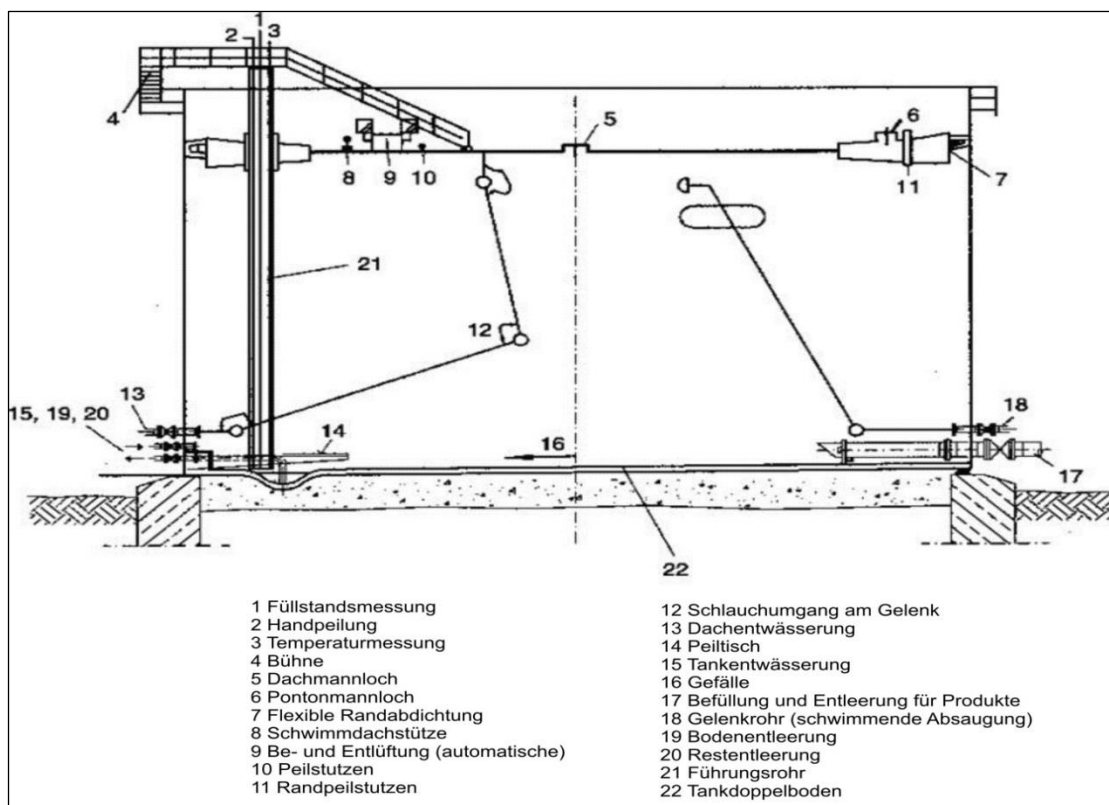


Abbildung 4.48:

Beispiel eines Schwimmdachtanks

Ökologischer Nutzen

Gegenüber Festdachtanks zeichnen sich Schwimmdachtanks bei gleichem Lagergut, z.B. Ottokraftstoff, durch wesentlich niedrigere luftseitige Emissionen aus, z.B. VOC-Emissionen. Mit Schwimmdachtanks wird im Vergleich zu Festdachtanks eine Emissionsminderung von 95% erreicht. Hinzu kommen wirtschaftliche Vorteile durch die Vermeidung von Produktverlusten.

Medienübergreifende Auswirkungen

Da bei Schwimmdachtanks Niederschlagswasser über die Dachabdichtung in den Tank gelangen kann, entstehen potenziell höhere Emissionen in Gewässer als bei Festdachtanks. Eindringendes Wasser kann die Produktqualität beeinträchtigen und muss daher vor Auslagerung und Versand des Produkts abgelassen werden.

Betriebsdaten

Emissionswerte und weitere nützliche Informationen zu Schwimmdachtanks sind in [100, API 2002] zu finden. Erreichbare Emissionsminderungsgrade (im Vergleich zu Festdachtanks) durch Umrüstung zu Schwimmdachtanks sind beispielhaft in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt [77, REF TWG 2010].

Tabelle 4.73: Arbeitshypothese für Lagertanks unterschiedlicher Größe

Produkt	Durchmesser (m)	Höhe (m)	Berechnete Emissionsfracht (kg/a)(*)
Schwerbenzin	23	14,5	3 942
Leichtbenzin	30	17	2 492
Rohöl	57	16,5	5 519
(*) Berechnungsbasis: Randabdichtungsfläche, Peilrohre/Führungsrohre, Dacharmatur-durchführungen ohne Benetzungsverluste Quelle: TWG 2010 DE			

Tabelle 4.74: Abdichtungsmöglichkeiten und deren Wirkungsgrad

	Dichtungsausführung	Wirkungsgrad (%)		
		Schwerbenzin	Leichtbenzin	Rohöl
Fall 1	Doppelrandabdichtung (aufgesetzte Sekundärabdichtungen) Peilrohre, Führungsrohre und Dachstützen nicht abgedichtet	51,8	50	95,7
Fall 2	Doppelrandabdichtung (aufgesetzte Sekundärabdichtungen) Peilrohre, Führungsrohre und Dachstützen abgedichtet	92,5	92	98,3
Fall 3	Doppelrandabdichtung (aufgesetzte Sekundärabdichtungen) Peilrohre, Führungsrohre abgedichtet, Dachstützen mit Helicoat-Abdichtung	93,3	93	98,8
Fall 4	Doppelrandabdichtung (Sekundärabdichtung mit Zugang zum Ponton) Peilrohre, Führungsrohre und Dachstützen abgedichtet	95,6	96,1	98,9
Fall 5	Dreifachrandabdichtung Peilrohre, Führungsrohre und Dachstützen abgedichtet	97,1	97,5	99,1
Fall 6	Dreifachrandabdichtung Peilrohre, Führungsrohre abgedichtet, Dachstützen mit Helicoat-Abdichtung	97,9	98,1	99,6
Quelle: TWG 2010 DE				

Anwendbarkeit

Wenn bestehende Lagertanks für ein anderes Lagergut eingesetzt werden sollen, ist auch die Nachrüstung von Festdachtanks mit einer Innenschwimmdecke eine tragbare Alternative.

Wirtschaftlichkeit

Bei einem Tankdurchmesser von 20 m belaufen sich die Investitionskosten für den Umbau eines Festdachtanks zu einem Schwimmdachtank auf EUR 0,26 Millionen. Hinzu kommen Personalkosten für die Tankentwässerung.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Laut EU-Richtlinie 94/63/EG (Anhang 1) muss ein Schwimmdachtank so ausgeführt sein, dass die VOC-Emissionsrate im Vergleich zu einem Festdachtank ohne Dämpferückhalteeinrichtungen (d.h. einem Festdachtank der nur mit Vakuum-/Druckentlastungsventilen ausgestattet ist) um mindestens 95 % gesenkt wird.

Literatur

[5, COM 2006], [77, REF TWG 2010], [100, API 2002], [142, TWG DE 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [196, CONCAWE 2000], [201, Manduzio 2000], [207, TWG 2001]

4.21.5 Druckbehälter

Druckbehälter, wie z.B. liegende Lagertanks und Kugeln, sind häufig mit Druckentlastungsarmaturen ausgestattet, die ins Freie abblasen oder zur Fackel entspannen. Bei Undichtigkeiten dieser Ventile oder der Absperrventile im Bypass können flüchtige organische Verbindungen freigesetzt werden. Siehe BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung.

4.21.6 Dichtungssysteme für Schwimmdachtanks

Beschreibung

Externe Schwimmdächer mit Doppel- oder Dreifachrandabdichtung bieten einen mehrfachen Schutz gegen VOC-Emissionen aus Lagertanks. Die Nachrüstung mit Doppel- und Dreifachrandabdichtungen ist eine wirksame Emissionsminderungsmaßnahme. Bei der Nachrüstung von Randabdichtungen in Schwimmdachtanks zur wasserfreien Lagerung "weißer" Produkte kann die Sekundär- oder Tertiärdichtung mit einem wassersaugenden Kontaktelement zur Ableitung des Wassers an der Tankinnenwand (zusätzliche Wetterschutzfunktion) ausgestattet werden. Randmontierte Dichtungen sind (gleitschuhmontierten Dichtungen) vorzuziehen, da diese bei Versagen der Primärdichtung die notwendige Dichtigkeit gewährleisten.

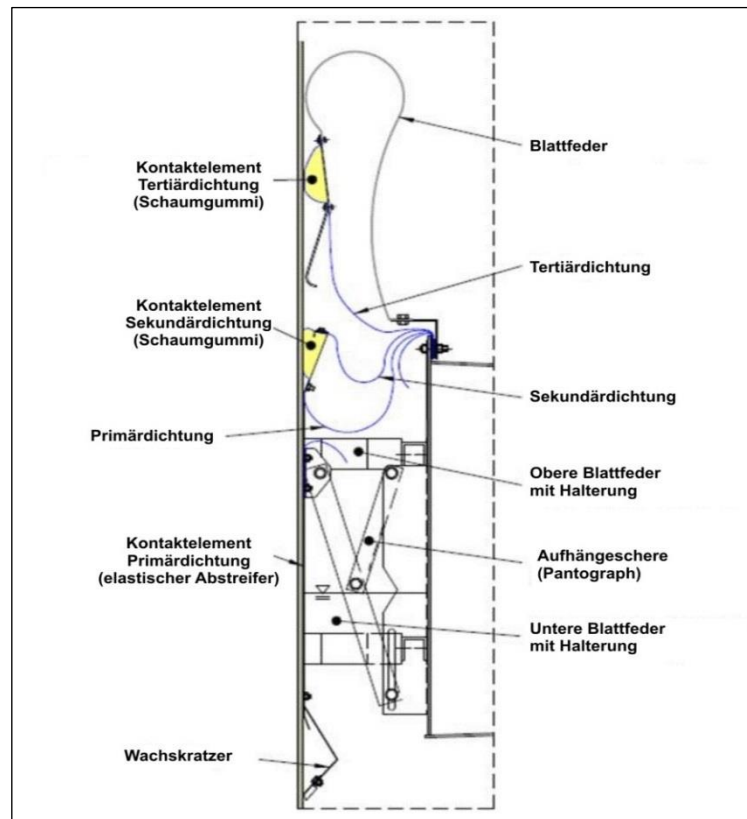


Abbildung 4.49: Beispiel einer Mehrfachabdichtung für Schwimmdachtanks in einer deutschen Raffinerie

Ökologischer Nutzen

Durch Einbau von Sekundär- und Tertiärdichtungen lassen sich VOC-Emissionen aus Lagertanks wesentlich verringern. Nach Schätzungen einer von Amoco und der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA durchgeführten Studie kann mit dieser Maßnahme im Vergleich zu einem Festdachtank gleichen Nutzinhalts ohne Schwimmdecke eine Verringerung der VOC-Emissionen um 75 % – 95 % erreicht werden. Mit Dreifachrandabdichtungen lassen sich Emissionsminderungsgrade von bis zu 99 % erzielen (siehe Abschnitt 4.21.2). Doppelrandabdichtungen in Schwimmdachtanks bieten zudem auch einen verbesserten Schutz gegen das Eindringen von Niederschlagswasser. In Lagertanks für Ottokraftstoffe können durch Doppelrandabdichtungen VOC-Emissionen um bis zu 95% gesenkt werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Nachrüstung mit Sekundärdichtungen führt im Allgemeinen zu einer Verringerung des Nutzvolumens von 5 %.

Betriebsdaten

Emissionswerte und weitere nützliche Informationen zu Randabdichtungen können [100, API 2002] entnommen werden.

Anwendbarkeit

Mehrfachdichtungen lassen sich leicht in neue Tanks integrieren (Doppel- oder Dreifachabdichtungen) und können grundsätzlich nachträglich in bestehende Lagertanks eingebaut werden (als Sekundärdichtungen). Es wird berichtet, dass die Nachrüstung mit Tertiärdichtungen generell schwierig ist.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für die Nachrüstung eines Lagertanks durchschnittlicher Größe mit einem sekundären Abdichtungssystem werden auf USD 20 000 (1991) veranschlagt. Investitions-

kosten: EUR 0,05 – 0,10 Millionen für Tanks mit einem Durchmesser von 20 – 50 m.
Betriebskosten: Auswechseln der Dichtung alle 10 Jahre.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die EU-Richtlinie 94/63/EG (Stufe 1) schreibt Sekundärabdichtungen für Schwimmdachtanks sowie für neue Festdachtanks mit Innenschwimmdecke zur Lagerung von Ottokraftstoffen in Raffinerien und Auslieferungslagern vor.

Anwendungsbeispiele

Sekundärabdichtungen sind weltweit eine gängige Technologie. In Schweden sind alle Tanks zur Lagerung von Leichtprodukten (Reid-Dampfdruck >27 kPa) mit Doppelrandabdichtungen ausgestattet. Dreifachrandabdichtungen werden in mehreren Raffinerien und Tanklagern in Deutschland eingesetzt.

Literatur

[28, Tebert et al.2009], [100, API 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [196, CONCAWE 2000],
[207, TWG 2001]

4.21.7 Lagerungsstrategie

Beschreibung

Durch optimierte Produktionsplanung und kontinuierlichere Betriebsabläufe ist es häufig möglich, auf gewisse Lagertanks ganz zu verzichten. Diese Maßnahmen stehen in engem Zusammenhang mit Abschnitt 4.15.2. Ein typisches Beispiel ist eine Inline-Blendinganlage (siehe Abschnitt 4.21.14).

Ökologischer Nutzen

Da Lagertanks zu den Hauptemittenten flüchtiger organischer Verbindungen zählen, führt eine Reduzierung ihrer Anzahl zu einer Verringerung von VOC-Emissionen. Bei weniger Lagertanks entstehen auch weniger Sedimente, die sich am Tankboden absetzen, und folglich weniger Abwasser bei der Entwässerung dieser Tankbodenrückstände.

Anwendbarkeit

Da die Reduzierung der Anzahl der Lagertanks grundlegende Änderungen im Produkt- und Zwischenproduktmanagement erfordert, ist diese Maßnahme leichter in Neuanlagen als in bestehenden Anlagen durchzuführen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die Reduzierung des Einsatzes von Lagertanks für den Raffineriebetrieb ermöglicht eine bessere Platznutzung.

Literatur

[207, TWG 2001]

4.21.8 Vermeidung von Leckagen aus Tankböden

Im Folgenden werden die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigenden Techniken zur Vermeidung von Leckagen aus Tankböden aufgeführt. Dieses Thema ist ausführlich in der EEMUA-Veröffentlichung 183 "Richtlinien zur Vermeidung von Leckagen aus stehenden zylindrischen Lagerbehältern aus Stahl" behandelt.

4.21.8.1 Tankdoppelböden

Beschreibung

Doppelböden können entweder nachträglich in bestehende Lagertanks eingebaut oder von vornherein bei der Konstruktion neuer Tanks mit eingeplant werden. Bei Nachrüstungen wird der vorhandene Tankboden i.d.R. als Außenboden verwendet und der Luftraum zwischen dem neuen Innenboden und Außenboden mit Sand, Kies oder Beton gefüllt. Hierbei wird der Zwischenraum zwischen den beiden Böden im Allgemeinen so klein wie möglich ausgeführt, was bedeutet, dass der Außenboden die gleiche Neigung wie der Innenboden haben muss. Die Tankböden werden dabei entweder als Flachböden oder als Innenkonus (von der Tankmittellinie zum Tankumfang konisch auslaufend) oder als Außenkonus (vom Tankumfang schräg nach unten verlaufend) ausgeführt. Tankböden werden fast ausschließlich aus Normalstahl gefertigt. Bei Einbau eines Doppelbodens (Neubau oder Nachrüstung) stehen mehrere Werkstoffalternativen für den neuen Tankboden zur Verfügung. So kann der zweite Tankboden ebenfalls aus Normalstahl oder aber aus korrosionsbeständigerem Edelstahl gefertigt sein. Eine weitere Alternative ist GFK-beschichteter Stahl.

Der Einsatz von Doppelböden ermöglicht den Einbau eines Vakuumsystems zwischen dem Innen- und Außenboden. In diesem Fall bleibt der Hohlraum zwischen Innen- und Außenboden leer und wird durch Abstandshalter versteift (i.d.R. als Stahlaussteifungsgitter ausgeführt). In diesen neueren Systemen wird der Hohlraum zwischen den Tankböden unter Vakuum gehalten und kontinuierlich überwacht. Bei einem Leck im Innen- oder Außenboden bricht das Vakuum zusammen, und es wird ein Alarm ausgelöst. Durch Analyse einer Luftprobe kann das Leck dann geortet werden. Enthält die Luftprobe Produkt oder Dämpfe, so deutet dies auf ein Leck im Innenboden hin. Andernfalls (unter der Voraussetzung, dass nicht bereits Produkt oder Dämpfe von oben in den Zwischenraum eingedrungen sind) befindet sich das Leck im Außenboden.

Ökologischer Nutzen

Der Einbau eines zweiten flüssigkeitsundurchlässigen Tankbodens bietet Schutz gegen das Austreten kleinerer Leckageströme, die infolge von Korrosionsschäden, Schweißnahtfehlern oder Werkstofffehlern oder nicht sachgerechter Ausführung des Tankbodens auftreten. Zusätzlich ermöglichen Doppelböden die Erkennung von Leckagen, die im Gegensatz zu ähnlichen Leckstellen am Tankmantel für das Betriebspersonal nicht ohne weiteres feststellbar sind.

Medienübergreifende Auswirkungen

Zur Nachrüstung mit einem Doppelboden muss der Tank für längere Zeit außer Betrieb genommen werden. Auch kann sich das Nutzvolumen des Lagertanks durch eine solche Maßnahme verringern.

Betriebsdaten

Die Installation von Doppelböden ermöglicht längere Inspektionsintervalle und reduziert die Anzahl der Tankreinigungen pro Jahr.

Anwendbarkeit

Anwendbar auf Nachrüstungen oder neue Lagertanks.

Wirtschaftlichkeit

Typische Nachrüstkosten für Tankdoppelböden einschließlich eines Leckageüberwachungssystems auf Vakuumbasis liegen laut Angaben deutscher und Schweizer Hersteller in der folgenden Größenordnung:

- Normalstahl: EUR 110/m²
- Edelstahl: EUR 190/m²
- Glasfaserverstärkter Kunststoff: EUR 175/m²

Von einer britischen Raffinerie wurden tatsächliche Kosten in Höhe von EUR 600 000 für den Einbau eines Doppelbodens in einen Lagertank mit einem Fassungsvermögen von 10 340 m³ genannt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung von Leckagen aus Lagertanks.

Literatur

[163, FWE 1999], [197, MWV 2000]

4.21.8.2 Flüssigkeitsundurchlässige Schutzauskleidung

Beschreibung

Flüssigkeitsundurchlässige Schutzauskleidungen des Auffangraums unter dem Lagertank bieten eine flächendeckende Barriere gegen Eindringen von Leckageflüssigkeit ins Erdreich. Schutzauskleidungen können als Alternative zu einem doppelten Tankboden oder als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme unter Doppelbodentanks vorgesehen werden. Wie Doppelböden dienen Schutzauskleidungen in erster Linie dazu, kleine kontinuierliche Leckströme zurückzuhalten. Havariemengen können damit nicht aufgefangen werden. Ausschlaggebend für die Wirksamkeit einer solchen Schutzauskleidung ist die flüssigkeitsdichte Ausführung des Anschlusses an den Tankmantel oder an die Betonwand, die den Tank trägt und umgibt. Kunststofffolien sollten eine Mindestdicke von 1 mm haben. In der Praxis sind Kunststofffolien mit Dicken von 1,5 – 2 mm üblich. Die Kunststofffolie muss beständig gegenüber dem Lagergut sein.

Ökologischer Nutzen

Vermeidung von Leckagen aus Lagertanks.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei nachträglichem Einbau einer Schutzauskleidung muss der Lagertank für längere Zeit außer Betrieb genommen werden.

Anwendbarkeit

Schutzauskleidungen sind gewöhnlich mit einem Leckageüberwachungssystem ausgestattet und können sowohl beim Bau neuer Lagertanks als auch nachträglich, z.B. bei einer Tanküberholung, eingebaut werden.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.75 zeigt aktualisierte Kostendaten (2011), die von britischen Raffineriebetreibern veröffentlicht wurden (*Quelle*: UKPIA).

Tabelle 4.75: Geschätzte Kosten für den nachträglichen Einbau flüssigkeitsdichter Schutzauskleidungen bei Tanks unterschiedlicher Größe

Kleine Tanks			Mittelgroße Tanks			Große Tanks		
3 kleine Tanks (22 m Ø, 20 m hoch) mit gemeinsamer Tanktasse			3 mittelgroße Tanks (48,5 m Ø, 20 m hoch) mit gemeinsamer Tanktasse			1 großer Tank (81 m Ø, 20 m hoch) mit eigener Tanktasse		
Tankvolumen, m ³ (pro Tank)		7 603	Tankvolumen, m ³ (pro Tank)		36 949	Tankvolumen, m ³		103 060
Tankstandfläche, m ² (pro Tank)		380	Tankstandfläche, m ² (pro Tank)		1 847	Tankstandfläche, m ²		5 153
Erforderliche Tanktassenfläche (alle Tanks, Wandhöhe 2m (*))		4 942	Erforderliche Tassenfläche (alle Tanks, Wandhöhe 2m (*))		24 017	Erforderliche Tassenfläche (Wandhöhe 2m) (*)		56 683
Kosten für den Einbau einer Schutzauskleidung unter dem Tankboden								
		EUR(*)			EUR(*)			EUR(*)
Auskleidung Tassenboden		317 755	Auskleidung Tassenboden		1 672 754	Auskleidung Tassenboden		4 787 890
Auskleidung Tassenwände		282 575	Auskleidung Tassenwände		621 892	Auskleidung Tassenwände		1 038 379
Auskleidung unter Tanks		110 079	Auskleidung unter Tanks		535 644	Auskleidung unter Tank		498 195
Anheben		680 904	Anheben		1 021 356	Ausbau und Austausch des Tankbodens		907 872
Gesamtkosten pro Tanktasse		1 391 314	Gesamtkosten pro Tanktasse für eine typische Anlage		3 851 647	Gesamtkosten pro Tanktasse		7 232 335
Gesamtkosten pro Tank		464 150	Gesamtkosten pro Tank für eine typische Anlage		1 284 639	Gesamtkosten pro Tank für eine typische Anlage		7 232 335
Kosten für den Austausch des Tankbodens und Errichtung eines neuen Tankfundaments								
Auskleidung Tassenboden		317 755	Auskleidung Tassenboden		1 672 754	Auskleidung Tassenboden		4 787 890
Auskleidung Tassenwände		282 575	Auskleidung Tassenwände		621 892	Auskleidung Tassenwände		1 038 379
Neues Fundament und Austausch Tankboden		1 429 898	Neues Fundament und Austausch Tankboden		2 859 797	Neues Fundament und Austausch Tankboden		1 815 744
Gesamtkosten pro Tanktasse		2 030 229	Gesamtkosten pro Tanktasse für eine typische Anlage		5 154 443	Gesamtkosten pro Tanktasse		7 642 013
Gesamtkosten pro Tanktasse für eine typische Anlage								
Kleiner Tank		676 743	Mittelgroßer Tank		1 718 148	Großer Tank		7 642 013
(*) Kosten in EUR, Umrechnungskurs GBP/EUR: 1,134 84 zum 25/07/2011. Anmerkungen: Die Tanktassenfläche ist für die Aufnahme von 110 % des Nenn-Fassungsvermögens des größten Tanks bemessen. Nicht eingerechnet sind die Kosten für das Projektmanagement und die Auslegung, die Tankentleerung und -reinigung, die 10 – 15 % der Gesamtkosten pro Tank ausmachen können. Da große Tanks (Ø >48,5m) nicht angehoben werden können, wurden die Schätzkosten für den Ausbau und Austausch des Tankbodens angesetzt. Nicht berücksichtigt sind ferner die Kosten für die Miete von Tanklagerraum während des notwendigen Betriebsstillstands zur Durchführung des Arbeiten (ca. 9 Monate pro Tank). Die Auskleidung der Tanktassenwände schließt die Befestigung an der Wandoberseite und die Abdichtung gegen den bestehenden Tankboden, soweit zutreffend, mit ein. Wenn der Untergrund zu durchlässig ist oder Bedenken bestehen, dass die Schutzauskleidung beim Austausch des Tanks beschädigt wird, ist die Errichtung eines neuen Tankfundaments eventuell die günstigere Lösung. Wirtschaftliche Vorteile, die aus der Ertüchtigung der sekundären und tertiären Rückhalteeinrichtungen resultieren, sind nicht berücksichtigt. Je nach Form der Tanktasse vergrößert sich die Länge der Tassenwände; in der Wandhöhe von 2 m ist die Neigung der Tassenwand nicht berücksichtigt; mit steigender Wandneigung vergrößert sich die Tanktassenfläche. Quelle: CONCAWE/UKPIA 2011								

Treibende Kraft für die Umsetzung
 Vermeidung von Bodenverschmutzung.

Anwendungsbeispiel(e)

In einer Reihe von Ländern außerhalb Europas werden Schutzauskleidungen anstelle von Doppelböden verwendet.

Literatur

[151, Sema, Sofres 1991], [207, TWG 2001]

4.21.8.3 Leckageüberwachung

Beschreibung

Wie bei Abwasserkanälen kann eine Verunreinigung des Erdreichs oder Grundwassers durch frühzeitige Erkennung von Leckagen vermieden werden. Zu diesem Zweck werden Leckageüberwachungseinrichtungen eingesetzt. Zu den herkömmlichen Leckageüberwachungsmaßnahmen zählen Inspektionsöffnungen, Fehlmengenkontrolle und Inspektionsschächte. Neuere Überwachungssysteme verwenden elektronische Sensoren oder Energieimpulskabel. Bei Benetzung der Sonde oder des Kabels ändert sich deren Impedanz, und es wird ein Alarm ausgelöst. Ferner werden Lagertanks im Rahmen verschiedener Inspektionsprogramme regelmäßig auf Dichtigkeit überprüft. Siehe auch Abschnitt 4.23.6.1, LDAR-Programme. Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Ausrüstung von Lagertanks mit Überfüllsicherungen, die bei Erreichen des maximalen Füllstands einen Alarm auslösen und die Pumpe automatisch abschalten
- Ausrüstung von Tanks mit Doppelböden mit integriertem Leckageüberwachungssystem, sofern möglich

In Anbetracht von Störfällen in der Vergangenheit wird darauf hingewiesen, dass die Anwendung der empfohlenen Maßnahmen zur Vermeidung von Tanküberfüllung eine systematische Risikobeurteilung voraussetzt.

Sicherheitsabblaseventile an druckbeaufschlagten Lagertanks sollten regelmäßig auf interne Leckagen überprüft werden. Hierzu können tragbare akustische Prüfgeräte oder, falls der Austritt des Abblaserohrs zur Atmosphäre zugänglich ist, ein Kohlenwasserstoffanalysegerät im Rahmen eines LDAR-Programms eingesetzt werden.

Ökologischer Nutzen

Vermeidung von Boden- und Grundwasserverschmutzung.

Anwendbarkeit

Die Erkennung kleiner Leckagen setzt voraus, dass die Messsonden und Kabel im Erdreich eingebettet und mit gut verdichtetem Boden überdeckt sind. Aus diesem Grund ist eine Sichtprüfung, sofern möglich, in vielen Fällen verlässlicher als Messsonden.

Wirtschaftlichkeit

Für den Einbau eines Leckageüberwachungssystems für vier Lagertanks mit einem Durchmesser von jeweils 12m nannte eine Raffinerie Investitionskosten von insgesamt EUR 55 000 und jährliche Betriebskosten von EUR 4 000. Die jährlichen Kosten für die regelmäßige Tankinspektion wurden von einer anderen Raffinerie mit EUR 2 000 pro Tank angegeben.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung von Boden- und Grundwasserverschmutzung.

Literatur

[197, MWV 2000]

4.21.8.4 Kathodischer Korrosionsschutz

Beschreibung

Zum Schutz der Unterseite des Tankbodens gegen Korrosion können Lagertanks mit einem kathodischen Korrosionssystem ausgestattet werden.

Ökologischer Nutzen

Vermeidung von Boden- und Grundwasserverschmutzung sowie Luftemissionen infolge korrodierter Tankböden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Soweit für den aktiven kathodischen Korrosionsschutz eine Gleichstromversorgung notwendig ist, wird Energie verbraucht.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung von Korrosionsschäden an Tanks und Rohrleitungen sowie Reduzierung der Instandhaltungskosten.

Literatur

[101, INERIS 2008], [197, MWV 2000]

4.21.9 Auffangräume für Tanklager

Beschreibung

Im Gegensatz zu Doppeltankböden oder flüssigkeitsdichten Auskleidungen, die einen Schutz gegen kleine kontinuierliche Leckageströme bieten, werden Auffangräume (sowohl aus Sicherheits- als auch aus Umweltschutzgründen) zur Rückhaltung großer Flüssigkeitsmengen eingesetzt, die bei Bersten eines Tankmantels oder Überlaufen eines Tanks austreten. Der Auffangraum besteht aus einer um den Tank herum angeordneten Aufkantung oder einem Wall und ist so bemessen, dass im Havariefall der gesamte oder ein Teil des Tankinhalts aufgenommen werden kann. Die Flächen zwischen Tank und Aufkantung sind (in einigen Fällen) mit einer flüssigkeitsundurchlässigen Schutzauskleidung versehen, um ein Versickern ausgetretener Stoffe ins Erdreich zu verhindern. Die Aufkantung besteht in der Regel aus gut verdichteter Erde oder stahlbewehrtem Beton. Die Höhe der Aufkantung ist im Allgemeinen so bemessen, dass der Inhalt des größten Lagertanks aufgenommen werden kann. Wenn aufgrund der Untergrundbeschaffenheit ein Risiko besteht, dass Material in den Boden gelangt, kann eine Asphalt-, Beton- oder HDPE-Schutzauskleidung als Barriere vorgesehen werden.

Ökologischer Nutzen

Auffangen und Zurückhalten großer austretender Flüssigkeitsmengen aus Lagertanks für Flüssigkeiten.

Medienübergreifende Auswirkungen

Diese Maßnahme erfordert eventuell eine Verdichtung und Versiegelung des Bodens, was als negative Umweltauswirkung gewertet werden kann. Eine in den USA durchgeführte Studie kam zu dem Ergebnis, dass Schutzauskleidungen wegen ihrer mangelnden Zuverlässigkeit und eingeschränkten Zugänglichkeit für Inspektionen in ihrer Wirksamkeit begrenzt sind, Produktaustritte in den meisten Fällen von solchen Schutzauskleidungen nicht zurückgehalten werden und diese Maßnahme teuer ist. Fazit dieser Studie ist, dass andere vorbeugende Maßnahmen einen wirkungsvolleren Umweltschutz leisten können und langfristig auch kostengünstiger sind.

Anwendbarkeit

In einigen Fällen ist eine Nachrüstung eventuell nicht möglich.

Wirtschaftlichkeit

Von einigen Raffinerien wurden folgende Kosten angegeben: Gesamtkosten EUR 1,3 Mio. (0,22 Mio. pro Tank) für eine Betondecke unter 6 Großlagertanks, Kosten von EUR 0,8 Mio. für die Versiegelung der Aufkantung mit Asphalt (ca. 10 Tanks) und Kosten von EUR 70 – 140/m² für eine Betonauskleidung des Auffangraums. Von einer Raffinerie wurden Installationskosten von 50 000 EUR (EUR 750/m) für den Einbau von 200 m flüssigkeitsundurchlässiger HDPE-Folie entlang der Tanklagergrenze genannt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die Anforderungen an die Rückhaltung von Havariemengen aus Lagertanks für Flüssigkeiten sind in der Regel gesetzlich geregelt. In Italien sind gemäß derzeit geltender Vorschriften Auffangräume mit einem Fassungsvermögen von weniger als 100% des Tanknutzinhalts für bestimmte Flüssigkeiten zulässig. In Frankreich müssen Auffangräume unabhängig von der gelagerten Flüssigkeit für ein Fassungsvermögen bemessen sein, das dem jeweils größeren der folgenden Volumina entspricht:

- 100 % des Nutzvolumens des größten Tanks
- 50 % des Gesamtnutzvolumens aller Tanks

Literatur

[174, HMIP UK 1995]

4.21.10 Verminderung von Tankbodenrückständen

Beschreibung

Tankbodenrückstände können durch eine sorgfältige Abtrennung des darin enthaltenen Öls und Wassers verringert werden. Ferner kann das in den Rückständen enthaltene Öl in Filtern oder Zentrifugen abgetrennt und recycelt werden. Als weitere Maßnahmen kommen Mischer, die in den Tankseitenwänden installiert werden, oder Strahlmischer sowie auch der Einsatz von Chemikalien in Betracht. Dies bedeutet jedoch, dass das Bodensediment und Wasser an die empfangenden Raffinerien weitergeleitet werden.

Ökologischer Nutzen

Bodenrückstände aus Rohöllagertanks machen einen großen Anteil der in einer Raffinerie anfallenden festen Abfälle aus. Aufgrund des Metallgehalts dieser Rückstände erweist sich deren Entsorgung als äußerst problematisch. Tankbodenrückstände bestehen aus schweren Kohlenwasserstoffen, Feststoffen, Wasser, Rost und Zunder.

Medienübergreifende Auswirkungen

Werden die sich in den Rohöltanks absetzenden Sedimente und das Wasser in die Raffinerie geleitet, sind sie mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder im Entsalzer vorzufinden.

Literatur

[174, HMIP UK 1995]

4.21.11 Tankreinigungsverfahren

Beschreibung

Für die routinemäßige Inneninspektion sowie auch für Reparaturzwecke müssen Rohöl- und Produktlagertanks entleert, gereinigt und gasfrei gemacht werden. Eine Methode zur Restentleerung ist die Spülung mit einer heißen Dieselfraktion bei Temperaturen von ca. 50 °C. Dabei werden die meisten Bodenrückstände aufgelöst und können nach Filtrierung in die Rohöltanks zurückgeführt werden. Die konventionelle Reinigung von Öltanks erfolgt in der Art, dass Arbeiter in den Tank einsteigen und den Schlamm von Hand austragen, was bedeutet, dass sie einer potenziell explosiven und toxischen Atmosphäre ausgesetzt sind. Darüber hinaus

stehen vollautomatische Tankreinigungstechniken zur Verfügung, die i.d.R. nach folgendem Verfahrensablauf arbeiten:

- Einbau des Spülsystems: Niederdruck-Hochleistungsdüsenlanzen werden entweder über die Mannlöcher im Tankdach oder Tankmantel montiert. Anschließend wird die Flüssigkeitsoberfläche bedüst.
- Inertgasüberlagerung: Der Tank wird mit Inertgas beschleiert und die Tankatmosphäre auf Einhaltung eines Sauerstoffgehalts von unter 8 % überwacht, um zu verhindern, dass sich ein explosionsfähiges Gas-/Luftgemisch bildet.
- Entschlammung und Reinigung: Der Schlamm wird abgesaugt und über die Spüldüsen zurückgeführt. Als Spülmedium wird das gelagerte Öl verwendet. Soweit erforderlich, wird Rohöl oder Gasöl zugesetzt bzw. die umgewälzten Spülmedien werden zur Absenkung der Viskosität aufgeheizt.
- Ölabscheidung und Rückgewinnung: Ein Teil des Schlamms wird ohne Zugabe von Chemikalien mechanisch vom Öl getrennt (in einem Dekanter).
- Spülung: Abschließend wird der Tank mit heißem Wasser gespült und be-/entlüftet.

Ökologischer Nutzen

Beim Reinigen von Lagertanks entstehen Emissionen während der natürlichen oder Zwangsbelüftung. Durch gezielte Maßnahmen, wie z.B. Einsatz mobiler Fackeln, die derzeit speziell für die Entleerung von Rohöl- und Produktlagertanks entwickelt werden, ist eine weitere Verringerung der VOC-Emissionen um bis zu 90 % erzielbar. Automatische Tankreinigungstechniken mit geschlossenem Kreislauf, bei denen die Atmosphäre im Öltank entgast wird, reduzieren den Austritt flüchtiger organischer Verbindungen in die Atmosphäre.

Medienübergreifende Auswirkungen

Wird der Tank während der Tankreinigung natürlich oder zwangsbelüftet, so können beträchtlich höhere VOC-Emissionen entstehen als im Normalbetrieb des Öltanks. Da das Wasser kontinuierlich umgepumpt wird, ermöglichen automatische Reinigungssysteme neben der Wiederverwendung des Öls als Spülmedium auch Einsparungen beim Frischwasserverbrauch. Gegenüber der manuellen Reinigung haben automatische Reinigungssysteme einen höheren Stromverbrauch, und es fallen größere Inertgasmengen an. Demgegenüber ist der Anfall an festen und flüssigen Abfällen geringer. Systeme mit geschlossenem Kreislauf und Inertgasüberlagerung bieten aufgrund des geringeren Explosions- und Expositionsrisikos eine höhere Sicherheit.

Wenn die Raffinerie über eine eigene Schlammverbrennungsanlage verfügt, können die Rückstände aus der Tankreinigung dort entsorgt werden.

Betriebsdaten

Die beim Reinigen von Rohöltanks entstehenden Emissionen und Maßnahmen zu deren Verringerung sind ausführlich in [222, UBA 2000] beschrieben. Wird zum Auflösen der Bodenrückstände heißer Dieselkraftstoff eingesetzt, so muss dieser auf die erforderliche Temperatur aufgeheizt werden. Der Dieselverbrauch ist abhängig von der Tankgröße, dem Tanktyp und davon, wie die Rückstände weiterverarbeitet werden. Von einem Hersteller automatischer Tankreinigungssysteme [102, ORECO 2011] werden folgende Betriebsdaten genannt:

Tabelle 4.76: Typische Betriebsmittelverbräuche für die Reinigung von Rohöltanks

	Automatische Reinigung	Manuelle Reinigung
Kohlenwasserstoff-emissionen	1 – 2 Tonnen	30 – 50 Tonnen
Brennstoffverbrauch	30 000 – 70 000 Liter abhängig davon, ob beheizt werden muss	20 000 – 25 000 Liter
Abfälle zur Verbrennung	20 – 50 m ³	2 000 – 5 000 m ³ je nach Menge des eingesetzten Spülmediums
Abwasser	20 – 50 m ³	ca. 500 m ³
Anmerkung: Rohöltank: 50 – 80 m Durchmesser - Schwimmdach - 2 000 m ³ Ölschlamm		

Anwendbarkeit

Tankreinigungsverfahren sind uneingeschränkt anwendbar. Dessen ungeachtet können sich je nach Tankbauart und -größe und der Art, wie die Rückstände weiterverarbeitet werden, Einschränkungen für die Anwendung ergeben.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.77 zeigt typische Kosten für die Reinigung von Rohöltanks [102, ORECO 2011].

Tabelle 4.77: Typische Kosten für die Reinigung von Rohöltanks

	Automatische Reinigung	Manuelle Reinigung
Direkte Reinigungskosten	300 000	200 000
Transport der Abfälle	5 000	100 000
Abfallentsorgung oder -verwertung	10 000	200 000
Gesamtkosten (EUR)	315 000	500 000
Anmerkung: Rohöltank: 50 – 80 m Durchmesser - Schwimmdach - 2 000 m ³ Ölschlamm		

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von VOC-Emissionen und Tankbodenrückständen.

Anwendungsbeispiel(e)

Diese beschriebenen Techniken werden in vielen EU-Raffinerien und Tanklagern angewendet.

Literatur

[102, ORECO 2011], [167, VDI 2000], [170, REPSOL 2001], [222, UBA 2000], [228, TWG 2000]

4.21.12 Farbanstrich der Lagertanks

Beschreibung

Tanks, in denen flüchtige Produkte gelagert werden, sollten aus den nachstehend genannten Gründen vorzugsweise mit einem hellen Farbanstrich versehen werden:

- Vermeidung von Verdunstungsverlusten aufgrund erhöhter Produkttemperaturen

- Vermeidung von Atmungsverlusten bei Festdachtanks. Empfohlen wird ein Gesamtwärme-Remissionsgrad von mindestens 70 %. Dieser Remissionsgrad wird mit Farbtönen mit einem niedrigen Anstrichfaktor erreicht, z.B. weiß (1,0) oder Alu-Silber (1,1). Demgegenüber weisen alle anderen üblicherweise verwendeten Farbtöne einschließlich hellgrau erheblich höhere Anstrichfaktoren auf (>1,3), mit denen sich der o.g. Gesamtwärme-Remissionsgrad nicht erreichen lässt.

Ökologischer Nutzen

Verminderung von VOC-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Ein heller Farbanstrich macht den Tank auffälliger, was aus Sicht des Landschaftsschutz ein Nachteil sein kann. Beim Aufbringen des Tankanstrichs können Emissionen auftreten.

Anwendbarkeit

Bei Tanks, die in der Mitte des Tanklagers angeordnet sind, genügt ein Farbanstrich des Dachs und der oberen Tankhälfte, um die gleiche Wirksamkeit wie bei einem kompletten Farbanstrich zu erreichen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Die EU-Richtlinie 94/63/EG schreibt für Tanks zur Lagerung von Ottokraftstoffen einen Strahlungswärme reflektierenden Anstrich vor, wobei Abweichungen von dieser Vorschrift möglich sind, soweit der Landschaftsschutz in ausgewiesenen Gebieten dies erfordert.

Literatur

[28, Tebert et al. 2009], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000]

4.21.13 Sonstige gute Lagerungspraktiken

Beschreibung

Bei Anwendung guter Materialumschlags- und Lagerungspraktiken vermindert sich das Risiko des Austritts großer Stoffmengen sowie auch das Risiko von Leckagen und sonstiger Produktverluste, die zur Freisetzung von Schadstoffen in die Luft und Gewässer sowie zum Anfall von Abfällen führen. Nachstehend sind einige gute Lagerungspraktiken aufgeführt (weitere nützliche Information sind im BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung [5, COM 2006] zu finden.

- Einsatz von Großcontainern anstelle von Fässern. Großcontainer, die mit Füll- und Entleerungstutzen ausgestattet sind, können wiederverwendet werden, während Fässer entweder recycelt oder als Abfall entsorgt werden müssen. Durch Lagerung in großen Mengen wird das Risiko von Leckagen und Stofffreisetzungen gegenüber Fässern minimiert. Die sichere Entsorgung von nicht nachfüllbaren Großcontainern kann problematisch sein.
- Verringerung des Anfalls leerer Ölfässer. Beschaffung von häufig verwendeten Ölen in großen Mengen (Anlieferung in Straßentankfahrzeugen) und Zwischenlagerung in Transportbehältern. Von dort kann das Öl vom Betriebspersonal in wiederverwendbare Fässer, Kanister oder anderer Behälter umgefüllt werden. Auf diese Weise entsteht weniger Leergut und folglich geringere Kosten für dessen Handling.
- Fässer sollten nicht direkt auf dem Boden gelagert werden, um Korrosion durch Leckfüßigkeit oder "Schwitzen" des Betons zu vermeiden.
- Container sollten stets verschlossen gelagert und nur zur Produktentnahme geöffnet werden.
- Anwendung von Maßnahmen zur Korrosionsüberwachung und -vermeidung einschließlich Inspektion von erdverlegten Rohrleitungen und Tankböden (im Zusammenhang mit Abschnitt 4.21.8)

- Ballastwasserspeicherbecken können erhebliche VOC-Emissionen verursachen. Zur Emissionsminderung können diese mit einer Schwimmdecke abgedeckt werden. Diese Becken dienen auch als Ausgleichsbecken für die Abwasserbehandlungsanlage.
- Abluft aus den Schwefellagertanks sollte dem Sauergasstripper oder anderen Emissionsminderungseinrichtungen zugeführt werden.
- Erfassung der Abluft aus Tanklagern und Reinigung in einer zentralen Abgasreinigungsanlage
- Montage selbstabdichtender Schlauchkupplungen oder Anwendung von Leitungsentleerungsverfahren
- Einbau von Schranken und/oder Verriegelungssystemen zur Verhinderung von Schäden an den Anlagen durch unbeabsichtigte Bewegungen oder Wegrollen von Fahrzeugen (Straßentankfahrzeuge und Eisenbahnkesselwagen) während des Verladebetriebs
- Verfahren, die sicherstellen, dass Ladearme erst dann betätigt werden, wenn sie sich ganz im Behälter befinden, wodurch bei der Obenbefüllung ein Verspritzen verhindert wird
- Einsatz von MSR-Geräten und Verfahren, die ein Überfüllen verhindern
- Einbau unabhängiger Füllstandsalarminrichtungen zusätzlich zum normalen Tankmesssystem

Ökologischer Nutzen und Wirtschaftlichkeit

Techniken	Emissions- faktor für NMVOC (g/t Durchsatz)	Wirkungs- grad (%)	Größe (Durch- messer in m)	Kosten (EUR)
Festdachtanks (FRT)	7 – 80			
Schwimmdachtanks (EFRT)	7 – 80			
Festdachtanks mit Schwimmdecke (IRFT)	2 – 90			
Außenanstrich in hellem Farbton		1 – 3 FRT	12	3 900
			40	25 400
Nachrüstung eines bestehenden Fest- dachtanks mit einer Schwimmdecke		97 – 99 FRT	12	32 500
			40	195 000
Austausch von Primärdichtungen mit Dampfkontakt durch Primär- dichtungen mit Flüssigkeitskontakt		30 – 70 EFRT 43 – 45 IFRT	12	4 600
			40	15 100
Nachrüstung bestehender Tanks mit Sekundärdichtungen		90 – 94 EFRT 38 – 41 IFRT	12	3 400
			40	11 300
Optimierung der Primärdichtung plus Sekundärdichtung und Dacharmatur- abdichtung (Ponton & doppeltes Schwimmdach)		98 EFRT 48 – 51 IFRT	12	200
			40	200
Installation eines Festdachs auf einem bestehenden Schwimmdachtank		96 EFRT	12	18 000
			40	200 000
Anmerkung: Die Spalten "Wirkungsgrad", "Durchmesser" und "Kosten" beziehen sich jeweils auf die Minderungstechnik und nicht aufeinander. Bei den angegebenen Kosten handelt es sich um Mittelwerte für die beiden Tankdurchmesser. Die Wirkungsgrade der einzelnen Techniken wurden als Bandbreiten für die jeweiligen Tankbauarten angegeben.				

Literatur

[5, COM 2006], [148, Irish EPA 1993], [171, UN/ECE 1998], [196, CONCAWE 2000], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001]

4.21.14 Inline-Blending

Beschreibung

Ein vereinfachtes Schema einer Inline-Blending-Anlage für Gasöle ist in Abbildung 4.50 dargestellt.

Ökologischer Nutzen

Inline-Blending ermöglicht im Vergleich zum diskontinuierlichen Mischbetrieb erhebliches Energieeinsparpotenzial, insbesondere was den Stromverbrauch betrifft. Durch Inline-Blending reduziert sich die Anzahl der Umlagerungsvorgänge – weniger Tankein- und -auslagerungen – und damit die Gesamtemission an Luftschadstoffen. Die zahlreichen Armaturen und Pumpen sollten mit Doppelgleitringdichtungen ausgestattet und regelmäßig gewartet werden, um leakagebedingte VOC-Emissionen zu verringern. Außerdem bietet Inline-Blending eine höhere Flexibilität bezüglich der Produktqualitäten und -mengen und hohes Kosteneinsparpotenzial, da sich eine Zwischenlagerung erübrigt.

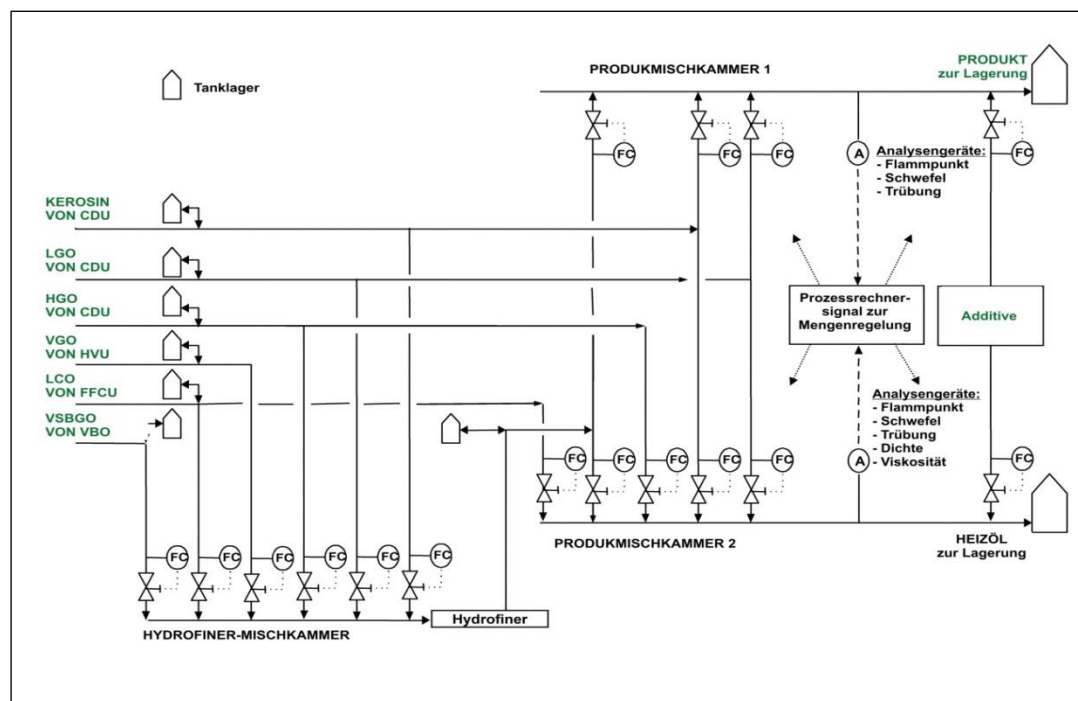


Abbildung 4.50: Vereinfachtes Schema einer Inline-Blendinganlage für Gasöle (Dieselkraftstoff und Heizöl)

Medienübergreifende Auswirkungen

Inline-Blendinganlagen haben eine Vielzahl von Flanschverbindungen und Armaturen, aus denen insbesondere während Wartungsarbeiten Leckströme austreten können.

Betriebsdaten

Äußerste Sorgfalt ist bei Inline-Analysegeräten geboten, um die erforderliche Qualität der Fertigprodukte sicherzustellen.

Anwendbarkeit

Die Optimierung der Mischungsverhältnisse zur Gewährleistung der Einhaltung aller kritischen Produktspezifikationen geschieht am besten über einen Computer. Angesichts der Vielzahl von Parametern sind hier verschiedene Lösungen möglich, die in Bezug auf Gesamtkosten oder Erlös in etwa gleichwertig sind. Mit rechnergestützten Optimierungsprogrammen kann das

optimale Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung der Kostenminimierung und Gewinnmaximierung ermittelt werden.

Anwendungsbeispiele

Inline-Blendinganlagen werden in der Regel für große Einsatz- und/oder Produktmassenströme eingesetzt.

Literatur

[168, VROM 1999]

4.21.15 Diskontinuierliche Mischanlagen

Beschreibung

Siehe Unterkapitel 2.21.

Anwendbarkeit

Gründe für die Anwendung des diskontinuierlichen Mischverfahrens sind die aus strategischen Gesichtspunkten notwendige Mindestvorratshaltung, Kontrollen durch Finanz-/Steuerbehörden, größere Flexibilität im Betrieb und die Tankgrößen.

Anwendungsbeispiele

Aus den oben genannten Gründen werden diskontinuierliche Mischanlagen nach wie vor in einem gewissen Umfang zum Mischen von Einsatzstoffen und Produkten verwendet.

4.21.16 Gaspendelung bei Befüllungs- und Entleerungsvorgängen

Beschreibung

Zur Vermeidung von Schadstoffemissionen in die Atmosphäre bei Verladevorgängen stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Erfolgt die Befüllung aus einem Festdachtank, so kann eine Gaspendelleitung eingesetzt werden. Das verdrängte Kohlenwasserstoff-/Luftgemisch wird in diesem Fall in den Auslagerungstank zurückgeführt und ersetzt dort das abgepumpte Flüssigkeitsvolumen. Dämpfe, die beim Befüllen verdrängt werden, können, sofern es sich um einen Festdachtank handelt, in den abfüllenden Tank zurückgeführt und dort gepuffert werden, bevor sie einer Dämpferückgewinnungs- oder Verbrennungsanlage zugeführt werden. Gaspendelsysteme eignen sich auch für See- und Binnenschiffe.

Ökologischer Nutzen

Mit dieser Maßnahme können die bei Verladevorgängen freigesetzten Dämpfe wesentlich verringert werden. Eine Verringerung der VOC-Emissionen um bis zu 80 % ist erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen

Aufgrund von Verdunstungsvorgängen im Einlagerungstank bei der Umlagerung (Verdunstung versprühter Flüssigkeit) ist das Dämpfenvolumen normalerweise größer als das verdrängte Flüssigkeitsvolumen. Ein Gaspendelsystem eignet sich nicht zur effizienten Kontrolle von VOC-Emissionen bei extrem leichtflüchtigen Flüssigkeiten.

Betriebsdaten

In Bereichen, in denen explosive Gemische auftreten können, müssen Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden, um eine Zündung und Flammenfortpflanzung zu vermeiden. Da die Lagertanks zur Vermeidung von Emissionen verschlossen gehalten werden müssen, herrscht im Tank ein leichter Überdruck. Probenahmen oder ein Nachfüllen des Tanks sollten daher unterlassen werden, solange die Befüllleitung angeschlossen und geöffnet ist. Eine regelmäßige Reinigung der Detonationssicherungen ist erforderlich, wenn Feststoffpartikel mit den Dämpfen ausgetragen werden (z.B. Ruß infolge nicht sachgemäß betriebener Inertisierungssysteme der Tankfahrzeuge).

Anwendbarkeit

Gaspendelsysteme sind nicht für alle Kohlenwasserstoff-/Luftgemische geeignet. Einschränkungen bezüglich der Befüllgeschwindigkeit und Betriebsflexibilität sind möglich. Lagertanks, die nicht kompatible Dämpfe enthalten, können nicht angeschlossen werden. Diese Systeme können nur eingesetzt werden, wenn das Produkt aus einem Festdachtank ausgelagert wird, der mit Druck-/Vakuumentlastungsventilen ausgestattet ist.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten liegen bei EUR 0,08 Millionen pro Tank; die Betriebskosten sind niedrig.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von VOC-Emissionen.

Anwendungsbeispiel(e)

LPG-Verladung. Die beim anschließenden Abfüllen in Transportcontainer entstehenden Dämpfe werden entweder im Kreislauf geführt oder in das Raffinerieheizgasnetz entspannt.

Literatur

[166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001]

4.21.17 Maßnahmen bei der Untenbefüllung**Beschreibung**

Die Füllarme werden mittels einer Flanschkupplung an einen am tiefsten Punkt des Transportbehälters angeordneten Stutzen angeschlossen. Der Entlüftungsstutzen des Transportbehälters kann an die Gaspendelleitung, eine Dämpferückgewinnungsanlage oder an eine ins Freie abblasende Entlüftungsleitung angeschlossen werden. Im letzteren Fall können flüchtige organische Verbindungen freigesetzt werden. Die Flanschkupplung der Befüllleitung ist als "Trockenkupplung" ausgeführt, um Produktaustritt bzw. Emissionen beim Öffnen der Kupplung zu minimieren.

Ökologischer Nutzen

Minimierung diffuser Emissionen

Treibende Kraft für die Umsetzung

Richtlinie 94/63/EG zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Lagerung von Ottokraftstoff und seiner Verteilung von den Auslieferungslagern bis zu den Tankstellen

Literatur

[156, MCG 1991], [207, TWG 2001]

4.21.18 Versiegelte Oberflächen**Beschreibung**

Beim Transport und Umschlag der diversen in Raffinerien eingesetzten Stoffe besteht das Risiko einer Boden- und Grundwasserverschmutzung durch ausgetretene oder verschüttete Stoffe. Eine Versiegelung der Oberflächen und geeignete Ablaufrinnen in den betreffenden Bereichen ermöglichen die kontrollierte Ableitung solcher freigesetzten Stoffe.

Ökologischer Nutzen

Vermeidung von Bodenverschmutzung und Ableitung ausgetretener Stoffmengen ins Slopssystem. Ausgetretene Stoffe werden erfasst und wiederverwendet mit dem Ergebnis reduzierter Abfallmengen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung von Boden- und Oberflächenwasserverschmutzung.

Anwendungsbeispiele

In europäischen Raffinerien existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele.

Literatur

[156, MCG 1991]

4.22 Visbreaking und sonstige thermische Umwandlungsverfahren

4.22.1 Visbreaking

4.22.1.1 Hydrovisbreaking

Ökologischer Nutzen

Ein neueres Verfahren, bei dem durch Zugabe von H-Donatoren und Wasser höhere Konversionsgrade ohne Beeinträchtigung der Prozessstabilität erreicht werden.

Wirtschaftlichkeit

Ein Kostenvergleich ist in Tabelle 4.78 dargestellt. Basis: 750 kt/a schwerer atmosphärischer Rückstand aus kanadischem Rohöl; einschließlich Entsalzung, atmosphärische Destillation und Engineering; 1994 US Gulf Coast.

Tabelle 4.78: Kostenvergleich Standard-Visbreaker – Hydrovisbreaker

Verfahrensvariante	Standard-Visbreaker	Hydro-Visbreaker
EUR pro t/a	85 000	115 000
Typische Betriebsmittelverbräuche pro m ³		
Heizölverbrauch in kg (bei einem Wirkungsgrad von 80 %)	15,1	15,1
Elektr. Stromverbrauch in kWh	1,9	12,0
Dampfverbrauch (-erzeugung) in kg	15,1	30,2
Prozesswasser in m ³	-	-
Wasserstoffverbrauch in Nm ³	k.A	30,2

Anwendungsbeispiele

Diese Technologie wurde in einem Visbreaker mit einer Durchsatzleistung von 2 MT/a in einer Raffinerie in Curaçao getestet.

Literatur

[183, HP 1998], [194, Winter 2000]

4.22.1.2 Soaker-Visbreaker

Beschreibung

Beim Soaker-Visbreaker-Verfahren wird dem Spaltofen ein Reaktionsbehälter, der sogenannte Soaker, nachgeschaltet. Dies ermöglicht die Spaltung bei niedrigeren Ofenaustrittstemperaturen und längerer Verweilzeit.

Ökologischer Nutzen

Bei vergleichbaren Produktausbeuten und -eigenschaften bietet das Soaker-Visbreaking-Verfahren aufgrund der niedrigeren Ofenaustrittstemperaturen die Vorteile eines geringeren Energieverbrauchs (30 – 35 %) und längerer Reisezeiten, bevor eine Reinigung der Ofenrohre erforderlich wird (Reisezeiten von 6 – 18 Monaten gegenüber 3 – 6 Monaten beim Coil-Visbreaker).

Medienübergreifende Auswirkungen

Der Vorteil der längeren Ofenreinigungsintervalle bei Soaker-Visbreakern wird zum Teil durch die erschwerten Bedingungen für die Reinigung des Soakers aufgehoben.

Betriebsdaten

Coil-Visbreaker erreichen in der Regel Reisezeiten von 3 – 6 Monaten gegenüber 6 – 18 Monaten für Soaker-Visbreaker. Der Brennstoffverbrauch liegt bei ca. 11 kg FOE/t. Dampf- und Stromverbrauch sind vergleichbar mit dem Coil-Visbreaker. Das Verfahren arbeitet mit einer Temperatur von 400 – 420 °C am Soakeraustritt.

Anwendungsbeispiele

Soaker-Visbreaker sind in einigen europäischen Raffinerien installiert.

Literatur

[207, TWG 2001], [221, Italy 2000]

4.22.2 Thermisches Gasölverfahren

Beschreibung

Eine ausführliche Beschreibung des als "Thermal Gas Oil Process" bekannten Verfahrens ist Abschnitt 2.22.2 zu entnehmen.

Beim thermischen Gasölverfahren werden Vakuumdestillationsrückstände in einem zweistufigen Prozess thermisch gespalten und anschließend destillativ in Gasöl und Naphthaschnitte aufgetrennt.

Ökologischer Nutzen

Im Vergleich zu einem herkömmlichen Visbreaker ermöglicht das thermische Gasölverfahren eine wesentlich höhere Umwandlung von Vakuumrückstand in leichtere Produkte. Mit diesem Verfahren werden Ausbeuten von ca. 40 % gegenüber 15 % beim herkömmlichen Visbreaking erzielt. Die erzeugten Produkte können direkt in Schnitten für die Diesel-, Benzin- und Naphthaproduktion genutzt werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Dieses Verfahren führt zu einer Erhöhung des Energieverbrauchs der Raffinerie und der damit verbundenen Emissionen. Der Nettoenergieaufwand für die Konversion des Vakuumrückstands ist hoch. Außerdem fallen zusätzliche Abwässer mit hoher Kohlenwasserbelastung an, die in der Abwasserbehandlungsanlage behandelt werden müssen.

Betriebsdaten

In der OMV Raffinerie Schwechat ist eine thermische Gasölanlage seit Frühjahr 2009 in Betrieb. Die Anlage ist für eine Durchsatzleistung von 2 000 t/d ausgelegt. Die notwendige Wärme für den Prozess wird über eine erdgasbefeuerte Turbine mit einer Nenn-Feuerungswärmeleistung von ca. 80 MW eingebracht. Zusätzlich werden im Turbinenkraftwerk 27 MW_e Strom zur Abgabe an das Stromnetz der Raffinerie sowie Prozessdampf im Abhitzesystem erzeugt.

Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist uneingeschränkt anwendbar auf Neuanlagen. Eine Nachrüstung bestehender Visbreaker-Anlagen ist nicht möglich.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten liegen bei USD 2 400 – 3 000/bpd (EUR 1 900 – 2 500) ohne Nachbehandlungsanlagen je nach Durchsatzleistung und Schaltung (Basis: Europa 2004).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Maximierung des Konversionsverhältnisses am Standort im Sinne einer Null-Rückstands-Raffinerie.

Anwendungsbeispiele

Weltweit werden ca. 12 Anlagen dieser Art betrieben. Eine Anlage ist seit 2009 bei OMV in Schwechat (Österreich) in Betrieb.

Literatur

[54, Gallauner et al.2009], [76, Hydrocarbon processing 2011], [228, TWG 2000]

4.22.3 Sauergas- und Abwasserbehandlung**Beschreibung**

Das beim Visbreaking erzeugte Gas kann eventuell Schwefelverbindungen enthalten und muss in diesem Fall einer Süßung unterzogen werden, i.d.R. einer Aminwäsche, bevor es zu Produkten weiterverarbeitet oder als Raffinerieheizgas eingesetzt werden kann. Nach der H₂S-Abtrennung in der Aminwäsche durchläuft das Gas einen weiteren Behandlungsschritt zur Mercaptanabscheidung bis auf einen Restgehalt von etwa 400 – 600 mg/Nm³ Mercaptanschwefel (je nach Einsatzstoff), um den vorgeschriebenen Schwefelgehalt für das Raffinerieheizgas einzuhalten.

Das wässrige Kondensat ist normalerweise sauer und sollte in einem geschlossenen System dem Sauerwasserstripper zugeführt werden.

Ökologischer Nutzen

Reduzierung des Schwefelgehalts der Produkte.

Medienübergreifende Auswirkungen

Für den Betrieb der jeweiligen Anlagen werden Chemikalien und Betriebsmittel benötigt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Einhaltung des für die Produkte vorgeschriebenen Schwefelgehalts.

Anwendungsbeispiele

Sauergasnutzung und Abwassermanagement werden in vielen Raffinerien praktiziert.

Literatur

[228, TWG 2000]

4.22.4 Verminderung der Koksbildung in Visbreakern**Beschreibung**

Beim thermischen Cracken kommt es zur Bildung von Koks, der sich in den Ofenrohren ablagert und von Zeit zu Zeit entfernt werden muss. Additive zur Begrenzung des Natriumgehalts im Visbreaker-Einsatz sind am Markt erhältlich. Als weitere Maßnahme kommt die kontrollierte Zugabe von Laugen oder Spezialadditiven zum Einsatzstoff in Betracht.

Ökologischer Nutzen

Verringerte Koksbildung und somit Verringerung der anfallenden Reinigungsabfälle.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Diese Technik wird in der Regel angewendet, um Reinigungsarbeiten zu vermeiden.

Literatur

[207, TWG 2001]

4.23 Abgasminimierung und -behandlung

Dieses Unterkapitel ergänzt die in den vorhergehenden Unterkapiteln von Kapitel 4 im Zusammenhang mit den einzelnen Produktionsprozessen bzw. -anlagen beschriebenen Emissionsminderungstechniken. Bereitgestellt werden sektorspezifische Informationen zu den wichtigsten Management-, Vermeidungs- und Minderungstechniken, die zur Reduzierung luftseitiger Emissionen in Mineralöl- und Gasraffinerien eingesetzt werden bzw. werden können.

Die in diesem Unterkapitel bereitgestellten Informationen dienen der Vervollständigung der Betriebsdaten und Ausführungen zu den jeweiligen Techniken, die bereits in den vorhergehenden Unterkapiteln behandelt wurden, wobei der Schwerpunkt dort auf den jeweils erreichbaren Ergebnissen bei Anwendung in einem bestimmten Prozess oder einer bestimmten Anlage lag. Allgemeine Informationen zu Umweltnutzen, medienübergreifenden Auswirkungen, Betriebsdaten und Anwendbarkeit, auf die bislang nicht eingegangen wurde, sind daher im vorliegenden Unterkapitel zu finden. In Ergänzung zu den für die einzelnen Produktionsaktivitäten beschriebenen Techniken wird in diesem und dem nächsten Unterkapitel auch auf Sekundärmaßnahmen eingegangen, die die Raffinerie als Ganzes betreffen und folglich bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind. Hierzu zählen Schwefelrückgewinnungsanlagen, Fackelanlagen, Aminwäschen sowie auch die Abwasserbehandlung. Diese Techniken werden ausschließlich hier behandelt.

4.23.1 Maßnahmen zur Minderung von CO-Emissionen

Beschreibung

CO-Boiler und katalytische Reduktion von CO (und NO_x). Gute Primärmaßnahmen zur Minderung von CO-Emissionen sind:

- gute Verbrennungsführung
- Sicherstellen der konstanten Versorgung der Sekundärfeuerung mit Flüssigbrennstoff
- gute Durchmischung der Abgase
- katalytische Nachverbrennung
- Katalysatoren mit Oxidationspromotoren

Ökologischer Nutzen

Verringerung der CO-Emissionen. CO-Werte im Rauchgas nach dem CO-Boiler: <100 mg/Nm³. Bei Verbrennungstemperaturen über 800 °C, ausreichender Verbrennungsluftzufuhr und Verweilzeit sind in konventionellen Feuerungsanlagen CO-Konzentrationen unter 50 mg/Nm³ erreichbar (siehe Tabelle 4.39).

Anwendbarkeit

FCC-Anlage und bei Verfeuerung schwerer Rückstände. Siehe Abschnitte 4.10.4.9 und 4.5.5.

Literatur

[228, TWG 2000]

4.23.2 Möglichkeiten zur Minderung von CO₂-Emissionen

Weitere Informationen hierzu sind in Kapitel 6, Zukunftstechnologien, zu finden.

Beschreibung

Im Gegensatz zu SO₂, NO_x oder Staub gibt es für CO₂ kein praktikables Minderungsverfahren. Technologien zur CO₂-Abscheidung aus Rauchgasen stehen zwar zur Verfügung, jedoch keine Möglichkeiten zur Lagerung und zur Verwertung des abgeschiedenen CO₂. Für den

Raffineriebetreiber kommen folgende Möglichkeiten zur Minderung von CO₂-Emissionen in Betracht:

- Effektives Energiemanagement (siehe Ausführungen in Abschnitt 4.15.1.2) durch:
 - Verbesserung des Wärmeaustauschs zwischen den Prozessströmen der Raffinerie
 - Wärmeintegration der Raffinerieprozesse, um eine Zwischenkühlung von Produkt-/Zwischenproduktströmen zu vermeiden (z.B. Abschnitt 4.19.1, Progressive Destillationsanlage)
 - Rückgewinnung von Abgasen und Verwertung als Brennstoff (z.B. Fackelgasrückgewinnung)
 - Nutzung des Wärmeinhalts der Rauchgase
- Einsatz von Brennstoffen mit hohem Wasserstoffgehalt (siehe Ausführungen in Abschnitt 4.10.2)
- Effektive Energieerzeugungsverfahren (siehe Abschnitt 4.10.3), d.h. maximal mögliche Energiegewinnung aus der Verbrennung von Brennstoffen
- Kohlendioxidabscheidung, Transport und Lagerung (CCS - Carbon Capture and Storage) (siehe Kapitel 6, Zukunftstechnologien).

Da die CCS-Technologie großtechnisch noch nicht zu Verfügung steht, sollte bei der Wahl der Minderungstechnologien die Möglichkeit der weiteren Nutzung von CO₂ berücksichtigt werden.

Ökologischer Nutzen

Minderung von CO₂-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Der Einsatz von Brennstoffen mit hohem Wasserstoffgehalt führt zwar zu einer Verringerung des CO₂-Ausstoßes der Raffinerie, jedoch zu keiner Verbesserung der CO₂-Emissionssituation insgesamt, da diese Brennstoffe nicht mehr für andere Verbraucher zur Verfügung stehen.

Betriebsdaten

Effizienter Energieeinsatz setzt einen optimierten Betrieb zur Maximierung der Wärmerückgewinnung und eine gute Prozessführung voraus (z.B. Sauerstoffüberschuss, Wärmeaustausch mit Rückflüssen, Temperatur der zur Lagerung geleiteten Produkte, Überwachung und Reinigung der Ausrüstungen). Dies erfordert regelmäßige Schulungen des Betriebspersonals sowie klare Arbeitsanweisungen.

Literatur

[77, REF TWG 2010], [196, CONCAWE 2000], [207, TWG 2001]

4.23.3 Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen

Der NO_x-Ausstoß einer Mineralöl- oder Erdgasraffinerie ist abhängig von der Verarbeitungsstruktur der Raffinerie, der Art der eingesetzten Brennstoffe sowie den angewandten Minderungsmaßnahmen. Da die Anzahl der Emissionsquellen und deren Beitrag zur Gesamtemission von Raffinerie zu Raffinerie stark unterschiedlich sein können, ist die exakte Quantifizierung und Charakterisierung der Emissionsquellen in jedem Einzelfall eine der ersten in Betracht zu ziehenden Maßnahmen. Nähere Informationen hierzu sind Abschnitt 3.26 zu entnehmen.

Siehe auch Abschnitt 4.23.8, Kombiniertes SNO_x-Verfahren.

4.23.3.1 Niedertemperatur-Entstickungsverfahren

Beschreibung

Beim Niedertemperatur-Entstickungsverfahren wird durch Eindüsen von Ozon in das Rauchgas im optimalen Temperaturbereich unter 150 °C unlösliches NO und NO₂ zu leicht löslichem N₂O₅ oxidiert, das anschließend in einem Nasswäscher abgeschieden wird. Als beladenes Waschwasser fällt niedrig konzentrierte Salpetersäure an, die entweder in die Prozessanlagen zurückgeführt oder neutralisiert und abgeleitet werden kann.

Ökologischer Nutzen

Mit diesem Verfahren sind NO_x-Minderungsgrade von 90 – 95 % und extrem niedrige NO_x-Werte von 5 ppm im Reingas sicher erreichbar. Vorteilhaft ist weiterhin die maximale Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas vor der Entstickung. Die Prozessführung erfolgt so, dass keine sekundären gasförmigen Emissionen entstehen. Durch die Verwendung von Ozon als Oxidationsmittel wird gleichzeitig auch eine Verminderung der CO-, VOC- und Ammoniakemissionen erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Das für das Verfahren benötigte Ozon sollte vor Ort nach Bedarf aus bevorratetem O₂ hergestellt werden. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der unvermeidliche Ozonschlupf.

Voraussetzung für den Einsatz des ND-Oxidationsverfahrens (englisch: LoTO_x) ist ein nachgeschalteter Wäscher, der soweit nicht vorhanden, neu installiert werden muss. Damit entsteht ein Abwasserstrom, der einer geeigneten Behandlung unterzogen werden muss. Zu berücksichtigen sind ferner eventuell erhöhte Nitratfrachten im Zulauf der bestehenden AWA und die resultierenden Kosten für die Nitratelimination. Bei dem Verfahren fällt Salpetersäure an, die mit Hilfe des im Wäscher eingesetzten alkalischen Reaktionsmittels neutralisiert werden muss.

Betriebsdaten

Die Verwendung von Ozon und die niedrigen Reaktionstemperaturen gewährleisten eine stabile Minderungsleistung. Der Energieverbrauch für die Erzeugung von Ozon mit einer Konzentration von 1 – 3 Gew.-% aus Trockensauerstoff liegt bei 7 – 10 MJ/kg (2 – 2,8 kWh/kg). Um eine Zersetzung des Ozons zu vermeiden, wird eine Temperatur unter 150 °C empfohlen. Bei Brennstoffen mit hohem Feststoffgehalt können zusätzliche Ausrüstungen erforderlich werden.

Anwendbarkeit

Dieses Verfahren ist unter der Bezeichnung SNERT (Scrubber-based NO_x Emissions Reduction Technology) bekannt. Die Entstickungsleistung ist eine direkte Funktion der Ozondosierung, die in Abhängigkeit von der NO_x-Austrittskonzentration geregelt wird. Letztere kann durch Sollwertverstellung in der Systemsteuerung eingestellt werden.

Das Verfahren kann entweder alleine oder als letzte Feinreinigungsstufe in Kombination mit feuerungstechnischen Maßnahmen und Sekundärmaßnahmen, wie z.B. NO_x-arme Brenner, SCR oder eine Rauchgasentschwefelungsstufe, eingesetzt werden sowie auch zur Minderung des Ammoniakschlupfs. Es eignet sich ebenfalls zur Nachrüstung bestehender Anlagen.

Wirtschaftlichkeit

Niedertemperatur-Entstickungsanlagen sind wartungsarm und zeichnen sich durch minimalen Bedienungsaufwand aus. Laut Angaben der Technologielieferanten sind die Investitions- und Betriebskosten vergleichbar mit denen von SCR-Anlagen oder liegen sogar noch etwas darunter.

Kumulative Investitionskosten und jährliche Betriebskosten pro Tonne reduzierter NO_x-Fracht für einige Industriesektoren sind in einer Sondierungsstudie zur Minderung der SO₂- und NO_x-Emissionen der wichtigsten industriellen Emittenten in Colorado (USA) veröffentlicht. Die für

Raffinerien angegebenen Kosten (berechnet aus aktualisierten Wirtschaftsdaten der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA, Status 2005) beziehen sich auf die FCC-Anlage und liegen bei EUR 1 391 – 1 595/t (USD 1 884 – 2 161/t basierend auf einem Umrechnungskurs von 0,73822 zum 1/07/2007). Andere vorliegende Kostenschätzungen für die Zementindustrie nennen EUR 2 303 – 2 454 /t (USD 3 102 – 3 324/t) für Nassverfahren und EUR 1 717 – 1 963 /t (USD 2 327 – 2 659/t) für Trockenverfahren.

Anwendungsbeispiele

In den USA ist dieses Verfahren in verschiedenen Industriesektoren, wie z.B. Säurebeizanlagen, Bleihütten, Dampferzeuger und Kohlekraftwerke, großtechnisch im Einsatz. Auch eine Reihe von FCC-Anlagen wurden in den USA mit dieser Technik nachgerüstet (siehe Abschnitt 4.5.4.5).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Minderung von NO_x-Emissionen.

Literatur

[17, Jeavons & Francis 2008], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [242, Crowther 2001]

4.23.3.2 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Beschreibung

Das SNCR-Verfahren, auch als thermisches Entstickungsverfahren bekannt, ist ein nichtkatalytisches Verfahren zur Rauchgasentstickung. Die Wirkprinzip beruht auf der homogenen Gasphasenreaktion der Stickoxide mit Ammoniak oder Harnstoff bei hohen Temperaturen (in der Regel zwischen 850 °C und 1 100 °C). Dabei wird NO_x zu molekularem Stickstoff und Wasser reduziert. Um eine homogene Verteilung des Reduktionsmittels im Rauchgas zu erzielen, wird eine kleine Menge Reduktionsmittel zusammen mit einem Treibmittel, normalerweise Luft oder Wasserdampf, in den Rauchgasstrom eingedüst. Weitere Informationen zu diesem Verfahren finden sich in den BVT-Merkblättern zu Abwasser- und Abgasbehandlung [6, COM 2003] und Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006].

Ökologischer Nutzen

Mit dem SNCR-Verfahren lassen sich NO_x-Minderungsgrade zwischen 25 und 70 % und Reingaswerte von unter 200 mg/Nm³ erzielen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Nachteilig beim SNCR-Verfahren ist, dass verfahrensbedingt eine kleine Menge nicht umgesetztes NH₃ (Ammoniak schlupf) mit dem Rauchgas emittiert wird. Der Ammoniak schlupf liegt in der Regel bei 5 – 20 ppm (3 – 14 mg/Nm³) und nimmt mit steigenden Entstickungsgraden zu. Von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA wurde Ammoniak als Hauptvorläufersubstanz für die Luftverschmutzung mit Feinstaub (2,5 µ und kleiner) in den USA klassifiziert.

Bei Einsatz schwefelhaltiger Brennstoffe, wie z.B. flüssige Raffineriebrennstoffe, kann es zu Problemen mit der Bildung von Ammoniumsulfaten kommen, die zu Ablagerungen und Korrosionsproblemen in den nachgeschalteten Einrichtungen führen.

Als Reduktionsmittel eignen sich Ammoniakwasser, Ammoniakgas oder Harnstoff. Die Lagerung von gasförmigen oder verflüssigtem Ammoniak ist mit einem hohen Sicherheitsrisiko behaftet. Daher sollte nach einer entsprechenden Risikobeurteilung, soweit möglich, bevorzugt Ammoniakwasser (25 %) oder Harnstoff verwendet werden.

Beim SNCR-Verfahren entsteht in einer Nebenreaktion N₂O. Gegenüber Ammoniakwasser führt die Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel zur erhöhten Bildung von N₂O. In

SNCR-Anlagen auf Basis Harnstoff werden maximal 10 % des reduzierten NO_x zu N_2O umgesetzt [103, EPA 2002].

Betriebsdaten

Um nennenswerte Umsätze zu erzielen muss die Eindüsung des Reduktionsmittels im optimalen Temperaturfenster erfolgen und eine Mindestverweilzeit von 0,2 – 0,5 s in diesem Temperaturfenster gewährleistet sein. Das optimale Temperaturfenster für die Reaktion liegt zwischen

- 850 – 1 000 °C für Ammoniak und Ammoniumhydroxid (Optimum bei 950 °C),
- 800 – 1 100 °C für Harnstoff (Optimum bei 1 000 °C).

Unterhalb dieses Temperaturfensters entsteht erhöhter Ammoniakschlupf. Oberhalb dieses Temperaturfensters treten vermehrt NO_x -Emissionen auf. Für einige Anwendungen wurde vorgeschlagen, chemische Zusätze, wie z.B. Wasserstoff, zuzugeben, um die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen zu unterstützen, doch in Raffinerien wird diese Maßnahmen nicht angewendet.

Als Reduktionsmittel kann das im Sauerwasserstripper anfallende Ammoniak eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.24.2). Darüber hinaus ist die NO_x -Minderungsleistung auch von der NO_x -Eingangskonzentration abhängig. Selbst unter optimalen Temperaturbedingungen setzt die technisch erreichbare Konversionsrate und damit der erreichbare NO_x -Reingasgehalt aufgrund der spezifischen Durchmischungsbedingungen und Reaktionskinetik eine Mindest- NO_x -Eingangskonzentration voraus.

Anwendbarkeit

Typische Anwendungen sind die Entstickung von Rauchgasen aus Prozessöfen und Kesseln. SNCR-Anlagen haben einen geringen Platzbedarf.

In einigen Fällen ist die Nachrüstung mit SNCR-Technik aufgrund der Betriebsbedingungen und Platzverhältnisse schwierig, z.B. kann das erforderliche Temperaturfenster mitten in der Kesselberohrung liegen, so dass die Kesselheizflächen direkt dem eingedüsten Reduktionsmittel ausgesetzt sind.

Wirtschaftlichkeit

Faktoren, die in die Kostenbetrachtung einfließen, sind die anfänglichen Investitionskosten für den Umbau der Feuerungsanlage oder des Kessels, die Zuleitungen und das Eindüssystem für das Reduktionsmittel, die Einrichtungen zur Förderung des Reduktionsmittels sowie die laufenden Kosten für Ammoniak oder Harnstoff. Bezüglich Daten zur Kostenwirksamkeit, siehe Abschnitte 4.5.4.2 und 4.10.4.6.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von Stickoxidemissionen.

Anwendungsbeispiele

Anwendbar auf FCC-Anlagen, Prozessöfen und Kessel.

Literatur

[103, EPA 2002], [104, Tayyeb Javed et al.2006], [166, CONCAWE 1999], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000]

4.23.3.3 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beschreibung

Beim SCR-Verfahren, auch unter der Bezeichnung katalytische Entstickung bekannt, wird dampfförmiges Ammoniak/Harnstoff über eine Düsenbatterie mit dem zu behandelnden Rauchgas durchmischt und anschließend über einen Katalysator geleitet, wo die Reaktion zum Abschluss gebracht wird. Je nach Temperaturbereich stehen verschiedene Katalysatoren zur Verfügung: Zeolithe für den Bereich 300 – 500 °C, herkömmliche Grundmetalle für den Bereich 200 – 400 °C sowie Metalle und Aktivkohle für Niedertemperaturanwendungen im Bereich von 150 – 300 °C. Weitere Informationen zu diesem Verfahren finden sich in den BVT-Merkblättern zu Abwasser- und Abgasbehandlung [6, COM 2003] und Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006].

Ökologischer Nutzen

Das SCR-Verfahren empfiehlt sich vor allem für Anwendungen, in denen sehr niedrige Emissionsgrenzwerte eingehalten werden müssen. Mit diesem Verfahren können in der Regel Entstickungsgrade von 80 – 95 % bei NO_x -Rohgaskonzentrationen von über 200 mg/Nm³ erreicht werden. Bei gasbefeuerten Kesseln und Feuerungsanlagen werden mit diesem Verfahren Reingaswerte von 10 – 20 mg NO_x /Nm³ erzielt. Bei Verfeuerung schwerer Rückstände sind Reingaswerte von <100 mg/Nm³ (3 % O_2 , Halbstundenmittelwert, Minderungsgrade von bis zu 90 %) erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen

Als medienübergreifende Auswirkungen des SCR-Verfahrens sind zu nennen:

- Wie beim SNCR-Verfahren wird verfahrensbedingt eine kleine Menge nicht umgesetztes NH_3 (Ammoniakschlupf) mit dem Rauchgas emittiert. Der Ammoniakschlupf liegt in der Regel bei 2 – 10 ppm (1,4 – 7 mg/Nm³ bei 25 °C) und nimmt mit steigenden Entstickungsgraden und zunehmender Katalysatorstandzeit zu. Der Ammoniakschlupf ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig, wie z.B. dem Stöchiometriefaktor, der Katalysatoraktivität, den Durchmischungsverhältnissen im Rauchgas sowie der Prozessbeherrschung.
- Der verbrauchte Katalysator muss ordnungsgemäß entsorgt werden.
- Wie beim SNCR-Verfahren können Ammoniakwasser, Ammoniakgas oder Harnstoff als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Die Lagerung von gasförmigem oder verflüssigten Ammoniak birgt ein hohes Sicherheitsrisiko. Daher sollte nach einer entsprechenden Risikobeurteilung, soweit möglich, bevorzugt Ammoniakwasser (25 %) oder Harnstoff verwendet werden.
- Am Katalysator wird eine kleine Menge an SO_2 zu SO_3 oxidiert. Bei erhöhten SO_3 -Konzentrationen im Rauchgas entsteht eine sichtbare Rauchgasfahne.
- Wenn das Rauchgas wieder aufgeheizt werden muss, um die notwendige SCR-Eintrittstemperatur zu erreichen, muss hierfür zusätzlicher Brennstoff aufgewendet werden. In diesem Fall entstehen zusätzliche CO_2 -Emissionen (siehe Betriebsdaten und Wirtschaftlichkeit).

Betriebsdaten

Die theoretisch notwendige Reduktionsmittelmenge zur Reduktion von 1 kg NO_x ist abhängig vom Verhältnis von NO zu NO_2 in der Gesamt- NO_x -Zusammensetzung, da gemäß Reaktionsstöchiometrie ein Mol Ammoniak zur Reduktion von einem Mol NO und zwei Mol Ammoniak zur Reduktion von einem Mol NO_2 benötigt werden. Besondere Vorsicht ist geboten, wenn das Rauchgas SO_3 bzw. Ruß oder Staub enthält, da sich diese an rauen Flächen ablagern. In Anwesenheit von SO_3 und Ammoniak kann es bei Unterschreitung der Desublimationstemperatur zur Kondensation von Ammoniumsulfaten kommen. Ammoniumsulfate belegen die aktiven Zentren des Katalysators mit der Folge einer reduzierten Katalysatoraktivität und führen zu Anbackungen an den Heizflächen in den nachgeschalteten

Wärmeübertragern. Eine Katalysatordeaktivierung durch Sulfat kann durch Betrieb des SCR-Katalysators oberhalb der Desublimationstemperatur von Ammoniumsalzen vermieden werden.

Der Katalysator hat eine Standzeit von 4 bis 7 Jahren bei Ölfeuerungen bzw. 7 bis 10 Jahren bei Gasfeuerungen. Unter ungünstigen Bedingungen wurden auch kürzere Standzeiten berichtet. Bei SCR-Katalysatoren, die für mehrere Brennstoffe ausgelegt sind, bestimmt der ungünstigste Brennstoff die Katalysatorstandzeit. Aufgrund des Druckverlusts über das Katalysatorbett ergibt sich ein geringfügig zusätzlicher Energieverbrauch für die Rauchgasgebläse bzw. ein Wirkungsgradverlust im Fall von Gasturbinen (entsprechend 0,5 – 1 % der Feuerungswärmeleistung).

Bei Anordnung des SCR-Reaktors hinter einem Nasswäscher oder bei niedrigen Rauchgastemperaturen muss das Rauchgas auf die Betriebstemperatur des SCR-Katalysators aufgeheizt werden. Die Mindestbetriebstemperatur einer SCR-Anlage hängt vom Katalysatortyp und der Katalysatorzusammensetzung ab und ist anwendungsspezifisch. Laut einer in einer API-Raffinerie (Italien) durchgeführten Studie kann das zur Wiederaufheizung des Rauchgases (auf ca. 270 °C) benötigte Brenngas zu zusätzlichen CO₂-Emissionen in der Größenordnung von 5 750 t/a pro 100 t abgeschiedenes NO_x führen.

In der Preem Raffinerie Göteborg (SE) wird eine SCR in Reingasschaltung (185 °C) zur Rauchgasentstickung in der Reformier-Anlage eingesetzt. Hier wird ein NO_x-Minderungsgrad von 90 % erreicht. In der Preem Raffinerie Lysekil (SE) wird das SCR-Verfahren in der FCC-Anlage eingesetzt. Der kontinuierlich gemessene Ammoniakslupf über den Zeitraum 2010 bis 2011 lag bei <5 ppm (<3,5 mg/Nm³).

Anwendbarkeit

Das SCR-Verfahren wird hinter Feuerungsanlagen oder Prozessanlagen (z.B. FCC-Anlage) zur Rauchgasentstickung eingesetzt. Wegen des erheblichen Platzbedarfs sowie auch der Temperatur- und Druckerfordernisse ist die Nachrüstung einer bestehenden Anlage mit einer SCR-Entstickungsstufe keine einfache Aufgabe. Oft lassen sich jedoch kreative Lösungen finden, um die Kosten einer solchen Nachrüstungsmaßnahme zu senken. Bei höheren Betriebstemperaturen reduzieren sich die erforderlichen Katalysatorvolumina und damit auch die Katalysatorkosten, wobei die Nachrüstung jedoch mit einem hohen Aufwand verbunden ist. Bei niedrigeren Betriebstemperaturen steigen die erforderlichen Katalysatorvolumina und somit auch die Kosten, doch gestaltet sich die Nachrüstung häufig einfacher.

Bislang wird das Verfahren hauptsächlich im Temperaturbereich von 200 – 450°C eingesetzt. Diese Temperaturen liegen normalerweise vor dem Economiser oder dem Luftvorwärmer im Kesselbereich vor. Bei gasbefeuerten Raffinerieöfen liegt die Rauchgastemperatur in der Regel zwischen 150 – 300°C. Abhängig vom Schwefelgehalt des Rauchgases kann hier ein Mitteltemperatur-(MT)-Katalysator oder ein Niedertemperatur-(NT)-Katalysator in Tail-end-Schaltung zur Anwendung kommen. Zwischenzeitlich sind auch Zeolithkatalysatoren auf dem Markt. In den USA wurden einige Gasturbinen mit diesem neuen Katalysatoren ausgestattet.

Diese Katalysatoren werden auch in kombinierten Verfahren zur SO₂- und NO_x-Abscheidung eingesetzt, z.B. im DESONOX-Verfahren [7, COM 2006]. Für Ölfeuerungen kommen aufgrund des Schwefel- und Feststoffgehalts der Rauchgase nur MT-Katalysatoren in Frage. MT-Katalysatoren sind in Kohlekraftwerken weit verbreitet und werden dort vorrangig in Rohgasschaltung eingesetzt, also vor Entstaubung und Entschwefelung der Kesselrauchgase. Zwei weitere Schaltungsvarianten sind die "Low dust/High SO₂" und die "Low dust/Low SO₂"-Schaltung (Tail-end-Schaltung).

Für Feuerungsanlagen, die mit Vakuumrückstand befeuert werden, liegt bislang nur wenig Erfahrung mit dem SCR-Verfahren vor. Eine Ausnahme bildet das Kraftwerk der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland, in dem Vakuumrückstand, Visbreaker-Rückstand und FCC-Schlamm als Brennstoffe für die drei ölbefeuerten Kessel eingesetzt werden. Die Rauchgase der drei Kessel werden dort in einer SCR in Rohgasschaltung auf NO_x-Reingasswerte von unter

150 mg/Nm³ entsteht (detaillierte Daten, siehe Abschnitt 4.10.4.7). Der Flugaschegehalt im unbehandelten Rauchgas aus Ölfeuerungen liegt im Bereich von 100 - 600 mg/Nm³ (wobei sich der obere Wert auf Vakuumrückstände bezieht). Unter diesen Bedingungen besteht das Risiko von Flugasche- und Sulfatablagerungen auf dem SCR-Katalysator. Aufgrund des hohen Schwefelgehalts (2,5 – 4 %) von Vakuumrückständen ist das Risiko von Sulfatablagerungen bei diesem Brennstoff in der Regel höher.

Außerdem kann der Druckverlust ein ausschlaggebender Faktor für die Anwendbarkeit des SCR-Verfahrens sein. Aus diesem Grund ist das Verfahren für Naturumlaufkessel nicht unbedingt geeignet.

Informationen zum kombinierten SNO_x-Verfahren sind in Abschnitt 4.23.8 zu finden.

Wirtschaftlichkeit

Kostendaten sind den Abschnitten zu den einzelnen Anwendungen (Abschnitt 4.10.4.7, Energiesystem, Abschnitt 4.5.4.1, FCC-Anlagen und Abschnitte 4.5.4.1 und 4.7.8.3, Verkokungsanlagen) zu entnehmen. Die Investitionskosten für eine neue SCR-Anlage werden maßgeblich durch die Rauchgasmenge, den Schwefel- und Staubgehalt des Rauchgases sowie auch durch den Umfang der erforderlichen Umbaumaßnahmen bestimmt. In bestehenden Anlagen wird die Anordnung des SCR-Katalysators häufig durch enge Platzverhältnisse erschwert, was sich in zusätzlichen Kosten für die Nachrüstung niederschlägt.

In der API-Raffinerie (Italien) wurde 2007 eine Machbarkeitsstudie für zwei SCR-Anlagen zur Rauchgasentstickung hinter gasbefeuernden Prozessöfen durchgeführt, die Investitionskosten (Ammoniaksystem, Verdichter, Engineering und Montage) von jeweils EUR 2,2 Mio. und EUR 3 Mio. für eine SCR in der thermischen Spaltanlage und eine SCR zur Entstickung der Rohölvorwärmöfen ergab. Beiden Berechnungen liegt ein Entstickungsgrad von 85 – 87 % (von durchschnittlich 120 mg/Nm³ bei Einsatz moderner Low-NO_x-Brennertechnologie auf 15 mg/Nm³) und ein Rauchgasvolumenstrom von ca. 55 000 Nm³/h zugrunde. Das Projekt wurde nicht realisiert.

Daten zur Kosteneffizienz von SCR-Anlagen unter verschiedenen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 4.79 zusammengestellt.

Tabelle 4.79: Kosteneffizienz der SCR-Technik in unterschiedlichen Raffinerieanlagen

SCR	Kosteneffizienz in EUR/t abgeschiedenes NO _x (einschl. 15 % Kapitalkosten)
Mit Raffineriemischgas befeuerte Kessel und Prozessöfen	8 300 – 9 800 12 000 4 200 – 9 000
Mit flüssigen Rückständen befeuerte Kessel	5 000 – 8 000 4 500 – 10 200
Mit Erdgas oder Raffineriemischgas befeuerte Gasturbinen	1 700 – 8 000
FCC-Anlagen	2 800 – 3 300

Treibende Kraft für die Umsetzung

Minderung der NO_x-Emissionen.

Anwendungsbeispiele

Das SCR-Verfahren wird zur Rauchgasentstickung in FCC-Anlagen, hinter Gasturbinen, Prozesskesseln sowie Prozessöfen eingesetzt. Das Verfahren hat sich in zahlreichen Anwendungen bewährt, wie z.B. in kohle- und ölbefeuerten Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen, bei Diesel- und Gasmotoren, in Gasturbinenanlagen, Dampfkesselanlagen und Raffinerieöfen (z.B. Naphtha-Reformer, Dampfreformer, atmosphärische und Vakuumdestillation, thermische Spalt- und Hydrotreating-Anlagen)

einschließlich FCC-Anlagen. Weniger Erfahrung liegt mit Rauchgas aus der Verbrennung von schwefelreichem Rückstandsöl vor.

In Japan, Deutschland und Österreich hat sich die SCR-Technik als gängiges Verfahren zur Rauchgasentstickung im Kraftwerksbereich etabliert. In den Niederlanden und Kalifornien (USA) wird dieses Verfahren auch in Gasturbinenanlagen eingesetzt. Darüber hinaus findet es breite Anwendung in Abfallverbrennungsanlagen. Im Raffineriesektor wird das SCR-Verfahren weltweit erfolgreich zur Entstickung von Rauchgasen aus Raffinerieprozessen, wie z.B. Kraftwerke und FCC-Anlagen, eingesetzt. In japanischen Raffinerien ist das SCR-Verfahren gängige Praxis. In europäischen Raffinerien sind mehr als 6 Anwendungen bekannt (Österreich, Niederlande und Schweden).

Literatur

[77, REF TWG 2010], [105, EPA 2002], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [176, R. E. Constructors 1998], [182, Ecker 1999], [200, Gilbert 2000], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000]

4.23.4 Staubbörmige Emissionen

Staubbörmige Emissionen entstehen in Raffinerieanlagen durch Feststoffpartikel, die mit den Rauchgasen aus Feuerungsanlagen ausgetragen werden, insbesondere Ruß und Katalysatorstaub, die im FCC-Regenerator sowie bei anderen katalytischen Prozessen mit dem Abgas mitgerissen werden. Weitere Staubquellen sind der Transport von Koks und Koksstaub sowie die Asche aus der Schlammverbrennung. Da die in Raffinerien emittierten Stäube Schwermetalle enthalten, bewirkt eine Minderung der Staubemissionen gleichzeitig auch immer eine Reduzierung der Schwermetallemissionen. Das anzutreffende Korngrößenspektrum reicht von großen Molekülen mit Durchmessern von wenigen Zehntel Nanometer bis hin zu Grobstäuben, die vom Katalysatorabrieb herrühren. Bei staubbörmigen Emissionen wird üblicherweise zwischen Aerosolen (Partikelgröße $<1 - 3 \mu\text{m}$) und Staubpartikeln unterschieden. Der Vermeidung von Feinstäuben $<10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) kommt aufgrund des hiervon ausgehenden Gesundheitsrisikos besondere Bedeutung zu.

Bei Entstaubungsverfahren unterscheidet man zwischen Trocken- und Nassverfahren oder einer Kombination beider Verfahren. Die in Raffinerien üblichen Verfahren zur Minderung von Staubemissionen werden im Folgenden kurz dargestellt. In die Kategorie der Trockenverfahren fallen im Wesentlichen Zyklonabscheider, Elektrofilter und Schlauchfilter. Nassverfahren, wie z.B. Nassabscheider, kommen ebenfalls zum Einsatz, bevorzugt zur Feinentstaubung.

4.23.4.1 Zyklonabscheider

Beschreibung

Die Wirkungsweise von Zyklonabscheidern beruht auf Fliehkräften, die eine Umlenkung der Staubpartikel bewirken, so dass diese anschließend aus dem Gasstrom abgeschieden werden können. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Abwasser- und Abgasbehandlung in der chemischen Industrie [6, COM 2003] zu finden. Der Einsatz von Zyklonabscheidern in FCC-Anlagen ist in Abschnitt 4.5.5.1 beschrieben.

Ökologischer Nutzen

Zyklonabscheider werden zur Entstaubung auf Reingasstaubgehalte im Bereich von $100 - 500 \text{ mg/Nm}^3$ eingesetzt. Eine neuere Zyklonbauart, der sogenannte Rotationsabscheider, eignet sich auch zur wirkungsvollen Abscheidung von Partikeln $>1 \mu\text{m}$. Allerdings ist die Durchsatzleistung dieser Abscheider im Vergleich zu herkömmlichen Zyklonen begrenzt. Mit dreistufigen Zyklonabscheidern können Abscheidegrade von 90 % erreicht werden ($100 - 400 \text{ mg/Nm}^3$). Moderne Multizyklone, die als dritte Zyklonstufe eingesetzt werden, erreichen bei einem Abscheidegrad von 80 % Reingasstaubgehalte von etwa 50 mg/m^3 .

Medienübergreifende Auswirkungen

Zyklone sind aufgrund ihres Wirkprinzips hocheffiziente Abscheider für Grobstaub, können jedoch keinen Feinstaub zurückhalten. Zur Verringerung der Umweltauswirkungen sollte der abgeschiedene Staub vorzugsweise einer Verwertung zugeführt werden. Bei der Staubabscheidung findet im Wesentlichen eine Verlagerung der Luftverschmutzung hin zu einem Abfallproblem statt.

Betriebsdaten

Zyklonabscheider können für hohe Betriebstemperaturen und -drücke ausgelegt werden. Diese Abscheider arbeiten in der Regel vollautomatisch und sind einfach zu bedienen. Trockenabscheider benötigen keine Betriebsmittel. Die Zugabe von Additiven ist im Allgemeinen nicht erforderlich. Unter bestimmten Umständen muss der abgeschiedene Staub befeuchtet werden, um Staubaufwirbelungen beim anschließenden Transport zu vermeiden.

Anwendbarkeit

Multi-Zyklone, wie sie in FCC- und Verkokungsanlagen eingesetzt werden, eignen sich nicht zur Abscheidung von Feinstäuben (PM_{10} = Partikelgröße $<10 \mu m$) und werden daher bevorzugt als Vorabscheider zur Grobentstaubung eingesetzt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen notwendig, um Katalysatorverschmutzungen oder Produktverunreinigungen zu vermeiden sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, z.B. Kompressoren, gegen Verschleiß und Ablagerungen. Emissionen toxischer und sonstiger gefährlicher Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Luftreinhaltevorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Anwendungsbeispiele

In Raffinerien werden Multi-Zyklone in den FCC- und RCC-Anlagen eingesetzt, häufig in Kombination mit einem Elektrofilter.

Literatur

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000]

4.23.4.2 Elektrofilter (EGR)

Beschreibung

Die Wirkungsweise von Elektrofiltern (elektrostatischen Abscheidern) beruht auf einem einfachen physikalischen Prinzip. Im elektrischen Feld zwischen der Elektronen emittierenden Sprühelektrode und der geerdeten Niederschlagselektrode werden die im Gas suspendierten Staubpartikel negativ aufgeladen und wandern unter Wirkung der elektrischen Anziehungskraft zur positiv aufgeladenen Niederschlagselektrode, geben dort ihre Ladung ab und werden abgeschieden. Die Abreinigung der Niederschlagselektroden erfolgt mechanisch, in der Regel durch Klopfen (Trockenelektrofilter), oder im Fall von Nasselektrofiltern durch Spülen mit Wasser.

Ökologischer Nutzen

Elektrofilter zeigen über den gesamten Korngrößenbereich bis hin zu Feinststäuben einen hohen Abscheidegrad. Reingaswerte von $<10 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ sind erreichbar (Abscheidegrade von 95 % erfordern entsprechend hohe Eintrittskonzentrationen). Allerdings haben Elektrofilter eine "Filterlücke" im Korngrößenbereich $0,1 - 1 \mu m$, der weniger effizient abgeschieden wird.

Medienübergreifende Auswirkungen

Verbrauch von Energie, Entsorgung des abgeschiedenen Staubs und ggf. Ammoniakemissionen. Durch die für den Elektrofilterbetrieb benötigten Hochspannungsanlagen kommt ein neues Sicherheitsrisiko für die Raffinerie hinzu. In einigen Elektrofilteranwendungen wird Ammoniak

in das zu entstaubende Gas eingedüst. Unter diesen Umständen entstehen infolge von Ammoniakschlupf Ammoniakemissionen. Sofern keine Verwertungsmöglichkeit gegeben ist, muss der im Elektrofilter abgeschiedene Staub entsorgt werden.

Betriebsdaten

Elektrofilter benötigen elektrische Energie. Zur Staubabscheidung werden im Allgemeinen keine Additive zugegeben. Unter bestimmten Umständen muss der abgeschiedene Staub befeuchtet werden, um Staubaufwirbelungen beim anschließenden Transport zu vermeiden.

Anwendbarkeit

Elektrofilter werden in FCC-Anlagen, Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen sowie zur Entstaubung hinter trockenen Rauchgasentschwefelungsverfahren eingesetzt. Sie eignen sich generell sowohl für Neuanlagen als auch für Nachrüstungen. Bei hohem elektrischem Widerstand der abzuscheidenden Stäube wird eine zufriedenstellende Staubabscheidung schwierig.

Wirtschaftlichkeit

Siehe Abschnitt 4.5.5.2 bezüglich aktueller Kostenbeispiele für Elektrofilter zur Rauchgasentstaubung in FCC-Anlagen. Die Kosten für die Entsorgung des abgeschiedenen Katalysatorstaubs sind in den dortigen Angaben nicht enthalten und müssen bei den Gesamtkosten berücksichtigt werden.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen notwendig, um Katalysatorverschmutzungen oder Produktverunreinigungen zu vermeiden sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, z.B. Kompressoren, gegen Verschleiß und Ablagerungen. Emissionen toxischer und sonstiger gefährlicher Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Luftreinhaltevorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Anwendungsbeispiele

In Raffinerien werden Elektrofilter in Kombination mit Multizyklonen zur Rauchgasentstaubung in FCC- und Rückstandskrackanlagen eingesetzt.

Literatur

[106, Bong-Jo Sung et al.2006], [168, VROM 1999], [194, Winter 2000]

4.23.4.3 Filternde Abscheider

Beschreibung

Gewebefilter und Keramik-/Sintermetallfilter mit Rückspülabreinigung (siehe auch Abschnitt 4.5.5.3.).

Ökologischer Nutzen

Mit Gewebefiltern und Keramik-/Sintermetallfiltern sind Reingaswerte von unter 5 mg/Nm³ erreichbar. Im Gegensatz zu Zyklonen und Elektrofiltern sind filternde Abscheider in der Lage, auch feinste Partikel wirkungsvoll abzuscheiden. Rückspülbare Keramik-/Sintermetallfilter ermöglichen eine zuverlässige Staubabscheidung über den gesamten Korngrößenbereich >0,8 – 1 µm.

Medienübergreifende Auswirkungen

Wie bei allen trockenen Entstaubungsverfahren sollte der abgeschiedene Staub zur Verringerung der Umweltauswirkungen vorzugsweise einer Verwertung zugeführt werden. Bei der Staubabscheidung findet im Wesentlichen eine Verlagerung der Luftverschmutzung hin zu einem Abfallproblem statt. Bei konventionellen Schlauchfiltern ist die Standzeit der Filtermedien begrenzt (1 – 2 Jahre). Die Entsorgung der verbrauchten Filterschläuche kann

problematisch sein. Dagegen haben keramische/metallische Filtermedien eine erheblich längere Standzeit, wobei diese jedoch periodisch einer chemischen Reinigung unterzogen werden müssen, z.B. bei Anstieg des Druckverlusts infolge von Verstopfungen. Bei der chemischen Reinigung der Filtermedien fällt Abfall an, der entsorgt werden muss.

Betriebsdaten

Entstaubungseinrichtungen arbeiten in der Regel vollautomatisch und sind einfach zu bedienen. Trockenabscheider haben einen geringen Betriebsmittelbedarf.

Anwendbarkeit

Gewebefilter sind hocheffektive Staubabscheider. Einschränkungen bezüglich ihrer Anwendbarkeit bestehen bei klebrigen Stäuben sowie bei Rauchgastemperaturen über 240 °C. Je nach Filterflächenbelastung sind die Bauvolumen und damit der Platzbedarf beträchtlich.

Keramik-/Sintermetallfilter zeichnen sich durch eine wesentlich kompaktere Bauweise und eine sehr viel höhere Temperaturbeständigkeit aus. Je nach Werkstoffzusammensetzung der Filtermedien können sie bei Betriebstemperaturen von bis zu 800 °C eingesetzt werden.

Filternde Abscheider kommen in der Regel zur Reinigung von Abgasvolumenströmen $< 50\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ zur Anwendung. Noch größere Abgasvolumenströme werden in der Hüttenindustrie behandelt. Schwankungen im Abgasvolumenstrom und der Staubkonzentration werden problemlos aufgenommen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen notwendig, um Katalysatorverschmutzungen oder Produktverunreinigungen zu vermeiden sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, z.B. Kompressoren und Turbo-Expander, gegen Verschleiß und Ablagerungen. Emissionen toxischer und sonstiger gefährlicher Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Luftreinhaltevorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Literatur

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000]

4.23.4.4 Nassabscheider

Beschreibung

Bei Nassabscheidern wird der Staub im Gegenstrom mit einer Waschflüssigkeit, gewöhnlich Wasser, aus dem zu reinigenden Abgasstrom ausgewaschen und als Feststoffsuspension aus dem Abscheider ausgetragen. Einfache Nassabscheidervarianten sind der Venturiwäscher und der Blendenwäscher (orifice scrubber). Elektrodynamische Venturiwäscher (EDV) erreichen Reingasstaubgehalte von 5 mg/Nm^3 . Bei dieser Technologie handelt es sich um eine Kombination von Venturiwäscher und elektrostatischer Staubabscheidung. EDV-Wäscher werden zur Rauchgasreinigung in Feuerungs- und Verbrennungsanlagen eingesetzt. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Abfallverbrennung [81, COM 2006] zu finden.

Ökologischer Nutzen

Abbildung 4.51 zeigt die theoretische Trennkurve (US EPA) eines Nassabscheiders. Mit Nassabscheidern sind Abscheidegrade von 85 % – 95 % und Reingasstaubgehalte von $< 30 - 60\text{ mg/Nm}^3$ erreichbar. Zusätzlich können Nassabscheider auch zur gleichzeitigen Gaskühlung und Neutralisation von korrosiven Abgasinhaltsstoffen eingesetzt werden. Durch Einbauten, wie z.B. Austauschböden oder Füllkörperpackungen, kann die Abscheideleistung erhöht werden, allerdings auf Kosten eines höheren Druckverlusts.

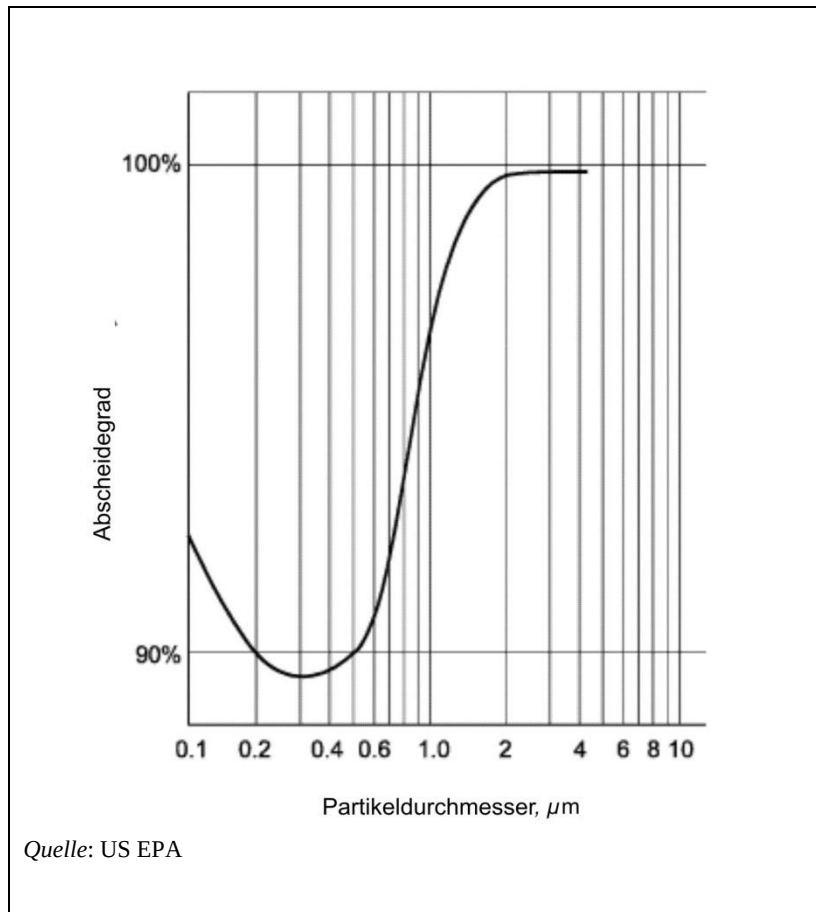


Abbildung 4.51: Trennkurve eines Nassabscheiders

Medienübergreifende Auswirkungen

Zur Verringerung medienübergreifender Auswirkungen sollte der abgeschiedene Staub vorzugsweise einer Verwertung zugeführt werden. Bei der Staubabscheidung findet im Wesentlichen eine Verlagerung der Luftverschmutzung hin zu einem Abfallproblem statt. Außerdem sind Verlagerungseffekte in das Wasser zu berücksichtigen. Nassabscheider zur Abgasentstaubung eignen sich auch zur wirkungsvollen SO_2 -Abscheidung. Beim Nasswaschverfahren werden Energie für das Umpumpen der Waschflüssigkeit sowie Wasser und ein alkalisches Absorptionsmittel benötigt.

Betriebsdaten

Entstaubungseinrichtungen arbeiten in der Regel vollautomatisch und sind einfach zu bedienen.

Anwendbarkeit

Sprühwäscher haben einen niedrigen Druckverlust, eignen sich jedoch nicht zur Abscheidung von Feinstäuben $<10 \mu\text{m}$. Venturi- und Füllkörperwäscher werden in Schlammverbrennungsanlagen eingesetzt.

Wirtschaftlichkeit

Die Betriebskosten bewegen sich im Rahmen von EUR 0,5 – 10 pro 1000 Nm^3 gereinigtes Abgas.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen notwendig, um Katalysatorverschmutzungen oder Produktverunreinigungen zu vermeiden sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, z.B. Kompressoren, gegen Verschleiß und

Ablagerungen. Emissionen toxischer und sonstiger gefährlicher Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Luftreinhaltevorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Anwendungsbeispiele

Einige FCC-Anlagen sind mit einem Nassabscheider ausgestattet.

Literatur

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000]

4.23.4.5 Sonstige Nassverfahren

Beschreibung

Zentrifugalwäscher verbinden das Prinzip der Fliehkraftabscheidung mit dem der Nassabscheidung, indem das zu reinigende Abgas, wie beim Venturiwäscher, in innigen Kontakt mit einer dispergierten Waschflüssigkeit gebracht wird.

Ökologischer Nutzen

Bei Einsatz großer Waschwassermengen, z.B. in einer Wäscherstufe eines zweistufigen Abgaswäschers, sind Reingasstaubgehalte von 50 mg/Nm^3 und darunter erzielbar.

Betriebsdaten

Entstaubungseinrichtungen arbeiten in der Regel vollautomatisch und sind einfach zu bedienen.

Zur wirkungsvollen Staubabscheidung müssen Venturiwäscher mit einem ausreichenden Druck betrieben werden, und das zu reinigende Abgas muss vollständig wasserdampfgesättigt vorliegen. Zur SO_2 -Abscheidung wird Natronlauge oder eine Kalksteinsuspension mit einem pH-Wert von ± 6 benötigt.

Anwendbarkeit

Waschtürme oder Füllkörperwäscher werden in verschiedenen Raffinerieprozessen eingesetzt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen notwendig, um Katalysatorverschmutzungen oder Produktverunreinigungen zu vermeiden sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, z.B. Kompressoren, gegen Verschleiß und Ablagerungen. Emissionen toxischer und sonstiger gefährlicher Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Luftreinhaltevorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Anwendungsbeispiele

Venturiwäscher werden in der Regel zur gleichzeitigen Abscheidung von Staub und sauren Abgaskomponenten (HCl und HF) in z.B. Verkokungsanlagen und hinter Nachverbrennungsanlagen eingesetzt.

Literatur

[168, VROM 1999]

4.23.4.6 Kombination verschiedener Staubabscheidertypen

Häufig wird eine Kombination verschiedener Staubabscheidertypen, wie z.B. Zyklon/Elektrofilter, Elektrofilter/Venturi/Waschturm oder Zyklon/Venturi/Absorber eingesetzt, wobei Staubabscheidegrade $>99\%$ erreicht werden.

4.23.5 Schwefelrückgewinnungs- und Entschwefelungsverfahren

Schwefel ist ein natürlicher Bestandteil von Erdöl. Ein Teil dieses Schwefels verlässt die Raffinerie über die Produkte, ein Teil wird in die Atmosphäre emittiert (wie bereits bei den einzelnen Prozessen ausgeführt) und ein weiterer Teil wird durch speziell hierfür vorgesehene Verfahren in der Raffinerie zurückgewonnen (weitere Informationen zum Verbleib des Schwefels in Raffinerien sind Abschnitt 1.4.1 zu entnehmen). Ein integrierter Ansatz zur Minderung von Schwefelemissionen ist ohne Berücksichtigung des Schwefels, der die Raffinerie mit den Produkten verlässt, nicht möglich. So kann die Senkung der Schwefelemissionen aus den Raffinerieprozessen dazu führen, dass die erzeugten Brenn- und Kraftstoffe (Produkte) möglicherweise später in einer nicht umweltgerechten Weise verbrannt werden und damit die Umweltschutzanstrengungen der Raffinerie gefährden. Dieses Thema ist Gegenstand weiterer europäischer und nationaler Rechtsvorschriften.

In Anbetracht dieser wechselseitigen Zusammenhänge sollte ein gutes Schwefelmanagement auch Themen berücksichtigen, die nicht Gegenstand dieses BVT-Merkblatts sind. Daher sollte eine umfassende Bewertung der Umweltauswirkungen von Schwefeldioxidemissionen zum Beispiel folgende Komponenten umfassen:

- Emission von Luftschadstoffen infolge SO_x emittierender Prozesse (Feuerungsanlagen, Kessel, FCC-Anlage, usw.). Dieses Thema wird im vorliegenden Dokument im Zusammenhang mit den Minderungsmaßnahmen für die einzelnen Prozesse behandelt.
- Emission von Luftschadstoffen aus Schwefelrückgewinnungsanlagen oder von H_2S -haltigen Gasen vor deren Nachverbrennung. Dieser Schwefelanteil wird in der Regel, wie in Abschnitt 4.23.5.2 näher beschrieben, zurückgewonnen.
- Emission von Luftschadstoffen infolge des Schwefelgehalts von Produkten, die bereits verschärften Vorschriften unterliegen, wie z.B. Ottokraftstoffe, Gasöle usw. Diese Emissionen sind nicht Gegenstand dieses BVT-Merkblatts, da sie nicht in den Geltungsbereich der IVU-Gesetzgebung fallen, sollten jedoch im Rahmen eines integrierten Ansatzes berücksichtigt werden.
- Emission von Luftschadstoffen durch Raffinerieprodukte, für die weniger strenge Vorschriften gelten (Bunkeröl, Koks, schweres Heizöl). Diese Produkte (schwere Rückstände) weisen in der Regel hohe Schwefelgehalte auf. Bei nicht umweltgerechtem Einsatz können die aus diesen Produkten resultierenden Emissionen den integrierten Ansatz der Raffineriebranche zur Verminderung von Schwefelemissionen gefährden. Dies gilt in gleicher Weise für Produkte, die in Länder mit weniger strengen Umweltschutzauflagen exportiert werden.
- Die Schwefelgehalte weiterer Raffinerieprodukte, wie z.B. Bitumen oder Schmierstoffe, gelten generell als unproblematisch.

Zur Reduzierung der SO_2 -Emissionen auf Raffinerieebene muss der Raffineriebetreiber eine globale Strategie festlegen. Zu diesem Zweck stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung, die in Kombination angewendet werden können:

- Auswahl von Brennstoffen und Rohstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, wie z.B.:
 - vermehrter Einsatz von schwefelfreiem oder niedrigschwefligem Gas (LPG, Erdgas, usw.). Siehe Unterkapitel 4.10, Energiesystem
 - Einsatz von Rohöl mit niedrigem Schwefelgehalt (siehe Unterkapitel 4.10);
- Steigerung des Wirkungsgrads der verschiedenen Emissionsminderungstechniken, z.B.:
 - Schwefelrückgewinnungsanlage (siehe Abschnitt 4.23.5.2)
 - Entschwefelung des Raffinerieheizgases (H_2S -Abscheidung mittels Aminwäsche - siehe Abschnitt 4.23.5.1) oder sonstige Rauchgasentschwefelungsverfahren (siehe Abschnitt 4.23.5.4 und Abschnitte 4.5.6, FCC-Anlagen und 4.10.6, Energiesystem), Vergasung (siehe Unterkapitel 4.10) oder Hydrotreatment (siehe Abschnitt 4.13.1).

Im vorliegenden Abschnitt werden ausschließlich Verfahren zur Schwefelrückgewinnung behandelt.

In diesem Zusammenhang wird auch auf das kombinierte SNO_x-Verfahren verwiesen, das in Abschnitt 4.23.8 näher beschrieben ist.

4.23.5.1 Aminwäsche

Beschreibung

Bevor Schwefelwasserstoff in der Schwefelrückgewinnungsanlage in Elementarschwefel überführt werden kann, müssen die Heizgase (vorrangig Methan und Ethan) aus dem H₂S-reichen Gas abgetrennt werden. Dies geschieht i.d.R. durch Lösen des Schwefelwasserstoffs in einem chemischen Lösemittel (Absorption). In Raffinerien werden hierfür gewöhnlich Amine verwendet. Alternativ können auch trockene Sorbentien, wie z.B. Molekularsiebe, Aktivkohle, Eisenschwamm und Zinkoxid, eingesetzt werden. Bei der Aminwäsche wird das zu behandelnde Gas in einem Absorber in innigen Kontakt mit der Aminwaschlösung gebracht, wobei der Schwefelwasserstoff in Lösung geht. Die Heizgase werden abgetrennt und in anderen Raffinerieprozessen als Brennstoff für die Prozessöfen genutzt. Anschließend wird die Amin-/H₂S-Lösung erhitzt und das Schwefelwasserstoffgas durch Strippen mit Dampf ausgetrieben. Ein vereinfachtes Verfahrensschema einer Aminwäsche ist in Abbildung 4.52 dargestellt.

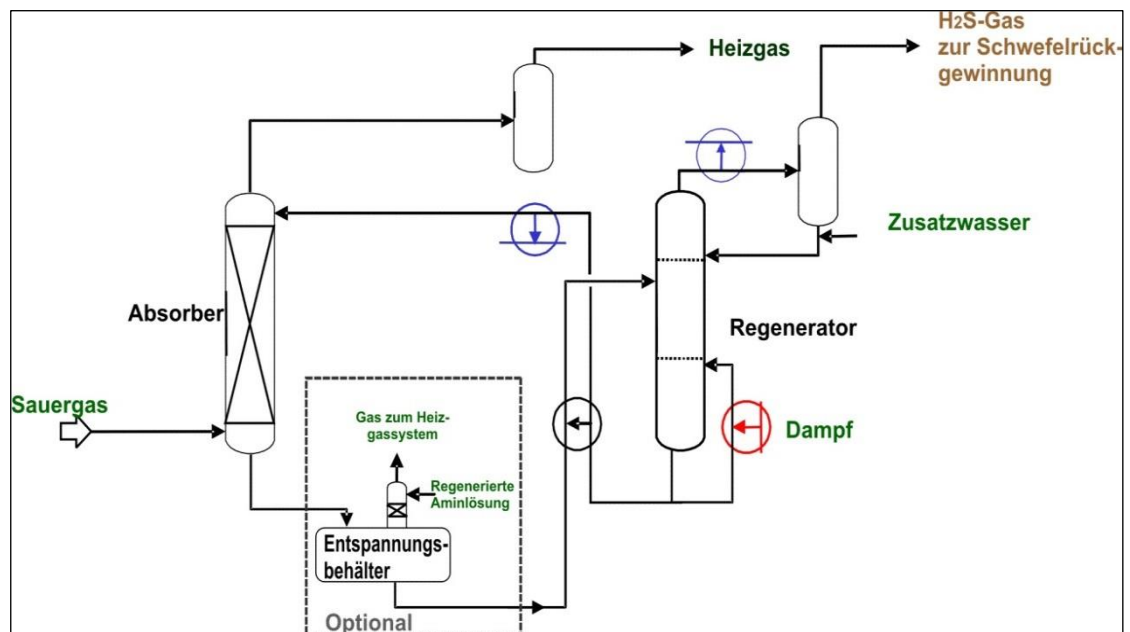


Abbildung 4.52: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Aminwäsche

Zur Optimierung des Abscheidegrads wird der H₂S-Gehalt des Raffinerieheizgases am Austritt des Absorbers mittels Online-Analysegerät gemessen und das Messsignal der Prozesssteuerung aufgeschaltet.

Als Lösemittel kommen hauptsächlich MEA (Monoethanolamin), DEA (Diethanolamin), DGA (Diglycolamin), DIPA (Di-Isopropanolamin), MDEA (Methyldiethanolamin) sowie eine Reihe geschützter Rezepturen bestehend aus Amingemischen mit diversen Zusätzen zum Einsatz. Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl der Aminlösung ist die Selektivität für H₂S und CO₂.

- MEA besitzt eine hohe Reaktivität, ist kostengünstig und wird vielfach als Lösemittel eingesetzt. Allerdings werden Abgaskomponenten wie COS, CS₂ und O₂ irreversibel absorbiert und führen zu einer Inaktivierung der Waschlösung. Daher ist MEA nicht zu empfehlen, wenn Abgase aus den Krackanlagen zur Aminwäsche geleitet werden.
- DEA ist teurer als MEA, jedoch unempfindlich gegenüber COS und CS₂ und findet ebenfalls breite Anwendung.
- DGA ist ebenfalls unempfindlich gegenüber COS und CS₂, allerdings teurer als DEA und hat zudem den Nachteil, dass auch Kohlenwasserstoffe absorbiert werden.
- DIPA, das in dem von Shell entwickelten ADIP-Verfahren eingesetzt wird, eignet sich zur selektiven H₂S-Abscheidung in Anwesenheit von CO₂ und besitzt zudem eine hohe Selektivität für COS und CS₂.
- MDEA, das derzeit dominierende Lösemittel für Aminwäschen, ist in seinen Eigenschaften vergleichbar mit DIPA, d.h. es besitzt eine hohe Selektivität für H₂S, jedoch nicht für CO₂. Da MDEA als 40 – 50 % wässrige Lösung eingesetzt wird (aktiviertes MDEA), besteht hier Energieeinsparpotenzial. Aufgrund ihrer geringen Selektivität für CO₂ eignen sich DIPA und MDEA besonders für die Aminwäsche von Claus-Tailgas, da in diesem Fall kein CO₂ über die Claus-Anlage zurückgeführt wird. MDEA wird entweder als Einzelkomponente oder in Form geschützter Rezepturen bestehend aus Amingemischen eingesetzt.

Ökologischer Nutzen

In Raffinerien werden verschiedene Prozessabgasströme (Sauggas oder H₂S-Gase) entschwefelt, um zum einen die gesetzlich vorgeschriebenen SO_x-Emissionsgrenzwerte einzuhalten und zum anderen verkaufsfähigen Elementarschwefel zurückzugewinnen. Bei der Aminwäsche entstehen zwei Gasströme, die der Wiederverwendung zugeführt bzw. in nachgeschalteten Anlagen weiterverarbeitet werden:

- ein entschwefelter Gasstrom mit den in Tabelle 4.80 aufgeführten Rest-H₂S-Gehalten
- H₂S-Reichgas, welches der SRG zur Gewinnung von Elementarschwefel zugeführt wird (siehe Abschnitt 4.23.5.2).

Tabelle 4.80: Erreichbare Rest-H₂S-Gehalte im Raffinerieheizgas

Typisches Aminwaschverfahren (absoluter Druck in bar)	Rest-H ₂ S-Gehalt (mg/Nm ³)
3,5	20 – 220
20	4 – 40
50	2 – 15
Quelle: CONCAWE Report 4/09; Tagesmittelwerte.	

Medienübergreifende Auswirkungen

Siehe Tabelle 4.81. Darüber hinaus muss der Energieverbrauch berücksichtigt werden (s.o).

Tabelle 4.81: Übersicht über medienübergreifende Auswirkungen der Aminwäsche

	Quelle	Menge	Zusammensetzung	Bemerkungen
Abwasser: ausge-schleuster Teilstrom aus dem Amin-regenerator	Amin-regenerator	10 – 50 t/a für eine Raffinerie mit einer Kapazität von 5 Mt/a	Aminzersetzungs-produkte mit einer Konzentration von bis zu 50 % in Wasser	Zum Schutz der biologischen Behandlungsstufe sowie zur Einhaltung der Einleitgrenzwerte für N-Kj kann ein Pufferbecken vorgesehen oder durch Produktionsplanung sichergestellt werden, dass dieser Abwasserstrom der AWA nur in sehr kleinen Mengen zugeführt wird. Zum biologischen Abbau von Aminen braucht die Mikrobiologie in der zentralen AWA eine gewisse Akklimatisationszeit: mehrere Tage für MDEA, kürzere Zeit für MEA.
Abfall 1:	Rückstand aus der Aminfilter-reinigung	anlagen-spezifisch	FeS und Salz-ablagerungen	Entsorgung durch den Betreiber der mobilen Kompaktanlage (in der Regel der Filterlieferant)
Abfall 2:	Erschöpfte Aktivkohle aus der Kompakt-anlage	anlagen-spezifisch	Zersetzungs-produkte Schwersieder und Aminemulsionen	Die erschöpfte Aktivkohle muss von Zeit zu Zeit ausgetauscht und regeneriert oder entsorgt werden.

Betriebsdaten

Für CO₂-haltige Gasströme sollte z.B. der Einsatz von selektiven Aminen in Betracht gezogen werden. Außerdem sollten Maßnahmen getroffen werden, um den Eintrag von Kohlenwasserstoffen in die Schwefelrückgewinnungsanlage zu minimieren. Um eine Notabschaltung der Schwefelrückgewinnungsanlage zu vermeiden, müssen die Regeneratorvorlagebehälter so betrieben werden, dass sich keine Kohlenwasserstoffe anreichern und keine plötzlichen Kohlenwasserstoffspitzen im H₂S-Reichgas aus dem Regenerator auftreten können.

Ungefähre Betriebsmittelverbräuche einer Aminwäsche pro Tonne abgeschiedenes H₂S:

Elektrische Energie (kWh/t)	Dampfverbrauch (kg/t)	Kühlwasser (m ³ /t, ΔT = 10 °C)
70 - 80	1 500 – 3 000	25 - 35

In einer Raffinerie mit einer Kapazität von 5 Mt/a beträgt der Frischlösemittelbedarf zur Aufrechterhaltung der Waschlösungskonzentration in der Regel 10 – 50 t/a.

Die Aminlösungen sollten möglichst wiederverwendet und, soweit notwendig, vor der ordnungsgemäßen Entsorgung einer geeigneten Behandlung unterzogen werden. Um eine Wiederverwendung der Monoethanolamin-Waschlösungen zu ermöglichen, können korrosive Salze, die sich im Waschkreislauf anreichern, mit Hilfe von Ionenaustauschern oder thermischen Rückgewinnungsverfahren entfernt werden. Einige patentierte Waschlösungen sind unter bestimmten Umständen biologisch abbaubar.

Die Kapazität der Aminwäsche muss ausreichend bemessen sein, um auch bei Instandhaltungsarbeiten oder Betriebsstörungen eine Behandlung der anfallenden sauren bzw. H₂S-haltigen Gasströme zu gewährleisten. Dies wird in der Regel durch redundante Ausführung, Lastabwurf, Notaminwäscher oder Mehrfachwaschsysteme erreicht.

Anwendbarkeit

Die Prozessabgase aus den Verkokungs-, FCC-, Hydrotreating- und Hydroprocessing-Anlagen können hohe H_2S -Konzentrationen im Gemisch mit leichtflüchtigen Raffinerieheizgaskomponenten aufweisen. Zur hinreichenden Entschwefelung von Coker-Abgasen ist eine zusätzliche Behandlungsstufe, wie z.B. ein COS-Reaktor, erforderlich (siehe Abschnitt 4.7.8.4). Zudem ist es wichtig, Notwäscher zur H_2S -Abscheidung vorzuhalten.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für die Ertüchtigung einer Raffinerie-Aminwäsche (2 %) zur Einhaltung eines H_2S -Gehalts von 0,01 – 0,02 Vol.-% im Heizgas belaufen sich auf ca. EUR 3,75 – 4,5 Mio. (Preisbasis 1998). Darin enthalten sind Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage, Einbindung in die bestehende Anlage und Inbetriebnahme. Nebenanlagen (außerhalb der Anlagengrenzen) sind nicht berücksichtigt. Es handelt sich hierbei um einen groben Richtwert. Abhängig von standortspezifischen Faktoren wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbauten an bestehenden Anlagen können sich diese Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Schwefelgehalts der Abgase.

Anwendungsbeispiel(e)

Gängige, weltweit angewandte Technologie.

Literatur

[148, Irish EPA 1993], [168, VROM 1999], [182, Ecker 1999], [207, TWG 2001]

4.23.5.2 Schwefelrückgewinnungsanlagen (SRG)

Das H_2S -Reichgas aus der Aminwäsche (siehe Abschnitt 4.23.5.1) und den Sauerwasserstrippern (siehe Abschnitt 4.24.2) wird einer Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG) zur Weiterverarbeitung zugeführt. Letztere besteht i.d.R. aus einer Claus-Anlage, in der die weitgehende Umsetzung von H_2S zu Elementarschwefel erfolgt, sowie einer nachgeschalteten Tailgas-Behandlungsanlage (TGB) zur Abscheidung von Rest- H_2S . Als weitere Abgaskomponenten gelangen NH_3 , CO_2 und in geringerem Umfang verschiedene Kohlenwasserstoffe in die Schwefelrückgewinnungsanlage.

4.23.5.2.1 Erhöhung des Schwefelrückgewinnungsgrads im Claus-Prozess

Beschreibung

Der Claus-Prozess beruht auf der partiellen Verbrennung von H_2S (mit einem Drittel der stöchiometrischen Luftmenge) zu SO_2 und dessen anschließender Umsetzung mit nicht umgesetztem Schwefelwasserstoff zu Elementarschwefel an einem aktivierten Aluminiumoxidkatalysator. Dementsprechend besteht eine Claus-Anlage, wie in Abbildung 4.53 gezeigt, aus einer Claus-Brennkammer gefolgt von mehreren in Reihe geschalteten katalytischen Stufen und Kondensatoren. Der Verfahrensablauf ist wie folgt:

- In der Claus-Brennkammer findet die Teilverbrennung des Schwefelwasserstoffs und bereits ein Teil der Schwefelbildung ($2\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$) statt.
- Die Haupt-Claus-Reaktion zur Schwefelbildung ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$) läuft in den anschließenden katalytischen Stufen ab.
- Der flüssige Elementarschwefel aus den einzelnen Kondensatoren wird in einer gemeinsamen Schwefelgrube zusammengeführt. Siehe Abbildung 4.53.

Außerdem wird in Nebenreaktionen Carbonylsulfid (COS) und Kohlenstoffdisulfid (CS₂) gebildet. Diese beiden Komponenten haben sich in vielen Claus-Anlagen als problematisch erwiesen, da sie nicht ohne weiteres zu Elementarschwefel und Kohlendioxid umgesetzt werden können.

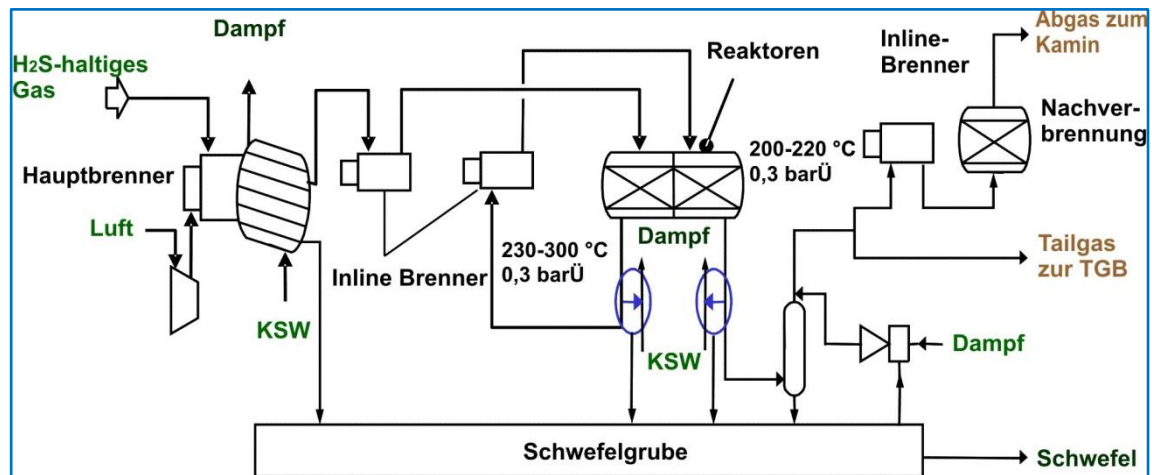


Abbildung 4.53: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Schwefelrückgewinnungsanlage (Claus-Prozess)

Durch Einsatz von Verfahrensvarianten, die mit Sauerstoffanreicherung arbeiten (z.B. das OxyClaus-Verfahren) kann die Gesamtentschwefelungskapazität der Claus-Anlage erhöht werden, allerdings nicht der Schwefelrückgewinnungsgrad des Claus-Prozesses. Das OxyClaus-Verfahren ermöglicht eine Erhöhung der Entschwefelungskapazität von bis zu 200 % bei bestehenden Claus-Anlagen und ist wegen der niedrigeren Investitionskosten auch für Neuanlagen attraktiv.

Zur Erhöhung des Schwefelrückgewinnungsgrads können die folgenden Techniken in Claus-Anlagen eingesetzt bzw. nachgerüstet werden:

- optimiertes Brennersystem und verbesserte Verbrennungsbedingungen zum Erreichen einer Mindesttemperatur von 1 350 °C, bei der Ammoniak und Mercaptane besser in der Brennkammer umgesetzt und somit Katalysatorverstopfungsprobleme in den nachgeschalteten katalytischen Stufen vermieden werden
- Verfahren mit Hochleistungskatalysatoren (z.B. Selectox), die in die erste katalytische Stufe zur rein katalytischen Oxidation von H₂S zu SO₂ integriert werden und deutlich höhere Schwefelrückgewinnungsgrads ermöglichen
- automatische Regelung der Luftzufuhr zur Claus-Brennkammer zwecks Optimierung der Schwefelrückgewinnung

Ökologischer Nutzen

Der Kennwert für die Leistung einer SRG ist der Schwefelrückgewinnungsgrad, der definiert ist als der in Flüssigschwefel überführte Schwefelanteil im Einsatzgas, der den Schwefelgruben zugeführt wird. Dieser Anteil enthält gelöstes H₂S (normalerweise 200 – 500 Gew.-ppm), der in einem späteren Schritt vom Flüssigschwefel abgetrennt werden muss (siehe Abschnitt 4.23.5.2.4, Schwefelentgasung).

Der Schwefelrückgewinnungsgrad einer SRG wird maßgeblich durch die Anzahl hintereinander geschalteter Claus-Reaktoren in der Schwefelrückgewinnungslinie bestimmt (siehe Tabelle 4.82).

Tabelle 4.82: Schwefelrückgewinnungsgrad von Claus-Anlagen an EU-Standorten

Anzahl Claus-Reaktoren	Anzahl Datensätze	Schwefelrückgewinnungsgrad (% H ₂ S-Umsatz)		
		Gemessener Bereich	Median	Typisch
1	k.A.	k.A.	k.A.	90
2	87	92,4 – 97,8	96,1	95 – 96,5
3	27	96,0 – 98,4	97,0	96,5 – 98
Quelle: [36, CONCAWE Bericht Nr.°4/09 2009]				

Die in jüngerer Zeit errichteten oder nachgerüsteten Anlagen sind überwiegend drei- bis vierstufig (einschließlich SuperClaus) ausgeführt, d.h. mit drei oder vier Reaktor-/Kondensatorstufen ausgestattet.

Mit Oxidationskatalysatoren nach dem neuesten Stand der Technik (z.B. Seletox oder Criterion, die sich zur Katalyse der Claus-Reaktion eignen) wurde in nordamerikanischen Raffinerien eine signifikante Steigerung des Schwefelrückgewinnungsgrads erreicht [25, Pham et al.2009], und zwar:

- von 90 auf 97 % in der ersten Claus-Stufe
- von 96 – 97 % auf 99,8 – 99,9 % in einer dreistufigen Claus-Anlage mit nachgeschalteter Tailgasbehandlung (TGB), in der die Schwefelkomponenten zu H₂S reduziert werden, das anschließend in einer Aminwäsche zurückgewonnen wird [261, Criterion 2006]

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Verringerung der SO₂-Emissionen geht zu Lasten höherer CO₂-Emissionen. Bei einer Claus-Anlage mit einer Schwefelkapazität von 100 t/d zum Beispiel würden mit der Nachrüstung einer dritten Claus-Stufe Schwefelemissionen von 4,8 t/d erreicht auf Kosten von CO₂-Emissionen von 8,5 t/d. Tabelle 4.83 zeigt grobe Schätzwerte für den Anstieg der CO₂-Emissionen mit einer geringfügigen Reduzierung der SO₂-Emissionen bei Einsatz unterschiedlicher SRG+TGB-Konfigurationen. Dabei wird unterstellt, dass der in der SRG erzeugte Niederdruckdampf in vollem Umfang energetisch genutzt werden kann, was zu Lasten der Tailgasbehandlung auf Basis Aminwäsche geht, wobei dies nicht notwendigerweise die Praxis widerspiegelt.

Tabelle 4.83: Inkrementeller Anstieg der CO₂-Emissionen bei den wichtigsten Schwefelrückgewinnungs- und Tailgasbehandlungsverfahren

SRG-Technologie	Zusätzliche t CO ₂ pro t zusätzlich abgeschiedenes SO ₂ (gegenüber einer 2-stufigen Claus-Anlage) (¹))
Zweistufige Claus-Anlage + 3. Claus-Stufe	0,25
Zweistufige Claus-Anlage + SuperClaus	0,25
Zweistufige Claus-Anlage + katalytische Oxidation	0,31
Zweistufige Claus-Anlage + TGB auf Basis SubDewPoint-Verfahren	0,55
Zweistufige Claus-Anlage + TGB auf Basis Aminwäsche	0,75
(¹) Basis: SRG mit einer Durchsatzleistung von 100 t/d; Einsatzgas: 80 % H ₂ S-Reichgas (95 % H ₂ S) und 20 % Sauer gas aus Sauerwasserstripper (56 % H ₂ S, 43 % NH ₃).	

Betriebsdaten

- Ausschlaggebend für eine maximale Schwefelrückgewinnung sind die optimale Regelung des Einsatzgas-/Luftverhältnisses, die Temperaturführung in der Brennkammer, im Reaktor und den Kondensatoren sowie eine wirksame Abscheidung der

Schwefelnebeltröpfchen aus dem Abgas, insbesondere dem Abgas aus dem letzten Schwefelkondensator. Eine gute Prozessführung und hohe Verfügbarkeit sind Voraussetzung, um die Auslegungsziele zu erreichen. In diesem Zusammenhang kommt modernen Prozesssteuerungs- und Überwachungssystemen eine große Bedeutung zu. Durch Einsatz eines an die Prozesssteuerung gekoppelten Tailgas-Analysegeräts (geschlossener Regelkreis) kann ein optimaler Umsatz bei allen Betriebsbedingungen einschließlich Schwankungen im H_2S -Durchsatz sichergestellt werden.

- Die Kapazität der Schwefelrückgewinnungsanlage muss ausreichend bemessen sein, um die Verarbeitung des anfallenden H_2S -haltigen Gases zu jedem Zeitpunkt, auch bei Verarbeitung von Rohölen mit den höchsten zu erwartenden Schwefelgehalten sicherzustellen. Zum Erzielen niedriger SO_x -Emissionen sollte die SRG zweisträngig ausgeführt sein mit einer ausreichenden Kapazität, die auch planmäßige Anlagenabschaltungen für die im Zweijahresturnus durchgeführte Anlagenrevision ohne signifikante Erhöhung der Schwefelemissionen ermöglicht.
- Auslastungsfaktoren nahe 100% sind aus wirtschaftlichen Gründen erstrebenswert, doch müssen hierbei auch größere geplante Wartungsmaßnahmen berücksichtigt werden.
- Eine optimale Auslegung der Brennkammer und eine effektive Temperatur- und Sauerstoffregelung sind besonders dann wichtig, wenn Abgase aus dem Sauerwasserstripper verarbeitet werden, da in diesem Fall auch Ammoniak umgesetzt werden muss. Ammoniakdurchbrüche können zu Ammoniumsalzablagerungen (z.B. Carbonat/Sulfat) und in der Folge zur Verstopfung der Katalysatorbetten führen, die diesbezüglich überwacht werden müssen.

Typische Emissionswerte und Betriebsmittelverbräuche einer Schwefelrückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von 20 000 t/a sind jeweils in Tabelle 4.84 und Tabelle 4.85 zusammengestellt.

Tabelle 4.84: Typische Emissionen einer Schwefelrückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von 20 000 t/a

Emissionsart	Quelle	Menge	Zusammensetzung Min./Max.	Bemerkungen
Luftemissionen: CO_2 SO_2 NO_x	Abgas aus der Nachverbrennung	0,2 % der der SRG zugeführten H_2S -Fracht	SO_2 : 1500 mg/ Nm^3 Bei Anwesenheit von NH_3 findet eine nichtkatalytische Entstickung statt.	Die freigesetzte SO_2 -Menge ist abhängig von der Gesamtschwefelausbeute und dem Gesamtschwefelrückgewinnungs- oder Umsetzungsgrad.
Abwasseranfall:	Kondesatabscheider für SWS-Abgas	0,02 m^3/h	H_2S : 50 mg/l Phenol: 100 mg/l NH_3 : 2 000 mg/l	Muss dem SWS zugeführt werden.
Feste Abfallstoffe:	Verbrauchter Katalysator aus der SRG	anlagen-spezifisch	hauptsächlich Al_2O_3 , je nach Katalysatorzusammensetzung	

Tabelle 4.85: Typische Betriebsmittelverbräuche

Brennstoff (MJ/t)	Elektrische Energie (kWh/t)	Dampferzeugung (kg/t)	Kühlwasser (m^3/t , $\Delta T=10^\circ\text{C}$)
1 000 – 1 600	60 - 75	1 500 – 2 000	0 - 20

Im Fall von Einsatzgas mit sehr niedrigem H_2S -Gehalt wird unter Umständen eine Erdgas- oder Brenngas-Stützfeuerung benötigt, um eine stabile Flamme zu gewährleisten.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Technologien, die mit Sauerstoffanreicherung arbeiten (z.B. das OxyClaus-Verfahren), bieten eine größere Flexibilität im Anlagenbetrieb, da Einsatzgase über einen breiten H₂S-Konzentrationsbereich von 20 – 100 Vol.-% verarbeitet werden können. Temporär höhere oder niedrigere oder schwankende H₂S-Konzentrationen werden durch automatische Umschaltung von Luft- auf Sauerstoffbetrieb aufgefangen. Eine Verbrennungstemperatur von >1350°C, ausreichende Verweilzeit in der Brennkammer und optimale Brennerauslegung vorausgesetzt, können auch höhere Kohlenwasserstoffe gespalten und verbrannt und mit dem SWS-Abgas eingetragenes Ammoniak nahezu vollständig umgesetzt werden.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.86: Kostenbeispiele für zwei typische Maßnahmen zur Kapazitätserhöhung einer bestehenden zweistufigen SRG mit einer Schwefelkapazität von 100 t/d

Ertüchtigungsprojekt	Anlagenkapazität	Überschlägige Investitionskosten (Mio. EUR)	Überschlägige Betriebskosten (Mio. EUR/a)
Nachrüstung der SRG mit O ₂ -Anreicherungstechnologie zur Erhöhung des Durchsatzes von 100 t/d auf 170 t/d ⁽¹⁾	100 t/d	2,1 – 5,3	1,6 (für Sauerstoffbereitstellung)
Nachrüstung mit einem 3. Claus-Stufe ⁽²⁾	100 t/d	2,0 – 3,0	0,1

⁽¹⁾ Bei den genannten Kosten handelt es sich um Anhaltswerte. Sie basieren auf Preisen von 1998 und enthalten Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage, Einbindung in die bestehende Anlage und Inbetriebnahme. Abhängig von standortspezifischen Faktoren, wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbauten an bestehenden Anlagen, können sich die Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.

⁽²⁾ Kapazität des Verfahrens: 30 000 t/a Schwefel. Zu behandelnder Gasvolumenstrom: 60 Mio. m³/a. SO₂-Ausgangskonzentration: 34 000 mg/m³ (1,2 Mol-% oder 2,3 Gew.-%, der Rest ist als Luft berücksichtigt) –Preisbasis 1998.

Weitere Kostenangaben für Schwefelrückgewinnungsanlagen sind in Tabelle 4.94 zu finden.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der Schwefelemissionen.

Anwendungsbeispiele

Auf dem Markt wird diese Technologie von mehr als 5 Lizenzgebern angeboten. Das Claus-Verfahren findet breite Anwendung im Raffineriesektor. Zweistufige Claus-Anlagen sind die gängigste Variante in Europa. Weltweit sind mehr als 35 OxyClaus-Anlagen (4 – 270 t/d) in Betrieb.

Literatur

[25, Pham et al.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [165, Ademe 1999], [166, CONCAWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [201, Manduzio 2000], [261, Criterion 2006]

4.23.5.2.2 Claus-Tailgasbehandlung (TGB)

Beschreibung

Zur Schwefelrückgewinnung aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasströmen wird heutzutage in der Regel das Claus-Verfahren (siehe Abschnitt 4.24.5.2.1) in Kombination mit einer nachgeschalteten Tailgasreinigungs- oder -behandlungsanlage eingesetzt. Da die im eigentlichen Claus-Prozess erreichbaren Schwefelausbeuten auf ca. 94 – 96 % (zweistufige Anlagen) bzw. 96 – 98 % (dreistufige Anlagen) begrenzt sind, wird in vielen Fällen ein Tailgasprozess zur Steigerung der Schwefelausbeute nachgeschaltet.

Zur Steigerung der Schwefelrückgewinnung aus Erdgas bzw. Raffineriegasen wurde eine Vielzahl von Verfahren zur Tailgasbehandlung (TGB) entwickelt. Die gängigsten TGB-Verfahren (siehe Figure 3.36 in Abschnitt 3.23.2) lassen sich entsprechend ihres Wirkungsprinzips grob in vier Typen unterteilen:

- Direktoxidation zu Schwefel
- Weiterführung der Claus-Reaktion
- Reduktion zu H_2S und Schwefelrückgewinnung aus H_2S
- Oxidation zu SO_2 und Schwefelrückgewinnung aus SO_2

4.23.5.2.2.1 Direktoxidation zu Schwefel

Bei den folgenden Verfahren läuft der Hauptverfahrensschritt an einem Festbettkatalysator ab:

- **PROClaus** steht für Parson RedO_x Claus. Hierbei handelt es sich um ein dreistufiges katalytisches Trockenfestbettverfahren (eine Reduktions- und zwei Oxidationsstufen). An einem hochselektiven Katalysator, entwickelt am US Lawrence Berkeley National Laboratory, wird in der ersten Stufe SO_2 direkt zu elementarem Schwefel reduziert. Verbleibendes H_2S wird anschließend in der zweiten Stufe an einem weiteren hochselektiven Katalysator ebenfalls zu elementarem Schwefel umgesetzt. Das Restgas wird einer Nachverbrennung zugeführt.
- Das **SUPERCLAUS**-Verfahren als das am weitesten verbreitete Verfahren in dieser Kategorie basiert auf zwei Wirkprinzipien: i) Fahrweise der Claus-Anlage mit einem H_2S -Überschuss zur Minimierung des SO_2 -Gehalts im Claus-Tailgas und einfacheren und flexibleren Regelung der Luftzahl und ii) selektive Oxidation des Rest- H_2S im Claus-Tailgas mit Hilfe eines Spezialkatalysators, an dem Rest- H_2S in Gegenwart von Wasserdampf und Überschusssauerstoff direkt zu Elementarschwefel umgesetzt wird. Die Umsetzung erfolgt in einem speziellen Reaktor (Oxidationsreaktor), der einer konventionellen zwei- oder dreistufigen Claus-Anlage nachgeschaltet ist. Als Katalysator wird Eisen-/Chromoxid auf einem Aluminiumoxidträger eingesetzt.

4.23.5.2.2.2 Weiterführung der Claus-Reaktion

Die folgenden Verfahren, sog. SubDewPoint-Verfahren, verwenden ein Standard-Claus-Festbettkatalysator oder ein nichtflüchtiges organisches Lösemittel zur Umsetzung von H_2S bei Temperaturen unterhalb des Taupunkts:

- Das **CBA** (Cold Bed Absorption)-Verfahren unterscheidet sich vom Sulfreen-Verfahren nur darin, dass hier die Regeneration des schwefelbeladenen Katalysators mit einem heißen Prozessgasstrom erfolgt, der am Austritt des ersten Claus-Reaktors entnommen wird. Abhängig von der Anzahl der Claus-Reaktoren stehen mehrere Schaltungen für dieses Verfahren zur Verfügung.
- Beim **CLAUSPOL**-Verfahren wird H_2S und SO_2 zunächst mit Hilfe eines Lösemittels (Polyethylenglykol) von der gasförmigen in die flüssige Phase überführt. In dieser flüssigen Phase, die einen gelösten Katalysator (Natriumsalz einer anorganischen Säure, z.B. Natriumsalicylat) enthält, der eine hohe Selektivität für H_2S und SO_2 , jedoch nicht für Flüssigschwefel, aufweist, reagiert H_2S mit SO_2 zu Schwefel gemäß der Claus-Reaktion. Auf diese Weise kann die Claus-Reaktion bei niedrigen Temperaturen (120 °C) erfolgen. Da der gebildete Schwefel aus dem Reaktionsmittel entfernt wird und in diesem nicht löslich ist, verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht nach rechts.
- Das **SULFREEN**-Verfahren ist ein Trockenfestbettverfahren zur katalytischen Umsetzung von H_2S zu Schwefel bei Temperaturen unterhalb des Schwefeltaupunkts, das auf der Fortführung der Claus-Reaktion beruht. Eine Sulfreen-Anlage besteht im

Wesentlichen aus zwei (bei hohem Durchsatz gelegentlich aus drei) den Claus-Reaktoren nachgeschalteten Sulfreen-Reaktoren. Als Katalysator wird aktiviertes Aluminiumoxid eingesetzt. Da der gebildete Schwefel auf dem Katalysator kondensiert, muss dieser regeneriert werden, um die erforderliche Aktivität aufrechtzuerhalten. Aus dem heißen Regenerationsgas wird der Schwefel in einem Spezialkondensator durch Kühlen auskondensiert und in flüssiger Form gewonnen. Dieses Verfahren wird in verschiedenen Varianten eingesetzt:

- Beim **HydroSulfreen**-Verfahren wird dem ersten Sulfreen-Reaktor eine Hydrolysestufe vorgeschaltet, in der COS und CS₂ mit Wasserdampf an einem aktivierten Titanoxid-Katalysator in H₂S überführt werden. Dies ermöglicht eine exaktere Einstellung des H₂/SO₂-Verhältnisses. Die eigentliche Claus-Reaktion findet im anschließenden HydroSulfreen-Reaktor statt. Das Regenerationsgas strömt in einen Spezialkondensator, in dem der Schwefel auskondensiert wird.
- Beim **DoxoSulfreen**-Verfahren erfolgt die Prozessführung in den vorgeschalteten Anlagen in der Weise, dass ein Tailgas mit einem leichten H₂S-Überschuss gegenüber dem für die Claus-Reaktion benötigten H₂S/SO₂-Verhältnis erzeugt wird. Auf diese Weise erhält man eine nahezu vollständige SO₂-Umsetzung an einem konventionellen Sulfreen-Katalysator. Restschwefelwasserstoff wird anschließend direkt zu Elementarschwefel oxidiert.
- Beim **MAXISULF**-Verfahren handelt es sich im Grunde um ein vereinfachtes Sulfreen-Verfahren bestehend aus einer Stufe (einem Absorber und einem Regenerator) mit einem offenen Regenerationskreislauf. Das Regenerationsgas wird dem Absorber zusammen mit dem Claus-Tailgas zugeführt.

4.23.5.2.2.3 Reduktion zu H₂S und Schwefelrückgewinnung aus H₂S

Bei den folgenden Verfahren kann der gebildete Schwefelwasserstoff durch Aminwäsche zurückgewonnen und zur Claus-Anlage zurückgeführt werden:

- Das **FLEXSORB**-Verfahren wurde von Exxon Mobil als Alternative zur MDEA-Wäsche entwickelt. Nach Umsetzung der Schwefelverbindungen zu H₂S wird hier das H₂S mit Hilfe einer Spezialwaschlösung aus dem Tailgas ausgewaschen. Das absorbierte H₂S wird zur Schwefelrückgewinnung in die Claus-Anlage zurückgeführt.
- Das **HCR** (High Claus Ratio)-Verfahren leitet sich direkt vom SCOT-Verfahren ab und wurde von Siirtec Nigi entwickelt.
- Beim **RAR-Verfahren** (RAR = Reduction, Absorption, Recycle) werden die Schwefelkomponenten im Claus-Tailgas zunächst zu H₂S reduziert, das dann in einer Aminwäsche unter Verwendung einer Standard-MDEA-Lösung oder einer speziell formulierten Waschlösung auf Basis MDEA ausgewaschen wird. Ursprünglich für die Claus-Tailgasbehandlung entwickelt, eignet sich diese Verfahren auch für andere komplexere H₂S-haltige Gasströme, die zur direkten Verarbeitung in den üblichen Claus-Anlagen entweder zu niedrig konzentriert oder zu verunreinigt sind.
- Das **SCOT**-Verfahren (*H₂S-Wäsche*) ist das vorherrschende Verfahren zur Tailgasbehandlung. SCOT steht für Shell Claus Offgas Treatment. Wie in Abbildung 4.54 dargestellt, umfassen Tailgasbehandlungsverfahren auf Basis H₂S-Wäsche die folgenden Teilschritte:
 - Hydrierung und Hydrolyse aller Schwefelverbindungen zu H₂S an einem Kobalt-Molybdän-Katalysator bei Temperaturen von 300 °C unter Zugabe eines gasförmigen Reduktionsmittels
 - Absorption des H₂S in einer Aminwaschlösung (Standard- oder Spezialaminlösung)
 - Regeneration der Aminlösung und H₂S-Rückführung zur Claus-Brennkammer

- Bei den **BSR** (Beavon Sulphur Removal)-Verfahren werden die Schwefelverbindungen in einem ersten Schritt in einer Hydrier-/Hydrolysereaktion an einem Kobalt-Molybdän-Katalysator bei hohen Temperaturen (300 – 400 °C) in Schwefelwasserstoff umgewandelt. Anschließend wird das H_2S in einer chemischen Wäsche (z.B. Aminwäsche) oder einem anderen Tailgasbehandlungsverfahren ausgewaschen bzw. umgesetzt.

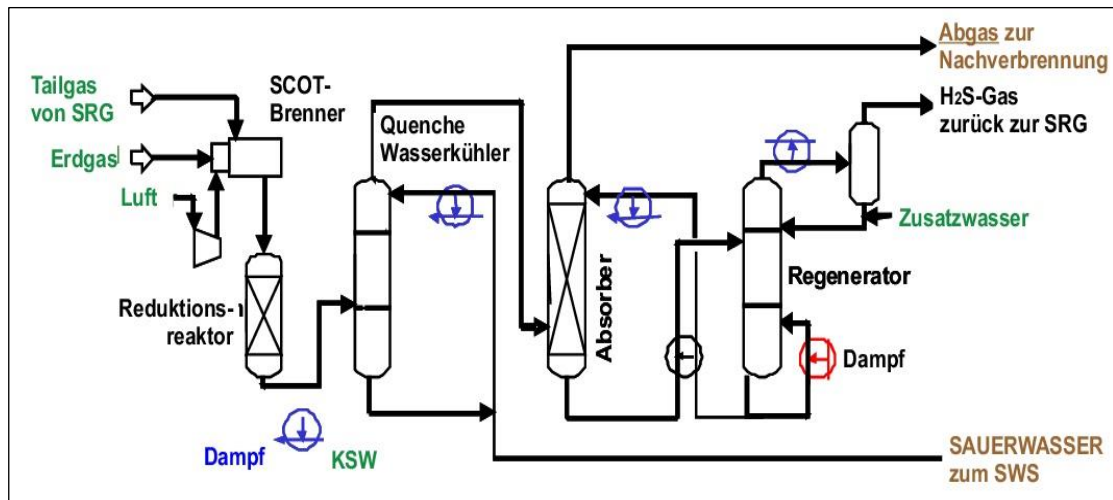


Abbildung 4.54: Vereinfachtes Verfahrensschema einer SCOT-Anlage

Darüber hinaus stehen die folgenden Verfahren zur Schwefelrückgewinnung zur Verfügung:

- Das **LO-CAT**-Verfahren ist ein Flüssigphase-Redox-Verfahren, bei dem H_2S in einer Redox-Reaktion mit einer Eisen-Chelat-Lösung umgesetzt wird. Absorption und Regeneration finden in ein und demselben Reaktor statt, der in zwei konzentrische Bereiche unterteilt ist: das Zentralrohr und der zwangsbelüftete äußere Ringraum. Im Zentralrohr erfolgt die Abscheidung von Sulfitionen aus der Luft, um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte (z.B. Thiosulfat) zu minimieren. Aufgrund der unterschiedlichen Belüftung (und folglich der Dichte) im Zentralrohr und äußeren Ringraum besteht ein ausreichendes Druckgefälle für die Zirkulation der Waschlösung zwischen der Absorptions- und Regenerationszone ohne Notwendigkeit für eine Pumpe. Das LO-CAT-Verfahren wird auch als "aerobisches Verfahren" bezeichnet und zur Behandlung von H_2S -beladener Abluft eingesetzt. Da alle Reaktionen in ein und demselben Reaktor stattfinden, hat dieses Verfahren den Nachteil einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten. Dem stehen jedoch niedrigere Investitionskosten als Vorteil gegenüber.
- Das Wirkprinzip der **MODOP** oder **BSR/SELECTOX**-Verfahren beruht auf der Direktoxidation nach Reduktion zu H_2S .

4.23.5.2.4 Oxidation zu SO_2 und Schwefelrückgewinnung aus SO_2

Auf diesem Wirkprinzip beruhen die folgenden Verfahren (siehe auch Abschnitt 4.23.5.4, Maßnahmen zur Minderung von Schwefeldioxidemissionen):

- Das **WELLMAN-LORD**-Verfahren, bei dem Natriumsulfit mit SO_2 im Rauchgas unter Bildung von Natriumbisulfit reagiert. Die konzentrierte Waschlösung wird gesammelt und mit Dampf regeneriert. Bei der Regeneration mit Dampf zerfällt Natriumbisulfit unter Bildung von Natriumsulfit, das in den Rauchgasstrom zurückgeführt wird.

- Das **CLINTOX**-Verfahren, bei dem Schwefelverbindungen in einer Brennkammer zu SO_2 oxidiert werden, das anschließend in einem physikalischen Lösemittel absorbiert, aus diesem gestrippt und in die Claus-Anlage zurückgeführt wird, wo es Luftsauerstoff ersetzt und so zur Erhöhung der Kapazität der Claus-Brennkammer beiträgt.
- Das **LABSORB**-Verfahren besteht aus einem Absorptions- und Regenerationsschritt und verwendet eine Waschlösung aus NaOH und Phosphorsäure zur Absorption und Umwandlung von SO_2 in Natriumbisulfit.

Ökologischer Nutzen

Mit der Tailgasbehandlung wird der Gesamt- H_2S -Umsatz gesteigert und somit die Schwefelemission der Raffinerie gesenkt. In einer Raffinerie mit einer zweistufigen Claus-Anlage mit einer Kapazität von 100 t/d, zum Beispiel, emittiert diese Anlage ca. 5 t/d (1 750 t/a) Schwefel und dürfte damit eine der Hauptquellen von SO_2 -Emissionen am Standort sein. Mit einer nachgeschalteten Tailgasbehandlung können die Schwefelemissionen auf 0,5 t/d gesenkt werden. Dies entspricht einer Verringerung der Schwefelemissionen aus der Schwefelrückgewinnungsanlage von 90 % bzw. einer Frachtreduzierung von 1 575 t SO_2 /a.

In Tabelle 4.87 sind die für die oben beschriebenen Tailgasbehandlungsverfahren zu erwartenden Gesamtschwefelrückgewinnungsgrade, die resultierende zusätzliche Schwefelausbeute sowie die zu erwartende Schwefelemission (angegeben als SO_2 , trockenes Abgas) nach der Nachverbrennung aufgeführt.

Tabelle 4.87: Zu erwartende Schwefelrückgewinnungsgrade der SRG bei unterschiedlichen Tailgasbehandlungsverfahren und Anlagenkonfigurationen

Für eine Standard-SRG (2-stufige Claus-Anlage) mit einer Schwefelkapazität von 100 t/d	Zu erwartender Schwefelrückge- winnungsgrad ⁽¹⁾	Zu erwartende zusätzliche Schwefelausbeute ⁽²⁾	Indikative SO ₂ - Konzentration nach der Nachverbrennung (3 % O ₂ , trockenes Abgas) ⁽³⁾
Nachgeschalteter Prozess:	(%)	t / d	mg/Nm ³
Basis (2-stufige Claus-Anlage)	95 - 96	-	31 000 – 38 000
+ 3. Claus-Stufe	96 - 98	1,00 - 2,00	16 000 – 31 000
+ 3. Claus-Stufe und Selectox	97	k.A.	24 000
I. Direktoxidation zu Schwefel			
+ PROClous	99,5	4,10	4 000
+ SuperClaus	98 – 99,3 ⁽⁴⁾	2,77	5 700 – 16 000
II. Weiterführung der Claus-Reaktion/SubDewPoint-Verfahren			
+ CBA (Kaltbettabsorption)	99,3 – 99,4	3,65	5 000 – 5 700
+ Clauspol ⁽⁵⁾	99,5 - 99,9		800 – 4 000
+ Clauspol II ⁽⁶⁾	99 – 99,8	3,75	1 600 – 8 100
+ Sulfreen	99 - 99,2	3,56	6 500 – 8 100
+ 3. Claus-Stufe + Sulfreen	99,2 - 99,5		4 100 – 6 500
+ DoxoSulfreen ⁽⁷⁾	99,8 – 99,9	4,04	800 – 1 600
+ HydroSulfreen ⁽⁸⁾	99,5 - 99,7		2 500 – 4 100
+ Maxisulf	98,5		12 500
+ 3. Claus-Stufe + Maxisulf	99,0 - 99,5		4 000 – 8 100
III. Reduktion zu H₂S und Schwefelrückgewinnung aus H₂S,			
+ Flexsorb	99,9	4,10	800
+ RAR	99,9	4,10	800
+ SCOT (Basis Aminwäsche)	99,5 – 99,95	k.A.	400 – 4 100 ⁽¹⁰⁾
+ LO-CAT II ⁽⁹⁾	99,99	4,16	90 ⁽¹⁰⁾
+ Beavon (BSR)	99,5 – 99,9	k.A.	800 – 4 100 ⁽¹⁰⁾
IV. SO₂-Minderung			
Absorptionsverfahren	99,9		800 ⁽¹⁰⁾
Hauptliteraturquellen für Schwefelrückgewinnungsgrad: [131, Ballaguet et al.2006], [76, Hydrocarbon processing 2011]			
⁽¹⁾ Für den gesamten Behandlungsstrang (SRG + TGB). ⁽²⁾ Nur Tailgasbehandlung ⁽³⁾ Berechnet nach der in Anhang 8.6, Appendix B beschriebenen Methode; Der SO ₂ -Gehalt nach der Nachverbrennung ist abhängig vom Heizgas-/Sauer gasverhältnis (das seinerseits von der Schaltung und den Betriebsparametern der SRG abhängt). Zur Veranschaulichung wurde die Berechnung für ein Heizgas-/Sauer gasverhältnis von 4 % durchgeführt. ⁽⁴⁾ Lieferantenangaben. Der höhere Wert ist der maximal garantierte Wert. ⁽⁵⁾ Siehe Anwendbarkeit im vorliegenden Abschnitt. ⁽⁶⁾ Um den oberen Wert zu erreichen, muss COS and CS ₂ in der katalytischen Stufe auf 300 ppmv S hydrolysiert werden. ⁽⁷⁾ Sulfreen-Reaktoren, Hydrolysestufe und DoxoSulfreen-Reaktoren ⁽⁸⁾ Sulfreen-Reaktoren und Hydrolysestufe ⁽⁹⁾ Da bei LO-CAT II eine Nachverbrennung des Tailgases nicht möglich ist, liegt der Schwefel in Form von H ₂ S vor. ⁽¹⁰⁾ Bei diesem Verfahren kann unter Umständen auf eine Nachverbrennungsstufe verzichtet werden.			

Medienübergreifende Auswirkungen

Wie bereits erwähnt, geht die SO₂-Minderung zu Lasten höherer CO₂-Emissionen (siehe Tabelle 4.83 in Abschnitt 4.23.5.2.1). So würde z.B. mit einer Tailgasbehandlung eine SO₂-Emissionsminderung von 96 % erreicht (gegenüber einer 3-stufigen Claus-Anlage), jedoch auf Kosten einer Erhöhung der CO₂-Emissionen um 110 %. In einer dreistufigen Claus-Anlage mit einer Kapazität von 100 t/d Schwefel würde durch eine Tailgasbehandlung die SO₂-Emissionsfracht auf 0,1 t/d reduziert zu Lasten einer Erhöhung der CO₂-Emissionsfracht auf 18 t/d.

Tabelle 4.88: Medienübergreifende Auswirkungen einiger Tailgasbehandlungsverfahren

Emissionen einer SRG/TGB-Anlage mit einer Kapazität von 20 000 t/a				
	Emissionsquelle	Menge	Zusammensetzung Min./Max.	Bemerkungen
Abwasser	Sauerwasser aus Quenchturm für SRG-Abgas	1 m ³ /t erzeugter Schwefel (2 m ³ /h)	H ₂ S: 50 mg/l; Phenol: 100 mg/l; NH ₃ : 2 000 mg/l	Muss dem SWS zugeführt werden.
Abfall: SCOT	Erschöpfter Katalysator aus TGB	Regeneration und Entsorgung 20 - 100 t/a	2 - 8 % Ni/Mo auf Al ₂ O ₃ , S: 5 – 15 %; Koks: 10 – 30 %	Erschöpfter Claus-Katalysator ist pyrophorisch und muss mit N ₂ inertisiert werden.

Betriebsdaten

Der mit einer SRG in Kombination mit einer nachgeschalteten Tailgasbehandlung tatsächlich erreichbare Schwefelrückgewinnungsgrad ist abhängig von der Zusammensetzung des Einsatzgases, der Katalysatorstandzeit (bei TGB-Verfahren auf Basis katalytischer Oxidation) und dem Aktivitätsverlust des Katalysators infolge von Ablagerungen mit fortschreitender Betriebszeit. Tabelle 4.89 zeigt Schwefelrückgewinnungsgrade aus Messungen, die im Zeitraum 2004 bis 2008 in über 40 europäischen Raffinerien durchgeführt wurden. Die Messkampagnen wurden jeweils über einen kurzen Zeitraum (1 – 2 Tage) zu verschiedenen Zeitpunkten über die Katalysatorstandzeit durchgeführt und spiegeln somit einen breiten Bereich von Betriebsbedingungen und Katalysatorzuständen wider.

Tabelle 4.89: Zu erwartende Schwefelrückgewinnungsgrade bei den Haupt-TGB-Verfahrenstypen

TGB-Verfahrenstyp	Anzahl Datensätze	Rückgewinnungsgrad (% H ₂ S-Umsatz) angegeben als Tagesmittelwert für die gesamte SRG + TGB		
		Gemessene Bandbreite	Median	Typisch
Direkte katalytische Oxidation	26	95,5 – 99,3	98,5	98 – 99
Katalytische Umsetzung unterhalb des Schwefeltaupunkts	16	98,0 – 99,8	99,4	99 – 99,5
H₂S-Wäsche (Aminbasis)	19	98,7 – 99,99	99,9	99,5 – 99,95

Quelle: CONCAWE

Weitere Datensätze von fünf deutschen Raffinerien zu erreichten Schwefelrückgewinnungsgraden in acht Schwefelrückgewinnungsanlagen sind in Tabelle 4.90 dargestellt.

Tabelle 4.90: Gemessene Schwefelrückgewinnungsgrade hinter der TGB in 5 deutschen Raffinerien

Raffinerie/ Anlagen-Nr.	TGB-Verfahren	Schwefel- kapazität (t/d)	Tatsächliche Schwefelproduktion t/d	Gemessener S-Rückgewin- nungsgrad in % ⁽¹⁾
Ref 2 – Claus 1	Nachverbrennung	34,7	18,1	98
Ref 3 – Claus 1	Nachverbrennung	16	k.A.	98
Ref 3 – Claus 2	Nachverbrennung	17	k.A.	98
Ref 1 – Claus 1	Sulfreen	55	26,4	99,6
Ref 4 – Claus	Sulfreen	69,9	55,2	99,5
Ref 1 – Claus 2	SCOT	170	k.A.	99,9
Ref 5 – Claus	SCOT	128,6	80	99,7
Ref 2 – Claus 2	Clauspol II	33,6	10,2	98,8
⁽¹⁾ Rückgewinnungsgrad = 1 - SER (Schwefelemissionsverhältnis). Tagesmittelwerte; k.A. = keine Angaben Quelle: TWG 2010-DE				

Anwendbarkeit

Tailgasbehandlungsverfahren eignen sich sowohl für Neuanlagen als auch zur Nachrüstung bestehender Anlagen. Claus/TGB-Anlagen können für Schwefelkapazitäten von 2 – >2000 t/d realisiert werden. Allerdings ist der Platzbedarf solcher Anlagen erheblich. An einem französischen Standort z.B. betrug der Platzbedarf für eine 2008 errichtete TGB-Anlage (Gasdurchsatzleistung 540 t/d; Schwefelkapazität 10 t/d) bestehend aus dritter Claus-Stufe und einer Sulfreen MaxiSulf-Anlage 960 m².

Für zwei Clauspol-Anlagen wurden massive Probleme mit dem Auslastungsfaktor (0 – 25 %) berichtet, bedingt durch Nebenreaktionen, die die Bildung von ausfallenden Natriumsalzen und hochkorrosiven Komponenten (natives SO₃ und NH₄HSO₄) begünstigen. Darüber hinaus fallen bei Reinigungs- und Wartungsstillständen große Mengen an stark belastetem Abwasser mit hohen Schwefel- und PEG-Gehalten an (CSB 200 g/l).

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.91 enthält Kostenbeispiele für neue Schwefelrückgewinnungsanlagen und die Ertüchtigung bestehender Schwefelrückgewinnungsanlagen in Abhängigkeit vom angestrebten Schwefelrückgewinnungsgrad und der Behandlungskapazität. Tabelle 4.92 zeigt die relativen Investitionskosten für die wichtigsten TGB-Verfahrenstypen ausgehend von einer zweistufigen Claus-Anlage.

Tabelle 4.91: Kostenbeispiele für neue SRG-Anlagen und SRG-Ertüchtigungen in Abhängigkeit von der Behandlungskapazität

Angestrebter Schwefelrückgewinnungsgrad	Anlagenkapazität	Überschlägige Investitionskosten (Mio. EUR)	Überschlägige Betriebskosten (EUR/a)
Zusätzliche 3. Claus-Stufe + TGB (Maxisulf) für >98,5 % S-Rückgewinnung	540 t/d	31 (2008)	k.A.
Neue TGB (Sulfreen) für bestehende SRG für 99,5 % S-Rückgewinnung	175 t/d	18 (2006)	k.A.
Zusätzliche 3. Claus-Stufe + TGB (Superclaus) für >98,5 % S-Rückgewinnung	210 t/d	26 (2005)	600 000 (2005)
Neue SRG + TGB für >99% S-Rückgewinnung (1998)	50 t/d 100 t/d 250 t/d	12 19 35	k.A.
TGB-Anlage zur Erhöhung des S-Rückgewinnungsgrads der bestehenden SRG auf 99 % (1998)	50 t/d 100 t/d 250 t/d	1,6 2,1 2,9	k.A.
TGB-Anlage zur Erhöhung des S-Rückgewinnungsgrads der bestehenden SRG auf 99,8 % (1998)	50 t/d 100 t/d 250 t/d	3,5 4,4 6,3	k.A.
Bei den genannten Kosten handelt es sich um Anhaltswerte. Enthalten sind Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage, Einbindung in die bestehende Anlage und Inbetriebnahme. Abhängig von standortspezifischen Faktoren wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbauten an bestehenden Anlagen können sich die Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.			

Tabelle 4.92: Relative Investitionskosten für die Ertüchtigung einer bestehenden SRG mit einer Schwefelkapazität von 100 t/d

Option zur Ertüchtigung der SRG	Relative Investitionskosten 2009 ⁽¹⁾
2-stufige Claus-Anlage	100
2-stufige Claus-Anlage + 3. Claus-Stufe	109
2-stufige Claus-Anlage + TGB auf Basis SubDewpoint-Verfahren (z.B. CBA)	120
2-stufige Claus-Anlage + TGB auf Basis katalytische Direkttoxikation (z.B. SuperClaus)	130
2-stufige Claus-Anlage + neueste Sulfreen Technologie	140
2-stufige Claus-Anlage + TGB auf Basis H ₂ S-Wäsche (Amin)	194
⁽¹⁾ Basis: SRG mit einer Schwefelkapazität von 100 t/d; Einsatzgas: 80 % H ₂ S-Reichgas (95 % H ₂ S) und 20 % Gas aus Sauerwasserstripper (56 % H ₂ S, 43 % NH ₃).	

Der Bezug zur vorgeschalteten Schwefelrückgewinnungsanlage vermittelt eine Vorstellung von der Kostenrelation und entspricht der Darstellungsweise, wie sie in der Fachliteratur für diesbezügliche Kostenvergleiche üblich ist. Da die Investitionskosten für eine Schwefelrückgewinnungsanlage um ± 30 % schwanken können, ist ein Vergleich der hier angegebenen Kosten mit anderen Studien nicht ohne weiteres möglich.

Kosteneffizienzbeispiele für die Ertüchtigung verschiedener Claus-Anlagentypen mit unterschiedlichen Techniken sind in Tabelle 4.94 zusammengestellt.

Eine Betriebskostenaufschlüsselung für zwei Hydrosulfreen-Anlagen mit einer maximalen Kapazität von insgesamt 15,2 t/h (44 000 Nm³/h) ist in Tabelle 4.93 dargestellt. Die Kostenangaben beziehen sich auf einen Auslastungsfaktor von 82 % pro Anlage.

Tabelle 4.93: Betriebskostenaufschlüsselung für eine Hydrosulfreen-Anlage zur Tailgasbehandlung

	Verbrauch	Kosten (EUR/h)
Katalysator- und Betriebsmittelverbräuche		
Katalysator und Aktivkohle	bei einer angenommenen Standzeit von 5 Jahren	9,13
Heizgas für thermische Nachverbrennung	0,68 t/h	222,4
Verbrennungsluft für thermische Nachverbrennung	17,32 t/h	10,8
ND-Dampf	0,70 t/h	11,5
Kesselspeisewasser	8,81 t/h	26,4
Luft + Stickstoff	50 + 25 m ³ /h	1,7
Elektrische Energie	330 kW installierte Leistung	12,4
Insgesamt:		294,33
Energieerzeugung		
MD-Dampf	8,39 t/h	-143,7
ND-Dampf	2,90 t/h	-41,8
Insgesamt:		-185,5
Nettokosten:		109

Tabelle 4.94: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von drei SO₂-Minderungstechniken für Schwefelrückgewinnungsanlagen – Kosteneffizienz am Beispiel von 7 SRG

							Direktoxidation zu Schwefel (z.B. SuperClaus)					SubDewPoint-Verfahren (z.B. Sulfreen)				
							% S-Rückgew.	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	Marktpreis für Schwefel €/t	% S-Rückgewinnung	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK	
Basis 2006 - Claus-Verfahren							99 %	7,4 %	4 % GAK/a	3,9 €/t S	160	99,5 %	7,4 %	4 % GAK/a	2,8 €/tFF	
Anlage	Anzahl paralleler Linien	Nenn-S-Kapazität	Auslastung	Tatsächl. S-Produktion	Nachverbrennung t/a	% S-Rückgewinnung	% S-Rückgewinnung	SO ₂ -Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Bais)	Jährl. KK Basis – SClaus	Kosteneffizienz Basis–SClaus	% S-Rückgewinnung	SO ₂ -Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg Basis)	Jährl. KK Basis – Sulfreen	Kosteneffiz. SClaus – Sulfreen
		t/a	%	t/a	t/a	%	%	t/a	M€	k€/a	€/t SO ₂	%	t/a	M€	k€/a	€/t SO ₂
1	2	150 380	58 %	87 833	1 313	98,5 %	99 %	843	26,1	3 243	346	99,5 %	1 734	65,2	7 539	4 819
2	1	36 500	43 %	15 604	566	96,5 %	99 %	808	8,4	959	1 185	99,5 %	970	21,1	2 374	8 754
3	1	36 865	38 %	14 186	233	98,4 %	99 %	176	8,5	1 009	5 715	99,5 %	320	21,2	2 437	9 897
4	1	87 965	58 %	50 819	513	99,0 %						99,5 %	513	35,8	4 184	8 152
5	1	26 280	76 %	20 068	140	99,3 %						99,5 %	77	17,3	2 027	26 020
6	2	151 475	28 %	42 116	420	99,0 %						99,5 %	414	65,5	7 548	18 203
7	3	237 250	70 %	166 562	599	99,6 %										
Amin-Basis (z.B. SCOT, einsträngig)																
	% S-Rückgewinnung	Jährl. KK	Fixe BK	Variable BK												
	99,9 %	7,4 %	4 % GAK/a	5,1 €/tFF												
Anlage	% S-Rückgewinnung	SO ₂ -Frachtminderung (gg. Basis)	GAK (gg. Basis)	Jährl. KK Basis – Sulfreen	Kosteneffiz. Sulfreen–SCOT											
	%	t/a	M€	k€/a	€/t SO ₂											
1	99,9 %	2 448	98,8	11 513	5 573											
2	99,9 %	1 100	42,2	4 807	18 807											
3	99,9 %	436	42,5	4 882	21 198											
4	99,9 %	924	71,6	8 348	10 141											
5	99,9 %	240	34,7	4 037	16 851											
6	99,9 %	755	99,2	11 464	15 186											
7	99,9 %	864	129,9	15 586	18 046											
Quelle: [139, CONCAWE 6/11 2011]																
Legende: KK =Kapitalkosten, BK = Betriebskosten, GAK = Gesamtanschaffungskosten (Planung, Lieferung, Montage) FF = frischer Einsatz																

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung von Schwefelemissionen und Rückgewinnung von Schwefel.

Anwendungsbeispiele

Diese Techniken finden weltweit breite Anwendung in Raffinerien.

Tabelle 4.95: Ungefähre Anzahl großtechnischer Anlagen weltweit

Technik	Installierte Anlagen weltweit
BSR (Beavon Sulphur Reduction)	> 150 Anlagen
Clauspol	> 50 Anlagen
Sulfreen/Hydrosulfreen	>150 Anlagen in Betrieb
Superclaus	> 70 großtechnische Anlagen

Literatur

[33, Lurgi 2005], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [76, Hydrocarbon processing 2011], [107, Kohl 1997], [131, Ballaguet et al.2006], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [163, FWE 1999], [165, Ademe 1999], [166, CONCAWE 1999], [177, WRA 1999], [183, HP 1998], [200, Gilbert 2000], [224, Kerkhof 2000], [244, France 2001], [Questionnaire n°11, 14, 18, 28 (spec. attachments]

4.23.5.2.3 Nasswaschverfahren zur Behandlung von SRG-Abgas

Neben den verschiedenen Tailgasbehandlungsverfahren kommen noch weitere Techniken zur Behandlung von SRG-Abgas in Betracht, so z.B. das SNO_x-Verfahren (ein kombiniertes Verfahren zur Abscheidung von NO_x und SO_x, siehe Abschnitt 4.23.8) oder die nachstehend beschriebenen Waschverfahren.

Beschreibung

Als Alternative zu einer zusätzlichen Tailgasbehandlung setzten einige Raffinerien nichtregenerative oder regenerative Waschverfahren zur Minderung der Schwefelemissionen ihrer Schwefelrückgewinnungsanlagen ein.

- Grundsätzlich sind alle nichtregenerativen Nasswaschverfahren wie z.B. Venturi-Strahlwäscher, High-Energy-Venturiwäscher, MgO- oder Meerwasserwäsche für diese Anwendung geeignet. Ein weiterer Wäschertyp, der zur Entschwefelung von SRG-Abgas eingesetzt wird, ist der zweistufige Natronlaugewäscher (DynaWave), der mit speziellen Systemen zur Verstärkung des Quench- und Schäumeffekts ausgestattet ist, um optimale Durchmischungsbedingungen für den Stoffübergang zu erzielen. Diese Wäscher sind mit einer Tropfenabscheiderstufe und optional mit Brink-Nebelabscheidern ausgestattet.
- Regenerative Wäscher nach dem Cansolv-Verfahren werden auch zur Abgasentschwefelung in Schwefelsäureanlagen und Kraftwerken eingesetzt.

Ökologischer Nutzen

Die Entschwefelungsleistung eines DynaWave-Wäschers wird mit >99,99 % angegeben. In Raffinerien, die diese Technologie einsetzen, werden Entschwefelungsleistungen von 99,95 % erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Verbrauch von Wasser, Reaktionsmittel und Energie.

Wirtschaftlichkeit und Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Anwendbarkeit

DynaWave-Wäscher werden in zwei US-amerikanischen Raffinerien seit 2004 eingesetzt. In einer dritten Raffinerie ist dieser Wäschertyp seit 2006 in Betrieb.

In einer anderen Raffinerie wurde 2006 ein regenerativer Wäscher vier Monate lang betrieben und danach wegen technischer Probleme (die nichts mit der Cansolv-Anlage zu tun hatten) abgeschaltet.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Wie in Abschnitt 4.23.5.2.2 ausgeführt, entsteht bei der Tailgasbehandlung konzentriertes H_2S , das in die SRG zurückgeführt wird. Hierdurch erhöht sich zwar in der Regel der Schwefelrückgewinnungsgrad, aber gleichzeitig bedeutet diese zusätzliche Belastung der Claus-Anlage auch, dass weniger Kapazität für die Behandlung der sonstigen anfallenden H_2S -Gasströme vorhanden ist. Bei unterdimensionierten SRG-Anlagen oder SRG-Anlagen, die an ihre Kapazitätsgrenze arbeiten, werden daher nichtregenerative Waschverfahren bevorzugt, um eine zusätzliche Kapazitätsbelastung der SRG durch zurückgeführtes H_2S -Gas aus der Tailgasbehandlung zu vermeiden. In diesem Fall wird kein konzentrierter H_2S -Strom in die SRG zurückgeführt.

Anwendungsbeispiele

Raffinerie Sinclair der Oil Corporation-Sinclair, Raffinerie Casper and Raffinerie Tula (USA).
BP-Raffinerie Cherry Point (USA).

4.23.5.2.4 Schwefelentgasung

Beschreibung

Zur Verringerung von H_2S -Emissionen bei der Lagerung und dem Umschlag von Flüssigschwefel sowie zur Verbesserung der Produktqualität kann der H_2S - und Polysulfidgehalt des Schwefels durch Oxidation oder Behandlung mit einem geeigneten Additiv gesenkt werden.

Ökologischer Nutzen

Durch Absenkung der H_2S -Konzentrationen in der Gasphase von Schwefellagertanks werden Schadstofffreisetzungen in die Atmosphäre beim Umschlag vermieden und das Betriebspersonal ist weniger Gesundheitsbelastungen ausgesetzt. Zur Entgasung von Schwefel stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung (SNEA oder Aquisulf, Shell, Exxon und Texasgulf). Mit dem Aquisulf-Entgasungsverfahren, zum Beispiel, kann der Rest- H_2S -Gehalt des Flüssigschwefels auf unter 10 mg/kg abgesenkt werden.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine besonderen. Zudem hat die Absenkung des H_2S -Gehalts im Flüssigschwefel einen positiven Einfluss auf die Verfestigung des Schwefels, insbesondere auf die Festigkeit des Schwefelendprodukts (slates).

Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung von Sicherheitsrisiken (Toxizität und Explosionsrisiko) und Geruchsbelästigungen durch desorbiertes H_2S , das sich in der Gasphase von ortsfesten und beweglichen Behältern anreichert.

Anwendungsbeispiele

Ende 2005 waren über 50 Aquisulf-Anlagen zur Schwefelentgasung mit Kapazitäten von 20 – 3 600 t/d in Betrieb.

Literatur

[33, Lurgi 2005], [207, TWG 2001]

4.23.5.3 **Abscheidung von Schwefelwasserstoff und leichtflüchtigen Merkaptanen**

Beschreibung

Dieses Verfahren beruht auf der Reaktion von H_2S mit Eisenverbindungen (Fe_3O_4 und Fe_2O_3) unter Bildung von FeS_2 (Pyrit) entweder in einem Festbettreaktor oder durch intermittierende Dosierung eines körnigen Adsorbens.

Ökologischer Nutzen

Verfahren zur Minderung von Geruchsbelästigungen und zur Feinreinigung von Abgasströmen.

Anwendbarkeit

Das Verfahren findet Anwendung in Abwasserbehandlungsanlagen, zur Reinigung von Verdrängungsluftströmen aus Straßentankfahrzeugen, bei der Lagerung und dem Transport von Öl sowie in Bitumenanlagen. Eine nachgeschaltete Feinreinigungsstufe zur Abscheidung von höheren Merkaptanen und Dimethyldisulfid wird unter Umständen zur weiteren Geruchsminderung erforderlich.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verfahren zur Minderung von Geruchsbelästigungen und zur Feinreinigung von Abgasströmen.

Anwendungsbeispiele

Über 1 000 Anwendungen weltweit. Das Verfahren wird unter dem Namen SulfaTreat lizenziert.

Literatur

[183, HP 1998]

4.23.5.4 **Maßnahmen zur Minderung von Schwefeldioxidemissionen**

Raffinerierauchgase oder -abgase können im unbehandelten Zustand SO_2 -Gehalte von 1 500 – 7 500 mg/m^3 aufweisen. Die Rauchgasentschwefelung dient der Abscheidung von SO_2 aus diesen Gasen. Vielfach wird hierzu ein alkalisches Sorptionsmittel eingesetzt, in das SO_2 unter Bildung eines festen Reaktionsprodukts eingebunden wird. Für die Rauchgasentschwefelung stehen verschiedene Verfahren mit unterschiedlichen SO_2 -Minderungsgraden zur Verfügung. In jüngerer Zeit ist eine Entwicklung hin zu absorptiven/katalytischen regenerativen Verfahren zu verzeichnen, bei denen die Absorptionslösung regeneriert und in den Prozess zurückgeführt wird. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung in der chemischen Industrie [6, COM 2003] zu finden.

Bei den Rauchgasentschwefelungsverfahren unterscheidet man zwischen regenerativen und nicht regenerativen Verfahren. Darüber hinaus stehen Verfahren zur simultanen Abscheidung von SO_x , Staub und NO_x zur Verfügung. Diese Kombinationsverfahren sind konkurrenzfähig mit Verfahren, bei denen jeweils separate Aggregate zur Entschwefelung (d.h. Nasswäscher) und Entstickung (d.h. SCR) eingesetzt werden.

Nichtregenerative Verfahren

Trockensorptions- und Sprühabsorptionsverfahren arbeiten nach demselben Prinzip wie Kalksteinwäscher, d.h. Reaktion von SO₂ mit einem Absorbens auf Calciumbasis, allerdings ohne den verfahrenstechnischen Aufwand zur Erzeugung von hochwertigem Gips als Nebenprodukt. Als Reaktionsprodukt fällt ein Gemisch aus Sulfiten, Sulfaten und Flugasche an, für das es wenige bzw. keine Verwertungsmöglichkeiten gibt. Mit Trockensorptionsverfahren lassen sich bei relativ niedrigen SO_x-Rohgaskonzentrationen mittlere SO₂-Abscheidegrade erreichen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein pulverförmiges Sorptionsmittel in den Verbrennungsraum zugegeben wird. Als trockene Sorptionsmittel kommen Kalkstein oder Kalkhydrat zum Einsatz (bei kleineren Kesseln wird reaktiveres Natriumbicarbonat (NaHCO₃) in den Rauchgaskanal dosiert).

Das Meerwasserwaschverfahren macht sich die natürliche Alkalinität (Bicarbonat) von Meerwasser für die SO₂-Abscheidung zunutze. Hierdurch sind potenziell hohe Abscheidegrade möglich. Das beladene Waschwasser enthält Sulfat und Chlorionen, die als natürliche Bestandteile auch in Meerwasser enthalten sind.

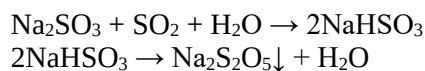
Beim Walther-Verfahren wird wässriges Ammoniak in den Abgasstrom eingedüst und reagiert mit SO₂ unter Bildung von Ammoniumsulfit, das anschließend zu Sulfat oxidiert wird. Die Ammoniumsalzlösung aus der Waschstufe wird in einer nachgeschalteten Verdampfungsstufe konzentriert und das dabei entstehende feste Produkt anschließend granuliert. Als Endprodukt entsteht ein verkaufsfähiges Düngemittel.

Die heutigen Kalksteinwäscher zeichnen sich gegenüber früheren Wäschergenerationen durch wesentliche Verbesserungen in der Auslegung und eine einfachere Ausführung aus. Als Sorptionsmittel kommt in der Regel eine Kalkstein-/Wassersuspension zur Anwendung. Zur Gipserzeugung wird Luft in den Wäscherumpf eingeblasen (Zwangsoxidation).

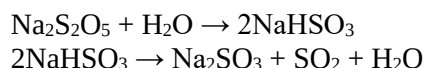
Regenerative Verfahren

Regenerative Verfahren werden vielfach zur Abgasentschwefelung in Raffinerien eingesetzt. Das erste regenerative Verfahren war das Wellman-Lord-Verfahren, gefolgt vom Cansolv- und Laborb-Verfahren.

Das am häufigsten eingesetzte regenerative Verfahren ist das Wellman-Lord-Verfahren, bei dem das Natriumsulfit-/Natriumbisulfit-Gleichgewicht genutzt wird. In einem ersten Schritt wird SO₂ in einer wässrigen Natriumsulfitlösung unter Bildung von Natriumbisulfit (NaHSO₃) absorbiert. Durch Absenkung der Temperatur wird anschließend Natriumbisulfit in Natriumpyrosulfit (Na₂S₂O₅) umgewandelt, das aufgrund seiner niedrigeren Löslichkeit ausfällt.



Durch Wiederaufheizen des Fällprodukts in Gegenwart von Wasser tritt die umgekehrte Reaktion auf. Natriumsulfit kristallisiert aus und SO₂-haltige Brüden entweichen. Mit dem Natriumsulfit wird wieder eine frische Waschlösung angesetzt.



In US-Ölraffinerien, die dieses Verfahren zur Tailgasbehandlung einsetzen, wird das zurückgewonnene SO₂ in die SRG zurückgeführt.

Das regenerative Cansolv-Verfahren verwendet eine wässrige Aminlösung zur selektiven Absorption von Schwefeldioxid. Das zu behandelnde Rauchgas wird zunächst in einem Vorwäscher mit Wasserdampf gesättigt und anschließend mit der Aminlösung in Kontakt gebracht. Die beladene Aminlösung wird in einem Dampfstripper regeneriert. Um eine Anreicherung von Salzen zu vermeiden, muss ein Teilstrom der Aminlösung ausgeschleust und

gereinigt werden. Als Nebenprodukt fällt bei diesem Verfahren wasserdampfgesättigtes SO_2 -Gas an, aus dem das SO_2 durch Strippen mit Dampf zurückgewonnen wird.

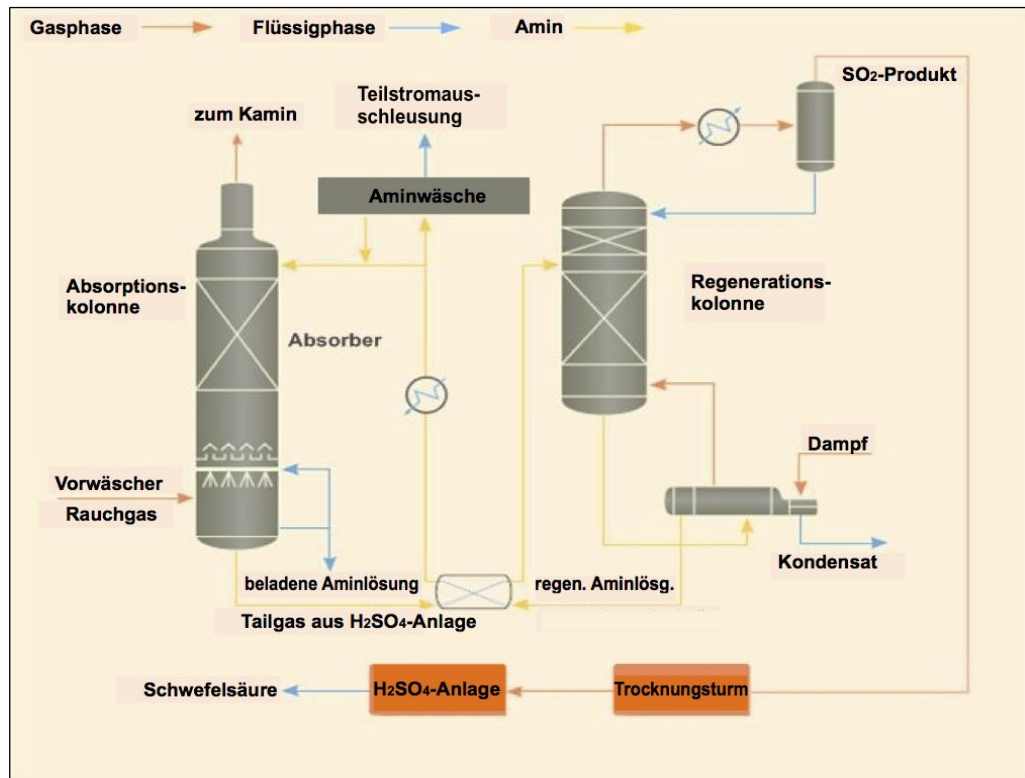


Abbildung 4.55: Verfahrensschema des regenerativen Cansolv-Waschverfahrens

Beim regenerativen Labsorb-Verfahren erfolgt die Absorption von SO_2 in einer wässrigen Natriumsulfatlösung. Als Endprodukt fällt SO_2 -Reichgas mit einer Konzentration von $>90\%$ an, das der SRG oder einer Schwefelsäureanlage zugeführt werden kann. Die Waschlösung wird mit Hilfe von ND-Dampf regeneriert, so dass der Prozess praktisch abwasserfrei ist. Abbildung 4.56 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild einer Labsorb-Anlage bestehend aus einer SO_2 -Absorptionsstufe mit nachgeschalteter Regenerationsstufe.

In der Absorptionsstufe wird das Abgas zunächst in einem Vorwäscher entstaubt und gekühlt. Als Waschmedium dient Wasser mit einem niedrigen pH-Wert. Als Absorbens kommt eine patentierte Waschlösung bestehend aus Natriumhydroxid (NaOH) und Phosphorsäure (H_2PO_4) zur Anwendung.

Der Regenerationsteil besteht aus einem dampfbeheizten Verdampfer, in dem das SO_2 aus der hochkonzentrierten Waschlösung ausgetrieben wird, gefolgt von einem Nebel-/Flüssigkeitsabscheider, einem Stripper und Kondensator. Das wasserdampfgesättigte SO_2 -Reichgas verlässt den Kondensator als Produkt, während die Wasserphase nach Strippen mit Dampf in den Prozess zurückgeführt wird. Zur Erzeugung des notwendigen ND-Dampfs für die Herstellung der Waschlösung kann der Anlage ein Abhitzeessel vorgeschaltet werden, womit sich die Betriebskosten insgesamt weiter reduzieren.

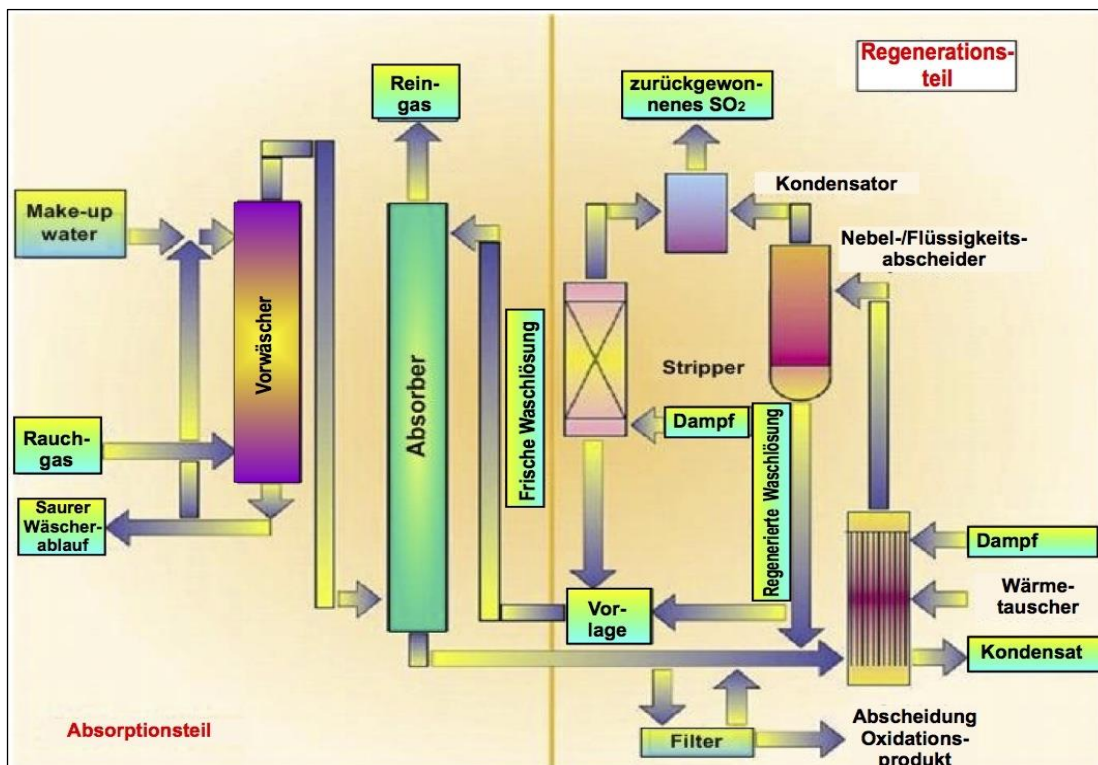


Abbildung 4.56: Vereinfachtes Fließschema des regenerativen Laborsorb-Waschverfahrens

SN_{O_x} ist ein regeneratives katalytisches Verfahren bestehend aus einer Vorentstaubungsstufe, einer WSA-Stufe (direkt im Anschluss beschrieben) und einer SCR-Stufe zur gleichzeitigen Rauchgasentschwefelung, -entstickung und -entstaubung. Das Verfahren zeichnet sich durch hohe Minderungsgrade für SO_2 , NO_x und Staub aus. Eine nähere Beschreibung ist in Abschnitt 4.23.8 zu finden.

WSA (waste gas sulphuric acid) ist ein katalytisches Festbettverfahren zur Kondensation und Rückgewinnung von konzentrierter Schwefelsäure, das sich auch für Abgase mit hohem Feuchtegehalt (keine vorgeschaltete Trocknung notwendig) eignet. Um eine Verstopfung des Kalium-Vanadium-Katalysators zu vermeiden, muss das Abgas allerdings gründlich vorentstaubt werden (auf max. 1 mg/Nm^3). Die Gastemperatur sollte auf $400 - 420 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt werden. SO_2 reagiert mit Restsauerstoff unter Bildung von SO_3 , das anschließend mit verbleibendem Wasserdampf reagiert. Die entstehende Schwefelsäure wird mit einer Reinheit von $93 - 98 \text{ } \%$ auskondensiert. Vor Eintritt in die katalytische Stufe müssen die Wasser- und Luftkonzentrationen eventuell eingestellt werden.

Ökologischer Nutzen

Die nachstehende Tabelle vermittelt einen allgemeinen Überblick über die erreichbaren Entschwefelungsleistungen.

Bezeichnung des Verfahrens	Nichtregenerative Rauchgasentschwefelung	Regenerative katalytische Rauchgasentschwefelung
Minderungsgrad	90 % (500 mg/Nm^3)	95 – 98 % ($250 - 100 \text{ mg/Nm}^3$)
Beispiel: Raffineriekapazität: 5Mt/a, 120 000 t/a flüssige Raffineriebrennstoffe, 180 000 t/a Raffinerieheizgas. Rauchgasvolumenstrom $1,68 \times 10^9 \text{ Nm}^3/\text{a}$. Luftschadstoff: SO_2 -Ausgangskonzentration: $5,000 \text{ mg/Nm}^3$ (für flüssige Raffineriebrennstoffe mit 3 % S). Gesamtfracht 8 400 t/a .		

Die für die einzelnen Verfahren berichteten Minderungsgrade sind in Tabelle 4.96 widergegeben.

Tabelle 4.96: Ökologischer Nutzen der einzelnen Rauchgasentschwefelungsverfahren

Entschwefelungsverfahren	SO ₂ -Minderungsgrad (%)	Sonstige Vorteile
Trockensorption alleine	50 - 70	
Trockensorption und Sprühabsorption	>92	Wie die Nasswaschverfahren ermöglicht auch das Sprühabsorptionsverfahren die effektive gleichzeitige Abscheidung von SO ₂ , SO ₃ , Chlor und Fluor (> 90 % für Schwefelverbindungen, 70 - 90 % für Halogenide).
Meerwasserwäsche	85 – 98	Das beladene saure Waschwasser fließt vom Absorber im freien Gefälle zur Abwasseraufbereitung. Hier wird das absorbierte SO ₂ unter Einblasen von Luft in gelöstes Sulfat überführt und das Meerwasser mit Sauerstoff gesättigt (CSB-Eliminierung). Der pH-Wert wird teils durch Zugabe von Meerwasser, teils durch Belüftung im neutralen Bereich eingestellt. Das Prozessabwasser wird direkt ins Meer eingeleitet.
Walther	>88	Als Endprodukt entsteht ein verkaufsfähiges Düngemittel, für das bestimmte Qualitätsanforderungen einzuhalten sind (insbesondere in Bezug auf den Schwermetallgehalt).
Kalksteinwaschverfahren	92 - 98	Bei niedrigem Chlorgehalt des Rauchgases ist der Abwasseranfall bei diesem Verfahren minimal.
Wellman-Lord	98 (100 mg/Nm ³)	Als Produkt wird Schwefel erzeugt. Durch Eindüsen von Ammoniak wird SO ₃ zu Ammoniumsulfat umgesetzt, das unter bestimmten Bedingungen als Düngemittel verwendet werden kann (Kriterium ist insbesondere der Schwermetallgehalt).
Cansolv	98	Das als Nebenprodukt anfallende SO ₂ -Reichgas hat eine hohe Reinheit und kann zu Schwefelsäure, elementarem Schwefel u.s.w. weiterbearbeitet werden.
Labsorb	>85	Keine vorherige externe Rauchgaskühlung erforderlich. Extrem niedriger Chemikalienverbrauch. Abgesehen von kleineren Mengen an Natriumsulfatsalzen, die weniger als 1 % der beim Kalksteinwaschverfahren anfallenden Rückstandsmenge ausmachen, fallen keine Rückstände an. Das zurückgewonnene SO ₂ hat eine hohe Reinheit (>90 %) und kann als Chemikalie eingesetzt werden oder der bestehenden SRG zur Schwefelrückgewinnung zugeführt werden.
SNO _x	94 – 96,6 %	Minderungsgrade bis zu 96 % für Stickstoffoxide. Staub wird nahezu vollständig abgeschieden.
WSA	99 ⁽¹⁾	Gleichzeitige Verringerung der NO _x -Emissionen bei Integration in das SNO _x -Verfahren. In Kombination mit SCR wird ein NO _x -Minderungsgrad von 95 % erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen

Spezifische Daten zum Energieverbrauch (mit den entsprechenden Auswirkungen auf die CO₂-Emissionen) der einzelnen Rauchgasentschwefelungsverfahren liegen nicht vor. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen [7, COM 2006] zu finden.

Tabelle 4.97: Medienübergreifende Auswirkungen der einzelnen Rauchgas-entschwefelungsverfahren

Entschwefelungsverfahren	Medienübergreifende Auswirkungen
Trockensorption und Sprühabsorption	Das bei diesem Verfahren entstehende Reaktionsprodukt enthält nicht umgesetzten Kalk und muss daher vor Deponierung einer Behandlung unterzogen werden.
Trockensorption	Für die Entsorgung des Reaktionsprodukts gelten die gleichen Auflagen wie für das Reaktionsprodukt aus dem Sprühabsorptionsverfahren.
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, Lösemittlextraktion, NaOH-Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Bei diesen Verfahren fallen in der Regel große Abfallmengen an.
Meerwasserwäsche	Flugasche sowie staubgebundene Schwermetalle und organische Verbindungen werden ausgewaschen/absorbiert und gelangen mit dem beladenen Waschwasser ins Meer.
Walther	Bei diesem Verfahren fallen weder feste Reaktionsprodukte noch Abwasser an. Staub und eventuell vorhandene staubgebundene Schwermetalle im zu reinigenden Abgas werden in das Produkt eingebunden.
Kalksteinwaschverfahren	Das bei der Gipsentwässerung anfallende Abwasser enthält suspendierte Feststoffe sowie Spuren sonstiger Verunreinigungen (Metalle, Chloride) und muss einer Abwasseraufbereitung bestehend aus Sedimentation, Flockung und Entwässerung in einer Filterpresse unterzogen werden. Der Filterkuchen wird auf einer Deponie entsorgt, das gereinigte Wasser in den Vorfluter geleitet.
Wellman-Lord	Staub: Da NH ₃ zur Umsetzung von SO ₃ eingedüst wird, besteht das getrocknete Reaktionsprodukt zu 80 % aus (NH ₄) ₂ SO ₄ und kann als Düngemittel in der Landwirtschaft oder als Ausgangsstoff für die NH ₃ -Herstellung eingesetzt werden. Das beladene Waschwasser aus der Vorwaschstufe hat einen pH-Wert von etwa 2 und muss neutralisiert und gestrippt werden. Das gereinigte Abwasser kann noch Ammoniakkonzentrationen bis zu 100 mg/l aufweisen. Gewöhnlich liegen die Ammoniakwerte jedoch im Bereich von 10 bis 50 mg/l.
Cansolv	Keine Angaben verfügbar.
Labsorb	Nebenwirkungen und Nachteile sind bislang nicht bekannt.
SNO _x	Siehe Abschnitt 4.23.8
WSA	Siehe Abschnitt 4.23.8

Betriebsdaten

Tabelle 4.98: Betriebsdaten der einzelnen Rauchgasentschwefelungsverfahren

Entschwefelungsverfahren	Betriebsdaten
Trockensorption und Sprühabsorption	Da es sich hier um ein Trockenverfahren handelt, ist die Korrosionsgefahr niedriger als bei Nasswaschverfahren. Daher kann der Absorber in der Regel in Normalstahl (ohne Innenbeschichtung) ausgeführt werden. Allerdings ist ein Säureangriff durch hygroskopische Calciumchloride, die sich an den Absorberwandungen ablagern, nicht ausgeschlossen. Die Rückführung des Reaktionsprodukts über das feuchte Abgas in den Sorbensvorlagebehälter kann zu Verstopfungsproblemen führen. Eine regelmäßige Reinigung ist erforderlich.
Trockensorption	Da HCl mit diesem Verfahren nicht effektiv abgeschieden wird, darf der Cl-Gehalt des Brennstoffs 0,3 % nicht überschreiten, um Korrosionsprobleme zu vermeiden.
Meerwasserwäsche	Vorteile dieses Verfahrens sind der einfache Betrieb und folglich die hohe Verfügbarkeit.
Walther	Bei Einsatz von Brennstoffen mit hohem Chlorgehalt kann es zur Bildung von Chloridaerosolen sowie einer sichtbaren Rauchgasfahne kommen. Der Aerosolbildung kann durch Betrieb des Absorbers mit einem höheren L/G-Verhältnis sowie Einsatz von Nasselektrofiltern entgegengewirkt werden. Sulfatablagerungen können durch Ausblasen mit heißem Abgas oder durch Spülen mit Wasser entfernt werden. NO _x hat keinen Einfluss auf die Entschwefelungsleistung und reagiert nicht mit Ammoniak.
Kalksteinwaschverfahren	Durch optimale Auslegung (großzügige Bemessung des Bedüsungssystems und der Mischer, Einrichtungen zum Spülen der Tropfenabscheider usw.) können Ablagerungen und Verstopfungen weitgehend vermieden werden. Zur Erzeugung von hochwertigem Gips ist eine Zwangsbelüftung des Wäschersumpfs, eine optimale pH-Wertregelung sowie der Einsatz eines qualitativ hochwertigen Kalksteins (CaCO ₃ mit einer Reinheit von > 93 %) erforderlich. Ferner müssen Staub und Spurenstoffe, insbesondere Chlor, in einer vorgeschalteten Wäsche weitestgehend abgeschieden werden. Der erzeugte Gips muss außerdem entwässert und eventuell einer Wäsche unterzogen werden. Durch Zugabe organischer Puffer (wie z.B. Adipate und zweibasische Säuren) zur pH-Wertregelung kann der SO ₂ -Stoffumsatz in der Regel um 4 % gesteigert werden. Die früheren Korrosionsprobleme sind mittlerweile unter Kontrolle. Häufig ist der Wäscher mit einer Innengummierung versehen, die allerdings verschleißanfällig ist.
Wellman-Lord	Betriebsprobleme können sich hinsichtlich Verstopfungen, Korrosion und Erosion ergeben. Im Vorwäscher können sich Ammoniumsulfatablagerungen bilden. Die Verdampfeinheit ist aufgrund der abrasiven Salzsuspension verschleißanfällig. Hinzu kommen das Risiko der Stillstandskorrosion und mechanische Beanspruchungen durch die Hochleistungszentrifuge.
Cansolv	Keine Angaben verfügbar.
Labsorb	Im Raffineriesektor wird dieses Verfahren bislang nur in FCC-Anlagen angewendet.
SNO _x	Siehe Abschnitt 4.23.8
WSA	Keine Angaben verfügbar.

Anwendbarkeit

Generell ist anzumerken, dass der Platzbedarf aufgrund der Baugröße der Wäscher und der Nebenanlagen erheblich ist, was zu Einschränkungen für eine Nachrüstung führen kann.

Tabelle 4.99: Anwendbarkeit der einzelnen Entschwefelungsverfahren

Entschwefelungsverfahren	Anwendbarkeit
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern Lösemittelextraktion, NaOH-Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Wegen des anfallenden Abfalls werden diese Verfahren i.d.R. bei kleinen abzuschheidenden SO ₂ -Mengen eingesetzt, z.B. in Spezialraffinerien oder kleinen Erdgasraffinerien.
Meerwasserwäsche	Da die (schwermetallhaltigen) Staubpartikel ausgewaschen und mit dem Meerwasser ausgetragen werden, muss dem Meerwasserwäscher eine Entstaubungseinrichtung vorgeschaltet werden.
Walther	Dieses Verfahren eignet sich nicht für schwefelreiche Brennstoffe, da in diesem Fall Ammoniumsulfate gebildet werden, die zu erhöhtem Ammoniakslupf führen. Letztere sind problematisch wegen der damit verbundenen Korrosionsgefahr und Aerosolemissionen.
Wellman-Lord	Trotz der erreichbaren hohen Reingasqualität konnte sich dieses Verfahren wegen des großen verfahrenstechnischen Aufwands nicht am Markt durchsetzen.
Cansolv	
Labsorb	Im Raffineriesektor wird dieses Verfahren erfolgreich in FCC-Anlagen angewendet.
SNO _x	Dieses Verfahren wird erfolgreich zur Vorort-Regeneration von H ₂ SO ₄ in Alkylierungsanlagen, zur Behandlung von H ₂ S-Gasen (TGB) und Regeneratorrauchgas (FCC-Anlage) sowie in Kraftwerken eingesetzt, die mit schwefelreichen Brennstoffen und Rückständen befeuert werden.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.100: Wirtschaftlichkeit der einzelnen Entschwefelungsverfahren

Entschwefelungsverfahren	Wirtschaftlichkeit
Trockensorption	35 – 55 EUR/kWth (Blockleistung: 75 – 300 MW). Die jährlichen Betriebskosten liegen in etwa in Höhe der Investitionskosten.
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, Lösemittelextraktion, NaOH-Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Im Vergleich zu anderen Rauchgasentschwefelungsverfahren sind diese Verfahren sehr kostengünstig.
Meerwasserwäsche	Niedrige Investitions- und Betriebskosten (Es werden keine Chemikalien zur Herstellung der Waschlösung benötigt; in Einzelfällen wird Magnesiumhydroxid zur pH-Werteinstellung zugegeben).
Kalksteinwaschverfahren	75 – 180 EUR/kWth (Blockleistung: 75 – 300 MW). Die jährlichen Betriebskosten liegen in etwa in Höhe der Investitionskosten. Investitionskosten: EUR 10 – 20 Mio. Betriebskosten: EUR 1,6 – 4 Mio./a, Rauchgasvolumenströme 200 000 – 650 000 Nm ³ /h. Die Kostenangaben beziehen sich auf die Ausrüstungen innerhalb der Anlagengrenzen und sind als grobe Richtwerte basierend auf Preisen von 1998 zu verstehen. Enthalten sind Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage und Inbetriebnahme. Standortspezifische Faktoren wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbauten an bestehenden Anlagen können die Kosten erheblich beeinflussen und in einigen Fällen zu Kostensteigerungen um ca. 50 % führen.
Wellman-Lord	Die Investitionskosten für eine Anlage zur Reinigung eines Rauchgasvolumenstroms von 500 000 Nm ³ /h mit einem SO ₂ -Gehalt von 0,8 % werden auf USD 50 Mio. beziffert. Berücksichtigt sind hierbei Lizenzgebühren, Engineering, Lieferung der Ausrüstungen, Montage und Inbetriebnahme.
Cansolv	Keine Angaben verfügbar.
Labsorb	Dieses Verfahren ermöglicht hohe Betriebskosteneinsparungen gegenüber nichtregenerativen Nasswaschverfahren aufgrund des sehr geringen Chemikalienverbrauchs zur Herstellung der Absorptionslösung und der Energieeffizienz. Siehe Kostenangaben für die Anwendung in FCC-Anlagen in Abschnitt 4.5.6.
SNO _x - WSA	Siehe Abschnitt 4.23.8.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Tabelle 4.101: Hauptgründe für den Einsatz der einzelnen Entschwefelungsverfahren im Überblick

Entschwefelungsverfahren	Treibende Kraft für die Umsetzung
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, Lösemittel-extraktion, NaOH-Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Entschwefelung von Abgasen mit niedrigem SO ₂ -Gehalt.
Wellman-Lord	Dieses Verfahren kann für spezielle Industriestandorte, an denen schwefelreiche Brennstoffe eingesetzt werden, attraktiv sein (in Raffinerien in den USA, Japan und Österreich).
Cansolv	
Labsorb	Das erzeugte Nebenprodukt kann direkt zu flüssigem SO ₂ , Schwefelsäure oder Elementarschwefel weiterverarbeitet werden. Geeignet für Industrieprozesse, in denen Rauchgase mit hohen Gehalten an Schwefelverbindungen anfallen, wie z.B. Claus-Tailgas und Regeneratormuchgas in der FCC-Anlage, aber auch für fossil befeuerte Kessel und Röstgase in NE-Metallhütten.

Anwendungsbeispiele

Tabelle 4.102: Anwendungsbeispiele für Entschwefelungsverfahren

Entschwefelungsverfahren	Anwendungsbeispiele
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, NaOH-Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Diese Verfahren finden in einigen kleineren Raffinerien sowie in Erdgasanlagen Anwendung.
Meerwasserwäsche	Das Verfahren wird zum Teil (Stand 1994: 2 500 MW _e /47 Anlagen) im Kraftwerksbereich, aber auch in Hüttenwerken, Raffinerien und hinter Ölfeuerungen (3 % S) eingesetzt.
Kalksteinwäsche	Die Kalksteinwäsche hat sich in der Praxis hervorragend bewährt und ist gekennzeichnet durch eine hohe Verfügbarkeit. Kalksteinwäscher werden in vielen Kraftwerken eingesetzt. In Deutschland wird das Verfahren z.B. zur Rauchgasentschwefelung hinter drei ölbefeuerten Kesseln im Kraftwerk der TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland eingesetzt. Als Brennstoffe werden hier Vakuumrückstände, Visbreakerrückstände und FCC-Slurry verwendet.
Wellman-Lord	Weltweit sind mehr als 40 Anlagen in Betrieb, z.B. in FCC-Anlagen
Cansolv	Das Cansolv-Verfahren findet in Schwefelsäure-, FCC- und Verkokungsanlagen Anwendung.
Labsorb	ESSO Norge in Slagentangen (Norwegen, 1994) - ENI S.p.A. in Sannazzaro (Italien, 2000) - Raffinerie VALERO in Paulborough, NJ (USA, 2002)
SNO _x – WSA	Weltweit sind über 25 Anlagen erfolgreich in Betrieb. Im Raffineriesektor wird das Verfahren in der AGIP Raffinerie Gela (Italien 1997) sowie in der Raffinerie Schwechat der OMV AG (Österreich, 2007) zur Rauchgasentschwefelung in mit schwefelreichem Petrolkoks und Rückständen befeuerten Kraftwerken eingesetzt.

Literatur

[21, ENI SpA 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [108, Cansolv 2010], [163, FWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [200, Gilbert 2000], [201, Manduzio 2000], [218, HMIP UK 2000], [221, Italy 2000]

4.23.5.5 Schwefelrückgewinnungsleistung und Leistungsschwankungen von Schwefelrückgewinnungsanlagen

Tabelle 4.103 zeigt die erreichten Schwefelrückgewinnungsgrade von Schwefelrückgewinnungsanlagen (SRG + TGB) in einer Reihe europäischer Raffinerien.

Der Schwefelrückgewinnungsgrad wurde aus den vorhandenen Emissionsmesswerten (angegeben als SO₂-Konzentration hinter der Nachverbrennungsstufe und vorliegend als Zeitreihe) unter Zugrundelegung einiger Annahmen berechnet:

- Zusammensetzung des SRG-Einsatzgases
- Reingasvolumenstrom
- H₂S-Gas/Heizgas-Verhältnis für die Nachverbrennung (4 % für SRG 12)

Tabelle 4.103: Berichtete Schwefelrückgewinnungsgrade für ausgewählte Schwefelrückgewinnungsanlagen in der EU

	Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG) Nr.							
	1	2	4	6	8	9	11	12
Claus-Verfahrensvariante	2-stufige Claus	2-stufige Claus	2-stufige Claus	2-stufige Claus	2-stufige Claus	2-stufige Claus	2-stufige Claus	3 Linien
TGB-Verfahren	Super-Claus	Super-Claus	ClausPol	Super-Claus	Super-Claus	Super-Claus	Hydro-Sulfreen	Aminwäsche
Verarbeitung von SWS*-Gas	JA	JA	JA	JA (**ZSWS)	JA (**ZSWS)	JA	JA	JA
MIN MMW S-Rückgewinnungsgrad	98,2 %	98,0 %	98,2 %	99,2 %	99,4 %	98,8 %	99,2 %	99,91 – 99,93 %
MAX MMW S-Rückgewinnungsgrad	99,0 %	98,7 %	98,9 %	99,6 %	99,5 %	99,3 %	99,5 %	99,98 – 99,97 %
* SWS: Sauerwasserstripper **ZSWS: Zweistufiger Sauerwasserstripper MMW=Monatsmittelwert Quelle: [145, TWG CONCAWE 2012]								

Die Schwankungen des Schwefelrückgewinnungsgrads und der SO₂-Reingaskonzentrationen am Kamin sind in Abbildung 4.57 und Abbildung 4.58 am Beispiel unterschiedlicher SRG+TGB-Konfigurationen dargestellt.

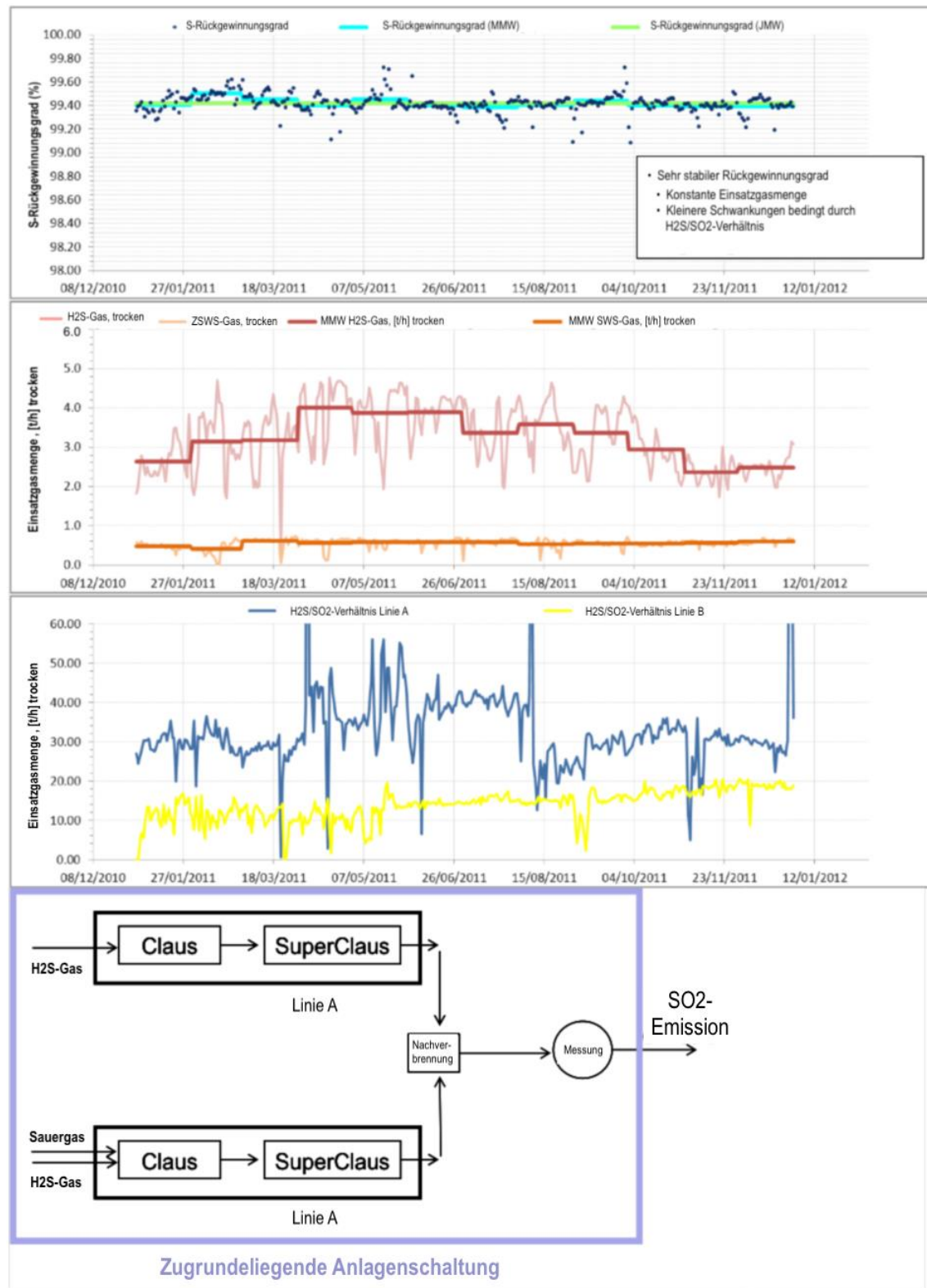


Abbildung 4.57: Tagesschwankungen des Schwefelrückgewinnungsgrads einer zweisträngigen SRG mit SuperClaus-Anlage zur Tailgasbehandlung (Datensatz 8)

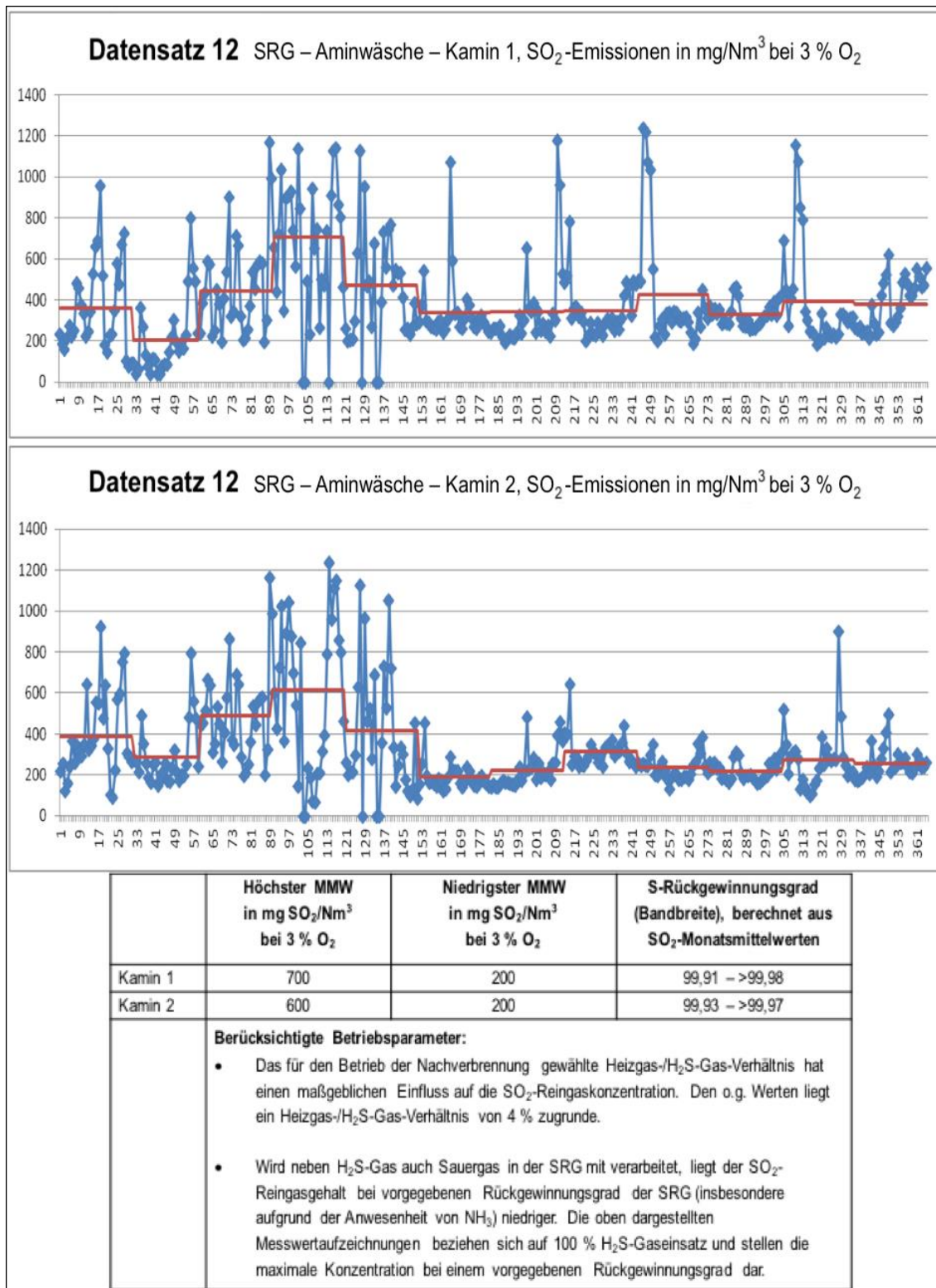


Abbildung 4.58: Tagesschwankungen des Schwefelrückgewinnungsgrads und der SO₂-Reingaskonzentration einer dreisträngigen SRG mit zweistufiger Tailgasbehandlung auf Basis Aminwäsche (SCOT) (Datensatz 12)

4.23.6 Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen

Beim Umlagern von Flüssigkeiten in atmosphärische Behälter wird das dort vorhandene Gemisch aus Dämpfen und Gas (meist Luft, aber auch Inertgase) verdrängt und entweicht häufig ins Freie. Da es sich bei den dabei freigesetzten Dämpfen um flüchtige organische Verbindungen, d.h. Ozonvorläufersubstanzen, handelt, werden diese Umlagerungsvorgänge als umweltgefährdend eingestuft. Gemäß EU-Richtlinie 94/63/EG (Stufe 1) sind die Mitgliedsländer dazu verpflichtet, die in den Anhängen der Richtlinie aufgeführten spezifischen Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen umzusetzen. Weiterhin schreibt die Richtlinie den Einsatz von Dämpferückgewinnungsanlagen vor, um die Freisetzung von Dämpfen in die Atmosphäre zu vermeiden. Dämpferückgewinnungsanlagen dienen der Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen zur anschließenden Verwertung. Wenn eine Dämpferückgewinnung aus wirtschaftlichen Gründen nicht gerechtfertigt ist, kommt eine Dämpfebeseitigungsanlage zur Anwendung. Beide Techniken zusammen werden unter dem Überbegriff Dämpfebehandlung zusammengefasst.

4.23.6.1 Techniken zur Vermeidung, Erkennung und Minderung diffuser VOC-Emissionen

4.23.6.1.1 Techniken zur Vermeidung/Verminderung von VOC-Emissionen im Rahmen der verfahrens- und anlagentechnischen Auslegung

Beschreibung

Techniken zur Minderung von VOC-Emissionen können sowohl bei der

- verfahrenstechnischen als auch bei der
- anlagentechnischen Auslegung

berücksichtigt werden.

Verfahrenstechnische Auslegung

Die Auslegungsparameter (Temperatur, Druck, Dampfdruck des Prozessmediums) haben einen Einfluss auf die Höhe diffuser Emissionen. Diese Parameter sind jedoch nicht frei wählbar, sondern hängen ihrerseits wiederum von anderen Parametern ab (z.B. Katalysatoraktivität, Verfügbarkeit von Betriebsmitteln wie Kühlluft, Wasser oder Dampf). In einigen Anwendungen mit niedrigeren Betriebstemperaturen und -drücken sowie niedrigeren Dampfdrücken der Kohlenwasserstoffe sind auch die diffusen Emissionen entsprechend niedriger [110, ESA 2005].

Mögliche Techniken zur Reduzierung diffuser Emissionen, die bei der verfahrenstechnischen Auslegung von Raffinerieprozessen in Betracht kommen, umfassen:

- Abwägung zwischen der Reinheit des Einsatzstoffs, den Verarbeitungsschritten, der Produktqualität und des Abfallanfalls
- Teilstrombehandlung von mit flüchtigen organischen Verbindungen (Gemischen) belasteten Abwasserströmen durch Strippen, Rektifikation und Extraktion oder entsprechende Verfahrenskombinationen zur Abtrennung von Stoffen, die zu diffusen Emissionen führen (siehe Abwasserbehandlung in Unterkapitel 4.24).

Anlagentechnische Auslegung

Die Auswahl der Anlagenkomponenten und deren Schaltung hat einen wesentlichen Einfluss auf die Höhe diffuser Emissionen. Bei Neuanlagen bestehen in der Auslegungsphase viele Möglichkeiten, verschiedenste Techniken zur Reduzierung des Potenzials für diffuse Emissionen einzuplanen. Bei bestehenden Anlagen sollte angestrebt werden, einen Großteil dieser Techniken nach und nach im Rahmen des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses umzusetzen.

Techniken zur Minderung diffuser Emissionen in Raffinerien durch Auswahl und Schaltung der Anlagenkomponenten umfassen:

- Begrenzung der Anzahl potenzieller Emissionsquellen, z.B. durch
 - geeignete Rohrleitungsanordnungsplanung, wie z.B.
 - Minimierung der Länge von Rohrsträngen
 - Reduzieren der Anzahl an Flanschen (Verbindungen), Armaturen und Schraubfittings
 - Einsatz von Schweißfittings und geschweißten Rohren
 - Reduzierung der Anzahl an Pumpen durch andere Fördermöglichkeiten, wie z.B. Schwerkraft, soweit möglich
- Maximierung der Rückhaltung im Prozess, z.B. durch
 - Teil- oder Komplettinhausung von Entwässerungssystemen und Abwasserpuffer- und Behandlungsbecken
 - Minimierung von Emissionen bei der Probenahme durch Verwendung geschlossener Probenahmesysteme oder Inline-Analysegeräten
 - Anwendung eines Entleerungssystems für Wartungszwecke, um Emissionen aus offenen Entwässerungssystemen zu vermeiden
- Auswahl hochwertiger Ausrüstungen und Komponenten, wie z.B.
 - Ventile mit Doppelstopfbuchspackungen oder gleichwertigen Abdichtungen
 - Einsatz qualitativ hochwertiger Dichtungen in kritischen Anwendungen
 - Pumpen/Verdichter/Rührer mit Gleitringdichtungen statt Stopfbuchspackungen
 - Pumpen, Kompressoren und Rührwerke mit Magnetkupplung
- Geeignete Werkstoffauswahl,
 - um sicherzustellen, dass die einzelnen Komponenten (z.B. Dichtungen) für die jeweiligen Prozessanwendungen geeignet sind
 - um Korrosion zu vermeiden
 - zur Vermeidung von Innenkorrosion durch Auskleidung oder Beschichtung von Ausrüstungen, Beschichtung von Rohraußenwänden zur Vermeidung von Außenkorrosion oder Zugabe von Korrosionsinhibitoren zu Medien, die mit Ausrüstungen in Kontakt kommen.
 - Umkleben von Flanschenverbindungen mit reaktiven Farbbändern, z.B. auf Säure reagierende Farbbänder in der Alkylierungsanlage
- Sicherstellen der Zugänglichkeit leakagegefährdeter Komponenten zur problemlosen Inspektion und Wartung
- Erfassen und Behandlung freigesetzter Stoffe, wie z.B. Ableitung potenzieller Leckagen (z.B. Kompressordichtungen, Entlüftungen und Spülleitungen) zur Fackel oder katalytischen Nachverbrennung

Ökologischer Nutzen

Vermeidung oder Verringerung diffuser Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Infolge der Erfassung und Rückhaltung diffuser Emissionen können sich flüchtige organische Verbindungen bis zur Explosionsgrenze anreichern, z.B. bei abgedeckten Abwasserbecken. Die entsprechenden Anforderungen an den Explosionsschutz sind in den EU-Richtlinien 99/92/EG (ATEX 137) und 94/9/EG (ATEX 100) geregelt.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Diffuse Emissionen können bereits im Planungsstadium der Anlage abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wird die Anzahl potenzieller Punktquellen (Flansche, Ventile, Pumpen usw.) ermittelt und mit Emissionsfaktoren für das jeweilige zurückzuhaltende Medium multipliziert. Die Zuverlässigkeit eines Emissionsfaktors in einer spezifischen Anwendung ist abhängig von der Qualität des Faktors, den betrachteten Luftschadstoffen und der Art der Emissionsquelle.

Diffuse Emissionen aus Lagertanks können mit Hilfe der Algorithmen der von der US-amerikanischen Umweltbehörde EPA entwickelten TANKS Software berechnet werden [113, US EPA 2006]. Methoden zur Berechnung diffuser Emissionen aus anderen Raffineriequellen sind in [111, CONCAWE 2009] beschrieben.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Die vorgenannten verfahrens- und anlagentechnischen Maßnahmen zur Reduzierung diffuser Emissionen sind auf alle Neuanlagen, von denen diffuse Emissionen ausgehen können, anwendbar. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit durch die jeweiligen Randbedingungen eingeschränkt sein. In diesem Fall sollten die einschlägigen Techniken Zug um Zug im Rahmen des kontinuierlichen Verbesserungsprozesses umgesetzt werden.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für verfahrens- und anlagentechnische Maßnahmen zur Reduzierung diffuser Emissionen variieren je nach Anlage, wobei der Aufwand für Neuanlagen geringer sein dürfte. Langfristig ermöglicht der Einsatz qualitativ hochwertiger Ausrüstungen und Komponenten Einsparungen bei den Wartungskosten und beim Überwachungsaufwand.

Häufig bietet die Reduzierung diffuser Emissionen Möglichkeiten zur Energieeinsparung, zur Verwertung von Nebenprodukten oder Vermeidung von Produktverlusten, die allesamt ökonomische Vorteile bieten.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verminderung von VOC-Emissionen.

Weitere Gründe für die Umsetzung dieser Techniken sind:

- Verringerung von Materialverlusten
- Sicherheit der Mitarbeiter

Anwendungsbeispiele

Alle neuen Chemieanlagen.

Literatur

[6, COM 2003], [62, CONCAWE 2008], [109, IMPEL Network 2000], [110, ESA 2005], [111, CONCAWE 2009]

4.23.6.1.2 Techniken zur Vermeidung/Verminderung von VOC-Emissionen im Rahmen der Anlagenmontage und Inbetriebnahme

Beschreibung

Die Qualität der Montage der Ausrüstungen und Komponenten hat einen großen Einfluss auf die Emissionen. Dies gilt insbesondere für die Erstmontage von Anlagen oder Teilanlagen. Aber auch der Wiederausammenbau von Anlagenkomponenten im Rahmen von Wartungsarbeiten oder Projekten an bestehenden Anlagen kann erhebliche Auswirkungen auf die VOC-Emissionen haben.

Techniken zur Minderung diffuser VOC-Emissionen im Rahmen der Anlagenmontage umfassen:

- strikte und klare Verfahrensanweisungen für Bau und Montage
- sicherstellen, dass Dichtungen korrekt montiert sind
- robuste Inbetriebnahme- und AbnahmeprozEDUREN, die sicherstellen, dass die Anlage entsprechend den Ausführungsspezifikationen montiert wird (z.B. Sicherstellen, dass die richtigen Dichtungen installiert und keine zusätzlichen Flanschverbindungen in den Rohrleitungssträngen eingebaut wurden)

Ökologischer Nutzen

Vermeidung oder Verringerung diffuser Emissionen, insbesondere diffuse VOC-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine.

Betriebsdaten

Zur Überprüfung der ordnungsgemäßen Montage und Einhaltung der Ausführungsspezifikationen können diffuse VOC-Emissionen aus einer Auswahl von Einzelkomponenten oder Ausrüstungen im Rahmen der Inbetriebnahme und Abnahme der Anlage gemessen werden.

Anwendbarkeit

Diese Techniken sind auf alle neuen und bestehenden Anlagen anwendbar, von denen diffuse Emissionen ausgehen können.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für Techniken zur Minderung diffuser VOC-Emissionen im Rahmen der Montage sind von der jeweiligen Anlage abhängig.

Häufig bietet die Reduzierung diffuser Emissionen Möglichkeiten zur Rohstoffeinsparung, zur Verwertung von Nebenprodukten oder Vermeidung von Produktverlusten, die allesamt ökonomische Vorteile bieten.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von VOC-Emissionen, Verringerung von Materialverlusten und Sicherheit der Mitarbeiter.

Anwendungsbeispiele

Es liegen keine Angaben vor.

Literatur

[109, IMPEL Network 2000], [110, ESA 2005]

4.23.6.1.3 Anwendung eines Programms zur Vermeidung, Erkennung und Verminderung diffuser Emissionen

Beschreibung

Diffuse VOC-Emissionen können durch Ortung von Leckagen und anschließende Reparatur oder Austausch undichter Komponenten reduziert werden. Dies wird durch eine strukturierte Vorgehensweise, bekannt als Lecksuch- und Reparaturprogramm (LDAR), erreicht. Ein LDAR-Programm umfasst im Wesentlichen zwei Schritte:

- Lokalisierung undichter Komponenten
- Reparatur der identifizierten undichten Komponenten zur Minimierung von Verlusten

Lecksuche

Derzeit gibt es zwei Methoden zur Lecksuche, die jeweils ihre Vor- und Nachteile haben. Vor der Entscheidung für eine Methode muss deshalb zunächst die Aufgabenstellung festgelegt werden. Unter Umständen müssen mehrere Methoden miteinander kombiniert werden, um einen umfassenden Überblick über die Größe der vorliegenden Leckagen zu erhalten. So eignen sich z.B. Methoden zur großflächigen Messung von Schadstoffkonzentrationen (siehe Abschnitt 3.26.1.3) zur schnellen Erkennung kritischer Anlagenbereiche mit hohen VOC-Emissionen. Mit Infrarotkameras können die undichten Komponenten anschließend lokalisiert und somit gezielt Instandhaltungsmaßnahmen eingeleitet werden.

Schnüffelmethode (EN 15446)

Die Lecksuche mit Hilfe tragbarer Analysegeräte wird als "Schnüffeln" bezeichnet. Mit dieser Methode werden undichte Komponenten durch Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffgasen (in ppm) im Nahbereich der Leckagestelle mit Hilfe von Flammenionisationsdetektoren (FID), Halbleiter- oder Fotoionisationsdetektoren (PID) geortet. Welche Messtechnik zur Anwendung kommt, ist abhängig von der Art der zu messenden Substanz.

Das Abtasten jeder einzelnen potenziellen Leckagestelle mit tragbaren Analysegeräten ist zeitaufwendig und teuer. Außerdem sind nicht alle Anlagenkomponenten für die Messung mit tragbaren Analysegeräten erreichbar oder zugänglich. Schnüffelmessungen bedürfen einer sorgfältigen Vorbereitung und werden gewöhnlich in Kampagnen durchgeführt, die einen vorgegebenen Teilbereich der Raffinerie abdecken. Von einigen Anlagenbetreibern wurde daher ein fokussierter Überwachungsansatz entwickelt, der sich schwerpunktmäßig auf Komponenten mit wiederholt auftretenden Leckagen konzentriert. Weitere Einzelheiten sind Abschnitt 3.26.1.3 zu entnehmen.

Optische Gasdetektion

Bei der Gasdetektion durch optische Bildgebung (Optical Gas Imaging) werden Leckagen mit einer kleinen speziell hierfür entwickelten Infrarot-Handkamera erfasst. Man unterscheidet zwischen aktiven und passiven Systemen. Aktive Systeme arbeiten mit einem auf die entsprechende atomare Resonanz gestimmten Laser. Passive Systeme basieren auf der natürlichen Infrarotstrahlung der Anlagentechnik und ihrer Umgebung. Passive Kameras zur optischen Bildgebung sind seit Beginn des 21. Jahrhunderts auf dem Markt und ermöglichen die direkte Visualisierung von Gasleckagen und undichten Komponenten sowie die Videoaufzeichnung der aufgenommenen Bilder. In den Videoaufnahmen erscheinen die Gasleckagen als sichtbare helle oder dunkle Wolken.

Die direkte Visualisierung der Leckagen steigert die Effizienz bei der Instandhaltung, da nur die undichte Ausrüstung oder Komponente repariert wird. Ein weiterer Vorteil der Visualisierung mit Kameras ist, dass auch verdeckte Lecks, z.B. unter der Isolierung, lokalisiert und die Messungen aus der Distanz vorgenommen werden können. Somit werden auch VOC-Leckagen an Komponenten, die für Schnüffelmessungen nicht zugänglich sind, identifiziert und können behoben werden. Da es bislang keine Referenzmethode für die optische Gasdetektion gibt, sind die Nachweisgrenzen und die Repräsentativität der Messergebnisse von Anwender zu Anwender sehr unterschiedlich (die erfassten chemischen Verbindungen und der minimal detektierbare Leckmassenstrom können in der Regel der Website des Geräteherstellers entnommen werden). Ferner unterscheiden sich die verschiedenen auf dem Markt erhältlichen Kameras in ihrer Empfindlichkeit und Detektionseffizienz. Zu beachten ist auch, dass die Intensität des von der Kamera aufgenommenen Bilds von einer Reihe anderer Faktoren abhängig ist und nicht notwendigerweise die Konzentration der Gaswolke widerspiegelt.

Beim Einsatz von Infrarotkameras muss man sich daher stets der Grenzen dieser Technologie bewusst sein. Diese Kameras können nur ein paar wenige Chemikalien erkennen. Kleinere BTEX-Leckagen, zum Beispiel, werden von der Kamera nicht erkannt. Darüber hinaus haben diese Kameras eine relativ hohe Nachweisgrenze (ein paar hundert ppm) und können die emittierten Stoffe nicht quantifizieren bzw. identifizieren.

Einige Raffinerien setzen Infrarotkameras vor dem Hochfahren von Anlagen ein, um sicherzustellen, dass der Prozess dicht ist. Andere verwenden Kameras zur Gewährleistung sicherer Arbeitsbedingungen und zur Lokalisierung großer Gaslecks. Weitere Einzelheiten sind Abschnitt 3.26.1.3 zu entnehmen.

Leckreparatur

Zur Behebung von Leckagen wird häufig in mehreren Stufen vorgegangen:

- Erstmaßnahmen, wie z.B. Nachziehen von Schrauben zur Wiederherstellung der Dichtigkeit von Ventilspindeln oder Flanschen oder Montage von Endkappen zur Abdichtung offener Enden. Diese Arbeiten müssen von qualifiziertem Personal unter strenger Beachtung der notwendigen Sicherheitsvorkehrungen durchgeführt werden.
- Reparatur von undichten Komponenten, wenn das Leck nicht durch kleinere Eingriffe repariert werden kann. Hierzu gehört der Austausch von Dichtungen, wozu die Ausrüstungen außer Betrieb genommen werden müssen.
- Austausch der undichten Komponenten, wenn eine Reparatur nicht möglich ist

Bei den auf Schnüffelmessungen beruhenden LDAR-Programmen werden Lagertanks und schwer zugängliche Anlagenbereiche nicht erfasst. Mit der optischen Gasdetektion und großräumigen Messungen können Problembereiche, die für Schnüffelmessungen nicht zugänglich sind, überwacht und identifiziert und Abhilfemaßnahmen eingeleitet werden. In vielen Fällen ermöglicht diese Messmethode eine effizientere Instandhaltung, da zuerst die größten Emittenten instandgesetzt werden.

Ökologischer Nutzen

Vermeidung und Verminderung flüchtiger VOC-Emissionen, einer der Hauptquellen von Kohlenwasserstoffemissionen in Raffinerien.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Eine US-amerikanische Raffinerie, die seit einigen Jahren Infrarotkameras einsetzt, hat eine vergleichende Studie der optischen Gasdetektion mit ihrem etablierten LDAR-Programm auf Basis Schnüffelmethode durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Kamera keine kleinen Leckagen erfasst und sich nicht als Ersatz für die Schnüffelmethode eignet. Allerdings werden Infrarotkameras weiterhin eingesetzt, um große Lecks zu lokalisieren sowie auch aus Sicherheitsgründen.

In Schweden werden LDAR-Programme in allen Raffinerien eingesetzt. Schnüffelmessungen werden zweimal jährlich an jeder zugänglichen potenziellen Leckstelle durchgeführt. Beim Anfahren einer Teilanlage werden zusätzliche Messungen durchgeführt. In der Preem Raffinerie Lysekil werden zweimal jährlich Schnüffelmessungen an ca. 100 000 kritischen Komponenten durchgeführt. Leckagen werden in drei Größenordnungen unterteilt: 100 ppm, 500 ppm und 900 ppm (gemessen als Propan). Für mittlere Leckagen (500 ppm) werden zum nächst möglichen Zeitpunkt Emissionsminderungsmaßnahmen eingeleitet. In dieser Raffinerie ist die Anzahl an Leckagestellen im Prozessanlagenbereich seit 1989 von 2 % auf etwa 0,2 % gesunken. Optische Gasdetektionskameras werden ergänzend zur Schnüffelmethode eingesetzt, da sie letztere nicht ersetzen können. Dies gilt insbesondere für Tankdächer, die für Schnüffelmessungen schwer zugänglich sind. Hier kann die optische Gasdetektion nützliche Informationen über VOC-Emissionen liefern.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Bezüglich der Anwendbarkeit der einzelnen Messtechniken, siehe Beschreibung und Abschnitt 3.26.1.3.

Wirtschaftlichkeit

In einer typischen US-amerikanischen Raffinerie mit über 200 000 Komponenten belaufen sich die jährlichen Kosten für ein LDAR-Programm basierend auf der US EPA-Methode 21 mit Schnüffelmessungen auf über EUR 750 000 (tatsächliche Kosten USD 1 000 000 basierend auf dem durchschnittlichen USD/EUR-Wechselkurs 2010).

Die komplette Überwachung einer komplexen Raffinerie kann sechs Monate oder länger in Anspruch nehmen. Bei einem angeführten Beispiel wurden Kosten von EUR 0,6 Mio. genannt (Bezugsjahr 2006 im CONCAWE Report 2008).

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von VOC-Emissionen, Verringerung von Materialverlusten und Arbeitsschutz.

Anwendungsbeispiele

Lecksuch- und Reparaturprogramme werden weltweit erfolgreich zur Verringerung von VOC-Emissionen eingesetzt. Siehe auch Preem Raffinerie Lysekil (SE) oben unter Umweltleistung und Betriebsdaten.

Literatur

[6, COM 2003], [62, CONCAWE 2008], [110, ESA 2005], [111, CONCAWE 2009]
[113, US EPA 2006], [260, Energy Institute 2010]

4.23.6.2 Dämpferückgewinnungsanlagen

Beschreibung

Dämpferückgewinnungsanlagen dienen der Verringerung von VOC-Emissionen beim Umschlag von leichtflüchtigen Produkten. In Raffinerien betrifft dies insbesondere Ottokraftstoffe und andere leichtflüchtige Produkte, wie z.B. Naphtha, sowie leichtere Produkte. Die Dämpferückgewinnung kann auch zur Emissionsminderung bei der Lagerung flüchtiger Produkte in Festdachtanks ohne innere Schwimmdecke eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.21.4). Da die Dämpferückgewinnung nur ein Element innerhalb des Maßnahmenpakets zur Verringerung der Gesamtemissionen flüchtiger organischer Verbindungen einer Raffinerie darstellt, sind die Ausführungen in diesem Abschnitt im Zusammenhang mit den Abschnitten "Lagerung und Umschlag" sowie "Integriertes Raffineriemanagement" zu lesen. Zur Dämpferückgewinnung werden neben der eigentlichen Rückgewinnungsanlage ein Gassammelsystem und weitere Einrichtungen benötigt: Gasleitungen, Detonationssicherungen, Mess- und Regeltechnik sowie ggf. Druck-erhöhungsgebläse und Dämpfespeicher.

Nähere Einzelheiten, insbesondere zur Lagerung von Raffinerieprodukten, sind dem BVT-Merkblatt Emissionen aus der Lagerung zu entnehmen [5, COM 2006]. Weitere Informationen sind im AEAT-Bericht [115, Rudd et al.2001] über Emissionen bei der Schiffsverladung und dem ENTEC-Bericht zur Umsetzung der EU-Richtlinie 94/63/EG zur Begrenzung von VOC-Emissionen bei der Lagerung und dem Umschlag von Ottokraftstoffen [116, ENTEC 2009] zu finden.

Die Dämpferückgewinnung umfasst zwei Verfahrensschritte:

- Trennen des Kohlenwasserstoff-/Luftgemischs
- Verflüssigung der abgetrennten Kohlenwasserstoffe

Zur Trennung des Kohlenwasserstoffdämpfe-/Luftgemischs kommen folgende Verfahren in Betracht:

- Druckwechseladsorption an Aktivkohle
- Absorption in einer niederflüchtigen Waschflüssigkeit
- selektives Membrantrennverfahren

- Kondensation durch Kühlung oder Verdichtung (wobei Trennung und Verflüssigung in einem Verfahrensschritt stattfinden)

Als Verflüssigungsverfahren für die abgetrennten Kohlenwasserstoffdämpfe eignen sich:

- Absorption, in der Regel im eigenen Produkt
- Kondensation
- Kompression

Für Raffinate kommen folgende Dämpferückgewinnungsverfahren zur Anwendung:

- Kaltwäsche (Magerölabsorption)
- zweistufige Druckwechseladsorption
- indirekte Kondensation in einem Kälteaggregat
- Trennung an selektiven Membranen
- Absorption: Die Dämpfmoleküle gehen in einer geeigneten niederflüchtigen ("lean") Absorptionsflüssigkeit (Glykol oder Mineralölfractionen, wie z.B. Kerosin oder Reformat) in Lösung und werden absorbiert. Um die Flüchtigkeit der absorbierten Komponenten herabzusetzen, muss die beladene Absorptionsflüssigkeit u.U. gekühlt werden (i.d.R. auf 25 °C – 30 °C im Fall von Kerosin oder Reformat). Zur Trennung der Dämpfe vom Absorbens wird das beladene Absorbens in einem Wärmetauscher aufgeheizt. Die dabei anfallenden angereicherten Produktdämpfe werden in einer nachfolgenden Reabsorption mit einem geeigneten Absorbens, z.B. mit dem Kraftstoffprodukt, erneut zurückgewonnen oder einem Kondensator, einer Weiterverarbeitung oder einer Nachverbrennung zugeführt. Wegen seines geringeren Wirkungsgrads im Vergleich zur adsorptiven Reinigung wird das Absorptionsverfahren in der EU normalerweise nicht zur Dämpferückgewinnung bei der Verladung von Ottokraftstoffen eingesetzt.
- Adsorption: Anlagerung der Dämpfmoleküle an den aktiven Zentren eines porösen Feststoffs, z.B. Aktivkohle oder Zeolithe, durch Oberflächenbindungskräfte. Das Adsorbens muss periodisch regeneriert werden. Kontinuierliche Verfahren verwenden zwei Adsorber (Aktivkohlebetten), die wechselweise, normalerweise im 15-minütigen Turnus, beladen bzw. regeneriert werden. Die Regeneration erfolgt mittels Dampf oder, häufiger, durch Anlegen eines Vakuums. Die desorbierten Abgase werden in einer nachgeschalteten Absorptionskolonne (Waschstufe) absorbiert (z.B. in einem Waschkreislauf aus Kraftstoffkomponenten). Das Abgas aus der Absorptionskolonne (oder dem Abscheider) wird in den Adsorber zurückgeführt und erneut adsorbiert. Dies ist die gängigste Technik zur Dämpferückgewinnung bei der Verladung von Ottokraftstoffen. Das Verfahrensprinzip der adsorptiven Reinigung wird in Abbildung 4.59 verdeutlicht.

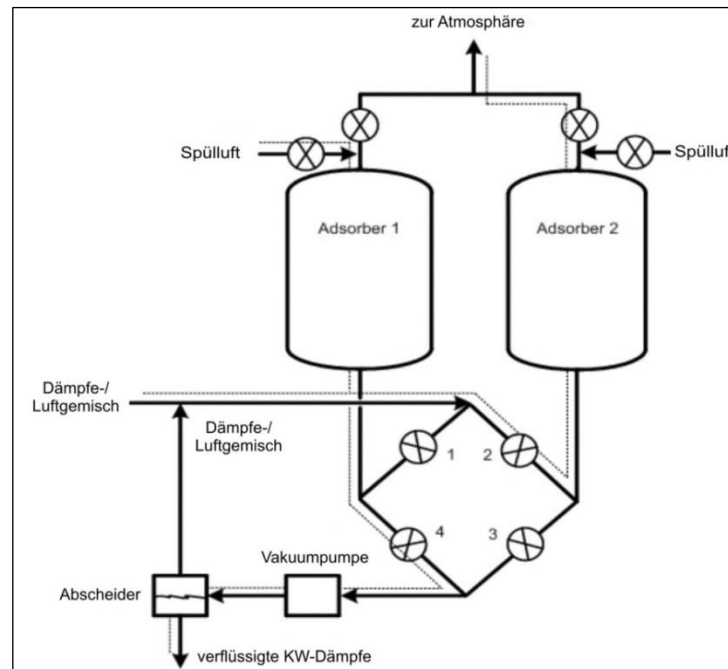


Abbildung 4.59: Prinzipschema der adsorptiven Dämpferückgewinnung

- Membrantrennverfahren:** Die Dämpfmoleküle diffundieren durch eine selektive Membran, wobei das Dämpfe-/Luftgemisch in eine mit Kohlenwasserstoffen angereicherte Phase (Permeat) und eine abgereicherte Phase (Retentat) aufgetrennt wird. Die angereicherte Phase wird anschließend kondensiert oder absorbiert. Der mit diesem Verfahren erzielbare Rückgewinnungsgrad ist von der Druckdifferenz zwischen Rohgas- und Permeatseite abhängig. Zur Feinreinigung kann das Membranverfahren mit anderen Verfahren kombiniert werden. Ein typisches Membrantrennverfahren ist in Abbildung 4.60 dargestellt.

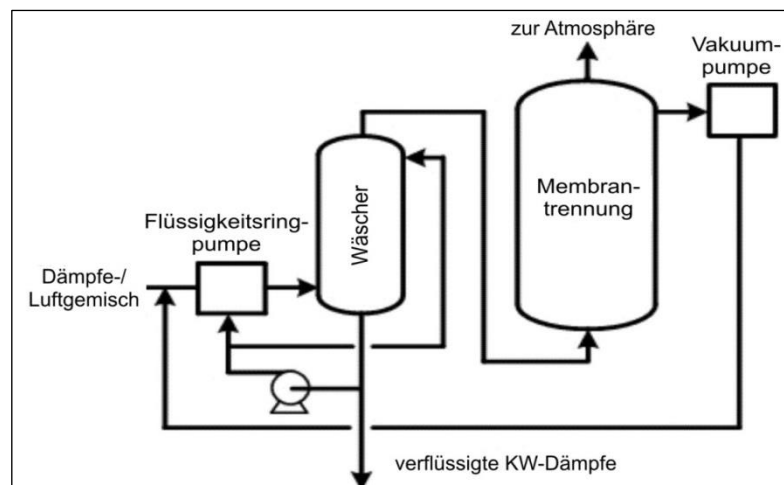


Abbildung 4.60: Prinzipschema der Dämpferückgewinnung mit dem Membrantrennverfahren

- Kondensation:** Durch Kühlen des Dämpfe-/Luftgemischs kondensieren die Dämpfmoleküle an der Oberfläche eines Wärmetauschers und werden in flüssiger Form abgeschieden. Zur Einhaltung des Emissionsgrenzwerts ist eventuell eine zweite Kondensationsstufe (z.B. ein mit Flüssigstickstoff betriebener Tieftemperaturkondensator) erforderlich. Problematisch ist die vorhandene Luftfeuchtigkeit im Abgas, die zu einer Vereisung des Wärmetauschers führt. Deshalb muss dieser zweistufig für einen Wechselbetrieb ausgelegt werden. Mit diesem Verfahren lassen sich bei

ausreichender Kühltemperatur niedrige Reingaswerte erzielen. Ein wesentlicher Vorteil des Kondensationsverfahrens ist, dass die Dämpfe als Flüssigkeit mit hoher Reinheit zurückgewonnen werden (kein Abfall), die direkt in den Lagertank zurückgeführt werden kann.

- **Hybridsysteme:** Inzwischen sind neue Verfahrenskombinationen auf dem Markt, mit denen sich strengste Emissionsgrenzwerte einhalten lassen. Ein typisches Beispiel ist die Kombination eines Membrantrennverfahrens mit nachgeschaltetem Adsorptionsverfahren.

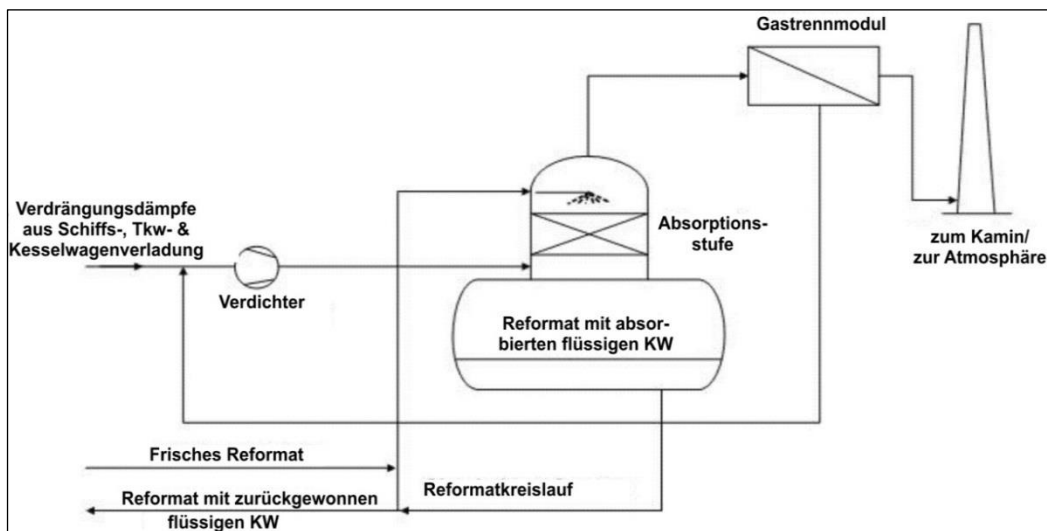


Abbildung 4.61: Prinzipschema einer Dämpferückgewinnungsanlage

Ökologischer Nutzen

Die mit den einzelnen Verfahren erreichbaren Emissionswerte ergeben sich direkt aus den Wirkungsgraden. Extrem niedrige NMVOC-Emissionswerte von 10 mg/Nm^3 sind möglich. Wie aus Tabelle 4.104 hervorgeht, sind bei Wirkungsgraden von 99,9 % NMVOC-Emissionswerte von 150 mg/Nm^3 erreichbar. Die erreichbare Emissionsminderung ist abhängig von der eingesetzten Technologie und der VOC-Zusammensetzung und -konzentration im zu behandelnden Abgas. Kraftstoffdämpfe zum Beispiel können NMVOC-Konzentrationen von 1500 g/Nm^3 aufweisen. Um eine Reingaskonzentration von 150 mg/Nm^3 zu erreichen, bedarf es eines Wirkungsgrads von 99,99 %.

Beim Umschlag von Rohöl können mit einer Dämpferückgewinnungsanlage ca. 85 % der Gesamtkonzentration an VOC zurückgewonnen, verflüssigt und zum Rohölprodukt zurückgeführt werden.

Die mit den einzelnen Dämpferückgewinnungsverfahren erzielbaren Wirkungsgrade und Emissionswerte sind in Tabelle 4.104 aufgeführt. Als Analysemethoden für flüchtige organische Verbindungen außer Methan (NMVOC) und Benzol eignen sich FID oder die Gaschromatographie.

Tabelle 4.104: Emissionswerte für Dämpferückgewinnungsanlagen beim Verladen von Ottokraftstoffen

Anlagentyp	Wirkungs- grad ⁽¹⁾ (%)	Im Dauerbetrieb einhaltbare Emissionswerte ⁽²⁾ ⁽³⁾	
		NMVOC ⁽⁴⁾ (g/Nm ³)	Benzol (mg/Nm ³)
Einstufige Kondensationsanlage	80 – 95	50	1
Einstufige Absorptionsanlage	90 – 97	35	50
Einstufige Adsorptions- und Membrantrennanlagen	90 - 99,5	10 ⁽⁵⁾	1
Einstufige Adsorptionsanlagen mit zusätzlichem Gebläse	99,98	0,15	1
Kompression, Absorption und Membrantrennung ⁽⁶⁾	90 – 95	k.A.	k.A.
Zweistufige Anlagen	99,98	0,15	1

⁽¹⁾ Als Leistungskennwert.
⁽²⁾ Angegeben als 1h-Mittelwert im Dauerbetrieb entsprechend EU-Richtlinie 94/63/EG (Anhang II).
⁽³⁾ Diese Werte beziehen sich auf eine rohgasseitige Kohlenwasserstoffkonzentration von ca. 1 000 g/Nm³.
⁽⁴⁾ NMVOC: Flüchtige organische Verbindungen außer Methan. Dämpfe aus der Verladung von Kraftstoffen können sehr unterschiedliche Methangehalte aufweisen. Methanemissionen werden durch absorptive bzw. adsorptive Verfahren nur unwesentlich vermindert.
 Sofern einstufige Anlagen als Vorstufe für Gasmotoren eingesetzt werden, ist eine Konzentration von ca. 60 g/m³ für den Betrieb des Gasmotors erforderlich.
⁽⁶⁾ Kompression mit nachgeschalteter 2-stufiger Rückgewinnungsanlage: Reabsorption der VOC in einem Teilstrom des Kondensats und anschließende Membrantrennung.
 Quelle: Updated TWG 2010 (J 36, CONCAWE 4/09 2009 I), TWG- NO

Medienübergreifende Auswirkungen

Als medienübergreifende Auswirkungen sind der Energieverbrauch (für Kühlen, Fördern, Aufheizen und Vakuumherzeugung) und der Anfall von festen Abfallstoffen (Adsorbens-/Membranaustausch) und Abwasser (Kondensate aus der Dampfregeneration des Adsorbens, Heißwasser zum Abtauen der Kondensationsanlagen) zu nennen. In Bereichen, in denen explosionsfähige Gemische auftreten können, müssen Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden, um eine Zündung und Flammenfortpflanzung zu vermeiden.

Tabelle 4.105: Medienübergreifende Auswirkungen der einzelnen Dämpferückgewinnungsverfahren

Dämpferückgewinnungsverfahren	Medienübergreifende Auswirkungen
Adsorption	Das Adsorbens muss ausgetauscht werden. Aktivkohle hat in der Regel eine Standzeit von > 10 Jahren.
Absorption	Bei diesem Verfahren kann Abwasser anfallen, das einer geeigneten Behandlung zugeführt werden muss. Bei Regeneration der Absorptionslösung verdoppeln sich die Investitions- und Energiekosten. Als einziger Abfallstrom fällt beladene Waschflüssigkeit an, die in Intervallen von mehreren Jahren ersetzt werden muss.
Membrantrennverfahren	Zur Förderung des Dämpfe-/Luftgemischs werden zwei Aggregate – ein Kompressor und eine Pumpe – benötigt. Potenziell höherer Energieverbrauch als beim Adsorptionsverfahren.
Kondensation	Beim Enteisen fällt kontaminiertes Abwasser an. Kälteanlagen sind mit Kältemittelverlusten und hohem Energieverbrauch verbunden. Die Herstellung von Flüssigstickstoff für die Kälteanlagen ist mit hohem Energieverbrauch verbunden.
Hybridanlagen (zweistufig)	Hoher Energieverbrauch.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Im Ölumschlaghafen Göteborg (SE) wurden drei Rückgewinnungsanlagen auf Basis Adsorption (jeweils mit einer Kapazität von 1 500 m³/h, 2 000 m³/h und 2 400 m³/h) zur Behandlung der bei der Verladung von ca. 1,4 Mio. t/a Ottokraftstoff an vier Verladequais anfallenden Dämpfe-Luftgemische errichtet. Die berechnete Emissionsfracht wurde damit von 300 auf 25 t/a reduziert. Die Restkonzentration an Gesamt-VOC im behandelten Abgas liegt unter 10 g/Nm³. Die Investitionskosten für diese Anlagen beliefen sich auf ca. EUR 6,4 Mio. (SEK 65 Mio., Basis 2001).

Eine der weltweit größten Dämpferückgewinnungsanlagen (36 000 Nm³/h) ist seit 2008 in der Raffinerie Mongstad (NO) zur Behandlung von Dämpfen aus der Entladung von Rohöltankern (zwei Entladestationen) in Betrieb. Mit den zurückgewonnen Kohlenwasserstoffen werden bis zu 5,7 MW Strom erzeugt. Der Rückgewinnungsgrad der Aktivkohle-Adsorptionsanlage wird auf ca. 85 % der Gesamt-VOC-Konzentration geschätzt. Die Investitionskosten für diese Anlage betrugen ca. EUR 60 Mio. (SEK 630 Mio., Basis 2008).

Aus Deutschland werden Rückgewinnungsraten berichtet, die eine VOC-Emissionsminderung um mindestens 99 % ermöglichen.

In Frankreich werden seit Ende der 1990er Jahre Investitionen in Anlagen zur Rückgewinnung von Dämpfen aus Verladestationen subventioniert (15 Beispiele), um eine weitere Minderung von VOC-Emissionen über die gesetzlichen Anforderungen hinaus zu erreichen. In einer dieser Anlagen wird das Aktivkohle-Adsorptionsverfahren mit Vakuumregeneration eingesetzt. Die erzielten VOC-Emissionswerte liegen bei 33 g/Nm³ und damit 2 g/Nm³ unter dem Grenzwert von 35 g/Nm³.

Abbildung 4.62 zeigt ein Beispiel für die Schwankungen der NMVOC-Emissionen einer Dämpferückgewinnungsanlage (einstufige Aktivkohle-Adsorptionsanlage) beim Beladen eines Binnenschiffs. Bei den Messwerten handelt es sich um Halbstundenmittelwerte ermittelt aus den kontinuierlich gemessenen Emissionswerten während der Verladung (wobei die einzelnen Verladevorgänge an verschiedenen Tagen stattfanden). Der Mittelwert über den Messzeitraum insgesamt beträgt 4,4 g/Nm³. Der Mittelwert pro Verladevorgang liegt unter 10 g/Nm³. Emissionsspitzen von über 10 g/Nm³ traten über 2 % des Messzeitraums auf.

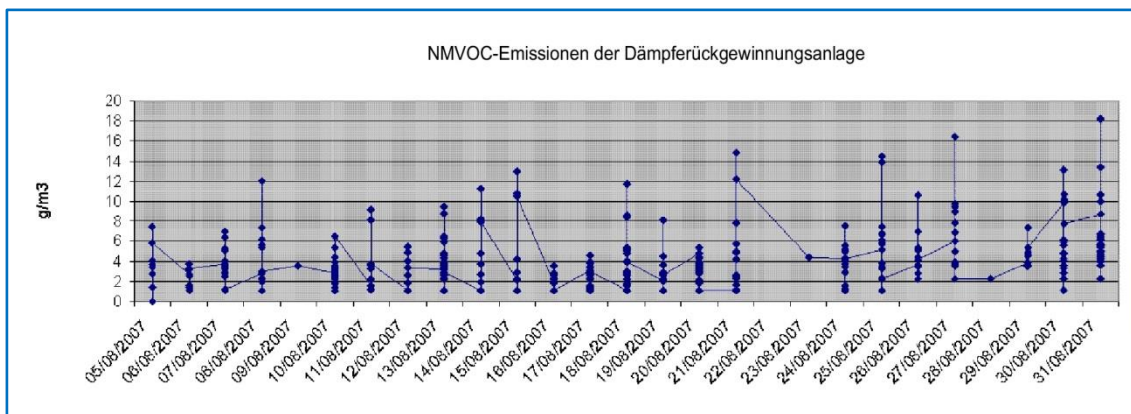


Abbildung 4.62: Monatsschwankungen der Luftemissionen einer Dämpferückgewinnungsanlage (Datensatz 12)

Einige dieser Emissionsspitzen sind vermutlich auf den Anfahrbetrieb der Dämpferückgewinnungsanlage zurückzuführen, wie z.B. bei Datensatz 8 (Mittelwert über einen Zeitraum von sieben Stunden: 2 g/Nm³) und Datensatz 9 (Mittelwert: 6 g/Nm³). Wie aus den in Abbildung 4.63 dargestellten Tagesschwankungen der kontinuierlich gemessenen Eintritts- und Austrittskonzentrationen ersichtlich, traten die höchsten Stundenmittelwerte zu Beginn des Verladebetriebs auf.

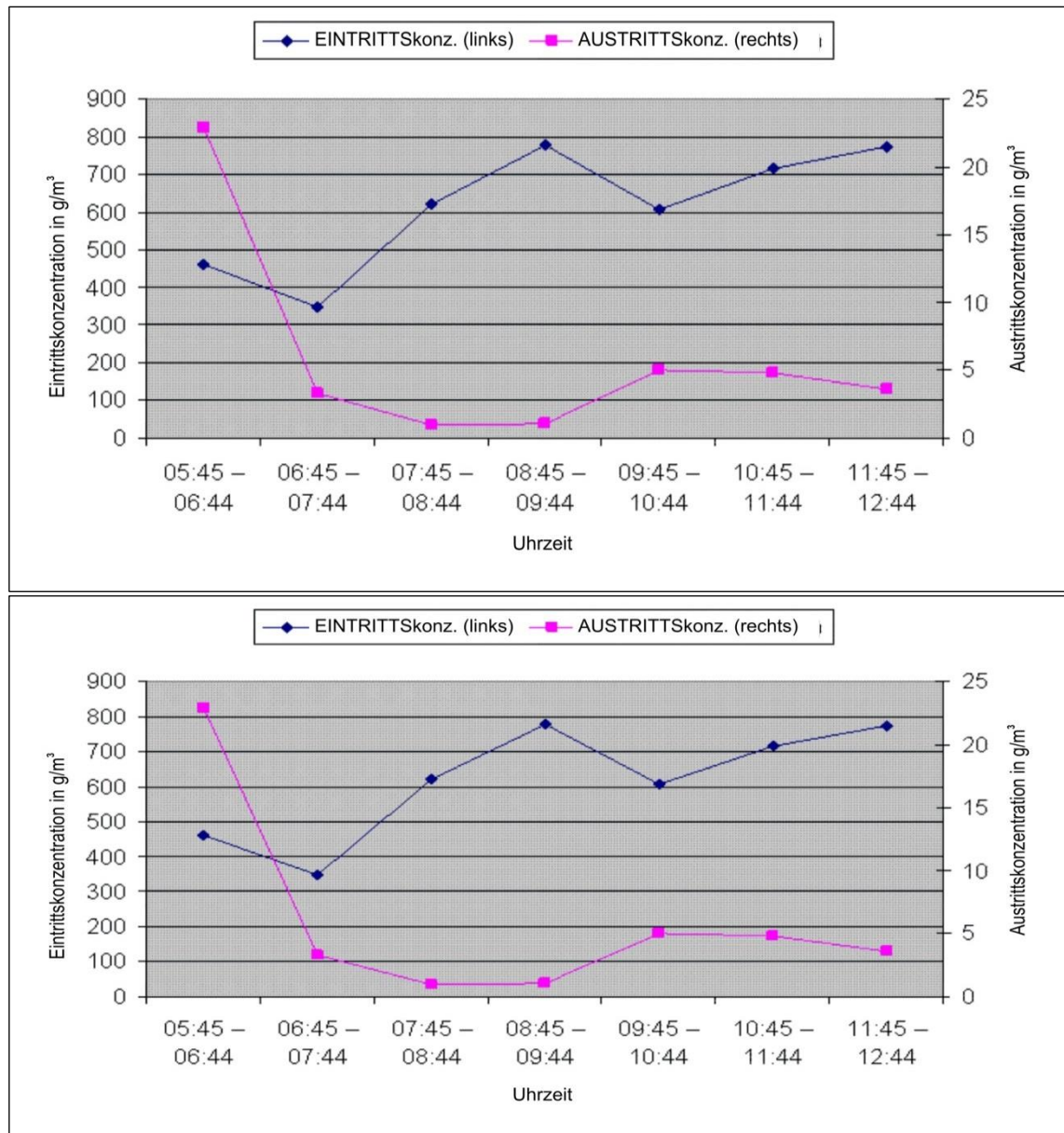


Abbildung 4.63: Tagesschwankungen der Luftemissionen von zwei Dämpferückgewinnungsanlagen (Datensätze 8 und 9)

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Die oben aufgeführten Verfahren können bei der Rohölverladung (wobei Adsorptionsverfahren nur in Frage kommen, wenn der Schwefel in einer Vorbehandlungsstufe ausgestrippt wird, um Ablagerungen auf dem Adsorbens zu vermeiden), in Produktauslieferungslagern und Schiffsverladestationen angewendet werden. Allerdings ist die Rückgewinnung bei der Rohölverladung weniger effektiv als bei der Produktverladung, da die emittierten Rohöldämpfe höhere Gehalte an Methan- und Ethan aufweisen, die nur unwesentlich vermindert werden.

Nicht geeignet sind diese Systeme für Auslagerungsvorgänge, wenn der aufnehmende Tank mit einem Schwimmdach ausgerüstet ist. Generell gelten Dämpferückgewinnungsanlagen als nicht geeignet für Anwendungen, in denen nur geringe Produktmengen zurückgewonnen werden können, z.B. niederflüchtige Produkte.

Dämpferückgewinnungsanlagen haben einen relativ geringen Platzbedarf. Im Allgemeinen werden die Anlagen im Werk vormontiert und als mobile Kompaktanlagen für

Durchsatzleistungen von 500 Nm³/h bis 2 000 Nm³/h geliefert. Dabei finden Adsorptionssysteme aufgrund ihres einfachen Aufbaus, ihrer einfachen Bedienung und hohen Leistungsfähigkeit bevorzugt Verwendung.

Technische Einschränkungen einschließlich Sicherheitsbelange sind in Tabelle 4.106 beschrieben. Eine der Haupteinschränkungen für die Anwendung von Dämpferückgewinnungsanlagen ist deren Inkompatibilität mit verbleibenden Dämpfen aus der vorherigen Ladung, wenn zuvor keine gründliche Reinigung vorgenommen wurde.

Tabelle 4.106: Übersicht über die Anwendbarkeit von Dämpferückgewinnungsverfahren

Dämpferückgewinnungsverfahren	Einschränkungen für die Anwendung
Adsorption	Störstoffe in den zu behandelnden Dämpfen können zur Vergiftung oder Zerstörung der Aktivkohle führen, z.B. H ₂ S in Rohöl. Aufgrund der freigesetzten Adsorptionswärme und des Einsatzes zusätzlicher Gebläse werden Sicherheitseinrichtungen benötigt, um eine Selbstentzündung der Aktivkohle zu verhindern. Dazu gehört auch eine geeignete Überwachung.
Membrantrennverfahren	Gut geeignet für Anwendungen mit großen Dämpfemengen (Verdichter am Eintritt der Membrantrennanlage). Bei kleineren oder schwankenden Dämpfemengen, z.B. bei der Befüllung von Straßentankfahrzeugen, wird üblicherweise ein Dämpfespeicher in der Zuleitung zur Dämpferückgewinnungsanlage installiert.
Kondensation	Eventuell ist ein zweites Wärmetauscheraggregat erforderlich, um beim periodischen Auftauen der Anlage einen kontinuierlichen Betrieb aufrechtzuerhalten. Leichte Kohlenwasserstoffe bilden bei niedrigen Temperaturen feststoffförmige Hydrate, die Verstopfungen verursachen können. Um eine wirksame Kondensation sicherzustellen, sind Durchflussschwankungen zu vermeiden. Für Kälteaggregate sind die allgemeinen Sicherheitsmaßnahmen zu beachten.
Hybridsysteme	Aufgrund des hohen verfahrenstechnischen Aufwands ist es schwierig, kontinuierlich ein hohes Leistungsniveau aufrechtzuerhalten.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.46 zeigt Investitionskosten für die verschiedenen Dämpferückgewinnungsverfahren für Durchsatzleistungen von bis zu 2 000 m³/h. Die Angaben wurden dem AEAT-Bericht [115, Rudd et al.2001] zur Emissionsminderung bei der Schiffsverladung entnommen. Nicht berücksichtigt in den angegebenen Kosten sind Bauarbeiten, die Infrastruktur für die Betriebsmittelversorgung und das Gassammelsystem. Diese zusätzlichen Kosten variieren sehr stark und können bis zum fünffachen der Kosten für die Dämpferückgewinnungsanlage betragen, je nach Entfernung der Dämpferückgewinnungsanlage von der Verladestation. Die Betriebskosten für diese Anlagentypen setzen sich aus einer durchsatzunabhängigen Komponente, die im Bereich von EUR 5 000 – 40 000/a liegt, und einer variablen Komponente von etwa EUR 0,05/t verladenes Produkt zusammen.

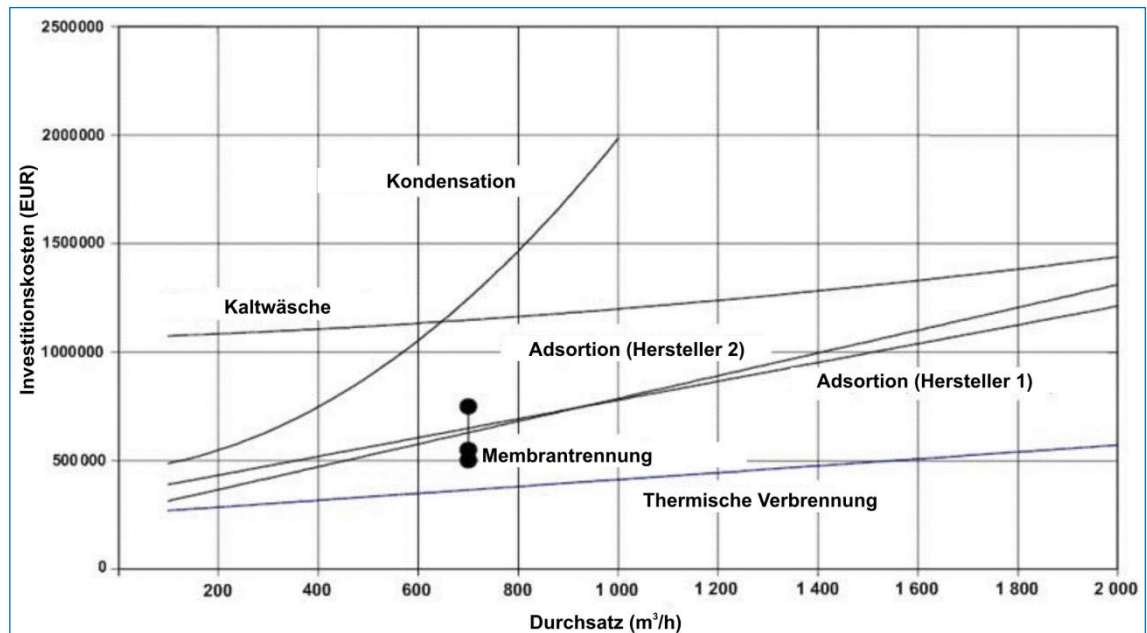


Abbildung 4.64: Investitionskosten für verschiedene Dämpferückgewinnungsverfahren und die thermische Verbrennung (2001)

In einem Bericht zur Umsetzung der EU-Richtlinie 94/63/EG [116, ENTEC 2009] wird ein Kostenbeispiel für eine hypothetische einstufige Adsorptionsanlage mit einem Rückgewinnungsgrad von 99,7 % bei einer Eintrittskonzentration von $1\,160\text{ g/Nm}^3$ und einer Austrittskonzentration von $3,5\text{ g/Nm}^3$ angeführt.

Tabelle 4.107: Kostenbeispiel (2008) für eine einstufige Dämpferückgewinnungsanlage nach dem Adsorptionsverfahren, ausgelegt für einen Reingaswert von $3,5\text{ g/Nm}^3$

Rahmenbedingungen	Anlage Nr. 1	Anlage Nr. 2
Maximale Verlademenge (m^3/h)	273	1 090
Investitionskosten ohne Montage (Mio. EUR)	0,345	0,690
Jährliche Stromkosten (EUR)	20 000	82 000

Tabelle 4.108 zeigt Kostenbeispiele für Dämpferückgewinnungsanlagen in Frankreich (vorliegend aus dem staatlichen Förderprogramm), die für einen Reingaswert von 2 g/Nm^3 ausgelegt sind.

Tabelle 4.108: Kostenbeispiele für einige Dämpferückgewinnungsanlagen in Frankreich

Stand-ort	Verladekapazität (t/a)	Zu behandelnder Volumenstrom (m^3/h)	Jahr	Investitions-kosten (Mio. EUR)	VOC-Fracht-minderung t/a
Nr. 1	1 200 000	3 000	2005	0,580	100
Nr. 2	192 500	800	1999	0,200	106
Nr. 3	1 000 000	k.A.	1998	0,980	130

Die Investitionskosten für eine Dämpferückgewinnungsanlage mit einer Durchsatzleistung von $1\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ können unter Berücksichtigung eines Montagefaktors von 1,5 – 5 bis zu EUR 2 Mio. betragen, wobei Anlagen für Schiffsverladestationen am oberen Ende rangieren.

Die Gesamtinvestitionskosten werden maßgeblich von standortspezifischen Faktoren bestimmt, wie z.B. der Anzahl der an das System angeschlossenen Verladestationen, der Entfernung der Verladestation von der Emissionsminderungseinrichtung (Kosten für Rohrleitungssystem), eventuell erforderliche Gebläse, Sicherheitssysteme (Explosionsklappen und Flammendurchschlagsicherungen). Die Investitionskosten für eine Anlage mit einer Kapazität von 2000 Nm³/h liegen zwischen EUR 4 Mio. und EUR 20 Mio. Für Anlagen zur Dämpferückgewinnung aus Verladevorgängen (Verladen auf Straßentankfahrzeuge und Eisenbahnkesselwagen, raffinerieinterne Umlagerung) mit einem Wirkungsgrad von 99,2 % liegen die Investitionskosten zwischen EUR 2 Mio. und EUR 25 Mio. Die Betriebskosten belaufen sich auf EUR 0,02 – 1 Mio.

Im Fall der Raffinerien Göteborg (SE) und Mongstad (NO) (siehe Umweltleistung und Betriebsdaten oben) stellten sich die Investitionskosten wie folgt dar:

- Göteborg: ca. EUR 6,4 Mio. (SEK 65 Mio., Basis 2001) für drei Dämpferückgewinnungsanlagen auf Basis Adsorption (Kapazität jeweils 1 500 m³/h, 2 000 m³/h und 2 400 m³/h) für vier Verladequais
- Mongstad: ca. EUR 60 Mio. (SEK 630 Mio., Basis 2008) für eine Anlage zur Dämpferückgewinnung aus der Rohölverladung mit einer Kapazität von 36 000 Nm³/h

Angebotspreise und spezifizierte elektrische Leistungen für Dämpferückgewinnungsanlagen nach unterschiedlichen Verfahren für Seeverladeterminals laut CONCAWE (2012) sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 4.109: Berichtete Investitionskosten und installierte Leistungen für Dämpferückgewinnungsanlagen (DRG) – Beispiele

Technik	Kapazität (m ³ /h)	Emissionsgrenzwert (g/Nm ³)	Kosten (Mio. EUR)	Installierte Leistung
1-stufige DRG/Aktivkohleabsorption	2 500	10	1,05	425 kW
1-stufige DRG/Membrantrennung	2 500	10	1,37	655 kW
1-stufiges Membranverfahren	3 500	10	2,7	785 kW
2-stufiges Membranverfahren + Aktivkohleabsorption	3 500	0,15	3,5	980 kW
1- stufiges Aktivkohle-Adsorptionsverfahren	5 000	10	Adsorptions-anlage: 3,5 Mio. Gesamtanlage: 23 Mio.	k.A
Quelle: [259, TWG CONCAWE 2012]				

Treibende Kraft für die Umsetzung

Laut EU-Richtlinie 94/63/EG zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen bei der Lagerung von Ottokraftstoff und seiner Verteilung sind Gaspendelleitungen und Dämpferückgewinnungsanlagen oder Dämpfespeicher einzusetzen, um VOC-Emissionen beim Be- und Entladen von Straßentankfahrzeugen, Eisenbahnkesselwagen und Binnentankschiffen in Raffinerien und an Umschlagterminals auf 35 g/Nm³ zu begrenzen.

Das Göteborg-Protokoll sieht einen Emissionsgrenzwert von 10 g/Nm³ für Gesamt-VOC (in einem Zeitraum von 24 h) für Dämpferückgewinnungsanlagen vor, mit Ausnahme der Beladung von Hochseetankschiffen. Dieser Grenzwert gilt nur für die Verladung von Ottokraftstoff auf Straßentankfahrzeuge, Eisenbahnkesselwagen und Binnenschiffe sowie für Durchsätze >5 000 m³/a.

Anwendungsbeispiele

Nach Verabschiedung der EU-Richtlinie (Phase 1) wurden in Europa zahlreiche Dämpferückgewinnungsanlagen in Verladestationen für Ottokraftstoffe sowie Rohölentladestationen errichtet, z.B. im Hafen Göteborg (SE), in der Raffinerie Mongstad (NO), in Deutschland und Frankreich (s.o. unter Umweltleistung und Betriebsdaten).

Literatur

[5, COM 2006], [77, REF TWG 2010], [111, CONCAWE 2009], [115, Rudd et al.2001], [116, ENTEC 2009], [117, Germany - VDI 3479 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [167, VDI 2000], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [201, Manduzio 2000], [207, TWG 2001], [228, TWG 2000], [259, TWG CONCAWE 2012]

4.23.6.3 Dämpfebeseitigung

Beschreibung

Neben der konventionellen Technik der Dämpfeerfassung und Abfackelung kommen zur Dämpfebeseitigung zwei weitere Techniken in Betracht:

- Nachverbrennung (Oxidation): Die Dämpfmoleküle werden entweder durch thermische Nachverbrennung bei hohen Temperaturen oder katalytische Nachverbrennung bei niedrigeren Temperaturen in CO₂ und H₂O umgewandelt.
 - Thermische Nachverbrennung: i.d.R. in einer feuerfest ausgekleideten Brennkammer, die mit einem Gasbrenner und einem Kamin ausgestattet ist. Soweit die Dämpfe Ottokraftstoff enthalten, ist der Wirkungsgrad des Wärmetauschers eingeschränkt und die Vorwärmtemperaturen werden unter 180 °C gehalten, um ein Brandrisiko zu vermeiden. Thermische Nachverbrennungsanlagen arbeiten im Temperaturbereich von 760 °C bis 870 °C bei typischen Verweilzeiten von einer Sekunde oder weniger.
 - Bei der katalytischen Nachverbrennung wird die Oxidationsreaktion durch Anlagerung von Sauerstoff und VOC an die Oberfläche eines Katalysators beschleunigt. Gegenüber der thermischen Nachverbrennung kann die Oxidationsreaktion aufgrund des Katalysators bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, i.d.R. bei 320 bis 540 °C. Zum Erreichen der Aktivierungsenergie für die katalytische VOC-Oxidation muss der VOC-beladene Gasstrom vor Eintritt in den Katalysator (elektrisch oder in einem Gas-/Gas-Wärmetauscher) aufgeheizt werden. Zur Oxidation wird Luft durch den Festbettkatalysator geleitet.

EU-Richtlinie 94/63/EG (Stufe 1) erlaubt die Nachverbrennung nur unter besonderen Bedingungen, z.B. wenn die Dämpferückgewinnung aus Sicherheitsgründen oder aufgrund der anfallenden Dämpfmengen technisch nicht möglich ist.

- Biofiltration: Hier erfolgt die Umsetzung zu CO₂ und H₂O bei nur knapp über Umgebungstemperatur liegenden Temperaturen durch Mikroorganismen, die auf einem befeuchteten Trägermaterial aufwachsen.

Ökologischer Nutzen

Mit diesen Techniken werden folgende VOC-Minderungsgrade erreicht: thermische Nachverbrennung 99 – 99,9 %, katalytische Nachverbrennung 95 – 99 %, Biofilter 95 – 99 %. Da bei Biofiltern hohe Stoffumsätze nur bei entsprechend hohen VOC-Eintrittskonzentrationen erreichbar sind, werden nur selten NMVOC-Reingaskonzentrationen unter 50 mg/Nm³ erzielt.

Biofilter zeichnen sich durch einen minimalen Wartungsbedarf aus und erzeugen keine Lärmemissionen. Brennstoffe oder Chemikalien sind nicht erforderlich. Biofilter eignen sich zur Abscheidung bzw. zum Abbau aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe, sonstiger flüchtiger organischer Verbindungen, H₂S und Geruchsstoffen aus Abgasen von

Prozessströmen, Tankentlüftungen, Sicherheitsabblaseinrichtungen sowie zur Behandlung von Bodenluft und Abluft aus der Abwasserreinigung usw.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei der thermischen Nachverbrennung können unerwünschte Verbrennungsprodukte, wie z.B. NO_x , entstehen, die in einer nachgeschalteten Abgasreinigungsstufe abgeschieden werden müssen. Die katalytische Nachverbrennung benötigt eine geringere Aktivierungsenergie für den Ablauf der Oxidationsreaktionen und kann bei niedrigen VOC-Eintrittskonzentrationen mit der thermischen Nachverbrennung konkurrieren. Bei der thermischen Nachverbrennung sind zur Vermeidung von Explosionen gute primäre bzw. sekundäre Sicherheitsvorkehrungen erforderlich. Bei der katalytischen Nachverbrennung kann sich der Wirkungsgrad mit zunehmender Standzeit des Katalysators sowie auch durch Katalysatorvergiftung verschlechtern. Darüber hinaus entsteht bei der thermischen Nachverbrennung CO_2 . Bei mageren Kohlenwasserstoff-/Luftgemischen sowie auch zur Abgasaufheizung vor Eintritt in den Katalysator wird zusätzlicher Brennstoff benötigt.

Feste Abfallstoffe fallen nur bei Austausch des Biofilterbetts an. Es entstehen keine sekundären Schadstoffe oder Abfallstoffe.

Betriebsdaten

Die Standzeiten liegen gewöhnlich bei über zwei Jahren. Die Ablufttemperatur am Biofiltereintritt sollte zwischen 5 – 55°C liegen. Außerdem muss die Abluft wasserdampfgesättigt sein.

Anwendbarkeit

Biologische Abgasreinigungsanlagen mit Durchsatzleistungen von 17 m³/h bis zu 135 000 m³/h werden in der Fachliteratur aufgeführt.

Die biologische Abluftreinigung eignet sich hervorragend zur Behandlung kontinuierlich anfallender, organisch gering belasteter Abluftströme konstanter Zusammensetzung. Nicht geeignet ist dieses Verfahren für die direkte Behandlung von Dämpfe-/Luftgemischen aus Umschlagvorgängen, da diese meist erhöhte Kohlenwasserstoffkonzentrationen (>1 Vol.-%) aufweisen und wegen der unregelmäßigen Verladevorgänge als plötzliche Stoßbelastungen auftreten. Biofilter sind anfällig gegenüber unvorhergesehenen Komponenten im Rohgasstrom. Daher ist bei den meisten biologischen Abgasreinigungsanlagen eine kontinuierliche Überwachung erforderlich, um den Eintrag von Störstoffen zu verhindern.

Biofilter eignen sich nur für kontinuierlich anfallende, organisch gering belastete Abluftströme konstanter Zusammensetzung. Diese Bedingungen sind in Raffinerieanwendungen atypisch.

Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit einer thermischen Nachverbrennungsanlage mit Wärmerückgewinnung wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, unter anderem dem Heizwert des zu behandelnden Abgasstroms. Laut einer Studie aus dem Jahr 1998 amortisiert sich eine Anlage zur thermischen Nachverbrennung mit Wärmerückgewinnung bei Einsatz eines Gas-/Gaswärmetauscher mit einem Wirkungsgrad von 60 % und einem Gasdurchsatz von 4720 l/s innerhalb kürzester Zeit. Angenommen Erdgas wird zur Stützfeuerung eingesetzt, belaufen sich die Kosten auf USD 20/Mio. kcal. Die Stromkosten liegen bei USD 0,08/kWh. Wird die Anlage rund um die Uhr betrieben, sind die zusätzlichen Investitionskosten von USD 0,2 Mio. für eine Wärmetauscheranlage in weniger als fünf Monaten amortisiert.

Biofilter sind wesentlich kostengünstiger als andere Abgasreinigungsverfahren. Die Investitionskosten beginnen bei etwa USD 15/m³/h und sind abhängig vom Durchsatz und dem Abbau-/Abscheidegrad. Da das Verfahren ohne Brennstoff und chemische Hilfsstoffe auskommt, sind die Betriebs- und Instandhaltungskosten sehr niedrig.

Tabelle 4.110: Thermische Nachverbrennung zur VOC-Minderung in Raffinerien

Emissionsquelle	Raffinerieanlagen und -ausrüstungen (Neuanlagen und Nachrüstungen)
Minderungstechnik	Erfassung flüchtiger organischer Verbindungen aus atmosphärischen Behältern und Abblasevorgängen und Zuführung zur Fackel/Nachverbrennungseinrichtung
Minderungsgrad	bis zu 99,5 % bei thermischer Nachverbrennung
Investitionskosten	EUR 1,3 Mio. für eine Raffinerie mit einer Kapazität von 5 Mt/a
Betriebskosten	EUR 3,0 Mio.
Sonstige Auswirkungen	Anstieg der CO ₂ -Emissionen aufgrund der Verbrennung
Quelle: UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5	

Bezüglich Kosten der thermischen Nachverbrennung, siehe auch Abbildung 4.64.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen.

Anwendungsbeispiele

Thermische Nachverbrennung: über 107 Anlagen weltweit in Betrieb.

Literatur

[168, VROM 1999], [183, HP 1998]

4.23.7 Fackeln

Beschreibung

Die Fackelanlage ist eine notwendige Sicherheitseinrichtung in Raffinerien und dient der sicheren und umweltverträglichen Beseitigung unerwünschter oder überschüssiger brennbarer Gase sowie spontan erhöhter Gasmengen, die beim Notabfahren, bei Betriebsstörungen, unvorhergesehenen Ereignissen oder Ausfall von Anlagenteilen anfallen. In der Regel ist eine rauchlose Fackel vorgeschrieben. Beim Gasabfackeln werden nicht nur Schadstoffe in die Atmosphäre freigesetzt, sondern es werden auch potenziell wertvolle Produkte verbrannt. Aus Gründen des Umweltschutzes und der Energieeffizienz ist die Gasabfackelung deshalb zu begrenzen und die Fackelgasmengen sind soweit wie möglich zu reduzieren. Bei Routineentlüftungen und geplanten Anlagenstillständen sind Fackelgasrückgewinnungssysteme einzusetzen. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt zur Abwasser- und Abgasbehandlung in der chemischen Industrie [6, COM 2003] zu finden.

Fackelanlagen und -ausführungen

Fackelanlagen bestehen im Allgemeinen aus zwei Teilen, dem Fackelgassammelsystem mit dem Abscheider und dem eigentlichen Fackelkamin. In großen Raffineriekomplexen werden auch separate Abscheider mit Einblockeinrichtungen in einzelnen Teilanlagen installiert, um Wartungsarbeiten bei Betriebsstillständen der betreffenden Teilanlagen zu ermöglichen.

Ein Prinzipschema einer Fackelanlage ist in Abbildung 4.65 dargestellt.

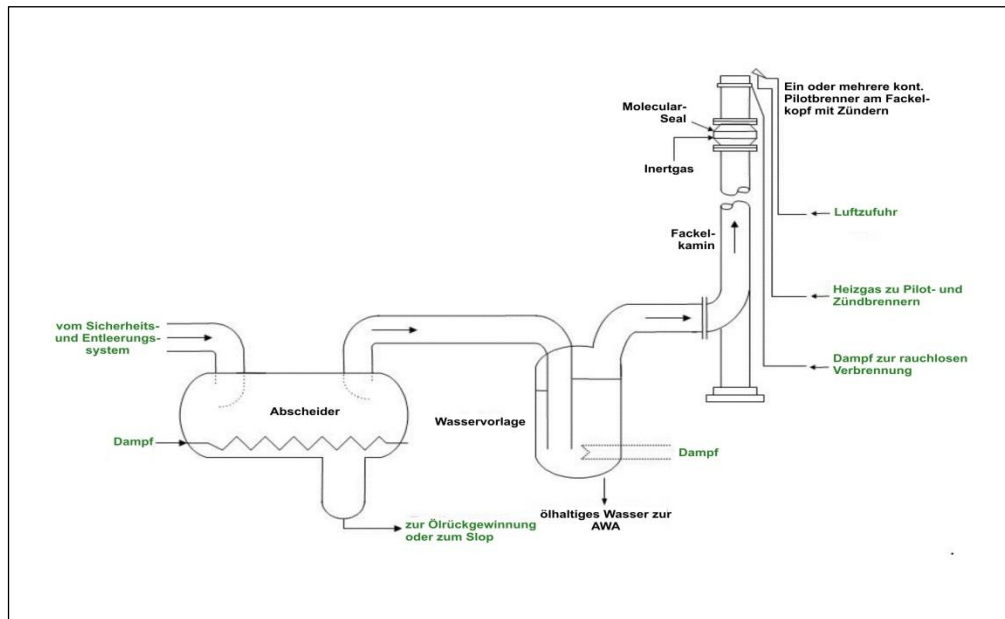


Abbildung 4.65: Prinzipschema einer Fackelanlage

Fackelanlagen stehen für die unterschiedlichsten Anwendungen zur Verfügung. Die Auswahl der Fackelanlage wird von folgenden Faktoren bestimmt:

- Volumenstrom, Druck, Temperatur und Zusammensetzung des abzufackelnden Gases
- Anforderungen an den Ausbrand, die Wärmeabstrahlung, Ruß- und Lärmemissionen
- Verfügbarkeit und Zugang zu Dampf, Luft und Gas

Fackelanlagen werden nach folgenden Kriterien in verschiedene Kategorien unterteilt:

- **Fackeltyp:** Hockfackeln oder Bodenfackeln (Hochfackeln sind die gängigste Fackelbauart und haben die größte Kapazität)

- **Fackelsystem:** nicht unterstützte Fackeln (Nieder- oder Hochtemperaturfackeln) oder unterstützte Fackeln (dampf-, luft-, gas- oder wasserunterstützt)
- der **Zone, in der die Oxidationsreaktion stattfindet**, wobei man wiederum unterscheidet zwischen offenen Fackeln (mit sichtbarer Flamme) und geschlossenen Fackeln (Muffel- oder Schildfackeln)

Wegen des geringeren Abstands zwischen Fackelkaminaustritt und Boden ergeben sich bei Bodenfackeln im Vergleich zu Hochfackeln ungünstigere Ableitungs- und Ausbreitungsbedingungen, was (je nach Art der Verbrennungsprodukte) aus Sicht des Umwelt- bzw. Gesundheitsschutzes problematisch sein kann.

In geschlossenen Fackeln ist die Flamme von einer Einhausung, dem Flammrohr, umschlossen. Damit ist eine rauchlose Verbrennung ohne Lärmemissionen oder Wärmeabstrahlung möglich. Eine Bauartvariante verwendet einen **Oberflächenbrenner mit Vormischung** (eingehauster Brenner), in dem das vorgemischte Brennstoff/-Luftgemisch an der Oberfläche eines porösen Reaktionskörpers verbrannt wird (siehe [6, COM 2003]).

Tabelle 4.111 zeigt einen Überblick über die wichtigsten Fackelkategorien zusammen mit einer kurzen Beschreibung des Fackelsystems, Anwendungsbereichs sowie den Vor- und Nachteilen bezüglich Auswirkungen auf die Umwelt und den Betrieb.

Daneben gibt es noch flammenlose Fackeln, die ohne permanent brennende Pilotflamme arbeiten. Die Zündung des Gases erfolgt hier mit Hilfe eines speziellen Mechanismus, sobald die Gasströmungsgeschwindigkeit einen voreingestellten Wert überschreitet.

Nichtunterstützte Fackeln

Fackeln, die ausschließlich Erdgas ohne Luft- oder Dampfunterstützung verbrennen, werden als nichtunterstützte Fackeln bezeichnet. Dieser Fackeltyp wird eingesetzt, wenn eine rauchlose Verbrennung ohne Unterstützung durch ein externes Medium gewährleistet ist. Je nach Druckniveau der Prozesseinrichtungen wird eine Nieder- oder Hochdruckfackel eingesetzt. In Hochdruckfackeln sorgt der hohe Gasdruck für eine innige Durchmischung des Brenngases mit der Verbrennungsluft und reduziert so die Rauchbildung. Diese Vorteile gehen allerdings zu Lasten einer höheren Geräuschentwicklung.

Unterstützte Fackeln

Bei niedrigem Druck des abzufackelnden Gases kann ein externes Medium, wie z.B. Dampf, Luft oder Gas, zur Unterstützung der Durchmischung eingesetzt werden. Je nach Verfügbarkeit können hierzu die folgenden Medien verwendet werden:

- Hochdruckdampf für dampfunterstützte Fackeln
- Hochdruckgas für gasunterstützte Fackeln
- Luft für luftunterstützte Fackeln
- Wasser bei strengen Anforderungen an die Lärmemissionen und Wärmeabstrahlung

Tabelle 4.111: Fackelanlagentypen und Anwendungen

Fackelanlagen		Beschreibung	Anwendung	Merkmale
Nichtunterstützte Fackeln	Niederdruckfackeln	Niederdruckfackeln stellen die einfachste Fackelausführung dar. Niederdruck-Fackelköpfe sind für eine lange Lebensdauer ausgelegt, eignen sich für ein breites Spektrum von Gasen und werden vorrangig eingesetzt, wenn das zu verbrennende Gas ohne Rauchentwicklung verbrennt.	Niederdruckfackeln werden eingesetzt, wenn eine rauchlose Verbrennung ohne zusätzliches externes Medium gewährleistet ist. Sie kommen bei Wartungsarbeiten und kleinen Fackelgasvolumenströmen zum Einsatz.	Kostengünstig. Geringer Wartungsaufwand. Stabiler Betrieb. Zuverlässige Verbrennung.
	Hochdruckfackeln	Hochdruckfackeln nutzen die Druckenergie des Gases zum Herstellen guter Durchmischungsbedingungen und Ansaugen großer Luftmengen für eine möglichst vollständige Verbrennung.	Hochdruckfackeln werden zur rauchlosen Abfackelung großer Fackelgasmengen in Land- und Offshore-Anwendungen eingesetzt. Dieser Fackeltyp ist für hohe Durchsatzleistungen ausgelegt und eignet sich zur Abfackelung großer Fackelgasmengen bei hohem Druck.	Kostengünstig. Emissionsarme, effiziente und rauchlose Verbrennung. Geringe Wärmeabstrahlung.
Unterstützte Fackeln	Dampfunterstützte Fackeln	Dampfunterstützte Fackeln sind für schwere Gase, die verstärkt zur Rußbildung neigen, ausgelegt. Zum Erzeugen der notwendigen Turbulenz und guter Luft-/Brennstoffdurchmischungsbedingungen wird Dampf in den Fackelgasstrom eingedüst. Dies ermöglicht die rauchlose Abfackelung schwerer Kohlenwasserstoffe.	Wenn Hochdruckdampf am Standort verfügbar ist, werden dampfunterstützte Fackeln in Niederdruckanwendungen eingesetzt, um eine rauchlose Verbrennung zu gewährleisten.	Rauchlose Verbrennung. Niedrige Schallemissionen. Maximale Energieeffizienz.
	Luftunterstützte Fackeln	Zum Erzeugen der notwendigen Turbulenz und guter Luft-/Brennstoffdurchmischungsbedingungen wird Luft in den Fackelgasstrom eingedüst. Dies ermöglicht die rauchlose Abfackelung schwerer Kohlenwasserstoffe	Luftunterstützte Fackeln werden in Niederdruckanwendungen eingesetzt, wenn eine rauchlose Verbrennung gefordert ist und kein Dampf zur Unterdrückung der Rauchbildung zur Verfügung steht.	Reduzierte Rauchbildung. Geringere Wärmeabstrahlung. Niedrigere Lärmemissionen.
	Gasunterstützte Fackeln	Zum Erzeugen der notwendigen Turbulenz und guter Luft-/Brennstoffdurchmischungsbedingungen wird Gas in den Fackelgasstrom eingedüst. Auf diese Weise ist eine rauchlose Abfackelung schwerer Kohlenwasserstoffe möglich.	Gasunterstützte Fackeln werden in Niederdruckanwendungen eingesetzt, wenn eine rauchlose Verbrennung gefordert ist und kein Hochdruckgas zur Unterdrückung der Rauchbildung zur Verfügung steht.	Maximaler Ausbrand. Rauchlose Verbrennung.
	Wasserunterstützte Hochdruckfackeln	Zur Verringerung der Wärmeabstrahlung und der Geräuschentwicklung wird Wasser in die Fackel eingedüst.	Dieser Fackeltyp wird für Hochdruckanwendungen mit strengen Anforderungen an Lärmemissionen und Wärmeabstrahlung eingesetzt.	Signifikante Verringerung der Wärmeabstrahlung und Lärmemissionen. Reduzierte Betriebs- und Anlagenkosten.

Quelle: [86, SFT 2009]

Emissionsminderungstechniken für den Fackelbetrieb

Zur Verringerung von Emissionen aus Fackelanlagen kommen folgende Techniken in Betracht:

- Einsatz von Zündbrennern. Diese sind keinen Windeinflüssen ausgesetzt und ermöglichen so eine sichere Zündung der Abblasegase.
- Einblasen von Dampf in den Fackelkamin zur Verringerung staubförmiger Emissionen.
- Nicht genutztes Raffineriegas sollte stets abgefackelt und nicht ins Freie abgeblasen werden. Um das Mitreißen von Flüssigkeit in die Verbrennungszone zu vermeiden, sollten Abscheider mit geeigneten Abtauchungen und einem Entwässerungssystem ausgestattet werden. Das Wasser aus den Wasservorlagen sollte dem Sauerwassersystem zugeführt werden.
- Einsatz von Fackelgasrückgewinnungssystemen, in denen das Fackelgas gesammelt und nach Rekompensation einer Verwertung zugeführt wird. In der Regel wird das zurückgewonnene Fackelgas nach entsprechender Behandlung in das Raffinerieheizgasnetz geleitet. Je nach Zusammensetzung des Fackelgases kann das zurückgewonnene Gas auch einer anderen Verwendung zugeführt werden. In einer Erdgasanlage in Norwegen konnte durch Installation eines Fackelgasrückgewinnungssystems die Abfacklung auf 0,08 - 0,12 % der anfallenden Fackelgasmengen reduziert werden.
- Zur Minimierung der Rußbildung in der Flamme werden in Neuanlagen Durchflussmessgeräte mit automatischer Dampfeinspritzregelung, Leuchtstärkemessgeräte mit automatischer Dampfeinspritzregelung und Farbmonitore zur Fernüberwachung in der Leitwarte eingesetzt, die eine manuelle Regelung der Dampfzugabemengen und Überwachung der Pilotflamme ermöglichen. Die Dampfeindüsung dient mehreren Zwecken. Zum einen sorgt sie für eine intensive Durchmischung von Brennstoff und Luft durch Erzeugen einer Turbulenz und verbessert damit den Ausbrand. Zum anderen wird der Fackelkopf geschützt, da die Flamme nicht mit dem Metall in Kontakt kommt. Ferner reduziert der Dampf die Rußbildung, da H_2O mit den Kohlenstoffpartikeln unter Bildung von CO reagiert, das dann weiter zu CO_2 oxidiert wird. Schließlich wird durch die Dampfeindüsung vermutlich auch die Bildung von thermischen NO_x reduziert. Wasserstoff oder sehr "leichte" Kohlenwasserstoffe werden i.d.R. ohne Dampfeindüsung abgefackelt, da hier gute Luft/Brennstoff-Durchmischungsbedingungen vorliegen und Rußbildung unwahrscheinlich ist.

Fackelüberwachung

Eine Fackelüberwachung ist notwendig, um alle Abfackelereignisse im Rahmen des Raffinerieüberwachungssystems zu protokollieren und an die zuständige Behörde zu melden.

Fackelanlagen sollten mit geeigneten Überwachungs- und Steuerungseinrichtungen ausgestattet sein, um einen rauchlosen Betrieb sowie eine Emissionsbewertung zu ermöglichen. Im Normalbetrieb sollten Fackeln visuell überwacht werden. Hierzu können automatische oder manuelle Mess- und Steuereinrichtungen verwendet werden (solange die Sicherheit des Personals gewährleistet ist). Hierzu gehören in der Regel eine kontinuierliche Durchflussmessung, Farbmonitore zur Fernüberwachung, eine Dampfmenge- und eine Pilotflammen-Überwachung.

Folgende Techniken können zur Überwachung der Qualität des Ausbrands eingesetzt werden:

- Messung des Massenstroms und des unteren Heizwert des Fackelgases (z.B. mittels automatischer Gasanalyse)
- Vergleich der Messwerte mit den Auslegungswerten, um einen Mindestausbrand zu gewährleisten (z.B. 98 %)

Fackelgasmengenmessung

Unter den marktgängigen nichtinvasiven Messgeräten, die sich für die Notabfackelung eignen, haben sich in neuen Fackelanlagen Ultraschall-Durchflussmessgeräte weitgehend durchgesetzt [29, Clearstone 2008]. Diese Messtechnik eignet sich sowohl für trockene als auch für feuchte und verschmutzte Gasströme, solange der Feuchtegehalt ~0,5 Vol.-% nicht überschreitet. Wenn größere Flüssigkeitsgehalte zu erwarten sind, sollte direkt vor dem Durchflussmessgerät ein Flüssigkeitsabscheider vorgesehen werden. Ultraschallmessgeräte eignen sich für einen großen Volumenstrombereich, bieten eine hohe Messgenauigkeit, erfordern keine häufige Kalibrierung und haben keine Durchflussbegrenzungen. Allerdings benötigen sie eine ausreichend lange gerade Einlaufstrecke, um laminare Strömungsbedingungen sicherzustellen, was bei Nachrüstungen unter Umständen problematisch sein kann. Des Weiteren arbeiten sie in Temperatur- und Druckbereichen, die nicht immer den tatsächlichen Prozessbedingungen entsprechen. Die geschätzten Kosten für ein Ultraschall-Durchflussmessgerät belaufen sich auf ca. EUR 0,5 Mio. pro Gerät [Fragebogen Nr. 27].

Andere Quellen (Basis 2004) nennen Kosten von USD 20 000 –30 000 pro Gerät. Die zusätzlichen Kosten für die Einrichtung der Messstelle nach dem Stand der Technik, Einbau, Kalibrierung und Anschluss können sich insgesamt auf USD 100 000 (ca. EUR 79 400) pro Gerät belaufen [258, Texas Commission on environmental quality 2010].

Voraussetzung für eine hohe Messgenauigkeit der Gasdurchflussmessgeräte sind wie bei allen Messeinrichtungen geeignete Spezifikationen (Nachweisgrenze, Messbereich). Alternative Methoden zur Abschätzung der Fackelgasmenge aus den Betriebsparametern können angewendet werden, vorausgesetzt, es kann eine klare Korrelation hergestellt werden.

Fackelgaszusammensetzung

Die Fackelgaszusammensetzung kann durch periodische Probenahme und anschließende Analyse oder durch kontinuierliche Messung bestimmt werden. Kontinuierlich messende Online-Gaschromatographen sind allerdings sehr empfindlich gegenüber Verschmutzungen und erfordern eine gründliche (und teure) Probenvorbehandlung und -konditionierung zur Abscheidung von Wasser und Partikeln.

Tabelle 4.112 zeigt die mittels Online-Gaschromatographie bestimmte Gaszusammensetzung am Beispiel von zwei Fackeln in einer norwegischen Raffinerie.

Tabelle 4.112: Beispielhafte Fackelgaszusammensetzung

Komponenten	Hauptfackel (Mol-%)	Sauergasfackel (Mol-%)
1-Buten	0,1	0,1
C6+	0,7	1,5
C-Buten	0,1	0,1
CO	0,4	1
CO ₂	0,5	0,4
Ethan	12,3	10
Ethen (Ethylen)	2,8	5
H ₂	38,9	35
H ₂ S	0,2	0,2 – 1
1-Butan	2,9	2
i-Buten	0,1	0,1
i-Pentan	0,9	0,4
Methan	18,4	23
N ₂	5,6	16
n-Butan	2,7	1
n-Pentan	0,6	1
O ₂	0,3	0,2
Propan	10,9	3
Propen	1,4	1
t-Buten	0,1	0,1
Anmerkung: Diese Angaben beziehen sich auf Standardbedingungen. Die H ₂ S-Konzentration ist abhängig von den zur Fackel geleiteten Sauergasmengen. Quelle: [86, SFT 2009]		

Abfackelereignisse und Emissionsaufzeichnungen

Auf Basis der oben beschriebenen Messungen sollten Fackelgasemissionen abgeschätzt und in den täglichen Aufzeichnungen über Abfackelereignisse am Standort dokumentiert werden. Für jedes Abfackelereignis sind folgende Angaben zu machen: gemessene oder berechnete Fackelgaszusammensetzung, gemessene oder berechnete Fackelgasmenge und Dauer der Abfackelbetriebs.

Die Fackelgasemissionen können mit Hilfe geschätzter oder gemessener Volumenströme und der gemessenen Konzentrationen (z.B. H₂S) unter Anwendung eines Emissionsfaktors für NO_x und CO berechnet werden. In der Fachliteratur werden Konzentrationswerte von ca. 100 – 400 mg/m³ für gebildetes NO_x und ca. 30 mg/m³ für freigesetztes CO genannt [28, Tebert et al. 2009].

Zur Berechnung der VOC-Emissionen muss der Ausbrand bestimmt werden. Generell kann unter optimalen Bedingungen von einem Ausbrand von mindestens 98 % ausgegangen werden, soweit vom Fackellieferanten garantiert [6, COM 2003].

Tabelle 4.113: Angewandte NO_x-Emissionsfaktoren für Fackelgas in einer norwegischen Raffinerie

Komponente	Quelle	Emissionsfaktor	Basis für Emissionsfaktor
NO _x	Fackelgas	3,13 g/kg	Messungen in 2005
	Fackel (Spülgas)	3,13 g/kg	Messungen in 2005
	Fackel (Sauergas)	4,0 g/kg	Emissionsfaktor entsprechend NO _x -Abgabe
Quelle: [86, SFT 2009]			

Ökologischer Nutzen

Ausbrand, Wärmeabstrahlung, Ruß- und Lärmemissionen sind von der Art der Fackelanlage abhängig. Mit gut betriebenen Raffineriefackelanlagen ist in der Regel ein

Kohlenwasserstoffumsatz zu 98 % CO₂, 1,5 % Produkte unvollständiger Verbrennung (fast ausschließlich CO) und 0,5 % Unverbranntem erreichbar. Bodenfackeln bieten gegenüber Hochfackeln den Vorteil geringerer Lärmemissionen und Rauchentwicklung. Bei großen Fackelgasmengen sind Bodenfackeln in Anbetracht der hohen Investitionskosten jedoch keine Alternative zu Hochfackeln.

Umweltleistung und Betriebsdaten

Um eine möglichst vollständige Verbrennung zu erzielen, sollte die Fackel mit einer Mindestflammentemperatur von 800 – 850 °C betrieben werden. Durch eine Abschätzung des Heizwerts der abgefackelten Gasströme und Minimierung der Flammenkühlung, z.B. durch Eindüsen zu großer Dampfmenngen, lässt sich der Fackelausbrand maximieren. Bei Niedriglastbetrieb der Fackel kann sich durch Anwesenheit von Luft im Fackelkamin ein explosionsfähiges Gemisch mit dem einströmenden Fackelgas bilden. Aus diesem Grund muss ein kontinuierlicher Spülgasstrom durch die Fackel geleitet werden. Bei Verwendung von Stickstoff werden geringere Spülgasmengen benötigt. Zur Reduzierung der Spülgasmengen wird in vielen Raffinerien eine Gassperre (molecular seal) eingesetzt.

Tabelle 4.114: Fackelauslegungsparameter am Beispiel von zwei Fackeln in einer britischen Raffinerie (2007)

Emissionsquelle	Einheit	1. Fackel	2. Fackel
Höhe	m	91	137
Fackeltyp		Hochdruck	Niederdruck
Maximale Kapazität	t/h	397	680
Rauchlose Verbrennungskapazität	t/h	34	68
Zündgasverbrauch	kg/h	1,9	1,9
Spülgasverbrauch	kg/h	22,7	12,5
Dampfverbrauch ⁽¹⁾	t/h	11,8	21,8
SO ₂ -Emission ⁽²⁾	kg/h	0,074	0,043
⁽¹⁾ Dampfverbrauch bei maximaler rauchloser Verbrennungskapazität.			
⁽²⁾ Aus Zündgas und Spülgas.			

Medienübergreifende Auswirkungen

Neben NO_x werden beim Abfackeln CO als Produkt unvollständiger Verbrennung und ein Teil der unverbrannten Fackelgaskomponenten (z.B. VOC, H₂S, SO₂) in die Luft emittiert mit potenziellen Auswirkungen auf die menschliche Gesundheit und entsprechenden Geruchsbelästigungen (vor allem bei Bodenfackeln).

Fackelsperrwasser muss vor Einleitung in den Vorfluter in der Regel einer Behandlung unterzogen werden. Die Dampfeindüsung zur Unterstützung der Verbrennung und Rußblasen sind mit Energieverbrauch verbunden. Der Einsatz von Bodenfackeln kann bei gestörtem Fackelbetrieb zur Bildung von Dämpfewolken führen. Aus diesem Grund sind Bodenfackeln in der Regel mit speziellen Sicherheitsableitungen ausgestattet und erfordern einen höheren regelungstechnischen und Überwachungsaufwand als Hochfackeln. Ferner verursachen Fackeln, insbesondere dampfunterstützte Fackeln, Lärm und Lichtverschmutzung.

Technische Überlegungen zur Anwendbarkeit

Beim Abfackeln toxischer Gase (auf keinen Fall über eine Bodenfackel) sind besondere Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Zur Gewährleistung sicherer Betriebsbedingungen bei Ausfall der Fackelflamme sollten die zu erwartenden bodennahen Konzentrationen gefährlicher Stoffe unter der Annahme, dass über die Fackel nur eine Ableitung der Gase ins Frei erfolgt, berechnet werden. Darüber hinaus können weitere Sicherheitsvorkehrungen erforderlich werden, um die bodennahen Schadstoffkonzentrationen bei Ausfall der Fackel zu vermindern. Eine zuverlässige kontinuierliche Flammenüberwachung und Pilotbrenner sind unabdingbar beim Abfackeln toxischer Gase.

Um dem unterschiedlichen Verbrennungsverhalten der anfallenden Gase Rechnung zu tragen, wird i.d.R. eine separate Fackel zur Abfackelung von Sauer gasen vorgesehen. Anstelle der in der Hauptfackel eingesetzten Brenner für Kohlenwasserstoffe sind diese mit Spezialbrennern für eine effiziente Verbrennung von Sauer gasen (H_2S) ausgerüstet.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Einige lokale Regelungen (z.B. South Coast Air Quality Management District (SCAQMD), Kalifornien, USA) fordern eine Minimierung der Abfackelung. Für die sieben Raffinerien (30 Fackeln) im Hoheitsgebiet des SCAQMDG sind kontinuierliche Gasmengen- und Heizwertmessungen sowie semikontinuierlichen Messeinrichtungen für Gesamtschwefel mittlerweile Vorschrift.

Weitere wichtige Gründe für die Einführung der beschriebenen Techniken sind der Gesundheitsschutz und die Anlagensicherheit.

Anwendungsbeispiele

Fackelanalagen zählen zu den Standardeinrichtungen einer Raffinerie. Zwei Beispiele für Raffinerien mit niedrigem Abfackelverhältnis in Schweden sind in Abschnitt 3.23.3 aufgeführt.

Literatur

[6, COM 2003], [86, SFT 2009], [118, VITO 2009], [148, Irish EPA 1993], [159, WB 1998], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [258, Texas Commission on environmental quality 2010], [Fragebogen Nr. 43, 27]

4.23.8 Kombiniertes SNO_x -Verfahren zur Minderung von Luftemissionen

Beschreibung

Das SNO_x -Verfahren ist ein kombiniertes Rauchgasreinigungsverfahren zur simultanen Abscheidung von SO_2 , NO_x und Staub. Eine SNO_x -Anlage besteht aus einer Entstaubungsstufe (Elektrofilter) und zwei katalytischen Stufen zur NO_x - und SO_2 -Abscheidung. Die Schwefelverbindungen werden als verkaufsfähige konzentrierte Schwefelsäure zurückgewonnen. NO_x wird zu N_2 reduziert.

Außer Ammoniak zur Reduktion von NO_x benötigt das SNO_x -Verfahren keine weiteren Reagenzien. Darüber hinaus werden für den Betrieb der Anlage Erdgas und Wasser sowie kleinere Mengen an Silikonöl für den Säurenebelabscheider benötigt.

Als Endprodukt fällt verkaufsfähige 94 - 95%ige Schwefelsäure (H_2SO_4) hoher Reinheit an. Die Oxidation von SO_2 zu SO_3 erfolgt in einer katalytischen Oxidationsstufe bei Temperaturen von 400 – 420 °C. Dieses Temperaturniveau ermöglicht die Integration einer Entstickungsstufe, die bei einer Temperatur von 380 °C arbeitet. Da die Reaktortemperaturen über der Zersetzungstemperatur von Ammoniumsulfat (350°C) liegen und ein eventueller Ammoniak schlupf in der SO_2/SO_3 -Oxidationsstufe umgesetzt wird, können hohe NO_x -Minderungsgrade bei hohem Ammoniak schlupf ohne Risiko von Ammoniumsulfatablagerungen erreicht werden.

Das Verfahren arbeitet abwasserfrei, erzeugt keine festen Abfallstoffe und benötigt außer Ammoniak als Reduktionsmittel für die Entstickung keine weiteren Chemikalien. Die Erzeugung verkaufsfähiger Schwefelsäure setzt eine weitgehende Rauchgasentstaubung voraus. Ein zuverlässiger Staubabscheidegrad von 99,9 % ist erforderlich, um Staubablagerungen auf dem SO_2/SO_3 -Katalysator und dessen häufige Reinigung zu vermeiden sowie um eine gute Produktqualität zu gewährleisten.

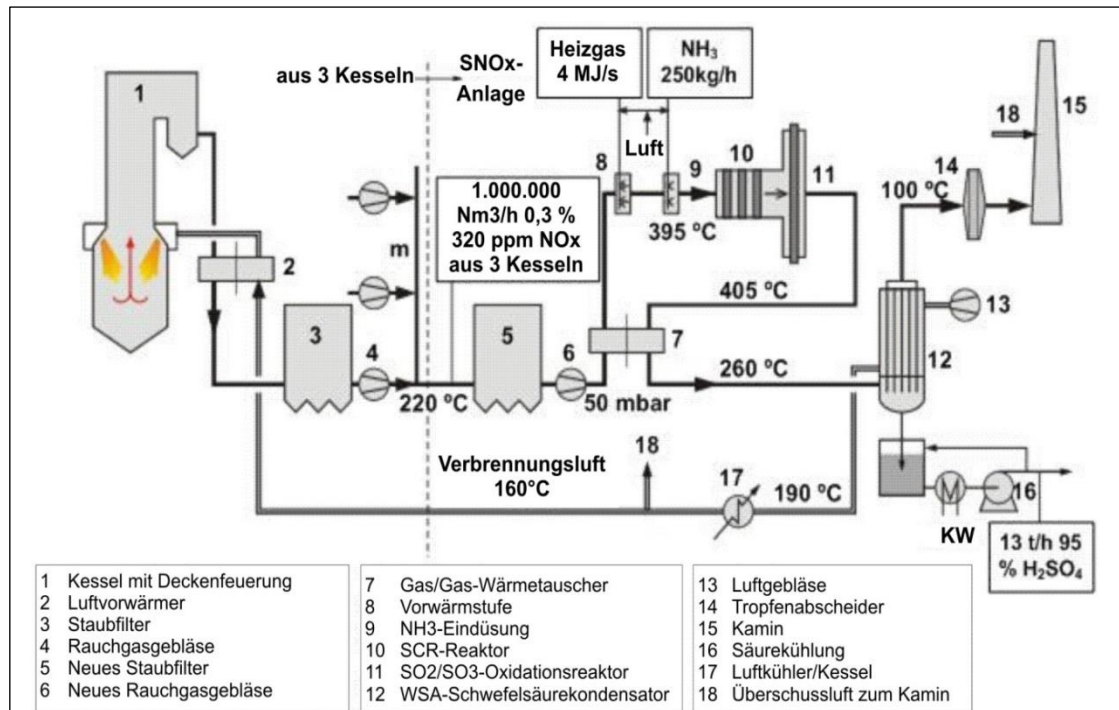


Abbildung 4.66: Verfahrensfließbild der SNO_x-Anlage in Gela

Wie in Abbildung 4.66 dargestellt, wird die im Säurekondensator (in dem SO₃ bei Temperaturen von 240 – 100 °C hydratisiert und die gebildete Schwefelsäure auskondensiert wird) freigesetzte Wärme zur Verbrennungsluftvorwärmung genutzt. Weiterhin werden bei der SO₂/SO₃-Oxidation große Wärmemengen freigesetzt, die bei einem Brennstoffschwefelgehalt von 2 – 3 % (Öl oder Kohle) ausreichen, um den Energiebedarf der Anlage zu decken. Bezüglich Staub ist eine kontinuierliche Überwachung während des Betriebs in folgenden Anlagenbereichen erforderlich: HT-Elektrofilter, SO₂/SO₃-Oxidationsreaktor und Fallfilm-Säurekondensator (Wärmetauscherbündel aus Borosilikat-glas). Die Bildung von Säurenebeln (Aerosole) im Kondensator wird durch ein patentiertes Verfahren zur Unterdrückung der heterogenen Keimbildung unterbunden und ist eine Voraussetzung für den Betrieb von WSA- und SNO_x-Anlagen.

Ökologischer Nutzen

Das Verfahren bietet folgende Vorteile für die Umwelt:

- SO₂ und SO₃ werden zu 94 – 98 %, NO_x zu 90 – 96 % und Staub nahezu komplett abgeschieden.
- Eignung zur Reinigung von Rauchgasen mit hohem SO₂-Gehalt
- hohe Abscheidegrade für SO₂, NO_x und Staub (siehe Tabelle 4.115);
- geringe Umweltauswirkungen: kein Rohstoffverbrauch (außer Ammoniak für die Rauchgasentstickung), kein Abwasser- oder Abfallanfall
- kein Kühlwasserverbrauch
- Erzeugung verkaufsfähiger Schwefelsäure als Nebenprodukt
- hohe Wärmerückgewinnung

Medienübergreifende Auswirkungen

Der elektrische Energieverbrauch entspricht einer installierten Leistung von ca. 10 MW_e bei einer Anlage mit einem Durchsatz von 1 Million Nm³/h.

Betriebsdaten

Die SNO_x-Anlage in der Raffinerie Gela wird zur Rauchgasreinigung hinter drei mit Petrolkoks befeuerten Dampferzeugern (mit einer Leistung von 3 x 380 t/h HD-Dampf) eingesetzt und ist für einen Rauchgasvolumenstrom von 1 Million Nm³/h mit einem SO₂-Gehalt von 6 900 mg/Nm³ – 13 200 mg/Nm³ (bei einem Feuchtegehalt von 6,7 Vol.-% und 5 % O₂) ausgelegt. Der hohe SO₂-Gehalt resultiert aus dem speziellen Raffinationsverfahren zur Verarbeitung von schwefelreichem Rohöl. Die SCR-Anlage wird mit einer Ammoniakdosiermenge von 200 kg/h betrieben. Bei Einsatz von Petrolkoks mit einem Schwefelgehalt von 5,5 Gew.-% als Brennstoff werden bis zu 13 t/h Schwefelsäure (mit einer Konzentration von 95 %) erzeugt.

Tabelle 4.115: Minderungsleistung einer SNO_x-Anlage im 72-stündigen Testbetrieb nach einer Betriebszeit von fünf Monaten (Gela)

Parameter	Einheit	Ergebnisse
Rauchgasvolumenstrom, (feucht) ⁽¹⁾	Nm ³ /h	971 000
NO _x -Rohgaskonzentration (angegeben als NO ₂)	mg/Nm ³	451
NO _x -Reingaskonzentration (angegeben als NO ₂)	mg/Nm ³	42
NO _x -Minderungsgrad ⁽²⁾	%	90,5
SO ₂ -Rohgaskonzentration	mg/Nm ³	8 243
SO ₂ -Reingaskonzentration	mg/Nm ³	288
SO ₂ -Minderungsgrad	%	96,5
SO ₃ -Reingaskonzentration ⁽³⁾	ppm	3
NH ₃ -Reingaskonzentration	ppm	k.A.
H ₂ SO ₄ -Konzentration	Gew.-%	95
Elektrischer Energieverbrauch (Gebläse, Elektrofilter, Pumpen)	MWh	132 377
Ammoniakverbrauch	kg/h	238
Methanverbrauch	Nm ³ /h	456
Anmerkung: k.A. = keine Angaben		
⁽¹⁾ Bei maximalem Rauchgasvolumenstrom der Dampferzeuger während des Testbetriebs		
⁽²⁾ Nach Optimierung der NH ₃ -Düsenbatterie stieg der Entstickungsgrad auf 93 – 95 %.		
⁽³⁾ Genauere Messungen zeigen 2 ppm.		
Quelle: [14, DI PISA et al. 2008]		

Tabelle 4.117 zeigt die Ergebnisse eines 72-stündigen Testbetriebs zur Ermittlung der maximalen Entstickungsleistung nach vollständigem Austausch der Katalysatorlagen. Die erreichten Minderungsleistungen bei durchschnittlichen Betriebsbedingungen am Standort Gela basierend auf Daten aus der Emissionsüberwachung 2003 sind in der nachfolgenden Tabelle 4.117 [257, TWG IT 2012] dargestellt.

Tabelle 4.116: Minderungsleistung der SNO_x-Anlage bei durchschnittlichen Betriebsbedingungen (Gela)

Parameter	Einheit	Ergebnisse
Rauchgasvolumenstrom zur SNO _x	Nm ³ /h	1 000 000
Gesamt-SO₂-Minderungsgrad	%	94
SO ₂ -Rohgaskonzentration ⁽¹⁾	mg/Nm ³	9 994
SO ₂ -Reingaskonzentration ⁽¹⁾	mg/Nm ³	600
SO ₂ -Reingaskonzentration, trocken, 5,4 % O ₂	mg/Nm ³	627
Gesamt-NO_x-Minderungsgrad	%	90
NO _x -Rohgaskonzentration ⁽¹⁾ ⁽²⁾	mg/Nm ³	636
NO _x Reingaskonzentration ⁽¹⁾ ⁽²⁾	mg/Nm ³	64
NO _x -Reingaskonzentration, trocken, 5,4 % O ₂	mg/Nm ³	68
Anmerkung: ⁽¹⁾ Die angegebenen Werte beziehen sich auf einen Feuchtegehalt von 6,7 Vol.-% und 5 % O ₂ . ⁽²⁾ NO _x angegeben als NO ₂ Quelle: [257, TWG IT 2012]		

Die SNO_x-Anlage in Schwechat wird zur Rauchgasreinigung im zentralen KWK-Kraftwerk eingesetzt, das mit schweren Rückständen aus der thermischen Spaltanlage und Tailgas aus der Schwefelrückgewinnungsanlage befeuert wird.

Tabelle 4.117: Minderungsleistung der SNO_x-Anlage (OMV Schwechat)

Parameter	Einheit	Ergebnisse
Rauchgasvolumenstrom, (feucht)	Nm ³ /h	820 000
NO _x -Rohgaskonzentration (angegeben als NO ₂)	mg/Nm ³	max. 700
Nenn-NO _x -Reingaskonzentration (angegeben als NO ₂)	mg/Nm ³	<200
NO _x -Minderungsgrad	%	>87 %
SO ₂ -Rohgaskonzentration	mg/Nm ³	max. 8 000
Nenn-SO ₂ -Reingaskonzentration	mg/Nm ³	<200
SO ₂ -Minderungsgrad	%	>96,6 %
SO ₃ -Reingaskonzentration	ppm	k.A.
NH ₃ -Reingaskonzentration	ppm	<1
H ₂ SO ₄ -Konzentration	Gew.-%	k.A.
Elektrischer Energieverbrauch (Gebläse, Elektrofilter, Pumpen)	MW _e installierte Leistung	k.A.
Ammoniakverbrauch	kg/h	k.A.
Methanverbrauch	Nm ³ /h	k.A.
Anmerkung: k.A. = keine Angaben Quelle: [54, Gallauner et al.2009]		

Anwendbarkeit

Laut Bericht vom Mai 2008 erreichte die SNO_x-Anlage in Gela seit ihrer Inbetriebnahme im September 2009 eine durchschnittliche Verfügbarkeit von 96 % (einschließlich geplanter jährlicher Wartungsstillstände) bei konstanter Minderungsleistung (gemäß gemessenen Umsatzraten und Druckverlusten). Nach 72 500 Betriebsstunden wurde die Anlage im Juni 2006 für den ersten Revisionsstillstand (1 056 h) abgefahren. Nur 50 % des Entschwefelungskatalysators (12 von 24 Katalysatorlagen) wurden ausgetauscht. Der SCR-Katalysator ist noch der gleiche wie bei der Erstinbetriebnahme der Anlage.

Die SNO_x-Anlage in der Raffinerie Schwechat ging im Oktober 2007 in Betrieb und ist für eine Katalysatorstandzeit von mindestens sechs Jahren ausgelegt.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für eine SNO_x-Anlage zur Behandlung eines Rauchgasvolumenstroms von 1,0 Millionen Nm³/h wurden mit EUR 100 Mio. angegeben. Die berichteten Wartungskosten für den Zeitraum 2003 bis 2007 liegen bei EUR 4,176 Mio. pro Jahr. Siehe Tabelle 4.118.

Tabelle 4.118: Wartungskosten (in Tausend EUR) im Zeitraum 2003 – 2007 für die SNO_x-Anlage in der Raffinerie Gela

Jahr	2003	2004	2005	2006	2007	INSGESAMT
Regelmäßige Aufwendungen	211,08	423,71	130,04	177,70	124,79	1 067,32
Außerordentliche Aufwendungen	112,33	123,21	11,96	128,84	129,79	506,13
Geplanter Stillstand	14,22	83,03	348,11	1 882,41	274,79	2 602,56
INSGESAMT	337,63	629,95	490,11	2 188,95	529,37	4 176,01

Quelle: [14, DI PISA et al.2008]

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verminderung von Luftemissionen (SO_x, NO_x und Staub) aus der Verbrennung schwefelreicher Brennstoffe (z.B. Petrolkoks) und Rückgewinnung von verkaufsfähiger Schwefelsäure.

Anwendungsbeispiele

AGIP Raffinerie Gela, Italien (1999), OMV Raffinerie Schwechat, Österreich (2007), NEFO Kraftwerk in Nordjyllandsvaerket, Dänemark (2005). Nach Auskunft von TOPSOE wurden 2008 fünf weitere Anlagen bestellt, entsprechend einer Kapazität von insgesamt 5 Millionen Nm³/h Rauchgas.

Literatur

[13, TOPSOE 2006], [14, DI PISA et al.2008], [15, 2008 Refining Process Handbook], [221, Italy 2000], [257, TWG IT 2012]

4.23.9 Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Geruchsemissionen

Einsatz von Nitraten zur Verminderung von Geruchsemissionen

Beschreibung

Diese Technik kann zur Reduzierung von Geruchsemissionen in allen Anlagenteilen (z.B. Speicherbecken, Abwasserkanäle, Öl-/Wasserabscheider) angewendet werden, in denen anoxische Bedingungen vorherrschen, die zur Bildung von Schwefelwasserstoff und geruchsintensiven Mercaptanen aus dem biogenen Abbau schwefelhaltiger Abwasserinhaltsstoffe führen. Die Zugabe von Produkten auf Nitratbasis in Bereichen, in denen anaerobe Verhältnisse vorherrschen, hemmt die vorhandenen Bakterienpopulation und begünstigt die Ansiedlung denitrifizierender Bakterien, welche die zugesetzten Nitrate zu Stickstoff und vorliegenden Schwefelwasserstoff zu Sulfaten abbauen. Nitratlösungen können auch in Bio-Festbettreaktoren eingesetzt werden.

Ökologischer Nutzen

Unter günstigen Bedingungen wird mit dieser Technik eine deutliche Minderung bis hin zum vollständigen Abbau von Schwefelwasserstoff und Mercaptanen erreicht. Beispiel:

- Durch Zugabe von 400 mg/l Nitratlösung in den Ballastwassertank in abnehmender Dosierung kann eine bestehende H₂S-Konzentration von 115 mg/l innerhalb von 24 Stunden zu >90 % abgebaut werden. Nach 36 Stunden ist der Schwefelwasserstoff

nahezu vollständig abgebaut, wobei die Nitratkonzentration im behandelten Wasser unter 20 mg/l liegt.

- 1995 wurde ein Bio-Festbettreaktor mit einem Volumen von 250 m³ zur Behandlung von Ballastwässern gebaut, die über lange Zeiträume (Wochen) gespeichert werden müssen, bevor sie in die Abwasserbehandlungsanlage in einer norwegischen Raffinerie geleitet werden. In dem Reaktor werden bis zu 600 m³/h Ballastwasser behandelt und 60 kg/h H₂S abgebaut.

Durch die Reduzierung des H₂S- und Merkaptangehalts in Anlagenteilen, in denen anaerobe Verhältnisse vorherrschen, wird die Gesundheitsbelastung des zuständigen Betriebspersonals wesentlich reduziert.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei nicht sachgemäßer Dosierung können erhöhte Nitratbelastungen im behandelten Wasser entstehen.

Betriebsdaten

Zum Nitratlösungsverbrauch werden folgende Zahlen in der Literatur genannt:

- 90 – 150 t/a für die Behandlung des Wassersumpfs eines großen Rohöllagertank zur Vermeidung geruchsintensiver (und gesundheitsgefährdender) Schwefelwasserstoffemissionen bei der Tankentwässerung
- 100 t/a für die Wasserbehandlung in einem Ballastwassertank, der gleichzeitig als Reserve-Löschwassertank dient und deshalb mit hohem Füllstand betrieben wird. Die Nitratlösung wird dem Tank zusammen mit Nachspeisewasser zugegeben. Weitere Dosierungen erfolgen kurz vor dem Ablassen von Ballastwasser.

Anwendbarkeit

Diese Technik ist uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

2009 kosteten die entsprechenden Additive etwa EUR 350 – 550/t, abhängig von Preisschwankungen, Logistik und Anzahl an Dosierstellen in der Raffinerie. In einigen Fällen können zusätzliche Kosten für die Miete des Vorratsbehälters und der Pumpenanlage anfallen.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Vermeidung gefährlicher Situationen und Verringerung von Geruchsbelästigungen durch Abwasser.

Anwendungsbeispiele

Diese Technik wird derzeit in verschiedenen Raffinerien im Vereinigten Königreich und in Norwegen eingesetzt.

Literatur

[55, Dixon et al.2009]

4.24 Abwasserbehandlung

Das vorliegende Unterkapitel ergänzt die in den vorhergehenden Unterkapiteln von Kapitel 4 im Zusammenhang mit den einzelnen Produktionsprozessen bzw. -anlagen beschriebenen Minderungstechniken. Bereitgestellt werden sektorspezifische Informationen zu den wichtigsten Management-, Vermeidungs- und Minderungstechniken, die zur Reduzierung wasserseitiger Emissionen in Mineralöl- und Gasraffinerien eingesetzt werden bzw. werden können.

Vorliegende Informationen zur Anwendung der jeweiligen Techniken in den einzelnen Prozessen oder Anlagen und den erreichbaren Ergebnissen wurden bereits in den jeweiligen Unterkapiteln dargestellt. Im vorliegenden Unterkapitel werden diese Ausführungen um allgemeine Aspekte ergänzt, auf die bislang noch nicht eingegangen wurde, insbesondere den Umweltnutzen, medienübergreifende Auswirkungen, Betriebsdaten und Einzelheiten zur Anwendbarkeit.

Zweck der Abwasserbehandlungsanlage ist die Reduzierung der Schadstoffbelastung vor Abwassereinleitung in den Vorfluter. Abhängig von den spezifischen Rahmenbedingungen und Anforderungen kann die Schaltung der Abwasserbehandlungsanlage von einem Raffineriestandort zum anderen sehr unterschiedlich sein. Folgende Minderungstechniken können direkt am Raffineriestandort angewandt werden:

- Techniken zum Management von Abwasserströmen am oder nahe dem Ort der Entstehung
- nachgeschaltete Maßnahmen zur Trennung und gemeinsamen Behandlung von Abwasserströmen, die ähnliche oder miteinander kompatible oder einander ergänzende Eigenschaften aufweisen
- End-of-Pipe-Techniken

Soweit die eingesetzten Techniken einen biologischen Behandlungsschritt umfassen, sind entsprechende Vorbehandlungsstufen nach bester Praxis erforderlich, um eine Beeinträchtigung der Leistung der biologischen Behandlungsstufe auszuschließen.

Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind, umfassen unter anderem:

- Techniken zur Kontrolle von Abwasseranfallstellen im Normalbetrieb und bei nichtbestimmungsgemäßem Betrieb bzw. der Wartung, deren Abwasserströme stark schwanken und/oder hohe Belastungen aufweisen, wie z.B.:
 - Entwässerung von Produktlagertanks
 - Einsatz von Lkw-Saugladern
 - Entleerung von Ausrüstungen für Wartungszwecke
- Kontrolle von Abwasserquellen und effizienter Betrieb der Abwasserbehandlungsanlagen
- Praktiken, die den Einsatz spezieller Verfahren bzw. temporärer Ausrüstungen beinhalten, um schädliche Umweltauswirkungen bei besonderen Vorkommnissen bzw. Betriebssituationen zu vermeiden, wie z.B. bei
 - Stoffaustritt
 - Leckagen
 - fehlgeleiteten Abwasserströmen
 - hohen Volumenströmen
 - hohen Schadstofffrachten infolge von Betriebsstörungen
 - Störfällen
 - routinemäßiger Wartung bzw. Revisionsstillständen
- Praktiken, die sicherstellen, dass die Ursachen von Abweichungen in der Reinigungsleistung festgestellt, sofortige Korrekturmaßnahmen zur Minimierung negativer Auswirkungen eingeleitet und Vorkehrungen getroffen werden, um eine Wiederholung der Abweichungen auszuschließen.

Weitergehende Informationen zu diesen und sonstigen Techniken können bei Bedarf dem BVT-Merkblatt Allgemeine Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme in der chemischen Industrie [6, COM 2003] entnommen werden.

Wie aus Abbildung 4.67 hervorgeht, wird der Gesamtprozess der Abwasserbehandlung in folgende Schritte unterteilt:

- Sammlung des Abwassers aus den Teilanlagen, ggf. nach einer Teilstrombehandlung
- Abscheidung unlöslicher Substanzen: 1. Stufe – Ölabscheidung
- Abscheidung unlöslicher Substanzen: 2. Stufe – Abscheidung von suspendierten Feststoffen und dispergiertem Öl
- Eliminierung von löslichen Substanzen einschließlich biologische Behandlung (ggf. mit Nitrifikation/Denitrifikation) und Nachklärung
- weitergehende Behandlung

Die für diese Behandlungsschritte in Betracht kommenden Techniken sind jeweils in den Abschnitten 4.24.4.1, 4.24.4.2, 4.24.4.3 und 4.24.5 beschrieben.

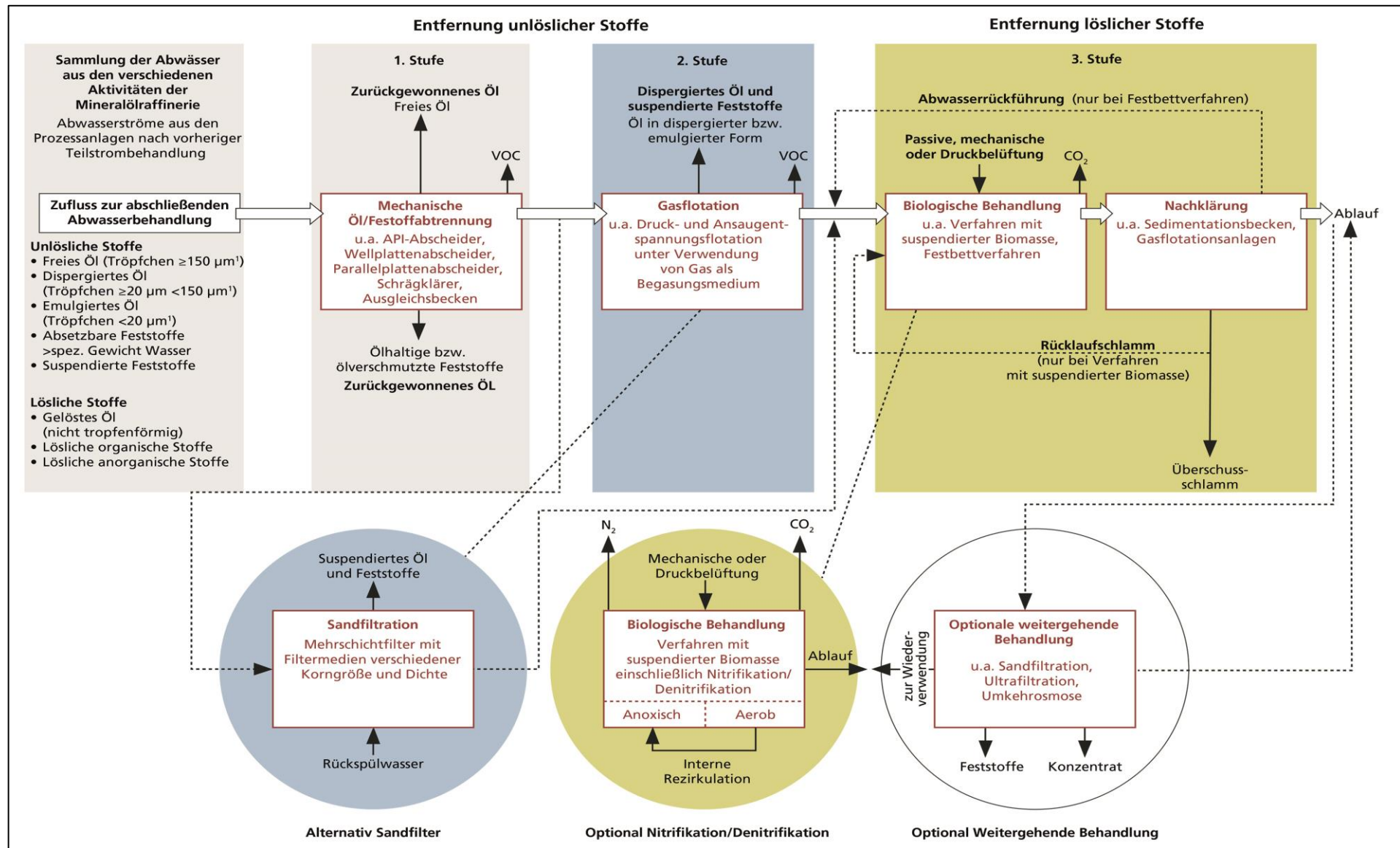


Abbildung 4.67: Verfahrensschema einer typischen Raffinerie-Abwasserbehandlungsanlage

4.24.1 Raffinerieabwassermanagement

Im Folgenden werden eine Reihe möglicher Maßnahmen zum Abwassermanagement in der Raffinerie näher beleuchtet. Dabei wird aufgezeigt, ob es sinnvoller ist, die Abwässer aus den einzelnen Prozessen zusammenzuführen und einer gemeinsamen Behandlung zu unterziehen oder eine Teilstrombehandlung in einer separaten Behandlungsanlage vorzusehen. Außerdem wird auf Themen im Zusammenhang mit der Abwasserpufferung eingegangen. Betrachtet werden im einzelnen Prozessabwässer, Kühlwässer, Sanitärabwasser, Ballastwasser, Spül- und Reinigungsabwässer, zeitweise oder regelmäßig ölverschmutzte Abwässer usw.

Beschreibung

Zur Verbesserung der Leistung und des Wirkungsgrads der zentralen Abwasserbehandlungsanlage (AWA) kommen folgende Maßnahmen in Betracht:

- Anwendung eines integrierten wasserwirtschaftlichen Konzepts (siehe Abschnitt 4.15.4.1), z.B. Wiederverwendung von Sauerwasser als Entsalzerwaschwasser (nur gestripptes Sauerwasser) oder als Waschwasser im Überkopfsystem der Hauptkolonne der FCC-Anlage zur Reduzierung der zur Abwasserbehandlungsanlage geleiteten Prozessabwassermengen
- Getrennte Abwasser- und Entwässerungssysteme (siehe Abschnitt 4.15.4.2). Niederschlagswasser aus verschmutzten Anlagenbereichen (Oberflächenwasser) sollte gesammelt und einer Aufbereitungsanlage zugeführt werden. Die Erfassung kann nach dem "First Flush"-Prinzip erfolgen, d.h. Sammlung des anfänglich stärker verschmutzten Niederschlagswassers und danach direkte Ableitung. Unbelastetes Niederschlagswasser kann direkt in den Vorfluter eingeleitet oder wiederverwendet werden. Die Kapazität der AWA muss ausreichend bemessen sein, um große Niederschlagsmengen aufnehmen zu können oder es muss ausreichend Pufferkapazität vorgesehen werden, um eine Überlastung der AWA zu vermeiden. Einsatz von Ausgleichsbecken zur Abwasserpufferung.
- Kontrolle oder Begrenzung der Abwassertemperatur, um Betriebsstörungen in der biologischen Behandlungsstufe zu vermeiden
- Kontrolle des Eintrags von Tensiden ins Abwasser. Tenside, die in das Raffinerieabwassersystem gelangen, führen zu einem erhöhten Anfall an Emulsionen und Schlämmen. Mit Tensiden belastete Abwässer fallen unter anderem an bei der Reinigung der Anlagenbereiche mit Reinigungsmitteln, in Form von Ablauge bei der Behandlung von Ottokraftstoffen mit einem Siedepunkt $>200\text{ °C}$, bei der Innenreinigung von Straßentankfahrzeugen, durch Verwendung von Seifen und Reinigern für verschiedenste Reinigungszwecke. Weiterhin kann die Überdosierung organischer Polymere oder der Einsatz von Gemischen organischer Polymere zur Verbesserung der Öl- und Feststoffabtrennung in den Abwasserbehandlungsanlagen zur Bildung schwer trennbarer stabiler Emulsionen führen. Maßnahmen zur Verringerung des Tensideintrags in das Abwassersystem umfassen: Unterweisung des Personals im sparsamen Umgang mit Tensiden, Einspeisung tensidhaltiger Abwässer in die AWA hinter der Flotationsstufe, vermehrter Einsatz von trockenen Reinigungsmethoden und Hochdruckreinigungsverfahren mit Wasser oder Dampf zum Entfernen von Öl und Schmutz von Oberflächen.

Ökologischer Nutzen

Ein integriertes wasserwirtschaftliches Konzept und sonstige Wassermanagementtechniken (siehe Abschnitt 4.15.4) zielen darauf ab, den Gesamtwasserverbrauch vor Ableitung zu reduzieren und insbesondere qualitativ hochwertiges Trinkwasser und Deionat einzusparen.

Ausgehend von den in Unterkapitel 3.24 aufgeführten Daten (2006 – 2008) zu 44 europäischen Raffinerien mit eigenen Abwasserbehandlungsanlagen werden pro Jahr folgende Abwassermengen eingeleitet:

- Median (50 % Perzentil) der jährlichen Abwassermenge: 2,9 Mio. m³/a
- Bandbreite: 0,54 – 212 Mio. m³/a
- Median (50 % Perzentil) der spezifischen Abwassermenge: 0,44 m³/t Durchsatz
- Bandbreite: 0,15 bis 11,7 m³/t Durchsatz

Treibende Kraft für die Umsetzung

Mehrfachnutzung von Abwässern, Reduzierung der zur zentralen Abwasserbehandlungsanlage geleiteten Kohlenwasserstofffracht und Verringerung von VOC-Emissionen.

Literatur

[160, Janson 1999], [168, VROM 1999], [178, HELPE 1999], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001]

4.24.2 Sauerwasserstripper (SWS)

Die in den verschiedenen Verarbeitungsanlagen anfallenden Sauerwässer werden größtenteils in einem Sauerwasserstripper gestrippt und können in der Regel zusammen mit dem Waschwasser aus dem Überkopfsystem der Rohöldestillation zur Rohölentsalzung eingesetzt werden (siehe Abbildung 4.68). Der Sauerwasserstripper ist der Hauptverursacher von Prozessabwasser in der Raffinerie.

Beschreibung

Einstufige Strippung

Die Mehrzahl der Sauerwasserstripper ist einstufig, d.h. mit einer Strippkolonne, ausgeführt. Eine typische einstufige Sauerwasserstrippanlage ist in Abbildung 4.68 dargestellt. Die Sauerwässer aus den Verarbeitungsanlagen werden zunächst in einem Sauerwasserpufferbecken gesammelt. Letzteres dient zum einen dem Ausgleich von Mengenschwankungen und fungiert gleichzeitig auch als Ölabscheider. Von dort wird das Sauerwasser über einen Zulauf-/Ablauf-Wärmetauscher zum Kopf der Strippkolonne gepumpt und anschließend im Gegenstrom mit Dampf gestrippt. Als Strippdampf wird entweder Frischdampf oder Dampf aus Reboilern eingesetzt. Zur Reduzierung des Sauer gas-Feuchtegehalts wird die Strippkolonne in der Regel mit Rückfluss betrieben. Je nach Verwendungszweck des Stripperabgases wird der Stripper mit einem Druck von 0,5 bis 1,2 bar(Ü) betrieben. Zur Maximierung der H_2S oder NH_3 -Abtrennung wird gegebenenfalls eine pH-Wert-Regelung vorgesehen.

Die sauren Abgase aus dem Sauerwasserstripper können entweder der Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG), einer Nachverbrennungseinrichtung oder einer separaten Sauer gasfackel zugeführt werden. Da die direkte Nachverbrennung oder Abfackelung dieser Gasströme einen wesentlichen Anteil an den Gesamtemissionen an SO_2 (bis zu 40 %) und NO_x der Raffinerie hat, sollte dieser Gasstrom bevorzugt in der Schwefelrückgewinnungsanlage weiterverarbeitet werden, was derzeit auch gängige Praxis ist. Eine Ausnahme bilden die Abgase aus dem Überkopfsystem von mit Luft betriebenen Sauerwasserstrippern, die aus Sicherheitsgründen nachverbrannt werden.

Zweistufige Strippung

Bei zweistufigen Sauerwasserstrippanlagen arbeitet die erste Strippkolonne mit einem niedrigeren pH-Wert (6) und ggf. bei einem höheren Druck (9 bar (Ü)), wobei H_2S über Kopf abgezogen wird und NH_3 /Wasser als Sumpfprodukt anfällt. In der zweiten Strippkolonne wird Ammoniak unter alkalischen Bedingungen (bei einem pH-Wert von 10) ausgetrieben. Als Sumpfprodukt fällt ein gestrippter Wasserstrom an. Gegenüber Ölabscheiderbecken gelangen bei gut ausgelegten Ölabscheidertrommeln weniger Kohlenwasserstoffe in den Sauerwasserstripper. Dies bietet folgende Vorteile:

- wesentlich niedrigere H_2S - und NH_3 -Konzentrationen im Stripperablauf
- die Möglichkeit, der SRG nur die Sauer gasse der ersten Stripperstufe zuzuleiten. Diese enthalten keine hohen NH_3 -Konzentrationen, die bekanntlich zu Ammoniumablagerungen im Claus-Reaktor und in der Folge zu schweren Prozessstörungen führen.

Als weitere Maßnahmen kommen in Betracht:

- Reserve-Strippanlagen oder zusätzliche Pufferkapazität für Sauerwasser, redundante Ausführung des Sauerwasserstrippers
- Abwasserströme, die hohe Sulfidkonzentrationen aufweisen, sollten vor Ableitung in die AWA gestrippt werden. Dem Sauerwasserstripper wird üblicherweise ein Abscheider zur Abtrennung mitgerissener Kohlenwasserstoffe nachgeschaltet, um Betriebsstörungen in der nachgeschalteten Schwefelrückgewinnungsanlage zu vermeiden.

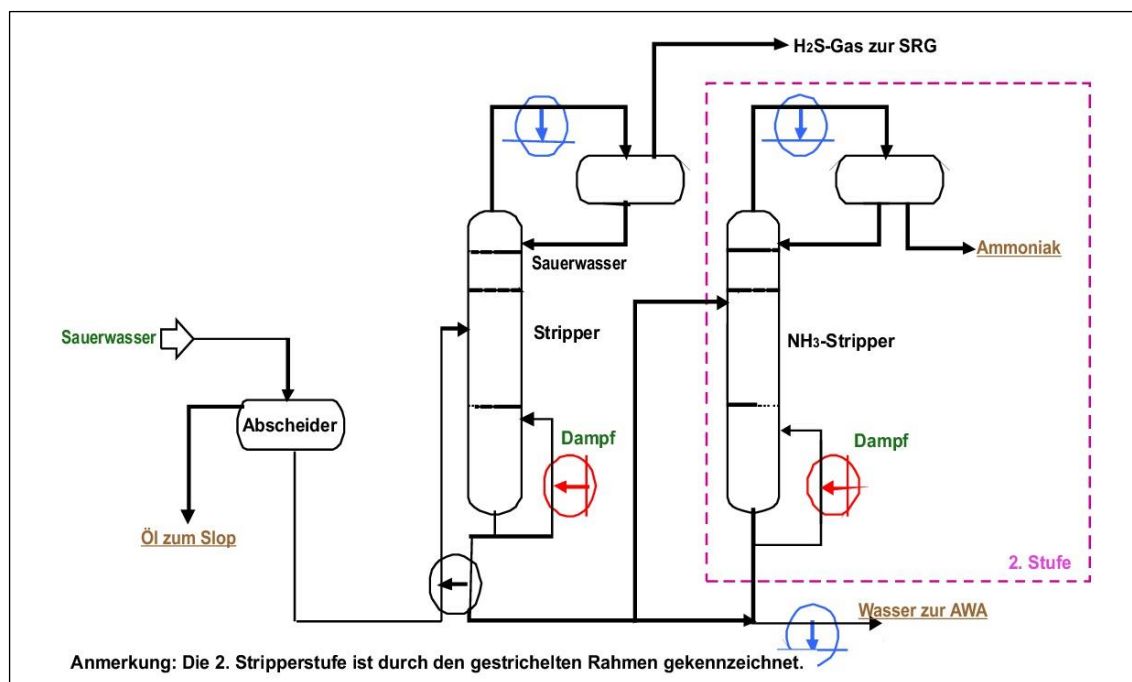


Abbildung 4.68: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Sauerwasserstrippanlage (SWS)

Ökologischer Nutzen

Einstufige Strippung

Im Sauerwasserstripper fallen saures Abgas sowie gestripptes Abwasser an, die in nachgeschalteten Anlagen weiterverarbeitet bzw. nachbehandelt werden. Die erreichbaren Ablaufwerte für eine einstufige Sauerwasserstrippanlage sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

	Quelle	Volumenstrom	Zusammensetzung min/max	Bemerkungen
Emissionen Sauer gas	SWS-Abgas zur Schwefelrückgewinnung	anlagen-spezifisch	Hauptsächlich H_2S und NH_3 . Die jeweiligen Konzentrationen sind abhängig von der Rohölqualität und der Raffineriestruktur.	Eine zweistufige Strippung ermöglicht die Trennung in H_2S -reiche und NH_3 -reiche Ströme, was deren Behandlung erheblich vereinfacht.
Abwasser: Gestripptes Sauerwasser (SSW)	SWS-Ablauf zur Nutzung als Entsalzerwaschwasser oder zur weiteren Behandlung in der AWA	20 – 50 m ³ /h in einer Raffinerie mit einer Kapazität von 5 Mt/a	CSB: 500mg/l H_2S : 10 mg/l Phenol: 30 – 100 mg/l NH_3 : 75 – 150 mg/l	Der Anfall an gestripptem Sauerwasser kann durch Begrenzung der Frischdampfzuabe in den Prozessanlagen und verstärkten Einsatz von Reboilern verringert werden.

Das gestrippte Sauerwasser kann, ggf. nach vorheriger Kühlung, in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage nachbehandelt oder vorzugsweise zur Wiederverwendung in die Verarbeitungsanlagen zurückgeführt werden. Unter der Voraussetzung, dass die maximal zulässigen Konzentrationen eingehalten werden ($\text{NH}_3 < 150$ ppm und $\text{H}_2\text{S} < 20$ ppm), ist die Nutzung des gestrippten Sauerwassers als Waschwasser für die Rohölentsalzung generell möglich. Die Einhaltung der vorgenannten Grenzwerte ist erforderlich, um Korrosionsprobleme in den nachgeschalteten Anlagen (d.h. Überkopfsystem der Rohöldestillationsanlage) zu vermeiden.

Zweistufige Strippung

Die erste Stripperstufe dient der Abtrennung von H_2S . In der zweiten Stripperstufe (NH_3 -Stripper) wird Ammoniak ausgetrieben und zu einer 10 %igen Lösung aufkonzentriert. Das so erzeugte Ammoniakwasser wird anschließend als Reduktionsmittel bei der Rauchgasentstickung eingesetzt. Typische Zulauf- und Ablaufwerte einer zweistufigen Strippanlage sind in Tabelle 4.119 zusammengestellt.

Tabelle 4.119: Leistungsdaten einer zweistufigen Sauerwasserstrippanlage in der Raffinerie Holborn

Parameter	Zulauf zur Strippkolonne 1 mg/l	Ablauf aus Strippkolonne 2 mg/l	Ablauf aus AWA mg/l
CSB	14 400	599	37
Kohlenwasserstoffe	98	4	1,1
N (ges. – anorganisch)	1 373	6	7
$\text{NH}_4\text{-N}$	1 372	5	5
Phenole	182	141	0,1
Sulfide	1 323	5	0,5

Mit zweistufigen Sauerwasserstrippanlagen können H_2S - und NH_3 -Rückgewinnungsgrade von jeweils 98 % und 95 % bzw. Ablaufwerte von 0,1 – 1,0 mg/l für H_2S und 1 – 10 mg/l für NH_3 erreicht werden. Infolge der wesentlich niedrigeren Sulfid- und Ammoniakfrachten des in der AWA zu behandelnden Abwasserstroms kann auf eine zusätzliche Behandlungsstufe zur Elimination dieser Stoffe (z.B. Nitrifikation/Denitrifikation) verzichtet werden.

Allerdings wird ein gewisser Stickstoffgehalt im Raffinerieabwasser benötigt, da Stickstoff ein wichtiger Nährstoff für das mikrobielle Wachstum in der biologischen Abwasserbehandlungsstufe ist.

Das bei dem zweistufigen Strippverfahren entstehende Ammoniak kann nach einer geeigneten Behandlung in der Raffinerie genutzt werden, vornehmlich zur Abgasentstickung (SNCR, siehe Abschnitte 4.5.4.2 und 4.23.3.2). In der Raffinerie Holborn (Deutschland), zum Beispiel, wird der NH_3 -reiche Ablauf aus dem Sauerwasserstripper zur Rauchgasentstickung in einem CO-Boiler genutzt. Auf diese Weise wird eine Reduzierung der NO_x -Emissionsfracht um 180 t/a, der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Fracht im Abwasser um 250 t/a und der in der AWA anfallenden Menge an festen Abfällen um 10 % erreicht.

Sauerwasserklärung und Homogenisierung

Ein vorgeschaltetes Sauerwasserpufferbecken mit ausreichender Kapazität ermöglicht eine Homogenisierung der verschiedenen Abwasserteilströme sowie die Abscheidung von Öl, das andernfalls zu Verstopfungen in der Strippkolonne führen könnte, und trägt so zur Erzeugung eines H_2S -Gases konstanter Zusammensetzung für die Schwefelrückgewinnung bei. Ein geringerer Kohlenwasserstoffeintrag in die Schwefelrückgewinnungsanlage bedeutet auch weniger Koksbildung und damit ein besserer Schutz der Katalysatoren mit entsprechend positiven Auswirkungen auf den Wirkungsgrad und die Betriebssicherheit der SRG.

Medienübergreifende Auswirkungen

Aufgrund des NH_3 -Gehalts des SWS-Abgases, insbesondere bei einstufigen Sauerwasserstrippern, kann dessen Verarbeitung in der Schwefelrückgewinnungsanlage den Schwefelrückgewinnungsgrad beeinträchtigen und zu Störungen im Anlagenbetrieb führen. Bei zweistufigen Sauerwasserstrippanlagen erhöht sich der Stromverbrauch drastisch mit zunehmender Strippkapazität und höheren Drücken.

Betriebsdaten

Stromverbrauch (kWh/t)	Dampfverbrauch (kg/t)	Säure- und Laugeverbrauch
2 – 3	100 – 200	k.A.

Dem Sauerwasserstripper ist gewöhnlich ein Abscheider zur Abtrennung mitgerissener Kohlenwasserstoffe nachgeschaltet, um Betriebsstörungen in der Schwefelrückgewinnungsanlage zu vermeiden. Zur Einsparung von Strippdampf wird der Sauerwasserstripperzulauf in der Regel unter Nutzung des Wärmeinhalts des Stripperablaufs auf eine Eintrittstemperatur von 100°C aufgeheizt. Höhere Zulauftemperaturen sind bei mit höheren Drücken betriebenen Strippern möglich. Allerdings sollten Temperaturen, die zu einer Entspannung des Zulaufs in der Eintrittsleitung führen, vermieden werden.

Bei einer Senkung des Abgasfeuchte auf unter 30 Mol.-% würden Salze aus der Dampfphase auskondensieren und zu Ablagerungsproblemen führen. Deshalb wird von einer weiteren Absenkung des Abgasfeuchtegehalts abgesehen. Probleme mit Salzablagerungen ergeben sich insbesondere bei Anwesenheit von CO₂ im Sauer gas. Dabei kann sich korrosives Ammoniumbisulfid (NH₄HS) im Kondensatrückfluss zur Strippkolonne auf Werte anreichern, die zu Korrosionsschäden führen.

Mit dem Einsatz einer zweiten Strippkolonne ist ein zusätzlicher Chemikalienverbrauch für die pH-Wert-Einstellung (Säure, Lauge) sowie eine Erhöhung des Energieverbrauchs verbunden.

Anwendbarkeit

Zweistufige Strippung: Wird der Ablauf des Sauerwasserstrippers nicht wiederverwendet, sondern der biologischen Abwasserbehandlung zugeführt, so ist u.U. eine weitere Senkung der NH₃-Konzentration notwendig. Dies kann entweder durch zusätzliche Böden in der Strippkolonne oder durch Installation einer zweiten Stripperstufe erreicht werden (siehe gestrichelter Rahmen in Abbildung 4.68). Bei Nachrüstung einer zweiten Stripperstufe kann der vorhandene Sauerwasserstripper zur Aufkonzentrierung des Sauerwassers eingesetzt werden und die zweite Strippkolonne entsprechend kleiner ausgeführt werden. Das am Kopf der zweiten Strippkolonne abgezogene mehr oder weniger reine Ammoniak kann als Reduktionsmittel zur Rauchgasentstickung im CO-Boiler der FCC-Anlage oder in Prozessöfen genutzt werden.

Wirtschaftlichkeit

In einer französischen Raffinerie wurde 2010 ein vorhandener einstufiger Niederdruck-SWS um eine neue Hochdruckstufe (9 bar(Ü), 180°C, 30 t/h) zur H₂S-Abscheidung erweitert. Die Investitionskosten beliefen sich auf EUR 24,8 Mio. und liegen damit wesentlich höher als die Investitionskosten für eine Niederdruck-Stripperstufe.

Weitere Daten zu unterschiedlichen Sauerwasserstrippern sind in Tabelle 4.120 aufgeführt.

Tabelle 4.120: Kostenangaben und Leistungsdaten zu Sauerwasserstrippern

Bau-jahr	Nenn-ablaufwert mg NH ₃ /l	Tatsächl. Ablaufwert (mg NH ₃ /l)	Nenn-durchsatz (m ³ /h)	Investitions-kosten (Mio. EUR)	Betriebskosten EUR 10 ³ /a
1996	18		22	2,7	–
1996	10		30	4,0	21
1992	max. 150	13	20	0,6	97
1993	50		25	5,4	43
1995	50	35	32	5,3	175
1992	100		50	10,9	–

Treibende Kraft für die Umsetzung

Praktisch alle Raffinerien bedienen sich der Dampfzugabe zur Erhöhung der Ausbeute von Destillations- oder Trennprozessen. Dadurch entsteht mit Kohlenwasserstoffen verunreinigtes (ammoniak- und H₂S-haltiges) Sauerwasser bzw. Dampfkondensat. Sauerwasser muss vor der weiteren Behandlung in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage oder vor Wiederverwendung zur Rohölentsalzung gestrippt werden. Ein typisches Sauerwasser setzt sich wie folgt zusammen: 900 mg/l Schwefelwasserstoff, 2000 mg/l Ammoniak, 200 mg/l Phenole und 15 mg/l Cyanwasserstoff.

Anwendungsbeispiele

Zweistufige Sauerwasserstrippanlagen sind in Raffinerien eher selten. In der Raffinerie Holborn, Deutschland wird eine zweistufige Sauerwasserstrippanlage als Alternative zu einer Denitrifikationsstufe in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage eingesetzt. Eine weitere zweistufige Strippanlage ist in der neuen TOTAL Raffinerie Mitteldeutschland im Einsatz. In der Total Raffinerie Reyzin ist seit 2008 ein einstufiger Hochdruckstripper in Betrieb.

Literatur

[148, Irish EPA 1993], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [171, UN/ECE 1998], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [200, Gilbert 2000], [222, UBA 2000], [228, TWG 2000]

4.24.3 Kohlenwasserstoffabscheidung/-rückgewinnung aus Abwasser

Beschreibung

Zur Entfernung von Benzol, Phenolen und Kohlenwasserstoffen aus Abwasser ist eine Teilstrombehandlung am Entstehungsort häufig einfacher und effizienter als die Zusammenführung und gemeinsame Behandlung mit anderen Abwasserströmen in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage. In einem ersten Schritt sollten daher die Kohlenwasserstoffemissionsquellen ermittelt werden. Die nachfolgend als mögliche Optionen beschriebenen Techniken sind jeweils mit einer Nummer gekennzeichnet, die durchgehend im vorliegenden Abschnitt verwendet wird. Weitergehende Informationen zu den einzelnen Techniken sind dem BVT-Merkblatt Allgemeine Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme in der chemischen Industrie [6, COM 2003] zu entnehmen.

- Technik 1: Abwasserstrippung mittels Stickstoff oder Luft zur Rückgewinnung von Benzol. Benzol und andere leichtflüchtige aromatische Verbindungen können mit Stickstoff aus dem Abwasser ausgestrippt werden. Das dabei anfallende Dämpfegemisch wird anschließend durch einen Aktivkohleabsorber geleitet, wobei die organischen Bestandteile an der Aktivkohle adsorbiert werden. Der den Adsorber verlassende gereinigte Stickstoff wird wieder zum Abwasserstripper zurückgeführt. Das Aktivkohlebett wird periodisch in situ mit Frischdampf regeneriert. Die desorbierten organischen Dämpfe gelangen mit dem Desorptionsdampf in einen Kondensator, werden dort verflüssigt und anschließend in eine Kohlenwasserstoff- und eine Wasserphase getrennt. Die zurückgewonnenen Kohlenwasserstoffe werden in die Raffinerie zurückgeführt und dort als Einsatzstoff wiederverwendet.
- Technik 2: Flüssig-/Flüssigextraktion zur Phenolrückgewinnung aus Abwasserströmen mit Hilfe einer Gegenstrom-Extraktionskolonne. Das beladene Lösemittel (z.B. Butylazetat) wird nach Destillation in die Extraktionskolonne zurückgeführt.
- Technik 3: Hochdruck-Nassoxidation (>20 bar (Ü)). Die im Abwasser enthaltenen organischen Verbindungen werden unter Zugabe von Luft in Anwesenheit eines Katalysators bei hohen Temperaturen und Drücken (250 °C, 7 MPa) oxidiert. Dabei werden Schwefelverbindungen zu Sulfaten oxidiert. Amine und Nitrile werden in molekularen Stickstoff überführt. Zur Entfernung von Ammoniak ist ein biologischer oder physikalischer Behandlungsschritt erforderlich. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Allgemeine Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme in der chemischen Industrie [6, COM 2003] zu finden.
- Technik 4: Niederdruckoxidation (<20 bar (Ü)). Persistente organische Verbindungen werden mit Sauerstoff in kleinere Moleküle gespalten, die in einer nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufe entfernt werden können (LOPROX-Verfahren von BOC Gases).

Ökologischer Nutzen

- Technik 1: Dieses Verfahren wird in einer Raffinerie zur Behandlung eines Abwasserstroms von 1 895 l/d mit folgenden Kohlenwasserstofffrachten eingesetzt: 50 ppm Benzol, 100 ppm Toluol/Xylol und 100 ppm sonstige flüssige Kohlenwasserstoffe. In der Rückgewinnungsanlage wird Benzol sicher auf Restkonzentrationen unter 500 ppb im gereinigten Abwasser abgeschieden. Auf diese Weise werden ca. 35 000 kg flüssige Kohlenwasserstoffe pro Jahr zum erneuten Einsatz in der Raffinerie zurückgewonnen. Diese Technik eignet sich ebenfalls zur Rückgewinnung von MTBE.
- Technik 2: Rückgewinnungsraten von über 99 % oder Restphenolkonzentrationen unter 1 ppm im Raffinat sind mit diesem Verfahren erreichbar. In einem Anwendungsfall wird Abwasser mit einer Phenolkonzentration von >1 % auf Restwerte von unter 1 ppm im gereinigten Abwasser aufbereitet (Wirkungsgrade über 99 %; Koch Process Technology, Inc.). Phenolhaltiges Abwasser ist auch einer biologischen Behandlung zugänglich.
- Technik 3: Minderungsgrade von 99 % sind erreichbar [6, COM 2003].
- Technik 4: Die Minderungsgrade liegen zwischen 60 – 90 % [6, COM 2003].

Betriebsdaten

- Technik 1: Das Strippen mit Stickstoff bietet mehrere Vorteile gegenüber Luft: z.B. weniger Probleme mit biologischem Wachstum im Stripper aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff und geringeres Risiko der Bildung explosionsfähiger Kohlenwasserstoff/Luftgemische in der Rückgewinnungsanlage bei Störungen in den vorgeschalteten Prozessanlagen.
- Technik 2: Typische Betriebsmittelverbräuche pro m³ Wasser:

◦ Elektrische Energie:	159 kWh
◦ Dampf (20,7 bar (Ü))	15,6 kg/
◦ Dampf (2,07 bar (Ü))	103 kg
◦ Wasser vorgewärmt auf 45 °C, ($\Delta T = 19$ °C)	5,6 m ³
◦ Wasserkühlung auf 29 °C, ($\Delta T = 11$ °C)	2,5 m ³

Anwendbarkeit

- Technik 1: Dieses Verfahren wird zur Behandlung von Entsalzerabwasser und Abwasser aus BTEX-Anlagen eingesetzt (Texaco Development Co; AMCEC, Inc.).
- Technik 2: Flüssig-/Flüssigextraktionsanlagen können zur Behandlung von Abwasserströmen mit Phenolkonzentrationen von mehreren Hundert ppm bis hin zur Sättigungskonzentration (ca. 7 %) und darüber ausgelegt werden.

Wirtschaftlichkeit

- Technik 1: Kosten für Planung und Lieferung: ca. USD 1 250 000. Die Betriebsmittelkosten liegen bei ca. USD 85,000 pro Jahr.
- Technik 2: Kosteneffizientes Verfahren bei Phenolgehalten über 1 %. In einem Anwendungsfall (Basisfall) werden 27,2 m³/h Abwasser mit einem Phenolgehalt von 6 % in einer vierstufigen Extraktionsanlage unter Einsatz von 4,3 m³/h Lösemittel gereinigt. Die Phenolrückgewinnungsrate beträgt insgesamt 99,3 %.

◦ Investitionskosten, nur für Extraktionsstufen:	USD 1,32/m ³ .
◦ Komplette Anlage:	USD 3,43/m ³ .
◦ Erlöse aus Produktrückgewinnung:	USD 3,96/m ³ .

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von Kohlenwasserstoffeinleitungen in Gewässer und Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen.

Anwendungsbeispiele

- Technik 1: In verschiedenen US-Raffinerien sind derzeit über 15 Anlagen mit Durchsätzen von 800 bis 12 000 l/min in Betrieb. Die Luft-Strippung wird in mindestens einer europäischen Raffinerie zur Rückgewinnung von MTBE erfolgreich eingesetzt.
- Technik 2: Das Flüssig-/Flüssigextraktionsverfahren kommt in der Regel bei hohen Phenolkonzentrationen zur Anwendung. In den USA wird diese Technologie zur Abwasserbehandlung bei einem Kunststoffhersteller eingesetzt.

Literatur

[4, Hydrocarbon Processing 1998], [6, COM 2003], [182, Ecker 1999], [228, TWG 2000], [233, L. Helm, C. Spencer, et al.1998]

4.24.4 Abschließende Abwasserbehandlung

Abwassersammlung

Die Sammlung der Abwässer aus den diversen Teilanlagen, ggf. nach Vorbehandlung, kann als Teil des Gesamtprozesses der Abwasserbehandlung gesehen werden. Zum effektiven Betrieb der zentralen AWA, insbesondere der biologischen Behandlungsstufe, ist es von Vorteil, wenn konstante Bedingungen (pH-Wert, hydraulische Belastung oder Durchsatz) und konstante Schadstofffrachten oder -konzentrationen vorliegen.

Zum Schutz der AWA gegen Kurzzeit- und Langzeitschwankungen (z.B. Tages- und Wochenschwankungen) sind Ausgleichsbecken entweder dezentral in den verschiedenen Prozessanlagen oder zentral in oder in der Nähe der AWA vorhanden. Die Puffer- und Rückhaltevolumen ermöglichen zudem eine Überwachung der Abwasserbeschaffenheit im Zulauf zur zentralen AWA. Das Auffangen von Mengen- und Fracht-/Konzentrationsschwankungen wird auch als Pufferung oder Vergleichmäßigung bezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Allgemeine Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme in der chemischen Industrie [6, EC 2003] zu finden.

Hauptverursacher von Prozessabwasser in Raffinerien ist der Sauerwasserstripper. Hinzu kommen eine Reihe verunreinigter Abwasserströme aus den Prozessanlagen sowie Abwässer aus der Entwässerung von Nebenanlagen (Fackelanlagen und Tanklager), die in die zentrale AWA abgeleitet werden. Diese Abwasserströme werden zunächst zwecks Abscheidung von freiem Öl und Feststoffen einem Öl/Wasserabscheider (Wellplatten-, Parallelplatten- oder API-Abscheider) zugeleitet. Von dort fließt das Abwasser in ein Ausgleichsbecken, in dem ggf. eine weitere Ölabtrennung erfolgt.

4.24.4.1 1. Stufe – Ölabscheidung

Beschreibung

Dieser Behandlungsschritt dient der Entfernung und Abführung unlöslicher Kohlenwasserstoffe. Die Wirkungsweise der eingesetzten Verfahren beruht auf dem Dichteunterschied der Phasen (Flüssig-Flüssig oder Fest-Flüssig). Die spezifisch schwerere Phase sinkt nach unten und setzt sich auf dem Boden ab, die spezifisch leichtere Phase steigt nach oben und schwimmt auf der Oberfläche auf.

Für die 1. Behandlungsstufe werden im Allgemeinen die folgenden Abscheider eingesetzt:

- API-Abscheider
- Wellplattenabscheider (CPI)
- Parallelplattenscheider (PPI)
- Schrägklärer (TPI)
- Puffer- bzw. Ausgleichsbecken

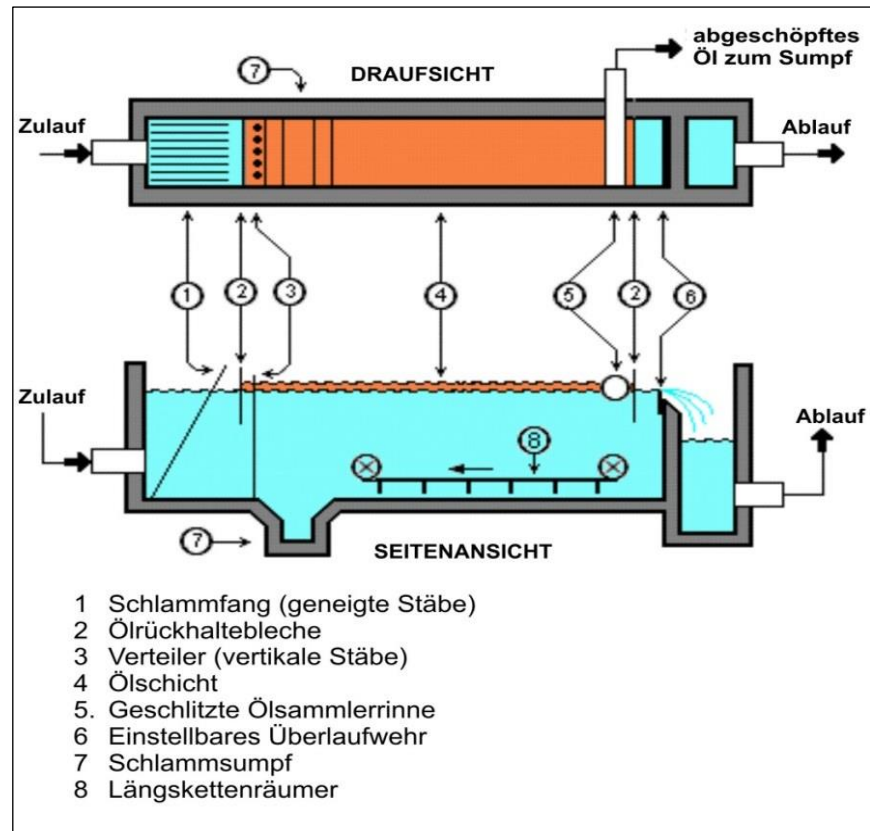


Abbildung 4.69: Schema eines typischen API-Abscheiders

Die in Wellplatten-, Parallelplattenabscheidern und Schrägklärern eingesetzten Platteneinbauten ermöglichen eine wesentlich kürzere Verweilzeit für die Abscheidung unlöslicher Kohlenwasserstoffe. Dadurch haben diese Abscheidertypen einen geringeren Flächenbedarf als API-Abscheider.

Mit diesen Abscheidertypen werden freie Öltröpfchen $\geq 150 \mu\text{m}$ abgeschieden und abgeführt.

Die aus dem Abscheider ablaufende Wasserphase enthält üblicherweise unlösliche dispergierte Öltröpfchen, emulgierte Öltröpfchen, suspendierte Feststoffe, nicht tropfenförmiges lösliches Öl, lösliche anorganische Stoffe, lösliche organische Stoffe, Spuren an unlöslichen nicht phasengebundenen Kohlenwasserstoffen und absetzbaren Feststoffe.

Viskose bzw. halbfeste Öl-/Kohlenwasserstoffklumpen mit schlechten Fließeigenschaften werden mit ortsfest installierten Skimmerrohren nicht wirksam durch Schwerkraft ausgetragen. Zur besseren Abführung der Ölphase empfehlen sich flexible Abschöpfleinrichtungen. Der Betrieb des Abscheiders erfordert eine ständige Überwachung durch das Bedienungspersonal, das bei Ansammlung viskoser bzw. halbfester Ölkumpen an der Oberfläche sofort einschreitet und diese von Hand entfernt.

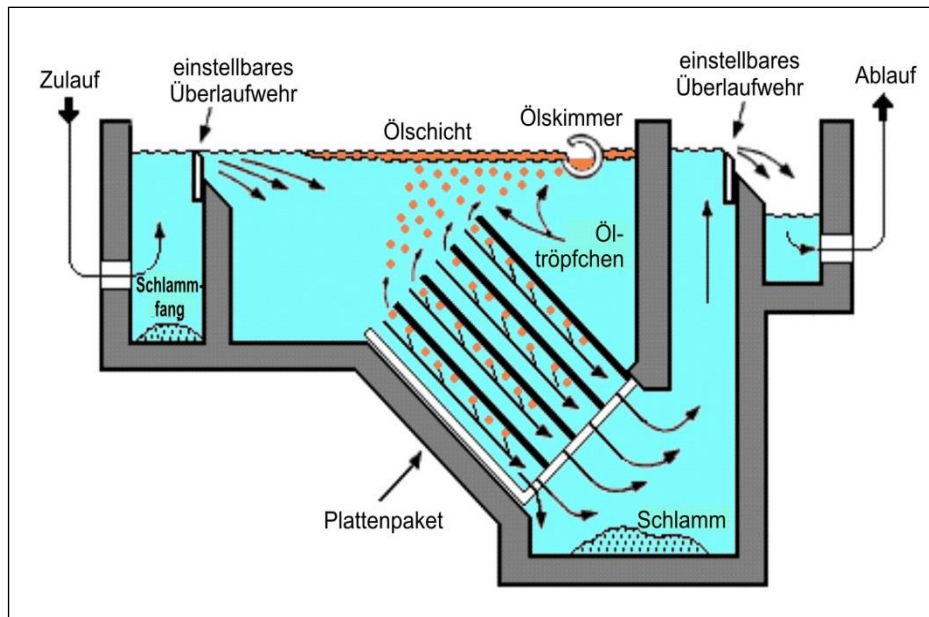


Abbildung 4.70: Schema eines Parallelplattenabscheiders

Ökologischer Nutzen

Mit Wellplatten- und API-Abscheidern ist eine Ölabscheidung bis auf Restwerte von 50 – 100 ppm im Ablauf erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen

Abscheider, die mit Wellplattenpaketen ausgestattet sind, sind verstopfungsanfällig.

Diese Abscheidertypen sind nicht notwendigerweise mit internen Feststoffräumern oder mechanischen Ölabschöpfereinrichtungen ausgerüstet. In Abscheidern ohne internen Feststoffräumer können sich Feststoffablagerungen bilden und schließlich das Plattenpaket von unten her zusetzen, sofern die sich absetzenden Feststoffe nicht durch Schwerkraft bzw. Abpumpen ausgetragen werden können.

Bei Abscheidern ohne interne Ölabschöpfereinrichtungen können sich Kohlenwasserstoffe auf der Wasseroberfläche anreichern.

Nicht abgedeckte Abscheider sind Quellen von VOC-Emissionen.

Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Anwendbarkeit

Die hier beschriebenen Systeme sind uneingeschränkt anwendbar. Bei Wellplattenabscheidern ist eine Abdeckung leichter durchzuführen als bei API-Abscheidern. Je nach statischer Auslegung, Art der eingesetzten Ölabschöpfereinrichtungen und Feststoffräumer und der Anordnung der Elektroantriebe kann sich das nachträgliche Anbringen einer Beckenabdeckung schwierig gestalten. Aufgrund der VOC-haltigen Atmosphäre im abgedeckten Bereich, kann die untere Explosionsgrenze unterschritten werden, so dass umfangreiche Umbauten erforderlich werden.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.121 enthält eine Zusammenstellung berichteter Kosten für API-Abscheider.

Tabelle 4.121: Kostenbeispiele für API-Abscheider

Baujahr	Typ	Durchsatzleistung (m³/h)	Investitionskosten (EUR x 10 ⁶)	Jährliche Betriebskosten (EUR x 10 ³)	Bemerkungen
2011	API	750	8,825		Austausch API-Abscheider durch Schwimmdachtanks
1962		600	-	330	Betriebskosten 2010
1966		187	-	148	Betriebskosten 2011
2010		300	0,694		
2011		1 100	8,500		Geschätzte Kosten für eine neue API-Abscheideranlage
Quelle: [120, CONCAWE 2012]					

Treibende Kraft für die Umsetzung

Maximierung der Ölabscheidung. Schätzungen gehen davon aus, dass sich, je nach Komplexität der Raffinerie, zwischen 0,5 und 4 % des verarbeiteten Rohöls im unbehandelten Abwasser wieder finden. Aus diesem Grund wird das in die Abwasserkanalisation gelangende Öl grundsätzlich zurückgewonnen, bevor das Abwasser der abschließenden Behandlung zugeführt wird.

Anwendungsbeispiele

Diese Technologien sind großtechnisch erprobt und werden gemäß TWG-Datenerhebung an 44 Raffineriestandorten, die über eine eigene Abwasserbehandlungsanlage verfügen, eingesetzt. 42 Standorte betreiben eine Ölabscheideranlage, wovon 11 mit einer Abdeckung versehen sind. Detaillierte Angaben sind in Tabelle 4.125 wiedergegeben. In Europa gehen Raffinerien zunehmend dazu über, die Ölabscheider abzudecken.

Literatur

[48, TOTAL 2010], [119, CONCAWE 2011], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [171, UN/ECE 1998], [191, UBA Austria 1998], [201, Manduzio 2000]

4.24.4.2 2. Stufe – Weitergehende Öl/Wasser/Feststofftrennung

Beschreibung

Dieser weitergehende Behandlungsschritt erfordert die Zugabe von Chemikalien zur verbesserten Fest/Flüssig- oder Flüssig/Flüssigtrennung von Restkohlenwasserstoffen und suspendierten Feststoffen im Ablauf aus der ersten Behandlungsstufe. Zur Unterstützung der Abtrennung der in der ersten Behandlungsstufe nicht erfassten Öltröpfchen und suspendierten Feststoffe wird dem zu behandelnden Abwasser ein Koagulations- oder Flockungshilfsmittel zugegeben. Zur Verbesserung der Flockung ist ggf. eine vorherige pH-Wert-Einstellung notwendig.

Folgende Flotationsverfahren werden u.a. für diesen Behandlungsschritt eingesetzt:

- Druckentspannungsflotation mit Gas (DGF)
- Ansaugentspannungsflotation mit Gas (IGF)
- Sandfiltration

DGF und IGF sind identisch mit den in anderen Industriesektoren eingesetzten Druck- und Ansaugentspannungsflotationsverfahren mit Luftbegasung (DAF und IAF), die ebenfalls auf der Erzeugung von Luftbläschen beruhen, die sich an die Feststoffflocken anlagern und deren Aufsteigen an die Wasseroberfläche bewirken. Wegen des Risikos der Bildung explosionsfähiger Dämpfe wird in Raffinerien Gas anstelle von Luft als Begasungsmedium eingesetzt.

Mit den DGF- und IGF-Verfahren werden freie Öltröpfchen $<150\ \mu\text{m}$, emulgiertes Öl und suspendierte Feststoffe abgeschieden. Durch Einleiten von Druckluft in das Flotationsbecken bilden sich feinste Gasbläschen, die sich an den Schlammflocken anlagern und bewirken, dass diese zur Wasseroberfläche aufsteigen. Die sich auf der Wasseroberfläche bildende Flotatdecke wird mittels eines Räumers abgezogen. Die Klarwasserphase wird der nächsten Behandlungsstufe zugeführt. Alternativ zur Flotation können Sandfilter (oder Zweistoff-Filter) eingesetzt werden. Eine weitere Alternative sind Klärbecken.

Ungeachtet der eingesetzten Trenntechnik ist die Größe der Flocken im Zulauf zur Trennstufe von entscheidender Bedeutung. Nur Flocken mit einer Größe von mehreren μm werden abgetrennt. Bei unzureichender Flockung passieren Öl und Feststoffpartikel das System. Der Ablauf aus dieser Behandlungsstufe enthält normalerweise nicht tropfenförmiges lösliches Öl, lösliche anorganische Stoffe, lösliche organische Stoffe sowie freie Öltröpfchen, dispergierte Öltröpfchen, absetzbare und suspendierte Feststoffe in Spurenmengen.

Eine weitere Technik, die für diese Behandlungsstufe in Betracht kommt, ist die getrennte Behandlung des Flotats aus der Entspannungsflotation statt Ableitung in das Slopssystem.

Ökologischer Nutzen

Mit Flotationsanlagen wird das Abwasser auf Restölgehalte von 10 – 20 ppm gereinigt und für die biologische Behandlung vorbereitet.

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei diesen Verfahren können VOC- und Kohlenwasserstoffemissionen entstehen. Bezüglich Geruchsminderung, siehe Abschnitt 4.24.7.

Betriebsdaten

Als Chemikalien für die Abwasserflockung werden Säure bzw. Lauge zur pH-Wert-Einstellung sowie Polyelektrolyt oder FeSO_4 - oder FeCl_2 -Flockungsmittel benötigt. Wegen der notwendigen pH-Wert-Einstellung und Polyelektrolytdosierung ist in der Praxis eine tägliche Kontrolle und ggf. Nachregulierung durch das Betriebspersonal erforderlich. Der Energiebedarf für diese Behandlungsstufe ist relativ gering. Größter Energieverbraucher ist der Luftverdichter.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Kostenbeispiele für Flotationsanlagen sind in Tabelle 4.122 zusammengestellt.

Tabelle 4.122: Kostenbeispiele für Flotationsanlagen

Baujahr	Typ	Nenn- durchsatz (m ³ /h)	Investitions- kosten (EUR × 10 ⁶)	Jährliche Betriebskosten (EUR × 10 ³)
1995	DAF	80	0,2	18
1994	DAF	300	1,4	20
1989	IAF	400	2,4	47
1993	DAF	350	8,0	683
1996	IAF	818	0,4	112
1996	DAF	50	3,1	–
1996	DAF	800	1,5	–
2009	DAF	500	6,3	250
2010		250	1,5	182 ⁽¹⁾
2009		100	1,7	207
⁽¹⁾ Basis: durchschnittliche jährliche Kosten von 12 % der Investitionskosten. Quelle: Data 2009-2010 CONCAWE				

Treibende Kraft für die Umsetzung

Reduzierung der Kohlenwasserstoff- und Feststofffracht im Abwasser.

Anwendungsbeispiele

Diese Technologien sind großtechnisch erprobt und werden gemäß TWG-Datenerhebung an 44 Raffineriestandorten, die über eine eigene Abwasserbehandlungsanlage verfügen, eingesetzt. 40 Standorte betreiben eine Flotationsstufe (größtenteils DAF), zwei Standorte einen Sandfilter. Detaillierte Angaben sind in Tabelle 4.125 wiedergegeben.

Literatur

[48, TOTAL 2010], [112, CONCAWE 2011], [164, Noyes 1993], [166, CONCAWE 1999]

4.24.4.3 3. Stufe – Biologische Behandlung

Beschreibung

Die dritte Behandlungsstufe dient dem biologischen Abbau löslicher Kohlenwasserstoffe sowie anorganischer und organischer Substanzen, die nach den vorausgegangenen Behandlungsschritten noch im Abwasser vorhanden sind. Unlösliche Substanzen im Ablauf der zweiten Behandlungsstufe können ebenfalls biologisch abgebaut werden.

Als Verfahren zur biologischen Abwasserbehandlung kommen zum Einsatz:

- Biofilmverfahren (Festbettverfahren)
- Verfahren mit suspendierter Biomasse

Eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren mit suspendierter Biomasse zur Reinigung von Raffinerieabwasser ist das Belebungsverfahren. Festbettsysteme können z.B. als Biofilter oder Tropfkörper ausgeführt sein.

Mit Hilfe dieser Verfahren werden im Wasser enthaltene lösliche Stoffe an die Belebtschlammflocken adsorbiert und dann von den Mikroorganismen aufgenommen und veratmet. Beim biologischen Abbau entstehen hauptsächlich neue Biomasse und CO₂-Emissionen aus der endogenen Atmung.

Die Biomasse im Bioreaktor besteht in der Regel aus einem Gemisch natürlich vorkommender Mikroorganismen, die für den Abbau löslicher Substanzen im Abwasser adaptiert werden.

Vor Ableitung in den Vorfluter muss der Ablauf der biologischen Behandlungsstufe zur Abtrennung des Überschussschlamm nachgeklärt werden.

Biologische Behandlungsanlagen, die mit suspendierten Biomasse betrieben werden, können für eine biologische Nitrifikation/Denitrifikation gestaltet werden.

Zur Verringerung der bei der Belüftung entstehenden VOC-Emissionen können am Beckenboden angeordnete Belüfterelemente anstelle von Oberflächenbelüftern (Kreiselbelüftern) für den Luft- bzw. Sauerstoffeintrag eingesetzt werden.

Nitrifikation/Denitrifikation

Ist eine weitergehende Stickstoffeliminierung erforderlich, so bietet sich hierzu die biologische Nitrifikation/Denitrifikation an. Bei der biologischen Nitrifikation wird Ammoniumstickstoff von spezialisierten Mikroorganismen (Bakterien der Gattung *Nitrosomonas*) zu Nitrit oxidiert, das anschließend (von Bakterien der Gattung *Nitrobacter*) zu Nitrat weiteroxidiert wird. Bei der anschließenden biologischen Denitrifikation wird Nitrat in Anwesenheit einer Kohlenstoffquelle (heterotrophe Bakterien) unter anoxischen Bedingungen zu gasförmigem Stickstoff reduziert.

Als weitere Techniken kommen in Betracht:

- Heterotrophe Denitrifikation, in der Regel gekoppelt mit autotropher Sulfidoxidation (hier wird das Reduktionspotenzial von Sulfid zur Stickstoffeliminierung durch Denitrifikation genutzt, wobei gleichzeitig eine Sulfidoxidation erfolgt, so dass sich eine Sulfidfällung in den nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufen erübrigt.)
- Zugabe von körniger Aktivkohle. Schadstoffe werden an der Aktivkohle adsorbiert und in einer sauerstoffreichen Atmosphäre biologisch abgebaut (erreichbarer CSB: <100 mg/l).
- Zugabe pulverförmiger Aktivkohle (ähnlich dem Verfahren mit körniger Aktivkohle)
- Extraktion mit Hilfe makroporöser Polymere (MPP) in einer der Belebungsstufe vorgeschalteten Extraktionskolonne, bekannt als MPPE-Verfahren. Seine Extraktionseigenschaften erhält das MPP durch die Immobilisierung eines Extraktionsmittels in den Poren. Aufgrund der hohen Affinität von

Kohlenwasserstoffkomponenten für das Extraktionsmittel können Phenole, BTEX, PAK usw. eliminiert werden.

- Abdeckung der Abwasserbehandlungsbecken. Bei der Gestaltung fest installierter Abdeckungen sind Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen (Entwicklung explosionsfähiger Dämpfe).

Bei der biologischen Abwasserreinigung entstehen häufig Luftemissionen in Form von flüchtigen organischen Verbindungen (einschließlich Benzol) und geruchsintensiven Stoffen (Schwefelwasserstoff und Mercaptane), die nicht immer durch vorgeschaltete Maßnahmen beeinflusst werden können.

Sicherheitsaspekte (explosionsfähige VOC/Luft-Gemische) sind zu berücksichtigen, jedoch ist das Explosionsrisiko geringer als in den vorgeschalteten Anlagen

Ökologischer Nutzen

In der biologischen Behandlungsstufe werden im Normalbetrieb Abbaugrade zwischen 80 und 90 % für gelöstes Öl und CSB sowie von 90 – 98 % für BSB erreicht. In Belebungsanlagen, die nur auf Kohlenstoffabbau ausgelegt sind, wird in der Regel eine Stickstoffeliminierung von ca. 10 % erreicht. Biologische Abwasserbehandlungsanlagen mit integrierter Nitrifikation/Denitrifikation erreichen Stickstoffeliminationsgrade von 70 – 80 % bzw. von bis zu 90 % im Falle einer nachgeschalteten Denitrifikationsstufe (tertiäre Behandlung). Bei gut adaptierter Biozönose sind Abbaugrade von >95 % für monozyklische Aromaten/Phenole erreichbar. Durch Einblasen von reinem Sauerstoff lässt sich der Wirkungsgrad von Belebungsanlagen gegenüber Luft um bis zu 50 % und mehr steigern.

Medienübergreifende Auswirkungen

Energieverbrauch, erschöpfte Aktivkohle bei Einsatz von körniger oder pulverförmiger Aktivkohle und Methanolverbrauch (für heterotrophe Bakterien), wenn eine Denitrifikation vorgesehen ist. Bei der Abwasserbehandlung entsteht Schlamm. Unsachgemäßer Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage führt zu erhöhten Schlamm-mengen.

Betriebsdaten

Die biologische Nitrifikation/Denitrifikation ist mit einem hohen Pumpaufwand und folglich hohem Energieverbrauch verbunden. Ist in der biologischen Abwasserbehandlungsstufe eine Nitrifikation zum Abbau von Ammoniak vorgesehen, so kann in der nachgeschalteten Denitrifikationsstufe, Methanol als Kohlenstoffquelle für die denitrifizierenden Bakterien eingesetzt werden. In einigen Raffinerien wird in der biologischen Reinigungsstufe pulverförmige Aktivkohle zugegeben, um die Abwassergrenzwerte einzuhalten. Biologische Abwasserbehandlungsanlagen reagieren sehr empfindlich auf Schockbelastungen (Konzentrationsspitzen) toxischer Verbindungen (z.B. Sulfolan, MTBE, Phenol, Cyanid, Sulfid). In diesem Zusammenhang kommen Maßnahmen zur Verhinderung von Ölaustritt, geeigneten Verfahrensanweisungen, einer guten Organisation der Betriebsabläufe sowie Pufferbecken zum Auffangen von Belastungsstößen große Bedeutung zu.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar, wobei jedoch zu beachten ist, dass keine toxischen oder Hemmstoffe in die Biologie gelangen dürfen.

Im Fall bestehender Belebungsanlagen mit kurzen Schlammverweilzeiten (durchschnittliches Schlammalter unter 15 – 20 Tagen) werden Einschränkungen für die Nitrifikation berichtet. Kurze Schlammverweilzeiten in bestehenden Belebungsanlagen sind in der Regel auf eine hohe Schlammbelastung (Verhältnis von organischer Belastung zur Biomasse-menge) zurückzuführen.

Im BVT-Merkblatt Allgemeine Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme in der chemischen Industrie [6, COM 2003] sind Schwellenwerte für Stoffe aufgeführt, die eine toxische Wirkung auf die am CSB-Abbau beteiligten Mikroorganismen in der Belebungsanlage haben, sowie für Stoffe, die die biologische Nitrifikation/Denitrifikation hemmen. Darüber hinaus sind folgende

weitere im o.g. Merkblatt nicht genannten Hemmstoffe zu berücksichtigen: Ammonium und Nitrit, Sulfide, Benzol und Phenole.

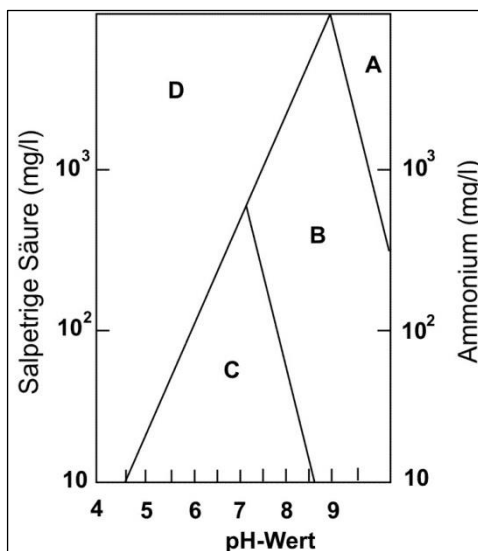
Ammonium und Nitrit

Ammonium und Nitrit, insbesondere in ihrer nichtdissoziierten Form (NH_3 und HNO_2), können die Nitrifikation verlangsamen. Die Auswirkungen von Ammonium und Nitrit auf die vorrangig an der biologischen Nitrifikation beteiligten Bakterien *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* sind abhängig von den jeweiligen Konzentrationen und dem pH-Wert. Siehe Abbildung 4.71.

Die für den biologischen Abbau von Ammonium in Nitrit verantwortlichen *Nitrosomonas* werden bei Gehalten an freiem Ammoniak von 10 mg/l – 150 mg/l inhibiert. Dagegen werden *Nitrobacter*, die die Umwandlung von Nitrit zu Nitrat bewerkstelligen, bereits bei Konzentrationen an freiem Ammoniak von 0,1 mg/l – 1 mg/l in ihrer Aktivität gehemmt.

Bei Inhibierung von *Nitrobacter* kann nichtdissoziiertes Nitrit in Konzentrationen von 0,2 – 0,8 mg/l die biologische Aktivität von *Nitrosomonas* hemmen mit der Folge, dass die Nitrifikation fast vollständig zum Erliegen kommt.

Nach einer gewissen Adaptationszeit der Belebtschlammbiozönose findet eine Nitrifikation auch bei Konzentrationen oberhalb der vorgenannten Schwellenwerte für Ammoniak- bzw. salpetrige Säure statt. $\text{NO}_2\text{-N}$ -Gehalte von 10 mg/l gelten als unproblematisch für die Nitrifikation.



Legende:

Zone A: Hemmung von *Nitrosomonas* und *Nitrobacter* durch Ammoniak

Zone B: Hemmung von *Nitrobacter* durch Ammoniak

Zone C: Vollständige Nitrifikation

Zone D: Hemmung von *Nitrosomonas* durch salpetrige Säure

Abbildung 4.71: Hemmwirkung von HNO_2 und NH_3 auf *Nitrosomonas* und *Nitrobacter*

Sulfide

Die biologischen Nitrifikationsprozesse erfordern geringe Mengen an Schwermetallen in komplexierter Form. Schwefelverbindungen sind allerdings starke Denitrifikationsinhibitoren, da sie mit Schwermetallen Komplexe bilden, die dann nicht mehr biologisch verfügbar sind. Sulfid selbst kann schon bei Konzentrationen von 10 mg/l die Nitrifikation hemmen mit der Folge eines starken Rückgangs der biologischen Aktivität der nitrifizierenden Bakterien.

Benzol und Phenol

Unter günstigen Bedingungen können aerobische Abwasserbehandlungsanlagen mit Phenolgehalten von bis zu 400 mg/l ohne Beeinträchtigung der Belebtschlammbiozönose betrieben werden. Hohe Phenolgehalte und Phenolspitzen wirken allerdings toxisch auf Nitrifikanten. Benzol hat im Vergleich zu Phenol eine geringere toxische Wirkung auf die Nitrifikation. Allerdings verfügen *Nitrosomonas* über ein Enzym, das Benzol zu Phenol

oxidieren und damit die Toxizität des Substrats erhöhen kann. Konzentrationswerte und Hemmeffekte sind in Tabelle 4.123 zusammengestellt.

Tabelle 4.123: Hemmwirkung von Phenol und Benzol auf die biologische Nitrifikation

Konzentration	Inhibitionsgrad (1)	Literaturquelle
Phenol		
20 mg/l	IC50 <i>Nitrosomonas</i>	Blum en Speece (1991)
5 – 6 mg/l	IC75 im Belebtschlamm	Dyreborg (1995)
4 – 10 mg/l	Maximaler Grenzwert für die Hemmung	Eysenbach (1994)
3 mg/l 50 mg/l	IC50 Vollständige Hemmung	Julastuti (2003)
100 mg/l	Belebtschlammadaptation durch allmähliche Konzentrationserhöhung	Stafford (1974)
Benzol		
13 mg/l	IC50 <i>Nitrosomonas</i>	Blum en Speece (1991)
Anmerkung: IC50 = notwendige Konzentration eines Hemmstoffs, um eine 50%ige Hemmung des Zielorganismus auszulösen.		

Problematisch für die Nitrifikation sind nach vielen Literaturquellen Spitzenkonzentrationen, wobei dieses Problem jedoch zum Teil durch Bereitstellung ausreichender vorgeschalteter Pufferkapazität gelöst werden kann.

Wirtschaftlichkeit

Aktuelle Kostenbeispiele für die biologische Behandlung

Die Kosten für eine in jüngerer Zeit (2009 – 2010) in Frankreich errichtete Belebungsanlage mit einem Beckenvolumen von 5 000 m³ und einem Durchsatz von 450 m³/h beliefen sich auf EUR 18 Mio. (einschließlich Bau- und Montagekosten für das Belebungsbecken).

Zwei weitere Kostenbeispiele für den Umbau von Abwasserbehandlungsanlagen sind in Tabelle 4.124 wiedergegeben.

Tabelle 4.124: Kostenbeispiele für Abwasserbehandlungsanlagen an einem Raffineriestandort

Standort-referenz und Beschreibung	Teilanlagen	Kapazität	Investitions-kosten (Mio. EUR)	Bemerkungen
CONCAWE 1 Umbau der AWA 2003 bis 2005	DAF (2 Anlagen)	750 m³/h	8,860	4,430 pro Anlage
	Bioreaktor (Bauart Biox)	1 000 m³/h	5,565	
	Schlammmanagement-system	-	2,970	
	DAF VOC-Rückgewinnungsanlage	-	0,084	
	Kosten der Gesamtanlage		17,479	
	Projektkosten insgesamt (Investitionskosten, Planung, Personalkosten)		40.000	einschl. Abdeckung des API-Abscheiders + getrenntes System für Nichtprozessabwässer
CONCAWE 2 Umbau der AWA 2005	Ertüchtigung der bestehenden DAF	k.A.	2,000	2 Anlagen
	Ertüchtigung des Bioreaktors (Biox)	k.A.	2,000	
	Oberflächenwasser-sammelbecken		1,000	
	Kosten der Gesamtanlage		5,000	
	Projektkosten insgesamt		k.A.	

Quelle: CONCAWE 2011

Treibende Kraft für die Umsetzung

Eliminierung gelöster organischer Verbindungen durch biologische Behandlung.

Denitrifikationsstufen werden in der Regel eingesetzt, um die Nitratbelastung empfindlicher Ökosysteme zu begrenzen.

Anwendungsbeispiele

Diese Technologien sind großtechnisch erprobt und werden an 44 Raffineriestandorten eingesetzt (TWG-Datenerhebung 2008). Von diesen verwenden 30 das Belebungsverfahren und 8 Biofilter- oder Tropfkörpertechnologie. In 12 Raffinerien wird eine Nitrifikations- oder Denitrifikationsstufe eingesetzt. Detaillierte Angaben sind in Tabelle 4.125 wiedergegeben.

Biologische Nitrifikations-/Denitrifikationsstufen werden in Raffinerien in Harburg und Rheinland (DE) und Gothenburg (SE) eingesetzt. Eine anoxische Stufe ist in Antwerpen (BE) in Betrieb.

In den Gasraffinerien Kollsnes and Ormen Lange (NO) werden MPPE-Anlagen zur Reduzierung organischer Komponenten im Prozessabwasser betrieben.

In der Raffinerie Anqing (China) ist eine Aktivkohlefilteranlage mit einer Durchsatzleistung von 1 000 m³/h in Kombination mit einer Belebungsstufe zur Aufbereitung von 500 m³/h Abwasser auf Prozesswasserqualität geplant. Die Anlage soll 2012 in Betrieb gehen.

2008 wurde von CONCAWE eine Datenerhebung zu Abwasserbehandlungstechniken an Raffineriestandorten durchgeführt [112, CONCAWE 2011]. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 4.125: Eingesetzte Abwasserbehandlungstechniken an Raffineriestandorten (CONCAWE-Datenerhebung 2008)

Behandlungsverfahren	Anzahl Standorte	Biologisches Behandlungsverfahren	Anzahl Standorte
Dreistufige Biologie	103	Belebtschlammverfahren	78
		Tropfkörper	16
		Belüfteter Teich	5
		Unbelüfteter Teich	1
		Bio-Festbettreaktor	1
		Belüftungsbecken	1
		Sonstige	1
Mechanisch	2		
Chemisch	2		
Physikalisch	4		
API-Abscheider	0		
Externe AWA	14		
Insgesamt	125		

Eine 2005 von einer norwegischen Raffinerie durchgeführten Wirtschaftlichkeitsstudie zu MPPE- und Aktivkohleadsorptionsverfahren zeigt die folgenden Kosten:

Tabelle 4.126: Kostenvergleich für zwei Abwasserbehandlungsverfahren in einer Gasraffinerie in Norwegen

Verfahren	Investitionskosten (Mio. EUR)	Jährliche Betriebskosten (EUR 10 ³)
MPPE-Verfahren	0,5 – 0,6	130
Aktivkohleadsorption	0,26 – 0,39	39
Anmerkung: Berechnungsbasis: Umrechnungskurs (2005) NOK 1 = EUR 0,128 9		

Literatur

[4, Hydrocarbon Processing 1998], [16, Polders 2009], [112, CONCAWE 2011], [151, Sema, Sofres 1991]

4.24.5 Weitergehende Behandlung

In Ländern mit Wasserknappheit kann es unter Umständen wirtschaftlich interessant sein, die Abwasserqualität weiter zu verbessern, um eine Wiederverwendung als Kühlwasser oder zur Erzeugung von Kesselspeisewasser zu ermöglichen, soweit es die Dampfdruckstufe erlaubt. In diesem Fall kann durch Sandfiltration bzw. Ultrafiltration gekoppelt mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration bzw. Umkehrosmose zur Salzentfernung eine Wasserqualität erzielt werden, die für den Einsatz in der Kesselspeisewasseraufbereitungsanlage ausreicht. Als weitere Techniken kommen die Ozonbehandlung/Oxidation, Ionenaustausch und Nachverbrennung in Betracht.

Beschreibung

Zur Reduzierung des Salzgehalts im Abwasser werden Ionenaustausch-, Membran- oder Umkehrosmoseverfahren angewendet. Metalle können durch Fällung, Flotation, Extraktion, Ionenaustausch oder Vakuumdestillation entfernt werden.

Ökologischer Nutzen

Siehe Abschnitt 4.24.6.

Medienübergreifende Auswirkungen

Energieverbrauch, Anfall fester Abfälle, wie z.B. erschöpfte Aktivkohle, Membranen und metallhaltige Schlämme.

Betriebsdaten

Wird Aktivkohle als Adsorbens verwendet, muss diese je nach Betriebsbedingungen der Anlage in bestimmten Zeitabständen regeneriert oder ausgetauscht werden.

Wirtschaftlichkeit

Wird die Abwasserbehandlungsanlage um einen Sand- und Aktivkohlefilter ergänzt, verdoppeln sich die Betriebskosten im Vergleich zu einer Abwasserbehandlungsanlage ohne diese Systeme (Basisfall). Bei Nachschaltung von Ultrafiltrations- und Umkehrosmoseanlagen verdreifachen sich sowohl die Investitions- als auch die Betriebskosten.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Diese Techniken kommen vor allem in Raffinerien zum Einsatz, in denen mit Wasserversorgungsengpässen zu rechnen ist.

Anwendungsbeispiele

Sandfilter, Ultrafiltration, Aktivkohlefilter und Umkehrosmose sind ausgereifte Verfahren, die sich in vielen Industriesektoren bewährt haben. Für die großen zu behandelnden Abwassermengen, die im Raffineriesektor anfallen, bieten sich Sandfilter an. Laut TWG-Datenerhebung 2008 wurden in den 44 befragten Raffinerien die folgenden Techniken für die einzelnen Behandlungsstufen eingesetzt.

Tabelle 4.127: Eingesetzte Abwasserbehandlungstechniken gemäß TWG-Datenerhebung 2008

Behandlungs- stufe	Anzahl berichtender Standorte	Eingesetzte Techniken für diese Behandlungsstufe	Anzahl Standorte (¹)	Prozentualer Einsatz der Technik
1. Stufe	44	API-Abscheider Wellplattenabscheider Puffer-/Ausgleichsbecken	37 7 21	84 % 16 % 48 %
2. Stufe	44	DAF IAF Flockung/Flotation Sandfilter <i>Keine oder k.A.</i>	30 4 5 4 3	68 % 9 % 11 % 9 % 7 %
3. Stufe (biologische Behandlung)	44	Belebungsverfahren Tropfkörper Biofilter <i>Keine oder k.A.</i>	27 1 11 4	61 % 2 % 25 % 9 %
Weitergehende Behandlung	44	Sandfilter Teich Sonstige (²) <i>Keine weitergehende Behandlung</i>	9 4 9 22	20 % 9 % 20 % 50 %
⁽¹⁾ Für einen Standort können mehrere Techniken genannt sein. ⁽²⁾ Unter Sonstige bei der weitergehenden Behandlung sind belüftete Teiche, Klärung, Dekantierung sowie DAF oder IAF zusammengefasst. <i>Quelle: [TWG data collection questionnaires]</i>				

Literatur

[4, Hydrocarbon Processing 1998]

4.24.6 Globale Leistung von Raffinerieabwasserbehandlungsanlagen

Beschreibung

Im Folgenden werden die mit den derzeit in Raffinerien üblichen Abwasserbehandlungstechniken einzeln oder in Kombination erreichbaren Emissionswerte dargestellt. Die Bewertung erfolgt auf Grundlage der in Abbildung 4.67 dargestellten Behandlungsstufen einschließlich weitergehender Behandlung und dem prozentualen Einsatz der einschlägigen Techniken gemäß Auswertung der TWG-Datenerhebung 2008 wie in Tabelle 4.127 dargestellt.

Ökologischer Nutzen und Umweltleistung

Tabelle 4.128 zeigt die mit einer optimalen Kombination der in diesem Unterkapitel beschriebenen Techniken erreichbaren Emissionsbandbreiten, angegeben als Konzentrationen im Jahresmittel, für die Hauptabwasserparameter, die üblicherweise zur Charakterisierung von Raffinerieabwassereinleitungen herangezogen werden. Bei den angegebenen spezifischen Frachten handelt es sich um Orientierungswerte, da diese maßgeblich durch die Komplexität oder die Art der Raffinerie bestimmt werden. Die genannten Emissionsbandbreiten setzen insbesondere voraus, dass die Kapazitäten der einzelnen Behandlungsstufen für die der AWA zugeführten Abwassermengen und -frachten (durchschnittliche und Spitzenbelastungen) ausreichend dimensioniert sind. Je nach Stickstoffgehalt des Zulaufs wird zum Erreichen der unteren Werte für Stickstoffverbindungen eine separate Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe benötigt.

Tabelle 4.128: Berichtete Bandbreiten für Emissionen über das Abwasser (50 % Perzentile) aus Raffinerieabwasserbehandlungsanlagen – TWG-Datenerhebung 2008

Parameter	Berichtete Konzentration (mg/l) (Jahresmittelwert)	Indikative Fracht (g/t verarbeitetes Erdöl oder verarbeiteter Einsatzstoffe) (Jahresmittelwert)
Maximale Temperatur	30 – 35 °C	
pH-Wert	6,5 - 8,5	
Gesamtmenge an Schwebestoffen (TTS) (getrocknet bei 105 °C)	<5 – 15	1 – 5
Gesamtkohlenstoff (TOC)	5 – 15	1 – 5
Kohlenwasserstoff-Index (EN 9977-1 oder EN 9977-2)	<0,1 – 1	<0,1 – 0,5
Biologischer Sauerstoffbedarf BSB (5 Tage ΔTU bei 20 °C)	2 – 10	0,5 – 3
Chemischer Sauerstoffbedarf CSB (2h)	<30 – 60	<10 – 25
Ammoniumstickstoff (angegeben als N)	0,25 – 2,5	0,1 - 1
Nitrite (angegeben als N)	<0,05 – 0,2	0,05 – 0,1
Nitrate (angegeben als N)	<0,5 – 2	0,2 – 1
Kjeldahl-Stickstoff (angegeben als N)	<2 – 5	1 – 2,5
Gesamtstickstoff (angegeben als N)	2 – 10	0,5 – 3
Cyanid	0,003 – 0,01	0,001 – 0,005
Fluor (in Raffinerien mit HF-Alkylierung)	<0,2 – 2	<0,25 – 1
Phosphate (angegeben als P)	0,1 – 0,5	0,05 – 0,15
Gesamt-Phosphor (angegeben als P)	0,05 – 0,5	0,05 – 0,15
Sulfide	0,005 – 0,05	0,002 – 0,02
Sulfit	<2	
AOX (angegeben als Cl)	<0,1 – 0,2	<0,01 – 0,06
Benzol	<0,001 – 0,005	<0,001 – 0,002
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK-16)	<0,000 1 – 0,001	<0,000 1 – 0,000 3
BTEX	<0,001 – 0,005	0,001 – 0,005
MTBE (unterer Wert für Raffinerien ohne MTBE-Produktion)	<0,001 – 0,01	0,001 – 0,005
Phenole	0,01 – 0,1	0,001 – 0,02
Oberflächenaktive Stoffe (ionisch und anionisch)	<0,5	
Schwermetalle (Cd+ Cr+ Cu+ Hg+ Mn+ Ni+ Pb+ Se+ Sn+ V+ Zn)	0,05 – 0,2	0,02 – 0,1
As	<0,001 – 0,003	<0,000 1 – 0,001
Cd	<0,001 – 0,005	<0,000 1 – 0,001
Gesamt-Cr	<0,001 – 0,003	<0,000 1 – 0,001
Cr (VI) angegeben als Cr	<0,001 – 0,002	<0,000 1 – 0,001
Co	<0,001 – 0,003	<0,000 1 – 0,001
Zn	<0,005 – 0,05	<0,001 – 0,02
Pb	<0,000 1 – 0,001	<0,000 1 – 0,005
Fe	0,15 – 0,5	0,01 – 0,2
Cu	0,003 – 0,05	<0,001 – 0,02
Ni	0,002 – 0,05	<0,001 – 0,02
Hg	<0,000 1 – 0,000 5	<0,000 1 – 0,001
V	<0,005 – 0,02	<0,001 – 0,005
Anmerkung: Die o.g. Werte verstehen sich als indikative Bandbreiten ermittelt aus den Daten der TWG-Datenerhebung 2008 (38 Standorte mit eigener AWA – Jahresmittelwerte und Kurven für die Hauptabwasserparameter sind in Abschnitt 3.1.3 dargestellt) basierend auf der Berechnung des 50% Perzentils für die einzelnen Schmutzstoffe.		
Quelle: [207, TWG 2001] aktualisiert auf Basis der TWG-Datenerhebung (2008).		

Tabelle 4.129: Berichtete Emissionen über das Abwasser von 98 EU-Raffinerien (Datenerhebung 2010)

Parameter	Konzentration Gewichteter Jahresmittelwert pro Raffinerie (mg/l)			Relative Fracht (g/t Durchsatz)		
	5% Perzentil	95% Perzentil	Mittelwert	5% Perzentil	95% Perzentil	Mittelwert
Biologischer Sauerstoffbedarf - BSB ₅	0,17	26,68	8,62	0,49	36,61	11,83
Chemischer Sauerstoffbedarf - CSB (2h)	2,67	149,00	59,00	6,81	270,00	106,35
Gesamtkohlenstoff - TOC	0,06	38,30	13,62	0,03	38,82	15,94
Gesamtmenge an Schwebstoffen Abfiltrierbare Stoffe	0,46	117,35	63,09	1,09	315,53	180,54
Öl in Wasser oder Kohlenwasserstoff-Index (KWI)	0,04	6,24	1,83	0,02	10,78	2,68
Benzol	0,00	0,11	0,02	0,00	0,07	0,02
Toluol	0,00	0,09	0,02	0,00	0,07	0,02
Ethylbenzol	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Xylole	0,00	0,22	0,03	0,00	0,18	0,02
Phenolindex	3,50 10 ⁻⁴	0,36	0,08	1,71 10 ⁻⁴	0,38	0,08
MTBE	1,00 10 ⁻⁵	0,20	0,05	2,06 10 ⁻⁶	0,21	0,08
Naphthalin	0,00	1,71 10 ⁻³	9,50 10 ⁻⁴	0,00	2,94 10 ⁻³	1,17 10 ⁻³
Anthracen	0,00	2,68 10 ⁻⁴	6,33 10 ⁻⁵	0,00	2,42 10 ⁻⁴	7,49 10 ⁻⁵
Fluoranthren	0,00	4,44 10 ⁻⁴	8,13 10 ⁻⁵	0,00	3,53 10 ⁻⁴	8,92 10 ⁻⁵
Benzo[a]pyren	0,00	1,46 10 ⁻⁴	3,34 10 ⁻⁵	0,00	1,73 10 ⁻⁴	4,70 10 ⁻⁵
Benzo[b]fluoranthren	0,00	1,00 10 ⁻⁴	4,49 10 ⁻⁵	0,00	7,75 10 ⁻⁴	1,33 10 ⁻⁴
Benzo[k]fluoranthren	0,00	2,03 10 ⁻⁵	4,45 10 ⁻⁶	0,00	1,93 10 ⁻⁵	5,94 10 ⁻⁶
Benzo[g, h, i]perylen	0,00	2,40 10 ⁻⁴	9,96 10 ⁻⁵	0,00	6,81 10 ⁻⁴	2,09 10 ⁻⁴
Indeno [1 2, 3-cd]pyren	0,00	9,82 10 ⁻⁵	2,69 10 ⁻⁵	0,00	1,18 10 ⁻⁴	3,74 10 ⁻⁵
Dichlormethan	0,00	3,51 10 ⁻³	2,47 10 ⁻³	0,00	2,03 10 ⁻⁰²	0,01
Trichlormethan	0,00	8,69 10 ⁻³	1,22 10 ⁻³	0,00	4,23 10 ⁻³	1,22 10 ⁻³
Pentachlorbenzol	0,00	5,20 10 ⁻³	1,51 10 ⁻³	0,00	5,38 10 ⁻³	1,57 10 ⁻³
Ammoniak	0,00	10,39	2,71	0,00	12,97	3,14
Ammoniumstickstoff	0,01	13,82	3,12	0,04	12,31	3,04
Chloride	0,35	2 628,31	548,25	0,10	4 119,30	641,41
Fluoride	0,00	5,07	1,23	0,00	3,38	0,93
Freie Cyanide	0,00	0,08	0,02	0,00	0,06	0,02
Kjeldahl-Stickstoff	0,02	22,44	6,36	0,02	9,85	3,79
Nitrate	6,23 10 ⁻⁴	34,56	8,15	0,00	28,99	7,08
Nitrite	0,02	3,56	0,77	0,00	3,23	1,33
Sulfide	0,00	0,23	0,08	0,00	0,33	0,08
Sulfite	0,00	32,73	7,31	0,00	155,51	34,56
Gesamt-N	0,10	30,32	8,92	0,49	20,71	9,02
Gesamt-P	0,01	1,81	0,55	0,03	1,51	0,48
Arsen	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01
Cadmium	0,00	0,01	1,83 10 ⁻³	0,00	0,01	3,04 10 ⁻⁴
Chrom	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01

Parameter	Konzentration Gewichteter Jahresmittelwert pro Raffinerie (mg/l)			Relative Fracht (g/t Durchsatz)		
	5% Perzentil	95% Perzentil	Mittelwert	5% Perzentil	95% Perzentil	Mittelwert
Chrom (VI)	0,00	0,05	0,02	0,00	0,08	0,02
Kobalt	0,00	0,01	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,02	$3,05 \cdot 10^{-3}$
Kupfer	0,00	0,04	0,01	0,00	0,03	0,01
Eisen	0,01	1,49	0,42	0,006 359 66	2,70	0,56
Blei	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,01
Quecksilber	0,00	0,00	$4,38 \cdot 10^{-4}$	0,00	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-4}$
Nickel	$6,17 \cdot 10^{-5}$	0,09	0,02	$2,1579 \cdot 10^{-5}$	0,08	0,02
Selen	0,00	0,05	0,02	0,00	0,05	0,02
Vanadium	0,00	0,15	0,04	0,00	0,13	0,03
Zink	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,21	0,06	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,22	0,06
Quelle: CONCAWE 2010 Effluent Survey in [254, CONCAWE 2012]						

Zusätzlich wurde von CONCAWE (Report 10/3) ein weiterer Datensatz zu Stichprobenmessungen (ESP-Datenerhebung 2008 – 2009) im Rahmen einer Messkampagne zur Verfügung gestellt, an der 105 europäische Raffinerien teilnahmen. Die folgenden Bandbreiten wurden von Direkteinleitern (90 % der befragten Raffinerien) für die einzelnen Parameter berichtet (siehe Tabelle 4.130).

Tabelle 4.130: Berichtete Emissionswerte im Rahmen von Stichprobenmessungen bei Direkteinleitern (ESP-Datenerhebung 2008 – 2009)

Parameter	Konzentra- tions- bandbreite (mg/l)	5% Perzentil (mg/l)	Median 50 % Perzentil	Mittelwert (mg/l) (¹)	75% Perzentil (mg/l)	95% Perzentil mg/l	Bestim- mungs- grenze (BG) mg/l
Gesamt-KW- Gehalt (Öl in Wasser)(²)	0,05 – 24	0,05	0,18	1,55	1,40	11	0,05
CSB	16 – 391	23	48	61	78	135	10
BSB	1 – 130	1	4	8	9	23	3
Kjeldahl-N	1 – 83	1	3,4	7	10	26	1
Cadmium (Cd)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $40 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^{-3}$	$38 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Blei (Pb)	$7 \cdot 10^{-3}$ – $12 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Quecksilber (Hg)	$0,02 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$0,039 \cdot 10^{-3}$	$0,095 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,02 \cdot 10^{-3}$
Nickel (Ni)	$5 \cdot 10^{-3}$ – $460 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$35 \cdot 10^{-3}$	$24 \cdot 10^{-3}$	$106 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Vanadium	$3 \cdot 10^{-3}$ – 1,7	$6 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$	$60 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$	$104 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Benzol	$0,2 \cdot 10^{-3}$ – 0,630	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$51 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$238 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
⁽¹⁾ Zur Berechnung des Mittelwerts wurden Werte <BG durch BG ersetzt. ⁽²⁾ Öl in Wasser: Bestimmung mittels GC-FID-Methode, kompatibel mit EN9377-2. Bestimmungsgrenze: 0,05 mg/l. Quelle: [122, CONCAWE 2010]							

Betriebsdaten

Abwasserbehandlungsanlagen werden so ausgelegt, dass die wichtigsten Parameter (suspendierte Feststoffe, Gesamtkohlenstoff, CSB und BSB) des gereinigten Abwassers auf wirksame Reinigung überwacht werden können. Dabei sind die spezifischen Randbedingungen für die Bestimmung der einzelnen Parameter zu berücksichtigen: TOC und CSB können z.B. kontinuierlich gemessen werden, während die Bestimmung des BSB mehrere Tage in Anspruch nimmt.

Abbildung 4.72 und Abbildung 4.73 zeigen beispielhaft zwei Datensätze mit kurzen Mittelungsintervallen (Tages- und Monatsmittelwerte) für über einen Zeitraum von einem Jahr gemessene CSB-Konzentrationen. Weitere Daten aus einer CONCAWE-Datenerhebung bestehend aus 50 Datensätzen zu 30 Raffinerien (wobei sich einige auf den gleichen Standort, aber auf verschiedene Jahre beziehen) mit kurzen (hauptsächlich Tagesmittelwerte) und langen Mittelungsintervallen sind in Tabelle 4.132 und Abbildung 4.74 bis Abbildung 4.84 wiedergegeben.

Diese Daten können als Grundlage zur Bewertung der Schwankungen der Tages- und Monatsmittelwerte im Vergleich zu den berichteten Jahresmittelwerten herangezogen werden.

Tabelle 4.131: Beispielhafte Schwankungen der Emissionen über das Abwasser

Standort	Parameter (Einheit)	Jahresmittelwert	Tagesmittelwert-schwankungen	Monatsmittelwert-schwankungen	Bemerkungen
FR-01	CSB (mg/l)	Mittelwert = 82 (Median = 84)	[56 % – 156 %](¹)	[66 % – 123 %](³)	Basierend auf Tageswerten
FR-02	CSB (mg/l)	Mittelwert = 50	[50 % – 240 %](²)	[79 % – 137 %](³)	Basierend auf aggregierten Monatswerten
FR-01	TSS (mg/l)	Mittelwert = 8	[25 % – 215 %](¹)	[51 % – 190 %](³)	Basierend auf Tageswerten
FR-02	TSS (mg/l)	Mittelwert = 11	[17 % – 235 %](²)	[52 % – 87 %](³)	Basierend auf aggregierten Monatswerten

(¹) Angegeben als Bandbreite [5% Perzentil/Jahresmittelwert – 95% Perzentil/Jahresmittelwert].
(²) Angegeben als Bandbreite [Niedrigster Wert/Jahresmittelwert – Höchster Werte/Jahresmittelwert].
(³) Angegeben als Bandbreite [Niedrigster Monatsmittelwert/Jahresmittelwert – Höchster Monatsmittelwert/Jahresmittelwert].

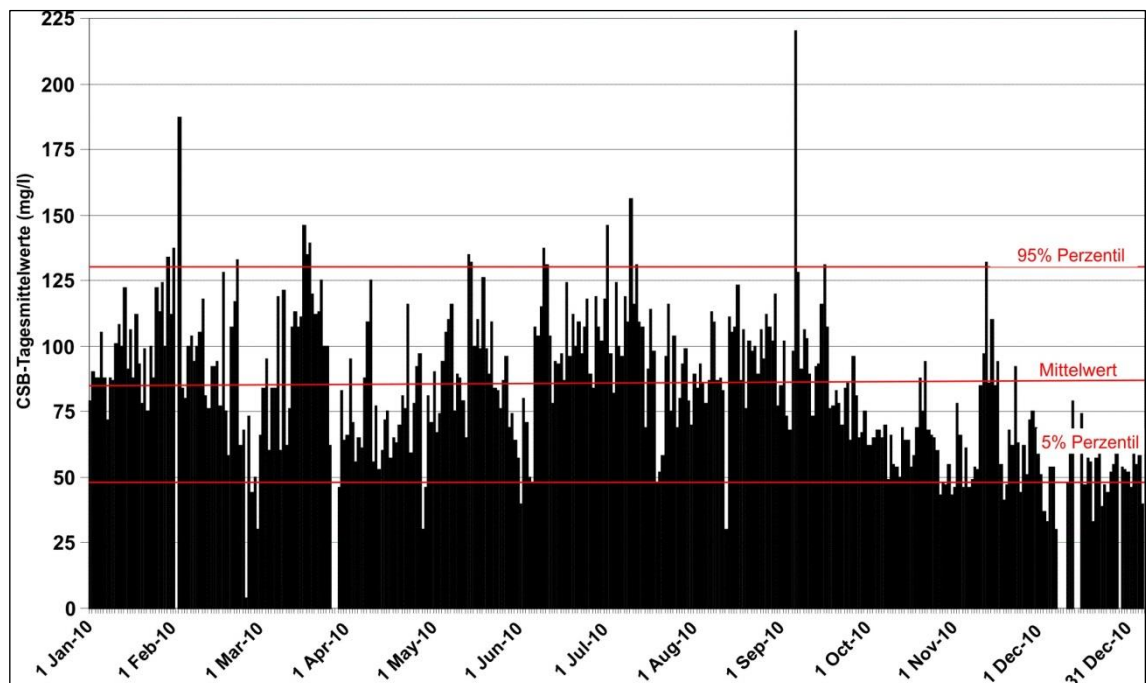


Abbildung 4.72: Tagesschwankungen der CSB-Konzentrationen an Raffineriestandort (FR-01)

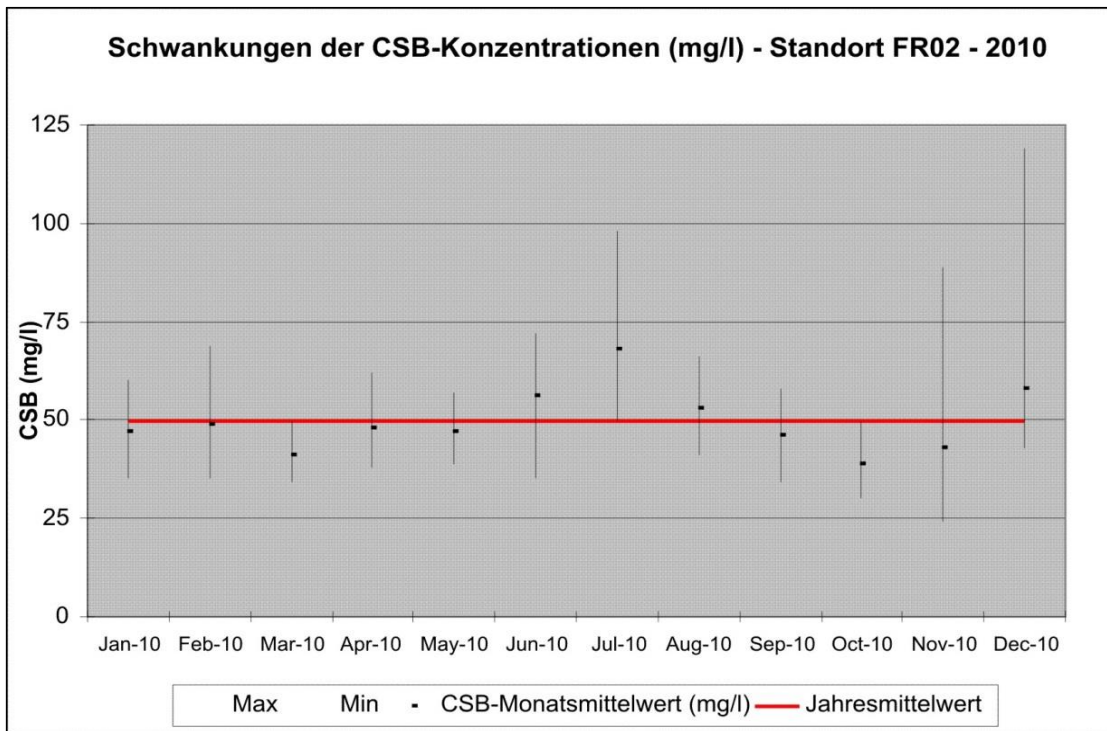


Abbildung 4.73: Monatsschwankungen der CSB-Konzentrationen an Raffineriestandort (FR-02)

Tabelle 4.132: Ergebnisse für CSB, TSS und KW-Index aus der Auswertung von 50 Datensätzen zu 30 Raffineriestandorten

Parameter	CSB			TSS			Kohlenwasserstoff-Index		
Standort- kennung	JMW	Max/MW- Verhältnis	P95/MW- Verh.	JMW	Max/MW- Verh.	P95/MW- Verh.	JMW	Max/MW- Verh.	P95/MW Verh.
Standort 1-2010	49,61	2,40	1,43	7,87	8,64	2,16	1,26	9,30	1,43
Standort 2-2010	84,44	2,61	1,52	11,84	2,87	1,82	1,50	3,90	1,00
Standort 3-2009	67,75	3,69	1,67	14,19	8,74	2,47	3,243	15,42	2,78
Standort 3-2010	48,40	4,59	1,94	7,86	5,34	2,16	1,525	7,15	1,97
Standort 3-2011	50,84	13,26	2,20	7,47	8,04	2,68	1,117	19,69	2,40
Standort 4-2009	189,96	3,81	1,86	45,81	2,05	1,64	11,31	2,74	1,87
Standort 4-2010	157,55	3,22	1,86	37,51	4,19	2,01	4,38	4,11	2,81
Standort 4-2011	175,82	3,56	2,24	37,20	2,63	2,01	1,29	10,07	1,01
Standort 5-2009	42,52	2,82	1,41	10,56	3,88	2,00	1,17	7,70	1,71
Standort 5-2010	49,23	5,36	1,45	11,20	8,84	2,05	1,19	4,22	2,53
Standort 5-2011	48,34	2,88	1,65	12,13	5,36	2,47	1,34	39,16	2,83
Standort 6-2009	90,74	3,06	1,64	27,77	2,88	2,26	5,40	5,19	1,48
Standort 6-2010	95,64	2,31	1,56	23,98	3,71	2,72	5,23	2,87	1,34
Standort 6-2011	84,42	2,19	1,47	20,52	3,22	1,93	5,34	3,37	1,31
Standort 7-2009	55,82	1,79	1,42	16,60	5,96	2,00	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 7-2010	48,82	4,04	1,47	15,74	8,83	2,22	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 7-2011	52,48	6,02	1,56	16,10	10,56	2,17	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 8-2011	29,24	2,02	1,40	k.A.	k.A.	k.A.	0,60	3,16	2,33
Standort 9-2010	100,52	5,19	1,63	23,90	9,08	2,21	1,34	39,16	2,83
Standort 10-2010	86,12	4,41	1,51	13,29	5,57	2,46	3,00	1,98	1,00
Standort 11-2010	34,16	5,39	2,01	8,04	11,19	2,24	0,21	25,27	3,12
Standort 12-2011	93,39	5,25	2,13	45,70	6,47	2,30	0,74	15,43	2,85
Standort 13-2011	106,42	8,53	2,44	46,88	14,84	2,86	2,73	8,10	2,13
Standort 14-2011	93,17	2,63	2,25	25,28	2,85	1,99	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 15-2011	45,51	2,99	1,49	4,17	10,41	2,41	0,21	8,13	2,39
Standort 17-2009	k.A.	k.A.	k.A.	29,40	3,98	1,83	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 17-2010	k.A.	k.A.	k.A.	41,18	7,77	1,96	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 17-2011	k.A.	k.A.	k.A.	36,75	4,43	2,07	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 18-2009	67,92	4,53	2,51	19,43	6,48	2,82	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 18-2010	52,57	16,74	2,49	26,95	6,68	2,15	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 18-2011	47,03	5,70	2,51	19,03	4,36	2,30	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 19-2009	70,28	2,06	2,02	9,67	3,93	3,81	1,58	6,15	5,39
Standort 19-2010	78,20	1,89	1,85	11,99	3,25	2,87	1,54	6,17	3,37
Standort 19-2011	90,98	1,63	1,62	14,03	2,71	2,42	2,94	3,30	3,09
Standort 20-2010	47,08	2,70	1,33	0,06	16,72	0,84	0,14	8,29	2,07
Standort 21-2010 A	k.A.	k.A.	k.A.	7,41	4,68	2,47	k.A.	k.A.	k.A.
Standort 21-2010 B	59,60	1,73	1,32	15,12	1,79	1,78	0,38	18,57	2,51
Standort 22-2010 A	34,14	2,90	1,64	14,91	17,44	2,55	0,16	8,71	2,64
Standort 22-2010 B	64,65	2,00	1,53	k.A.	k.A.	k.A.	0,92	3,26	2,44
Standort 23-2011	43,87	1,82	1,41	k.A.	k.A.	k.A.	0,16	3,14	2,25
Standort 25-2011	46,47	1,72	1,44	8,58	7,57	3,26	0,33	5,99	2,89
Standort 26-2010	153,85	3,25	1,95	27,54	2,76	2,13	0,44	1,59	1,59
Standort 26-2011	146,53	3,82	1,50	26,24	2,06	1,84	0,40	1,94	1,90
Standort 27-2011	44,31	5,55	1,69	17,13	2,63	1,98	1,54	5,40	2,27
Standort 28-2010	31,88	2,07	1,83	k.A.	k.A.	k.A.	0,77	2,02	1,69
Standort 29-2010	61,14	3,11	1,60	13,04	3,30	1,98	0,55	11,19	2,93
Standort 30-2010	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	0,58	5,69	2,07
Standort 32-2010-1	39,56	1,87	1,24	k.A.	k.A.	k.A.	0,17	9,24	2,31
Standort 32-2010-2	65,57	1,89	1,48	21,56	3,94	1,67	0,13	1,60	1,60
Standort 33-2011	41,63	1,44	1,25	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Anzahl Werte	45	45	45	43	43	43	38	38	38
Median	59,60	2,99	1,62	16,10	4,68	2,16	1,18	6,07	2,29
Mittelwert	72,63	3,83	1,72	19,81	6,11	2,23	1,76	8,90	2,27
Bandbreite	29 -190	1,4 – 16,7	1,2 – 2,5	0 – 47	1,8 – 17,4	0,8 – 3,8	0,1 – 11	1,6 – 39,2	1 – 5,4
Standardabweichung	38,97	16,74	0,35	11,95	17,44	0,48	2,18	9,04	0,82
Variationskoeffizient (*)	54 %	75 %	21 %	60 %	63 %	21 %	124 %	101 %	36 %
Anmerkung: Die Daten stammen aus täglichen Messungen im Rahmen der Eigenüberwachung (Ausnahmen: wöchentliche Messung von COD und TSS an den Standorten 19, 20, 21, 27, 28, 33, wöchentliche Messung von TSS an den Standorten 6, 25, 26, wöchentliche Messung des KW-Index an den Standorten 4, 15, 20, 21, 22, 23, 25, 32, monatliche Messung des KW-Index an Standort 26).									
Alle Raffinerien sind mit einer eigenen dreistufigen Abwasserbehandlungsanlage ausgestattet.									
(*) Der Variationskoeffizient ist der Quotient aus Standardabweichung und Mittelwert, angegeben in %.									
Quelle: [255, CONCAWE 2012]									
Legende: MW = Mittelwert, JMW = Jahresmittelwert									

Bewertung der Tagesschwankungen und Verwendung des P95/Jahresmittelwert-Verhältnisses

Die Tagesschwankungen werden nach Aussagen der befragten Raffinerien maßgeblich von lokalen Faktoren bestimmt, wie z.B. unvorhergesehener Wechsel der Rohölsorte, periodische Aktivitäten vor der Abwasserbehandlungsanlage (e.g. Spülen, Reinigen, Anlagenumschaltungen) oder den Witterungsbedingungen, die sich auf die Leistung der AWA auswirken können [255, CONCAWE 2012].

Mögliche Gründe für die Tagesschwankungen sind:

- übliche Schwankungen in der Reinigungsleistung der AWA
- übliche Konzentrationsschwankungen im Zulauf zur AWA
- nichtbestimmungsgemäßer Betrieb (nbgB) des Gesamtsystems (Produktionsanlagen und AWA)

Zur Bewertung der Tagesmittelwertschwankungen (auf der Grundlage der in Tabelle 4.132 aufgeführten Werte für CSB, TSS und KW-Index) und deren Vergleich mit dem Jahresmittelwert können die folgenden Verhältnisse herangezogen werden:

- *Verhältnis von MAX-Wert zu Jahresmittelwert (MAX/JMW)*: dieser Wert verteilt sich über einen weiten Bereich (1,5 – 17) für CSB und TSS oder sogar 1,5 – 39 für den KW-Index.
- *Verhältnis von 95 % Perzentil zu Jahresmittelwert (P95/JMW)*: dieser Wert liegt in einem engeren Bereich: (1,2 – 2,5) für CSB, (0,8 – 3,8) für TSS und (1 – 5,4) für den KW-Index. Für CSB, TSS und KW-Index liegt der Mittelwert bei 2 mit einem begrenzten Variationskoeffizienten (21 % für CSB und TSS, 36 % für TPH).

Aufgrund dieser Ergebnisse erweist sich das P95/JMW-Verhältnis als geeigneter Kennwert zur Bewertung der Tagesschwankungen eines spezifischen Datensatzes.

Ausgehend von den vorliegenden Messwerten (siehe Tabelle 4.132) und der beispielhaften Analyse möglicher Ursachen für die Schwankungen der Emissionskonzentrationen hinter der AWA liegt das P95/JMW-Verhältnis sowohl für CSB als auch für TSS in über 50 % der Fälle unter 2. Für den KW-Index liegt der P95/JMW-Wert in über 50 % der Fälle unter 2,5 (siehe Abbildung 4.74, Abbildung 4.75 und Abbildung 4.76).

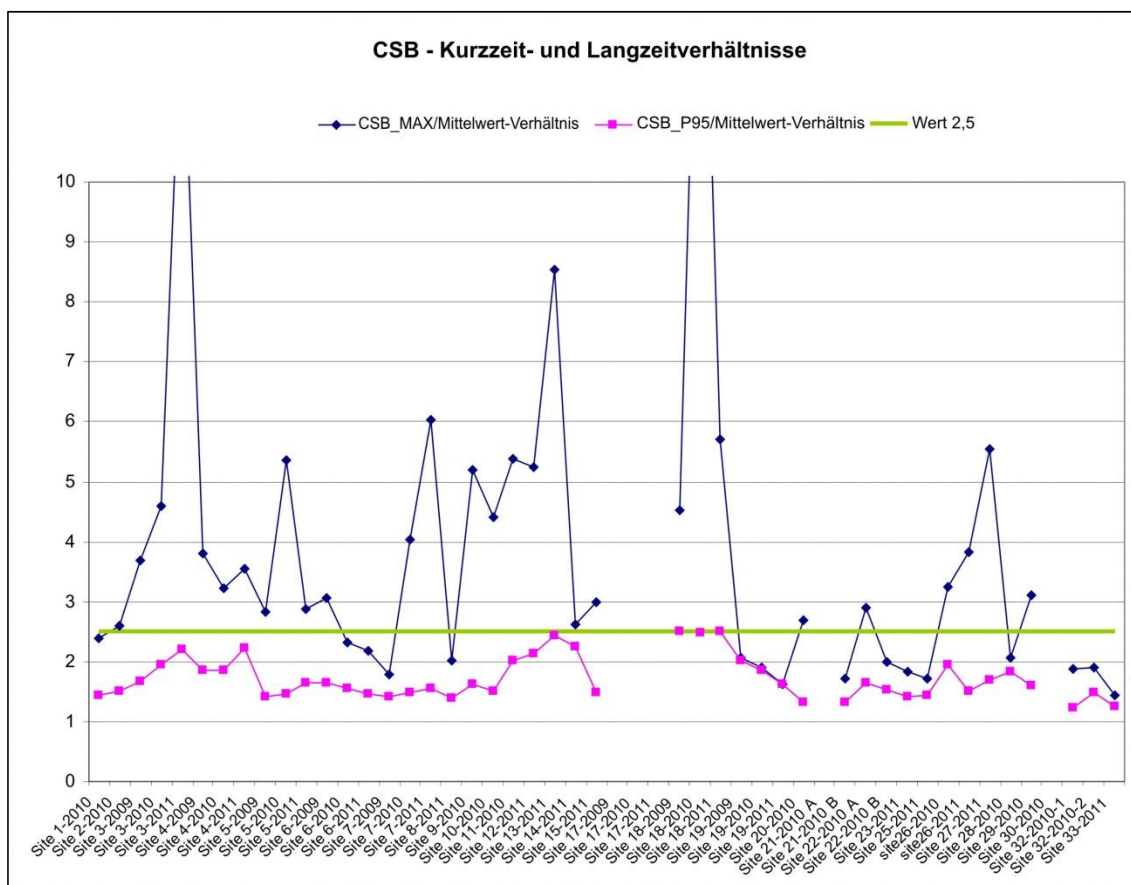


Abbildung 4.74: Bewertung der Tagesschwankungen der CSB-Konzentrationen

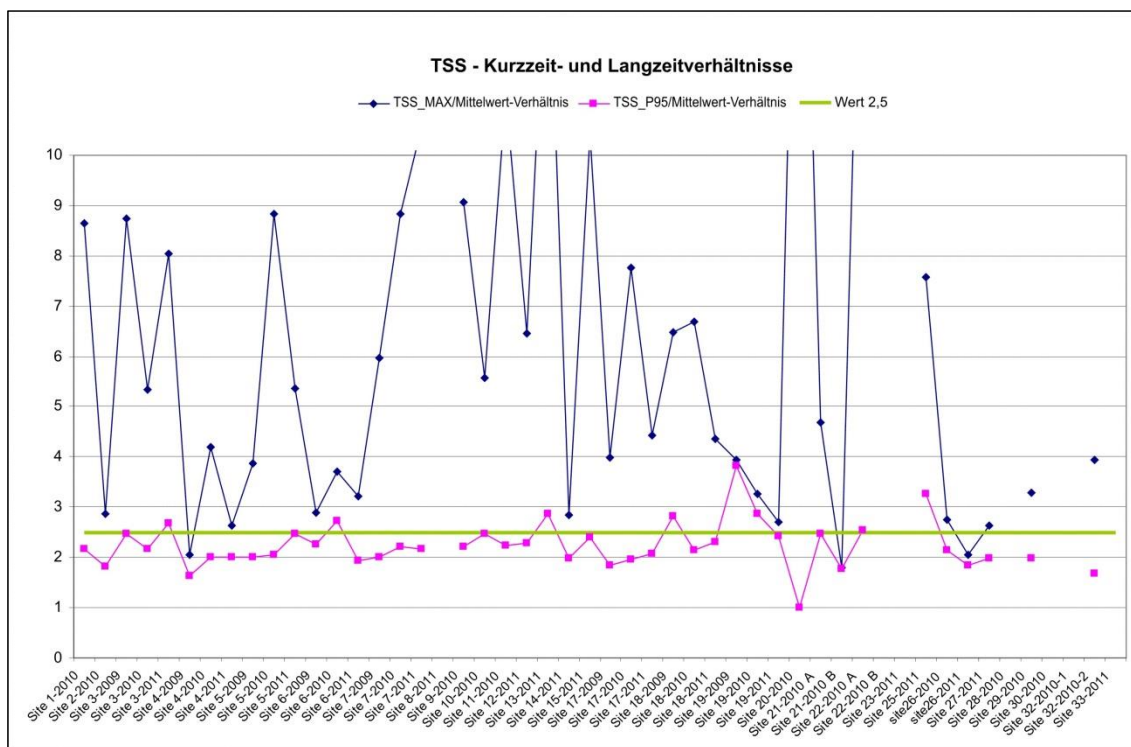


Abbildung 4.75: Bewertung der Tagesschwankungen der TSS-Konzentrationen

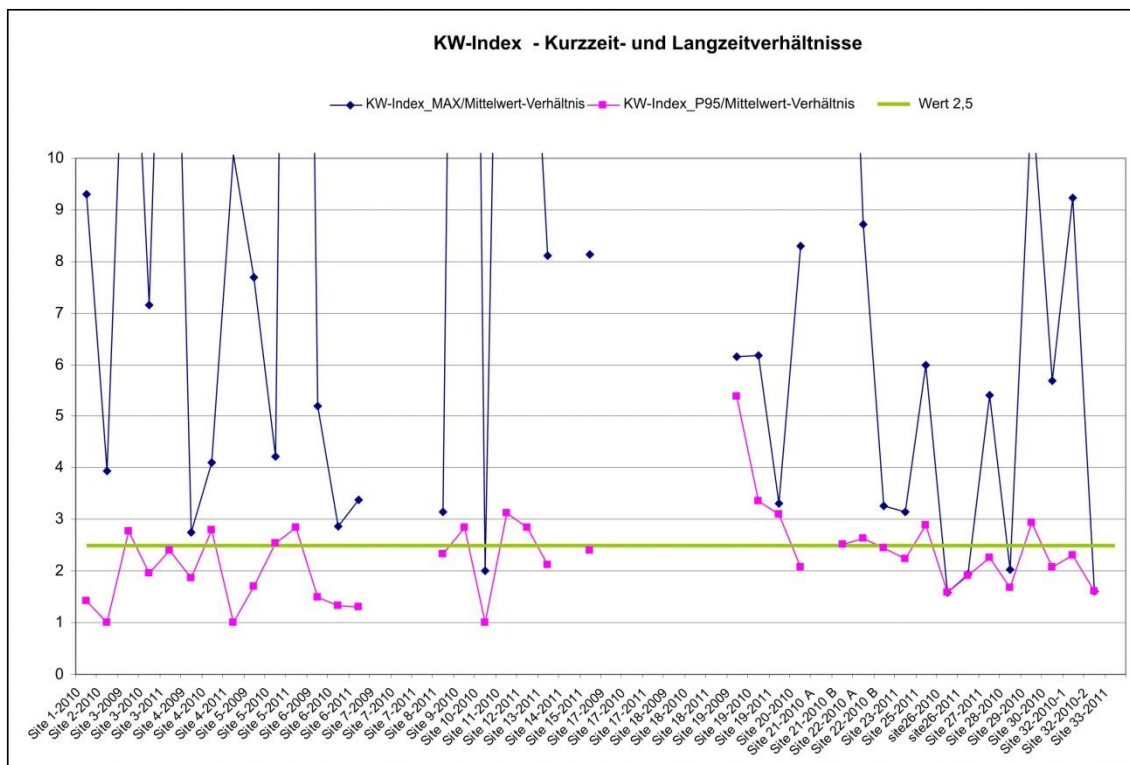


Abbildung 4.76: Bewertung der Tagesschwankungen des Kohlenwasserstoffindex

Einfluss nicht bestimmungsgemäßer Betriebszustände auf die Tagesschwankungen der CSB- und TSS-Konzentrationen

Die nachfolgenden Diagramme (siehe Abbildung 4.77 und Abbildung 4.78) zeigen beispielhaft Datensätze zu Langzeitmessungen (drei Jahre) der CSB- und TSS-Werte, in deren Verlauf spezielle Vorkommnisse auftraten, z.B. Inbetriebnahme einer neuen Teilanlage, Störfall, Adaptation der Biozönose in der Belebungsanlage.

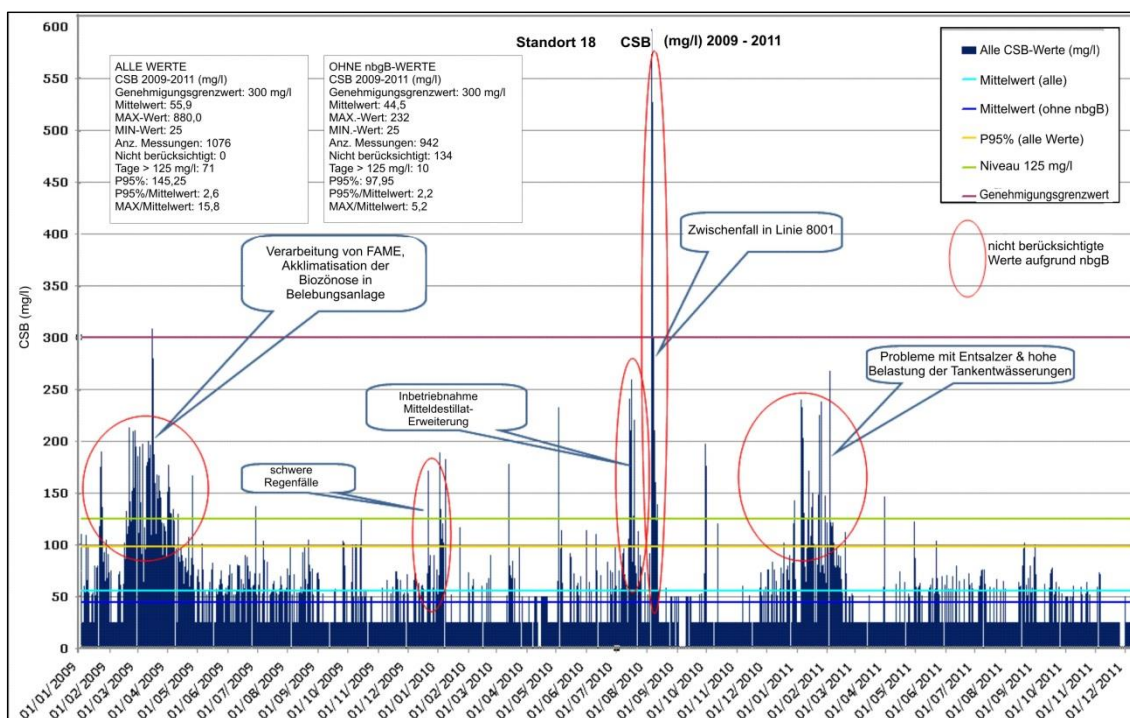


Abbildung 4.77: Beispiel eines Datensatzes zu CSB-Konzentrationen über einen Zeitraum von drei Jahren (Standort 18)

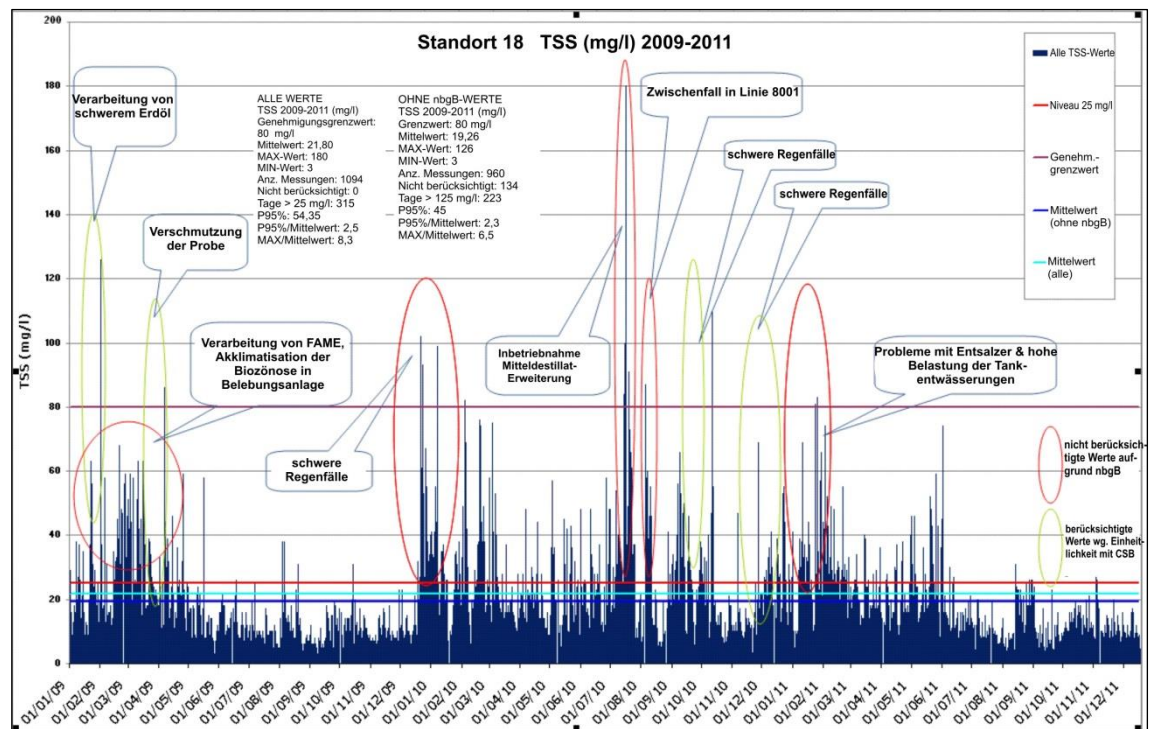


Abbildung 4.78: Beispiel eines Datensatzes zu TSS-Konzentrationen über einen Zeitraum von drei Jahren (Standort 18)

Varianz und erreichte Werte für CSB, TSS und KW-Index im Datensatz

In den nachfolgenden Diagrammen sind für die einzelnen Parameter (CSB, TSS und KW-Index) jeweils (1. Diagramm)

- die Verteilung des Jahresmittelwerts innerhalb des Datensatzes
- die berichteten MIN- und MAX-Werte
- die Ausreißer mit Begründung

und (im zweiten zugehörigen Diagramm darunter) die geordneten Werte und die Schwankungen des P95/JMV-Verhältnisses dargestellt.

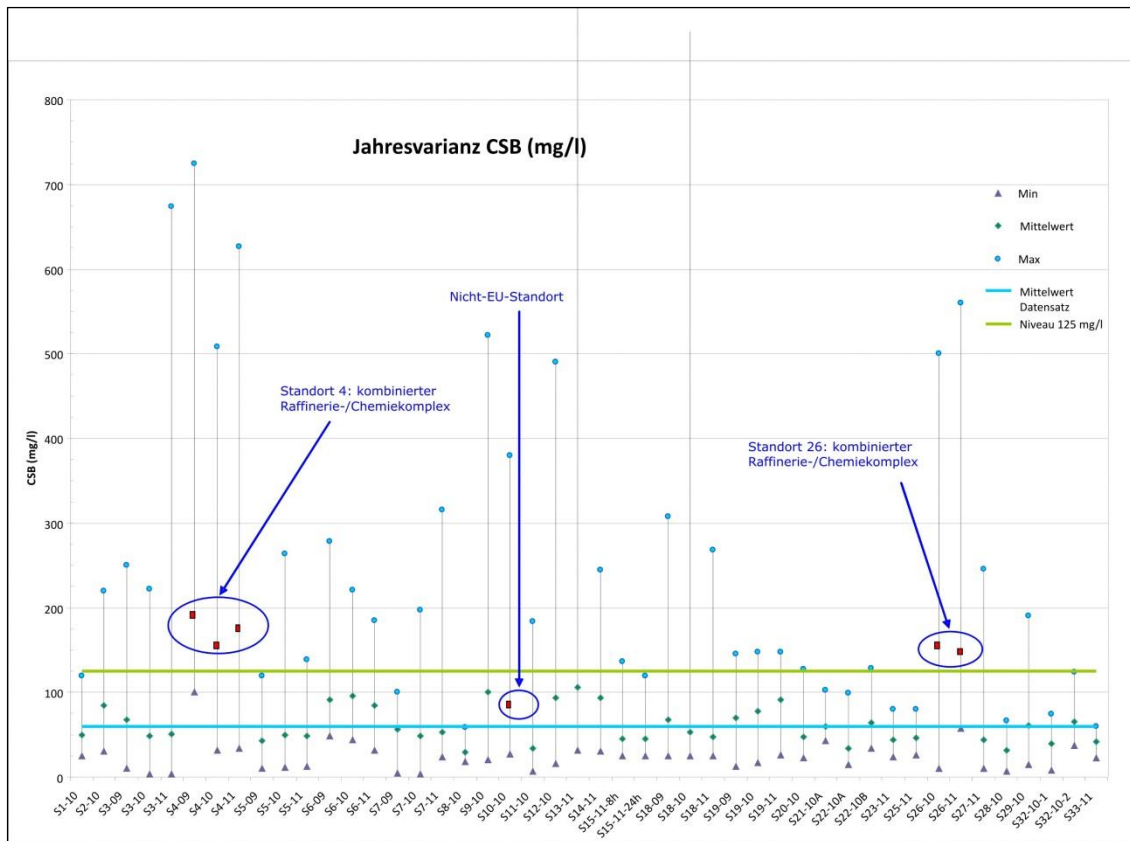


Abbildung 4.79: Jahresschwankungen der CSB-Konzentrationen



Abbildung 4.80: Erreichte Jahreswerte und Tagesschwankungen der CSB-Konzentrationen

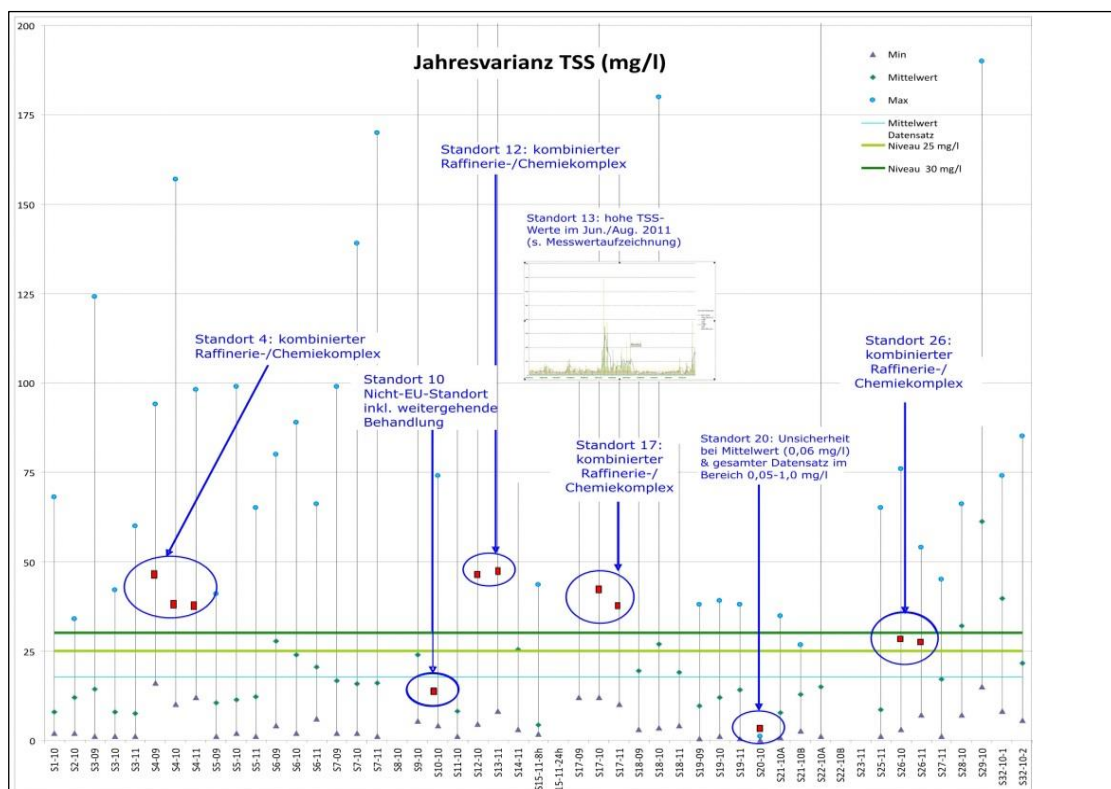


Abbildung 4.81: Jahresschwankungen der TSS-Konzentrationen

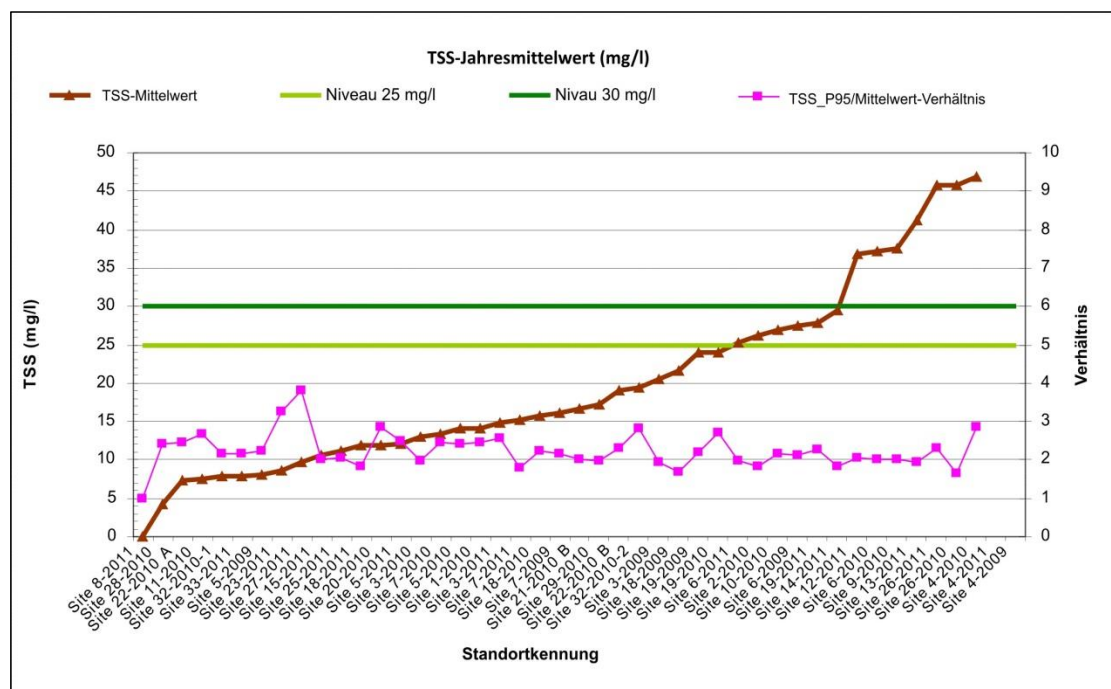


Abbildung 4.82: Erreichte Jahreswerte und Tagesschwankungen der TSS-Konzentrationen

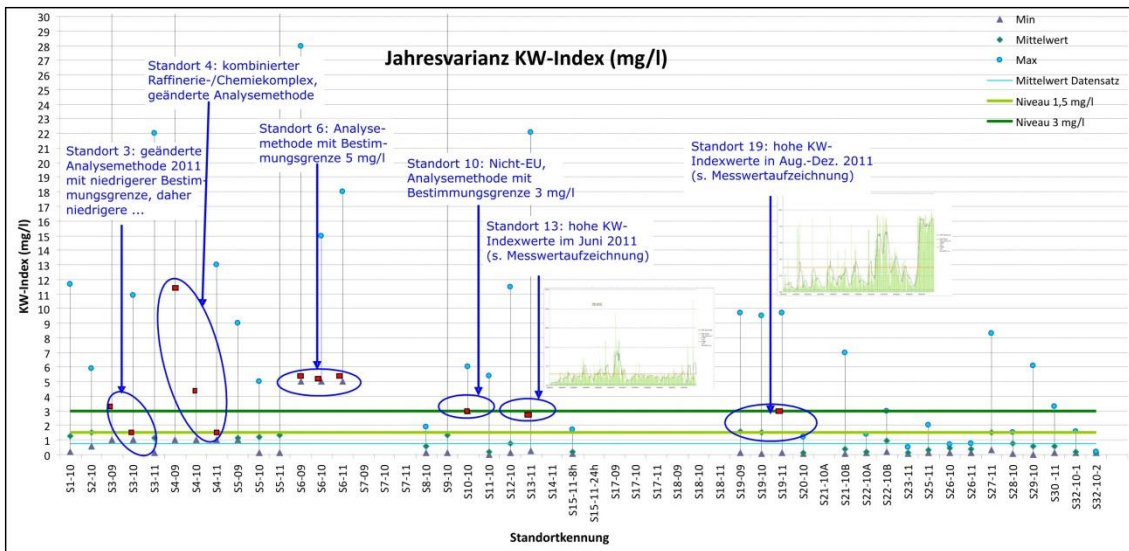


Abbildung 4.83: Jahresschwankungen des Kohlenwasserstoff-Index

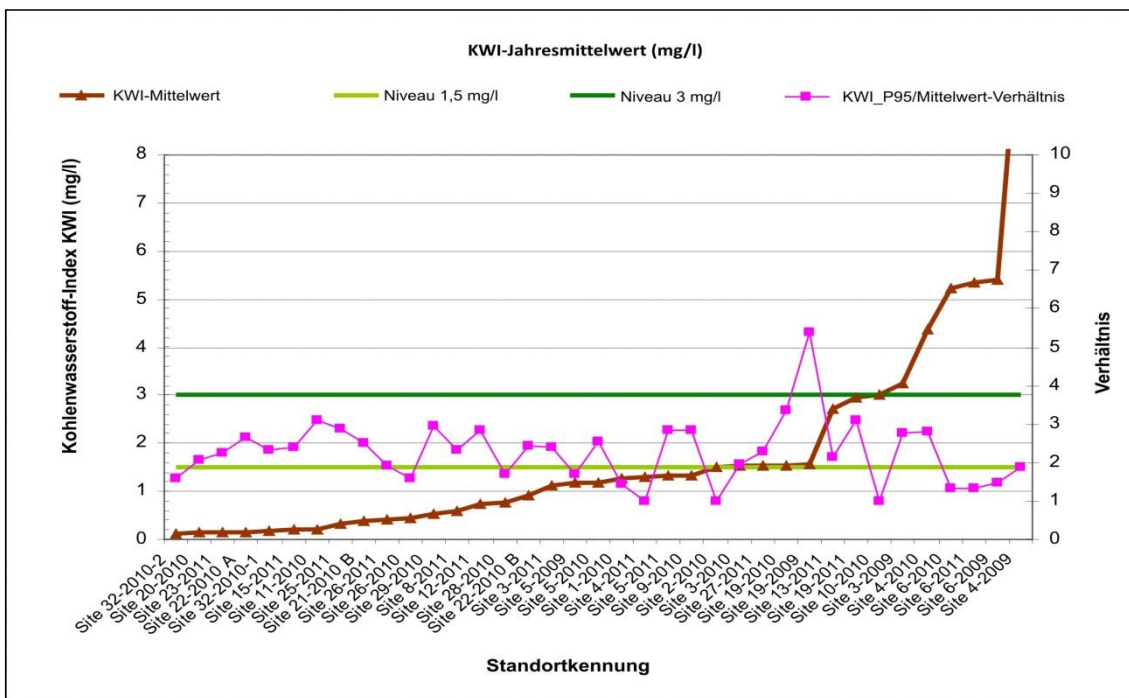


Abbildung 4.84: Erreichte Jahreswerte und Tagesschwankungen des Kohlenwasserstoff-Index

Anwendbarkeit

Die oben beschriebene Abwasserreinigungsanlage eignet sich zur Behandlung verunreinigter und behandlungsbedürftiger Abwasserströme in allen Raffinerien. Die Installation eines Kontrollbeckens zwischen dem letzten Behandlungsschritt und der Einleitstelle ist ratsam, um zu verhindern, dass unzureichend behandeltes Abwasser direkt eingeleitet wird. Sollten die Abwassergrenzwerte nicht eingehalten werden, kann das Abwasser zur weiteren Behandlung zurückgeführt werden. Die Installation von Kontrollbecken setzt ausreichende Platzreserven voraus.

Literatur

[77, REF TWG 2010 2010], [121, CONCAWE 2012], [122, CONCAWE 2010], [255, CONCAWE 2012]

4.24.7 Minderung von Geruchsemissionen

4.24.7.1 Minderung von Geruchsemissionen aus der Abwasserbehandlung

Beschreibung

Bei einzelnen Abwasserbehandlungsschritten entstehen Luftemissionen in Form von flüchtigen organischen Verbindungen (einschließlich Benzol) und geruchsintensiven Stoffen (Schwefelwasserstoffe und Mercaptane). Diese Emissionen sind eine direkte Funktion der Oberfläche von offenen Klär- und Sammelbecken. Durch Entspannung gelöster Gase in der Flotationsanlage (DGF) erhöht sich die mit Luft in Kontakt stehende effektive Wasserfläche und führt zu einem kontinuierlichen Gasfluss durch die Wassersäule in den Gasraum über der Flüssigkeitsoberfläche. VOC diffundieren in die Gasbläschen und gelangen so an die Wasseroberfläche und von dort durch Konvektion in die Umgebungsluft. Zur weiteren Verminderung von VOC- und Geruchsemissionen können die Flotationsbecken mit geschlossenen, dicht abschließenden Abdeckungen versehen werden. Allerdings sind diese Abdeckungen aufgrund von Innendruckschwankungen nicht 100 % dicht und müssen mechanisch durch eine Entlüftung abgesichert sein. Zum sicheren Schutz der Abdeckungen und zur Minimierung von Konvektivverlusten müssen solche Entlüftungen eine Mindesthöhe von 0,90 m aufweisen und ihr Durchmesser darf 10,2 cm nicht überschreiten. Zudem kann ein zusätzliches Druck-/Vakuumentlastungsventil vorgesehen werden, das anspricht, wenn die sich ansammelnde Gasmenge die Entlüftungskapazität überschreitet.

Die Abluft aus den Deckenentlüftungen kann erfasst und einer geeigneten Abgasbehandlung (z.B. Biofilter, Aktivkohle-Adsorber, Nachverbrennung, thermische Nachverbrennung - siehe Abschnitt 4.23.6.3) unterzogen oder ins Belüftungsbecken zurückgeführt werden.

Ökologischer Nutzen

Durch Abdecken der Wellplatten- und API-Abscheider lassen sich VOC-Emissionen auf 3 g/m³ verringern.

Kohlenwasserstoffemissionen aus Abwassersystemen können aus der offenen Fläche des Behandlungsbeckens (API-Abscheider) und einem empirischen Ölverdunstungsfaktor berechnet werden [167, VDI 2000]:

- 20 g/m²/h für offene Ölabscheider
- 2 g/m²/h für abgedeckte Ölabscheider

Medienübergreifende Auswirkungen

In abgedeckten Ölabscheidern können die Zünd-/Explosionsgrenzen sowie die Toxizitätsgrenzen einiger gasförmiger Schwefelverbindungen schnell erreicht sein. Daher sind Arbeits- und Umweltschutzaspekte bereits im Auslegungsstadium der Anlage zu berücksichtigen und geeignete Verfahren zur Sicherstellung der Anlagensicherheit einzuführen. Sicherheitsvorkehrungen sind unabhängig von der Behandlungsstufe für alle Becken mit festinstallierter Abdeckung zu treffen.

Anwendbarkeit

Die Montage einer Abdeckung kann umfangreiche Umbauten am Becken erfordern. Je nach statischer Auslegung, Art der eingesetzten Ölabschöpfeinrichtungen und Feststoffräumer und der Anordnung der Elektroantriebe kann sich die nachträgliche Montage einer Beckenabdeckung schwierig gestalten.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für zwei Schwimmdecken mit einer Fläche von je 200 m² zur Abdeckung der Abscheider in der mechanischen Behandlungsstufe belaufen sich auf ca. EUR 75 000. Die Betriebskosten insgesamt liegen bei ca. EUR 42 800/a.

Tabelle 4.133: Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen beim Umgang mit ölhaltigen Abwässern (Neuanlagen und Nachrüstungen)

Emissionsquelle	Ölhaltige Abwässer aus Kanalisation/Sümpfen/Abscheidern und Niederschlagswassersystemen			
Minderungstechnik	Automatische Entwässerungseinrichtungen	Fest installierte oder schwimmende Abdeckungen auf API-Abscheidern/Sümpfen	Nachverbrennung	"Trockene" Ölsammelsysteme
Wirkungsgrad	80 %	80 – 90 %	98 %	90 %
Investitionskosten	EUR 0,002 – 0,03 Mio./Becken ⁽¹⁾	0,001 EUR Mio./m ² ⁽¹⁾	EUR 1 Mio. ⁽¹⁾	k.A.
Betriebskosten	gering	mittel	EUR 0,1 Mio. ⁽¹⁾	k.A.
Sonstige Auswirkungen/Bemerkungen	Je nach gespeichertem oder behandeltem Abwasser, eventuell nicht für alle Becken geeignet.	Erschwerter Zugang zu den API-Abscheidern. Bei fest installierten Abdeckungen müssen eventuell Inertisierungssysteme vorgesehen werden.	Annahme: abgedeckter API-Abscheider	k.A.

(1) Quelle: Geschützte Branchenangaben

Unter Annahme einer Durchsatzleistung von 800 m³/h ölhaltiges Wasser und VOC-Emissionen von bis zu 1 000 t/a wird mit einer schwimmenden Abdeckung eine VOC-Rückgewinnungsrate von 90 % erreicht. Die Kosten stellen sich wie folgt dar:

- Investitionskosten: EUR 0,6 Mio.
- Betriebskosten: EUR 0,03 Mio./a

Anwendungsbeispiele

In europäischen Raffinerien ist man in jüngerer Zeit zunehmend dazu übergegangen, die Ölabscheider abzudecken.

4.24.7.2 Reduzierung von Geruchsemissionen aus Abwasserpufferbecken

Beschreibung

Abwasserpufferbecken werden vor bzw. nach API-, Wellplatten- und Parallelplattenabscheidern eingesetzt, um Mengenschwankungen im mit aufschwimmendem Öl, unlöslichem suspendiertem Öl, Feststoffen und löslichen Stoffen belasteten Abwasserzulauf auszugleichen. Die nachfolgenden Ausführungen gelten in gleicher Weise für Regenrückhaltebecken zur Aufnahme von Niederschlagswasser aus dem Anlagenbereich.

Wie bei den übrigen Abwasserbehandlungsstufen sind die Geruchsemissionen aus offenen Abwasserpufferbecken eine direkte Funktion der Oberfläche des mit Luft in Berührung stehenden Wassers und Öls. Die Geruchsstoffe diffundieren in die Luft und werden durch die natürliche Konvektion der Umgebungsluft in die Umgebung freigesetzt. Die Entstehung von Geruchsstoffen kann reduziert werden, indem die mit Luft in Kontakt stehende Öl-/Wasserfläche minimiert wird. Zu diesem Zweck sollte das Becken regelmäßig vom Bedienungspersonal kontrolliert und frei von Öl gehalten werden. Hierfür eignen sich folgende Maßnahmen:

- Betrieb des Abwasserpufferbeckens mit einer fest installierten Abdeckung, die mit einem Druck-/Vakuumentlastungsventil ausgestattet ist, um Konvektionsverluste bei konstantem Flüssigkeitspegel zu unterbinden.

- Verwendung einer Innenschwimmdecke oder eines Schwimmdachs, das mit mindestens einer Primärabdichtung oder besser mit einer Primär- und Sekundärabdichtung zwischen Schwimmdecke und Beckenwand ausgestattet ist, zur weiteren Reduzierung der diffusiven and konvektiven Verluste.
- Einbau eines internen Skimmer-Systems und Absaugen des Öls über ein geschlossenes Rohrleitungssystem mit Hilfe einer Pumpstation oder eines LkW-Sauglader anstatt Schwerkraftentleerung in ein offenes Sammelsystem, um eine Freisetzung flüchtiger Verbindungen zu vermeiden. Bei Einsatz von LkW-Saugladern ist aus Sicherheitsgründen auf den Flammpunkt bzw. die H₂S-Konzentrationen in der Flüssigphase zu achten. Die Zugabe eines Neutralisationsmittels auf Carbonatbasis in die Dampfphase des Saugladers ist in Betracht zu ziehen.

Ökologischer Nutzen

Durch den Einsatz fest installierter oder schwimmender Abdeckungen können VOC- und sonstige Geruchsstoffemissionen gegenüber offenen Becken um 80 – 90 % reduziert werden. Noch höhere Minderungsgrade von 99 – >99,9 % sind erreichbar, wenn die Abluft aus Becken mit fest installierter Abdeckung erfasst und einer geeigneten Behandlung zugeführt wird (z.B. Biofilter, Aktivkohleadsorber, Nachverbrennung, thermische Verbrennung – siehe Abschnitt 4.23.6.3).

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei abgedeckten Becken müssen Sicherheitsvorkehrungen vorgesehen werden (wie für die Entspannungsflotation oder den CPI-Abscheider beschrieben).

Anwendbarkeit

Alle Neuanlagen können von vornherein mit doppelt abgedichteter Schwimmdecke oder anderen Systemen mit gleichwertiger Wirkung ausgeführt werden. Bestehende Abwasserpufferbecken können in vielen Fällen mit Schwimmdecken nachgerüstet werden. Auch ursprünglich für die Lagerung von Rohöl oder Brennstoff vorgesehene Schwimmdachtanks können als Abwasserpufferbecken genutzt werden.

Wirtschaftlichkeit

Daten zum Umbau oder zur Umnutzung bestehender Rohöllagertanks als Abwasserpufferbehälter liegen nicht vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung von VOC-Emissionen und Geruchsbelästigungen.

Anwendungsbeispiele

In Europa gibt es mehrere Anwendungsbeispiele.

Literatur

[48, TOTAL 2010]

4.25 Abfallmanagement

Das vorliegende Unterkapitel ergänzt die in den vorhergehenden Unterkapiteln von Kapitel 4 im Zusammenhang mit den einzelnen Produktionsprozessen bzw. -anlagen beschriebenen Techniken um sektorspezifische Informationen zu den wichtigsten Management- Vermeidungs- und Minderungstechniken, die zur Reduzierung und Behandlung der in Mineralöl- und Gasraffinerien anfallenden festen Abfallstoffe eingesetzt werden oder werden können. Der Raffineriesektor unterliegt der europäischen Abfallgesetzgebung, insbesondere der in Richtlinie 2008/98/EU festgelegten Abfallhierarchie. Demnach ist die folgende Rangfolge zu berücksichtigen:

- Vermeidung
- Vorbereitung zur Wiederverwendung
- Recycling
- Sonstige Verwertung, z.B. Energierückgewinnung
- Beseitigung

Vorliegende Information zur Anwendung der jeweiligen Techniken in den einzelnen Prozessen oder Anlagen und den erreichbaren Ergebnissen wurden bereits in den jeweiligen Unterkapiteln dargestellt. Im vorliegenden Unterkapitel werden diese Ausführungen um allgemeine Aspekte ergänzt, auf die bislang nicht eingegangen wurde, insbesondere den Umweltnutzen, medienübergreifende Auswirkungen, Betriebsdaten und Einzelheiten zur Anwendbarkeit.

Typische Raffinerieabfälle sind Schlämme, verbrauchte Katalysatoren, Filtertone und Asche aus der Verbrennung. Als weitere Abfallfraktionen fallen Reaktionsprodukte aus der Rauchgasentschwefelung, Flugasche, Grobasche, erschöpfte Aktivkohle, Filterstaub, anorganische Salze in Form von Ammoniumsulfat sowie Kalk aus der Wasservorbehandlung, ölkontaminierter Boden, Bitumen, Kehrlicht, verbrauchte Säuren und Laugen, Chemikalien u.v.m. an. Behandlungsverfahren für diese Abfälle umfassen Verbrennung, externe landbauliche Verwertung, Ablagerung vor Ort, externe Ablagerung, chemische Fixierung, Neutralisation und sonstige Verfahren.

4.25.1 Einführung eines Abfallmanagementprogramms

Beschreibung

Elemente zur Abfallvermeidung sind fester Bestandteil des Umweltmanagementsystems (Abschnitt 4.15.1). Hierzu kommen folgende Maßnahmen in Betracht:

- Umsetzung eines Maßnahmenplans zur Reduzierung des Schlammauftkommens
- Installation geschlossener Probenahmekreisläufe
- Durchführung von Reinigungs- und Montage-/Demontearbeiten nur in speziell hierfür vorgesehenen Bereichen, die baulich entsprechend gestaltet sind
- Vorsehen separater Drainagesysteme
- Verlängerung der Katalysatorstandzeit durch sachgemäße Konditionierung vor Inbetriebnahme
- Verringerung der Koksbildung durch Begrenzung des Natriumgehalts des Visbreaker-Einsatzes
- Prozessoptimierung zwecks Reduzierung von Fehlchargen, die in die Produktion zurückgeführt werden müssen
- Mehrfachnutzung von Laugen, bis sie völlig erschöpft sind
- Sortierung gemischter Abfälle, z.B. Beton und Schrott, zur Steigerung der Kosteneffizienz Option (geringere Entsorgungskosten für einige Komponenten) und Vermeidung von Störstoffen in den einzelnen Abfallfraktionen
- Asbestisoliermaterial: Spezialausrüstungen zur Verdichtung und Komprimierung

- Behandlung von bleitetraethyl- oder bleitetramethylhaltigen (TEL/TML) Schlämmen mit Permanganat, soweit noch relevant
- Ölhaltige Feststoffe (Boden): Entölung in einem Ölextraktor, Neutralisation: Zugabe von Kalk zum Polymerisationskatalysator (H_3PO_4)
- In-situ-Behandlung durch Ausdämpfen, Rückspülen oder Regenerieren vor Entsorgung: Bleicherde- und Sandfilter; Katalysatoren

Zusätzliche Maßnahmen:

- Ein Großteil der in Raffinerien anfallenden ölhaltigen Schlämme ist auf den Eintrag von Feststoffen in das Raffinerieabwassersystem zurückzuführen. Im Abwassernetz lagert sich Öl an diesen Feststoffen (bevorzugt an Erde) an, die anschließend im API-Abscheider als ölhaltige Schlämme abgetrennt werden. Bei einem typischen Schlammfeststoffgehalt von 5 – 30 Gew.-% fallen pro kg Feststoffe, die nicht in das Abwassernetz gelangen, 3 – 20 kg weniger ölhaltige Schlämme an, die einer Behandlung unterzogen werden müssen. Eine von Amoco und der US-Umweltbehörde EPA gemeinsam durchgeführte Studie für die Raffinerie Yorktown geht davon aus, dass pro Jahr 1 000 Tonnen Feststoffe in das Raffinerieabwassernetz eingetragen werden. Maßnahmen zur Reduzierung des Feststoffeintrags umfassen regelmäßiges Kehren befestigter Flächen, Versiegelung unbefestigter Flächen, Begrünung unbefestigter Flächen, Neuauskleidung von Abwasserkanälen, Reinigen von Gräben und Fangbecken und Verringerung des Feststoffanfalls bei der Reinigung von Wärmetauscherbündeln durch Zugabe von Dispergiermitteln zum Kühlwasser.
- Ölhaltige Schlämme aus Mischkanalisationssystemen machen einen großen Teil der in Raffinerien anfallenden festen Abfälle aus. Durch Trennung des relativ sauberen Oberflächenwassers von Prozessabwasserströmen lässt sich die Menge an behandlungsbedürftigen ölhaltigen Schlämmen reduzieren. Zudem bieten kleinere hochkonzentrierte Prozessabwasserströme ein höheres Ölrückgewinnungspotenzial.

Ökologischer Nutzen

Ziel eines Abfallmanagementprogramms ist die Vermeidung von Abfallanfall und die Reduzierung der zu entsorgenden Abfallmengen.

Literatur

[177, WRA 1999], [166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000]

4.25.2 Schlammmanagement und -behandlung

Beschreibung

Schlämme sind halbflüssige Rückstände aus Industrieprozessen und der Abwasserbehandlung. In Raffinerien fallen eine Reihe verschiedenartiger Schlämme in folgenden Bereichen an: Rohöl- und Produktlagertanks (Tankbodenrückstände), API-Abscheider, Flockungsflotations- und Druckenspannungsflotationsanlagen. Hinzu kommt der Schlamm aus der biologischen Abwasserbehandlung, der sich jedoch hinsichtlich Ölgehalt und Entwässerungseigenschaften stark von den vorgenannten Schlämmen unterscheidet. Die Deponierung wie auch die landwirtschaftliche Verwertung von Schlämmen ist starken Einschränkungen unterworfen.

Schlammvorbehandlung und Behandlung

Zweck der Schlammbehandlung durch Entwässern, Trocknen und/oder thermische Behandlung ist eine Volumenreduzierung sowie die Verringerung des Restkohlenwasserstoffgehalts mit dem Ziel, Kosten bei der weiteren Behandlung bzw. Deponiekosten zu sparen. Bei der maschinellen Entwässerung mittels Dekantierzentrifugen wird die unterschiedliche Dichte von Wasser, Öl und Feststoffen genutzt, um Öl und Feststoffe mit Hilfe von Fliehkräften von der Wasserphase zu trennen. Die Wirkungsweise thermischer Behandlungsverfahren beruht auf einer

Kombination von Verdampfung durch indirekte Beheizung und/oder Umsetzung der organischen Bestandteile durch thermische Verbrennung.

Dekantierzentrifugen sind die vorherrschende Technologie für die Entwässerung von Bioschlämmen. Dampftrockner werden fast ausschließlich für Bioschlamm eingesetzt, häufig als Vorbehandlungsstufe vor der Verbrennung.

Zur Schlammentwässerung und -entölung werden im Raffineriesektor vielfach Dekantierzentrifugen eingesetzt, entweder als festinstallierte Einrichtungen oder in Form eines mobilen Entsorgungsservice. Die entwässerten biologischen und ölhaltigen Schlämme können anschließend in einer Trocknungs- und/oder Verbrennungsanlage weiterverarbeitet werden. Als Endprodukt entstehen dabei praktisch ölfreie Rückstände, für die es sinnvolle Verwertungsmöglichkeiten gibt.

Die Entwässerung ölhaltiger Schlämme wird in Raffinerien nur zur Volumenreduzierung und Einsparung von Entsorgungskosten bei externer Schlammentsorgung praktiziert. Externe Entsorgungsmöglichkeiten bestehen in der Zementindustrie, Kohlekraftwerken, Schlamm-Monoverbrennungsanlagen, Abfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen und werden genutzt. Die Schlamm Trocknung wird wegen der damit verbundenen Sicherheitsrisiken in Raffinerien kaum angewendet. Als Rückstand fallen bei der Schlammentölung/-entwässerung (in Zentrifugen oder Filterpressen) kleine Mengen an Schlammkuchen mit niedrigem Lösemittelgehalt an. In Raffinerien, die über eine Verkokungsanlage verfügen, können ölhaltige Schlämme als Einsatz für den Coker genutzt werden (siehe Abschnitt 4.7.5).

Abbildung 4.85 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschema einer Schlammentwässerung mit nachgeschalteter Wirbelschichtverbrennung, die im BVT-Merkblatt Abfallverbrennung als BVT für die Schlammverbrennung ausgewiesen ist [81, COM 2006]. Die Aufgabe des Schlammkuchens in das Sandbett des Wirbelschichtofens kann mittels einer Verdrängerpumpe erfolgen.

Es versteht sich, dass die in diesen Anlagen entstehenden Emissionen an SO₂, NO_x, CO, organischen Verbindungen, PAK und Schwermetallen durch geeignete Rauchgasreinigungseinrichtungen zurückgehalten werden müssen. Siehe BVT-Merkblatt Abfallverbrennung.

Weitere Techniken zur Schlammbehandlung (einschließlich biologische Behandlung) sind im BVT-Merkblatt Abfallbehandlung [87, COM 2006] beschrieben.

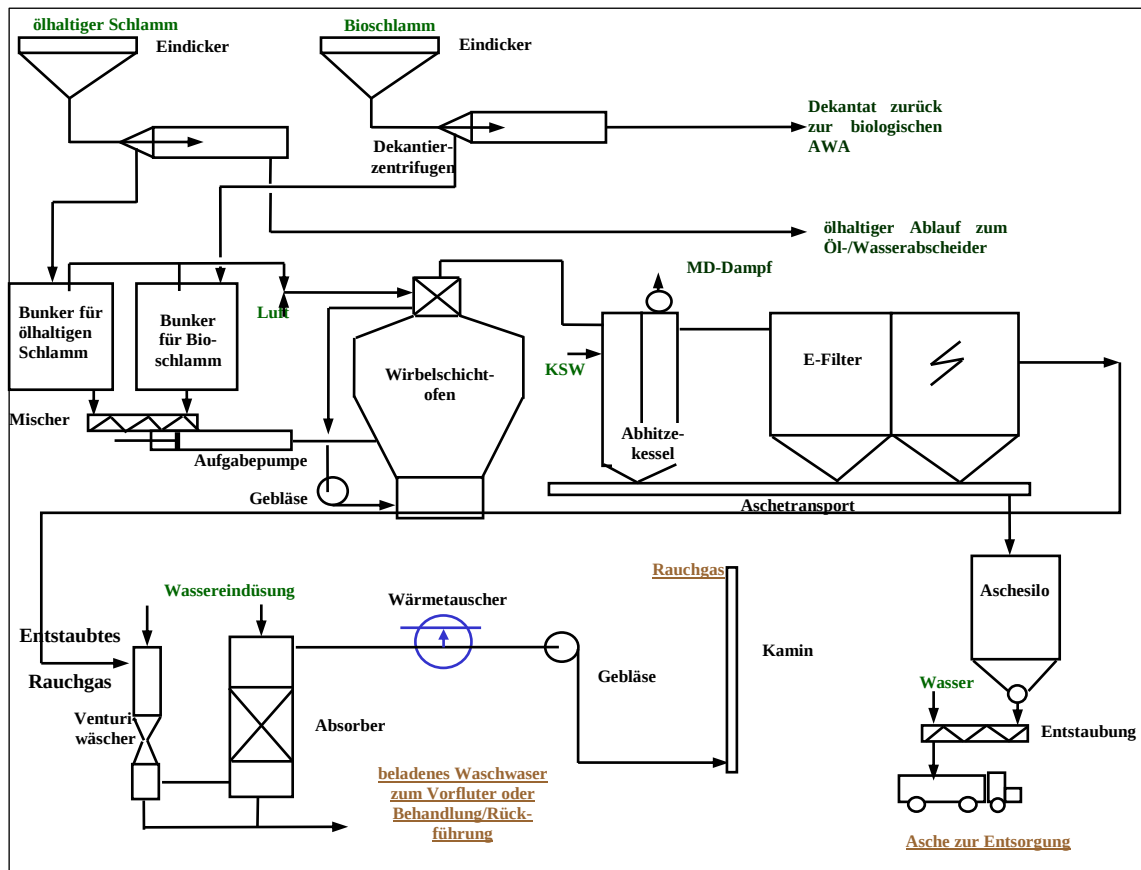


Abbildung 4.85: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Schlammmentwässerungs- und Verbrennungsanlage

Ökologischer Nutzen

Diese Verfahren ermöglichen eine Reduzierung der in der Raffinerie anfallenden Schlammengen auf 0,1 – 0,5 kg pro Tonne verarbeitetes Rohöl.

Medienübergreifende Auswirkungen

Medienübergreifende Aspekte der Schlammverbrennung werden im BVT-Merkblatt Abfallverbrennung erörtert.

Betriebsdaten

Für den An- und Abfahrbetrieb (sowohl für planmäßige als auch für Notabschaltungen) sind Sicherheitsvorkehrungen zu treffen. Hierzu gehören eine Brennerverriegelung und ein Stickstoffinertisierungssystem. Bei anaerobischen und pyrophorischen Schlämmen (aus der Tankreinigung) können Sicherheitsprobleme bei der Lagerung und Trocknung auftreten. Der Energiebedarf für die Schlamm-trocknung und -verbrennung wird entscheidend durch die Eigenschaften des entwässerten Schlamms (Wasser- und Restölgehalt) beeinflusst. Eine Wärmeintegration mit dem Wirbelschichtofen erfolgt in zweifacher Weise: Vorwärmung der Primär-/Wirbelluft als Standard sowie Dampferzeugung, die ab 8 t/h MD-Dampf wirtschaftlich wird. Ein Nachteil der Wirbelschichtverbrennungstechnik ist der relativ hohe Luftüberschuss, der benötigt wird, um das Feststoffbett in Suspension zu halten.

Anwendbarkeit

Die Nutzung ölhaltiger Schlämme im Verkokungsprozess setzt das Vorhandensein einer Verkokungsanlage voraus und ist zudem abhängig von den Anforderungen an das Endprodukt. Entwässerungseinrichtungen sind uneingeschränkt anwendbar und werden in erster Linie zur Reduzierung der Abfallmengen vor der Verbrennung eingesetzt. Bei der Wirbelschichtverbrennung handelt es sich um ein etabliertes Verfahren, dass sich im Abfallbehandlungssektor bewährt hat.

Betriebsdaten und Wirtschaftlichkeit

Eine Wirbelschichtverbrennungsanlage mit einer Durchsatzleistung von 4 t/h entwässertem Schlamm (20 % TS) benötigt eine Grundfläche von etwa 50x100m einschließlich Rauchgasreinigung und Aschetransportsystem. Die Anlagenkomponenten haben in der Regel eine Höhe von 12 – 15 m (Silos, WS-Ofen, Abhitzekeessel, Elektrofilter, Aschebunker) bzw. von mindestens 40 m im Falle des Kamins, je nach Nebenanlagen. Die oben beschriebene Anlage käme für große Raffinerien ab einer Kapazität von 20 Mt/a in Betracht. Die Investitionskosten (einschl. Montage) belaufen sich auf EUR 37,5 Mio.; die Betriebskosten liegen bei bis zu EUR 500 – 700/t TS. Wenn große kommunale Klärschlammverbrennungsanlagen zur Verfügung stehen und für die Verbrennung von Industrieschlämmen genehmigt sind, ist die Errichtung einer raffinerieeigenen Schlammverbrennungsanlage wirtschaftlich nicht gerechtfertigt.

Für Schlammmentwässerungseinrichtungen in Kombination mit einer modernen Trocknungsanlage reduziert sich der Platzbedarf auf 10 – 15 % dessen der oben beschriebenen Anlage. Die Investitionskosten liegen in diesem Fall bei EUR 5 Mio., da eine aufwändige Rauchgasreinigung entfällt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Ölrückgewinnung, Betriebskosteneinsparungen, Abfallgesetzgebung.

Anwendungsbeispiele

Dekantierzentrifugen sind zuverlässige, technisch ausgereifte und bewährte Einrichtungen mit minimalen Emissionen. Festinstallierte Dekantierzentrifugen werden z.B. in den Raffinerien Godorf, Gothenburg und Stanlow betrieben. Der anfallende Filterkuchen wird mehrmals pro Jahr von Spezialdienstleistern entweder vor Ort entsorgt oder zur externen Entsorgung (Entwässern, Trocknen, Verbrennen in Zementöfen, Kraftwerken, Mitverbrennung in Klärschlammverbrennungsanlagen oder Verbrennung in Mono-Schlammverbrennungsanlagen) abgeholt.

Schlammverbrennungsanlagen auf Basis Wirbelschicht sind Stand der Technik, erfordern jedoch eine sorgfältige Auslegung und moderne Prozessleitsysteme. Verschiedene Raffinerien, z.B. Mobil, Wilhelmshafen, Shell Pernis und Godorf, Esso Botlek, haben bereits in den 70er Jahren Wirbelschichtanlagen zur Schlammverbrennung installiert. Einige dieser Anlagen wurden bereits wieder demontiert, da zwischenzeitlich kostengünstigere Alternativen zur Verfügung stehen, so dass die notwendigen Investitionen und Betriebskosten für zusätzliche Rauchgasreinigungsstufen nicht gerechtfertigt sind. Für ölhaltige Schlämme ist die Zusammenführung mit anderen Abfallfraktionen und deren Einsatz als Sekundärbrennstoff in Zementöfen und/oder Kraftwerken eine interessante Entsorgungsalternative, vorausgesetzt diese Anlagen sind mit ordnungsgemäßen Abgasreinigungseinrichtungen ausgestattet. Internationale Schlammmentsorgungsunternehmen setzen entweder mobile Entwässerungs- und Trocknungsanlagen zur Ölrückgewinnung (Impex, EPMS, Soil Recovery A/S) oder festinstallierte Schlammbehandlungsanlagen ein (ATM).

4.25.3 Management von verbrauchtem festem Katalysator

Die zur Metallrückgewinnung aus Abfallfraktionen, wie z.B. verbrauchte Katalysatoren aus der Mineralöl- und Gasraffination, eingesetzten Verfahren sind im BVT-Merkblatt Nichteisenmetallindustrie [83, COM 2001] beschrieben.

Der Einsatz katalytischer Verfahren in Raffinerien ist drastisch gestiegen. Dies ist in erster Linie auf die Einführung katalytischer Konversionsverfahren für Rückstände zurückzuführen, wie z.B. Kracken von Schwerölrückständen, Hydrokracken und Hydrokonversion von Rückständen, Hydroentmetallisierung und Hydrofinishing einschließlich Wasserstoffherzeugung. Seit den 80er Jahren wurden außerdem die Hydrotreating-, Hydroentschwefelungs- und Schwefelrückgewinnungskapazitäten einschließlich Claus-Tailgasbehandlung sukzessive ausgebaut – alles Verfahren, in denen ebenfalls Katalysatoren eingesetzt werden. Darüber

hinaus fällt auch bei konventionellen katalytischen Verfahren, wie z.B. beim katalytischen Kracken, katalytischen Reformieren und der Isomerisierung, verbrauchter Katalysator an.

Ziel des Gebrauchtkatalysatormanagements ist die Minimierung schädlicher Auswirkungen für Mensch und Umwelt. Zu diesem Zweck werden erschöpfte Katalysatoren unter sicheren Bedingungen aus den jeweiligen Systemen ausgetragen, sorgfältig verpackt und entweder zur Reaktivierung oder zur Metallrückgewinnung an externe Spezialbetriebe weitergeleitet. Verbrauchter Katalysator, der nicht mehr regenerierbar ist, wird der Metallrückgewinnung oder einer anderweitigen Abfallbehandlung zugeführt. Bei der Metallrückgewinnung werden aus verbrauchten Katalysatoren Wertstoffe gewonnen, die mit minimalen Umweltauswirkungen in den Produktionskreislauf zurückgeführt und wiederverwendet werden können.

Für das Gebrauchtkatalysatormanagement gilt das Prinzip, dass die betroffenen Materialien unter geplanten und sicheren Bedingungen sowie unter Einhaltung strenger Vorschriften ausgetragen und abtransportiert werden müssen. Dies geschieht in der Regel im Rahmen der Anlagenrevision durch externe Spezialdienstleister. In manchen Fällen kann auch mit den Frischkatalysatorherstellern eine Rücknahme der Gebrauchtkatalysatoren vereinbart werden.

Hydroprocessing-Katalysatoren können gewöhnlich drei- bis viermal regeneriert werden. Nicht mehr regenerierbare Katalysatoren werden fast ausschließlich extern zu verkaufsfähigen Metalloxiden oder Metallsalzlösungen aufgearbeitet. Ein Regenerierungsprozess für verbrauchten FCC-Katalysator steht zwar zur Verfügung, findet aber aufgrund vorhandener kostengünstiger Alternativen kaum Anwendung. In einigen Fällen kann eine Verwertungsmöglichkeit für das Trägermaterial (Aluminiumoxid bzw. Siliziumdioxid) gefunden werden; andernfalls muss es entsorgt werden. Einige Raffinerien lagern erschöpfte Katalysatoren unter geeigneten Bedingungen auf den Raffineriegelände mit Erlaubnis der Genehmigungsbehörde. Verbrauchte Katalysatoren unterscheiden sich nach Art, Verfahren, Zusammensetzung und Recyclingfähigkeit. Eine zusammenfassende Darstellung ist in Table 3.94 zu finden.

- Co/Mo-Katalysatoren aus Hydroentschwefelungs- Hydrocracking- und Hydrotreating-Prozessen. Hier stehen umfassende Regenerierungs- und Recyclingmöglichkeiten zur Verfügung.
- Ni/Mo-Katalysatoren werden in der Regel in Hydrotreating- und Hydrocracking-Anlagen eingesetzt. Regenerierungs- und Recyclingkapazitäten sind vorhanden
- Ni/W-Katalysatoren werden zur abschließenden Hydrorafination von Schmierölen eingesetzt. In Anbetracht des hohen Wolframgehalts (24 Gew.-%) sind die Entsorgungsmöglichkeiten für diese Katalysatoren beschränkt
- Verbrauchte FCC-Katalysatoren, einschließlich Katalysatoren aus den Schweröl- und Rückstandskrackanlagen (RCC), machen in Raffinerien den größten Teil der Katalysatorabfälle aus. Verwertungsmöglichkeiten im Straßenbau zeichnen sich ab.
- Reforming- und Isomerisierungskatalysatoren werden ausnahmslos von den Katalysatorherstellern wieder aufgearbeitet. Aufgrund des hohen ökonomischen Werts des in diesen Katalysatoren enthaltenen Platins haben die Katalysatorhersteller von Anfang an Katalysatoraustauschverträge mit den Raffinerien abgeschlossen.
- Hydroentmetallisierungskatalysatoren haben normalerweise hohe Vanadiumgehalte (10 – 20 %) und verwenden heutzutage Aluminiumoxid (früher Siliziumdioxid) als Trägermaterial. Die direkte Verwertung in der Stahlindustrie ist in diesem Fall wohl der kostengünstigste Entsorgungsweg.
- Zinkoxidbetten aus der Wasserstofferzeugung werden in der Regel in der Zinkindustrie bei der Verarbeitung von ZnS-Erzen verwertet. Dieser Abfallstrom fällt in Mengen von etwa 50 t/a an.

Für die Metallrückgewinnung werden pyrometallurgische Verfahren (Röst-, Kalzinier-, Schmelz-, Sinter- und Reduktionsöfen) zum thermischen Aufschluss der anorganischen Matrix sowie hydrometallurgische Verfahren (Extraktion mit Wasser/Säure, Kristallisation, Fällung,

Trennung und Trocknung) zur Rückgewinnung/Raffination der Metallsalze entweder in fester Form oder als flüssige Metallkonzentrate eingesetzt.

Die Recyclinganlagen (im BVT-Merkblatt Nichteisenmetalle [83, COM 2001]) näher beschrieben) arbeiten in der Regel diskontinuierlich und bestehen aus vielen verschiedenen Verfahrensschritten. Aus der Gesamtmenge an verbrauchtem Katalysator werden nur etwa 5 % reine Produkte zurückgewonnen. Der Rest wird als Ausgangsstoff zur Herstellung von Ferrolegierungen oder keramischen Rohstoffen eingesetzt. In den Recyclinganlagen werden in der Regel relativ kleine Chargen verarbeitet. Angesichts der stark schwankenden Zusammensetzung der verbrauchten Katalysatoren aus Hydroprocessing-Verfahren sind die Automatisierungsmöglichkeiten für Recyclinganlagen begrenzt. Diese Anlagen haben daher einen geringen Automatisierungsgrad.

4.25.3.1 Verringerung und Wiederverwendung von Katalysatorstaub

Beschreibung

Neben den Stäuben, die mit Hilfe der weiter oben beschriebenen Entstaubungstechniken abgeschieden werden, treten oft erhebliche Mengen Katalysatorstaub im Bereich des Katalysatoraufgabebunkers sowie der Reaktoren und Regeneratoren in der FCC-Anlage auf. Dieser Staub sollte erfasst und einer Verwertung zugeführt werden, bevor er in das Abwassernetz der Raffinerie gelangt oder vom Wind aus der Anlage weggetragen wird. Diese Techniken sind Teil guter betrieblicher Praxis und in Abschnitt 4.15 näher beschrieben. Folgende Techniken kommen in Betracht:

- Aufkehren des Katalysatorstaubs und Recycling oder Entsorgung als nicht überwachungsbedürftiger Abfall
- Einsatz festinstallierter Absaugeinrichtungen in staubigen Bereichen (bzw. mobile manuelle Absaugeinrichtungen), die an ein kleines Schlauchfilter angeschlossen sind
- Verwertung von Staub (zur Zementproduktion)
- Rückgabe verbrauchter FCC-Katalysatoren an den Hersteller

Ökologischer Nutzen

Verringerung staubförmiger Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Keine besonderen.

Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar, insbesondere beim Einfüllen und Entleeren des Katalysators.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung der Bodenverschmutzung mit staubförmigen Feststoffen.

Anwendungsbeispiele

Diese Maßnahmen werden in US-Raffinerien bereits eingesetzt.

Literatur

[156, MCG 1991]

4.25.3.2 Katalysatorabscheidung aus dem Rückstandsöl

Beschreibung

Zur Verbesserung der Katalysatorabscheidung aus dem im Katalysatorabsetzbehälter der FCC-Anlage anfallenden Rückstandsöl werden die drei folgenden Techniken eingesetzt: 1. Polarisierung der Katalysatorpartikel in einem elektrischen Hochspannungsfeld und Abscheidung aus der Ölphase, wobei die Katalysatorpartikel im Unterlauf des Abscheiders zum Reaktor zurückgeführt werden; 2. Minimierung des in die Ölphase gelangenden Katalysatorstaubs durch Installation von Hochleistungszyklonen im Reaktor, so dass der Katalysatorstaub zum Regenerator geführt wird und dort in einem Staubabscheider beliebiger Art abgeschieden werden kann; 3. Abscheidung des Katalysatorstaubs in einem mechanischen Rückspülfilter.

Ökologischer Nutzen

Der abgesetzte Ölschlamm aus der FCC-Anlage kann erhebliche Mengen Katalysatorstaub aufweisen und muss aufbereitet werden, bevor das Öl erneut als Einsatzstoff eingesetzt werden kann. Bei der Aufbereitung entsteht ein ölhaltiger Katalysatorschlamm. Eine Katalysatorabscheideeinrichtung ermöglicht eine Reduzierung der Feststoffbeladung des Rückstandsöls.

Medienübergreifende Auswirkungen

Diese Techniken sind mit Energieverbrauch verbunden.

Betriebsdaten

Es liegen keine Angaben vor.

Wirtschaftlichkeit

Es liegen keine Angaben vor.

Anwendbarkeit

Hydrozyklone werden in einer Vielzahl von FCC-Anlagen eingesetzt.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Katalysatorverbrauchs und der Feststoffbeladung des Rückstandsöls.

Anwendungsbeispiele

Hydrozyklone zur Abscheidung von Katalysatorstaub sind in vielen FCC-Anlagen erfolgreich in Betrieb.

Literatur

[228, TWG 2000]

4.25.4 Verwertung und Wiederverwendung von Abfallstoffen

Durch Verwertung und Wiederverwendung unerwünschter Nebenprodukte in verschiedenen Raffinerieprozessen oder außerhalb der Raffinerie reduziert sich die Abfallmenge, die der Entsorgung zugeführt werden muss.

4.25.4.1 Behandlung von schweren Rückständen

Die in Raffinerien anfallenden schweren Rückstände sind die schwersten Fraktionen, die in den einzelnen Prozessanlagen erzeugt werden (Destillation, Konversion). Diese Rückstände können Bitumen oder sonstigen Rückstandsfractionen beigemischt werden, soweit die Produktspezifikationen dies zulassen. Zur weiteren Konversion in Produkte sind diese Rückstände nicht geeignet und werden innerhalb der Raffinerie üblicherweise dort eingesetzt,

wo ihr Heizwert genutzt werden kann. Nachstehend werden verschiedene Behandlungsverfahren aufgeführt, die zur Verringerung des Anfalls schwerer Rückstände angewendet werden können. Die jeweiligen Verfahren wurden zwar bereits an anderer Stelle in diesem Dokument näher erörtert, werden aber hier nochmals zusammengestellt, um dem Leser einen Überblick über die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zur stofflichen Verwertung schwerer Rückstände in der Raffinerie zu geben.

Verfahren zur Erhöhung des Wasserstoffgehalts (Hydrierung)

- Katalytische Hydrierung (siehe Unterkapitel 4.13), wie z.B. Resid Fining, RCD UNIBON, Unicracking, HYVAHL-ASVAHL Hydrotreatment, AUROBAN, H-Oil, LC-Fining, HYCON
- Nickkatalytische Hydrierung (siehe Unterkapitel 4.22), wie z.B. Hydrovisbreaking, Dynacracking, Donor Solvent Visbreaking

Verfahren zur Erhöhung des C-Gehalts

- Katalytisches Cracken (siehe Unterkapitel 4.5), wie z.B. katalytisches Cracken von atmosphärischem Rückstand (RCC), Schwerölcracken, VEBA Combi-Cracking (VCC) oder katalytisches Cracken unter harten Bedingungen (Deep Catalytic Cracking (DCC))
- Nichtkatalytische Spaltverfahren (siehe Unterkapitel 4.7 und 4.22), wie z.B. Delayed Coking, Fluid Coking, Flexi-Coking, LR-Coking und Entasphaltierung, DEMEX, Rose-Technologie, Visbreaking, thermische Spaltung und partielle Oxidation

4.25.4.2 Optimierung der Ölrückgewinnung aus ölhaltigen Schlämmen

Da ölhaltige Schlämme einen Großteil des festen Abfallaufkommens einer Raffinerie ausmachen, bedeutet jede Verbesserung bei der Ölrückgewinnung aus diesen Schlämmen eine signifikante Verringerung des Abfallanfalls. Zur maschinellen Trennung der Schlämme in Öl, Wasser und Feststoffe werden derzeit verschiedene Einrichtungen eingesetzt, darunter Bandfilterpressen, Kammerfilterpressen, Rotationsvakuumfilter, Schneckenzentrifugen, Tellerzentrifugen, Vibrationssiebe, thermische Trocknungsanlagen und kombinierte Zentrifugen-/Trocknungsanlagen.

4.25.4.3 Regenerierung oder Substitution von Filtertonen

Die in den Filtern der Raffinerie eingesetzten Filtertone müssen von Zeit zu Zeit ausgetauscht werden. Erschöpfte Filtertone sind häufig stark mit Kohlenwasserstoffen belastet und werden daher als gefährlicher Abfall eingestuft. Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Durch Rückspülen der Filtertone mit Wasser oder Dampf lässt sich die Kohlenwasserstoffkonzentration auf Werte herabsetzen, die eine Wiederverwendung oder eine Entsorgung als nicht überwachungsbedürftiger Abfall möglich machen.
- Ein anderes Verfahren zur Regenerierung von Filtertonen ist die Naphthawäsche mit anschließender Dampftrocknung und Regenerierung in einem Brennofen.
- In einigen Fällen kann die Behandlung mit Filtertonen komplett durch Hydrotreatment ersetzt werden (siehe Abschnitt 4.20.4).

4.25.4.4 Rückführung nicht spezifikationsgerechter Produkte in den Prozess

Raffinerien haben gewöhnlich separate Behälter für Kohlenwasserstoffströme/Zwischenprodukte (sogenannte Slops), die nicht als Mischkomponenten für die Endprodukte eingesetzt werden können. Die Slops werden in der

Regel zur Rohöldestillations- oder Coking-Anlage zurückgeführt, wo sie dem jeweiligen Einsatzgut zugegeben werden. Häufig werden getrennte Systeme für Nass- und Trocken-Slops vorgesehen (Nass-Slops enthalten im Allgemeinen beträchtliche Mengen an freiem und emulgiertem Wasser und eignen sich daher nicht zur direkten Aufbereitung. Demgegenüber sind Trocken-Slops ausreichend entwässert und können direkt aufbereitet werden). Der Nass-Slopbehälter ist mit Einrichtungen zur Öl/Wassertrennung (Entwässerung) ausgestattet, (um Flüssigkeitsschübe in der Rohöldestillationskolonne zu verhindern). Einige Raffinerien verfügen über separate Anlagen zur Slopverarbeitung (Destillation) [202, Dekkers 2000].

Ölhaltige Ströme aus den Abwasserbehandlungsanlagen (z.B. Öl/Wassergemische aus den Abscheidern) können dem Nass-Slopbehälter, in den Schlammindickern (Zentrifugen/Dekanter) abgetrenntes Öl den Trocken-Slopbehältern zugeführt werden. Auf diese Weise ist auch eine Ölrückgewinnung aus dem in den Entspannungsflotationsanlagen anfallenden Schlamm möglich [202, Dekkers 2000].

4.25.4.5 Abfallverwertung /-recycling außerhalb der Raffinerie

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Abfallaufkommens ist die externe Verwertung bzw. das Recycling von Raffinerieabfällen. Folgende Maßnahmen gelten als gute Umweltpraxis:

- Metallrückgewinnung aus bestimmten Katalysatoren (Reforming, Entschwefelung) (siehe Abschnitt 4.20.2)
- Altschmieröle: Reraffination oder Wiederverwendung (siehe Abschnitt 4.25.4.6).
- Fässer/Container: Wiederaufarbeitung
- Verwertung von Ablaugen: (siehe Abschnitt 4.20.2).
- Alkylierung: Nutzung des anfallenden CaF_2
 - zur HF-Erzeugung ,
 - als Fließhilfsmittel (in der Stahlindustrie)
- Verkauf des gebrauchten Katalysators aus der Polymerisationsanlage als Düngemittel (siehe Abschnitt 4.18.2).
- Verkauf des in den Rauchgasentschwefelungsanlagen erzeugten Gipses bzw. der Schwefelsäure
- Staub: Beim Wellman-Lord-Verfahren (regenerative Rauchgasentschwefelung) wird NH_3 dosiert, um die Bildung von SO_3 zu unterbinden. Daher besteht das getrocknete Reaktionsprodukt zu 80 % aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und kann als Düngemittel in der Landwirtschaft oder als Ausgangsstoff für die NH_3 -Herstellung eingesetzt werden [194, Winter 2000].
- Getrennte Erfassung von Papier, Holz, Glas, Metallschrott in Verbindung mit Recyclingprogrammen und geschlossenen Stoffkreisläufen, die auf nationaler oder regionaler Ebene eingeführt werden können
- Bau-/Abbruchschutt:
 - Zerkleinerung von Beton in einem Brecher und Verwendung im Straßenbau u.ä.
 - Wiederverwendung von Ausbaumasphalt, z.B. im Straßenbau

Hierzu ist anzumerken, dass die Möglichkeit der externen Verwertung von Abfallfraktionen/Reststoffen nur dann gegeben ist, wenn diese bestimmte Kriterien erfüllen (z.B. Schadstoffkonzentration bei Einsatz als Düngemittel) und nicht zu einer Veränderung der Produkteigenschaften führen (z.B. Verwertung von Gips in der Zementindustrie), wobei die Anforderungen der EU-Abfallrahmenrichtlinie (1008/98/EC) einzuhalten sind.

4.25.4.6 Verwertung von Altschmierstoffen

Beschreibung

Altschmierstoffe können innerhalb der Raffinerie als Brennstoffkomponente oder als Ausgangsmaterial für eine erneute Raffination verwertet werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Verbrennung unter kontrollierten Bedingungen.

Ökologischer Nutzen

Verringerung des Schlamm- und/oder Abfallanfalls in der Raffinerie.

Medienübergreifende Auswirkungen

Altschmieröle können Additive enthalten, die ordnungsgemäß entsorgt werden müssen.

Anwendbarkeit

Bezüglich der Anwendbarkeit ergeben sich einige Probleme. So können zum Beispiel Altöle aus Kfz-Werkstätten organische Chloride enthalten, die aus Entfettungsmitteln herrühren. Beim Hydrotreating werden diese Chloride zu HCl umgesetzt und können angesichts der Wasserstoffatmosphäre in dieser Hochdruckanlage schwere Korrosionsschäden verursachen. Als Brennstoffkomponente kann Altschmieröl nur eingesetzt werden, wenn es zuvor einer Aufbereitung unter streng kontrollierten Bedingungen unterzogen wird. Da sich die Altölaufbereitung in der Regel nicht mit den Betriebsabläufen der Raffinerie vereinbaren lässt, erfolgt die Sammlung und Aufbereitung durch spezialisierte Entsorgungsbetriebe. Eine Ausnahme bilden Abfallschmierstoffe, die direkt in der Raffinerie erzeugt werden und deren Zusammensetzung bekannt ist. In diesem Fall ist eine Verwendung als Brennstoffkomponente möglich.

Treibende Kraft für die Umsetzung

Verringerung des Aufkommens an Altölen.

Literatur

[202, Dekkers 2000].

4.25.4.7 Recycling von Laborproben

Laborproben können über das Ölrückgewinnungssystem in den Produktionsprozess zurückgeführt werden.

4.25.5 Biologische Abfallbehandlung

Im Folgenden werden biologische Verfahren zur Behandlung von Raffinerieabfällen beschrieben, die sich speziell auch für den direkten Einsatz vor Ort eignen. Auf Verfahren zur Sanierung kontaminierter Böden wird nicht eingegangen, da diese, wie bereits eingangs unter "Umfang" erwähnt, nicht Gegenstand des vorliegenden BVT-Merkblatts sind.

Beschreibung

Eine Vielzahl der in Raffinerieabfällen enthaltenen gefährlichen Chemikalien kann mikrobiologisch zu unbedenklichen Verbindungen wie Wasser und Kohlendioxid abgebaut werden. Generell vollzieht sich der mikrobiologische Abbau von Schadstoffen in festen Abfallstoffen sehr langsam, da in den meisten Fällen keine optimalen Bedingungen für die biologische Oxidation vorliegen. Um den biologischen Abbau zu beschleunigen, müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein.

Die derzeitigen Verfahren zur biologischen Abfallbehandlung beruhen auf der Optimierung der Verfahrensbedingungen für den mikrobiologischen Abbau. Die hierfür benötigten Mikroorganismen sind entweder schon im zu behandelnden Abfall enthalten oder müssen

zugesetzt werden. Eine Animpfung ist erforderlich, wenn für die Aufgabenstellung spezielle Mikroorganismen benötigt werden. Die entsprechende Mikroorganismenpopulation kann durch Selektion und Adaption aufgebaut werden.

Weitere Techniken zur biologischen Abfallbehandlung sind im BVT-Merkblatt Abfallbehandlung beschrieben [87, EC 2006].

Betriebsdaten

Die wichtigsten Voraussetzungen sind die Möglichkeit der Temperaturregelung, ausreichende Sauerstoff- und Nährstoffversorgung und die richtigen Mikroorganismen. Zu berücksichtigen sind weiterhin die Schadstoffkonzentration sowie Konzentrationsschwankungen. Durch toxische Verbindungen kann der biologische Abbau gestört oder zum Erliegen gebracht werden. Die Anwesenheit natürlicher organischer Verbindungen kann unter Umständen den biologischen Abbauprozess begünstigen.

Die Voraussetzungen zur Optimierung des mikrobiologischen Abbaus von Raffinerieabfällen können wie folgt zusammengefasst werden:

- ausreichende Population von Mikroorganismen der richtigen Spezies
- keine toxischen Konzentrationen von Schadstoffen oder anderen Verbindungen
- Einstellung eines ausreichenden Feuchtegehalts
- ausreichende Nährstoffversorgung (hauptsächlich P und N in einem Verhältnis von 1:10)
- ausreichende Sauerstoffversorgung bei aerobischen Verfahren und sauerstofffreies Milieu bei anaerobischen Verfahren
- günstiger Temperaturbereich (20 – 30°C)
- pH-Wert von 6 – 8
- Temperaturregelung
- Die Freisetzung von flüchtigen Schadstoffen oder Abbauprodukten in die Atmosphäre ist durch geeignete Maßnahmen zu vermeiden (Abdeckung des Bereichs und Abluftf Erfassung und -behandlung). Das Gleiche gilt für die Schadstofffreisetzung in Gewässer und in den Boden (Basisabdichtung und Wiederverwendung von Überschusswasser).
- ausreichende Schadstoffkonzentration (vorzugsweise keine größeren Konzentrationsspitzen), um die Substratversorgung der Mikroorganismen sicherzustellen und gute Durchmischung von Nährstoffen, Abfall, Inertmaterial (z.B. Erde) und Schadstoffen

Literatur

[87, COM 2006], [166, CONCAWE 1999]

4.25.6 Abfalllagerung

Die Zwischenlagerung von Abfällen vor der Entsorgung hat in einer umweltverträglichen Weise unter Beachtung der Auflagen der örtlichen Überwachungsbehörde zu erfolgen. Sekundäre Umweltbelastungen, wie z.B. Geruchsbelästigung oder Grundwasserverschmutzung durch einsickerndes bzw. ablaufendes Regenwasser, sind zu vermeiden. Die Zwischenlagerung sollte vorzugsweise in geschlossenen Behältern, Containern oder Säcken erfolgen, die ihrerseits in einem Bereich zu lagern sind, der mit einer Tanktasse und Umfassungswand und einer Entwässerung in ein geeignetes System versehen ist. Es versteht sich, dass für die Lagerung pyrophorischer Abfälle spezielle Sicherheitsmaßnahmen zum Brandschutz erforderlich sind. Diese Abfälle sind feucht zu halten und in verschlossenen oder stickstoffbeaufschlagten Behältern zu lagern.

5 BVT-SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DAS RAFFINIEREN VON MINERALÖL UND GAS

ANWENDUNGSBEREICH

Diese BVT-Schlussfolgerungen betreffen bestimmte in Abschnitt 1.2 von Anhang I der Richtlinie 2010/75/EU genannten industriellen Tätigkeiten, nämlich:

- 1.2 Energiewirtschaft: Raffinieren von Mineralöl und Gas.

Gegenstand dieser BVT-Schlussfolgerungen sind insbesondere die folgenden Prozesse und Tätigkeiten:

Tätigkeit	Teiltätigkeiten oder Prozesse der Tätigkeit
Alkylierung	Alle Alkylierungsprozesse: Flusssäure (HF), Schwefelsäure (H ₂ SO ₄) und feste Säure
Grundölherstellung	Entasphaltierung, Aromatenextraktion, Paraffinverarbeitung und Schmierölhydrofinishing
Bitumenherstellung	Alle Verfahren von der Lagerung bis zu Additiven des Endprodukts
Katalytisches Cracken	Alle Arten von katalytischen Spaltanlagen wie z. B. katalytisches Spalten
Katalytisches Reformieren	Kontinuierliches, zyklisches und semiregeneratives katalytisches Reformieren
Verkokung	Delayed- und Fluid-Coking-Prozesse. Kokskalzinierung
Kühlen	Kühlverfahren in Raffinerien
Entsalzung	Entsalzung von Rohöl
Feuerungsanlagen zur Energieerzeugung	Feuerungsanlagen zur Verbrennung von Raffineriebrennstoffen, ausgenommen ausschließlich mit konventionellen oder handelsüblichen Brennstoffen betriebene Anlagen
Veretherung	Herstellung von Chemikalien (z. B. Alkoholen und Ethern wie MTBE, ETBE und TAME) zur Verwendung als Kraftstoffadditive
Gastrennung	Trennung von leichten Erdölfraktionen, z. B. Raffinerieheizgas, Flüssiggas
Wasserstoff verbrauchende Verfahren	Hydrosplaltung, Hydorraffination, Hydrofining und -treating, Hydrokonversion, hydrierende Verarbeitungs- und Hydrierverfahren
Wasserstoffherstellung	Partielle Oxidation, Dampfreformierung, gasbefeuerte Reformierung und Wasserstoffreinigung
Isomerisation	Isomerisation von Kohlenwasserstoffverbindungen C ₄ , C ₅ und C ₆
Erdgasanlagen	Erdgasverarbeitung, einschließlich Erdgasverflüssigung
Polymerisation	Polymerisation, Dimerisation und Kondensation
Primärdestillation	Atmosphärische und Vakuumdestillation
Produktraffination	Entschwefelung und Raffination des Fertigprodukts
Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen	Lagerung, Mischung, Verladung und Entladung von Raffineriestoffen
Visbreaking und andere thermische Umwandlungen	Thermische Behandlung wie Visbreaking oder thermischer Gasölprozess
Abgasreinigung	Verfahren zur Minderung von Emissionen in die Luft
Abwasserbehandlung	Verfahren zur Behandlung des Abwassers vor der Freisetzung
Abfallwirtschaft	Verfahren zur Verhinderung oder Verringerung der Entstehung von Abfall

Diese BVT-Schlussfolgerungen gelten nicht für:

- die Exploration und Förderung von Rohöl und Erdgas;
- den Transport von Rohöl und Erdgas;
- die Vermarktung und den Vertrieb von Produkten.

Folgende andere Merkblätter können für die in diesen BVT-Schlussfolgerungen behandelten Tätigkeiten relevant sein:

Merkblatt	Gegenstand
Allgemeine Abwasser- und Abgasbehandlungssysteme in der chemischen Industrie (CWW)	Verfahren der Abwasserwirtschaft und Abwasseraufbereitung
Industrielle Kühlsysteme (ICS)	Kühlprozesse
Ökonomische und medienübergreifende Effekte (ECM)	Wirtschaftliche und medienübergreifende Auswirkungen von Verfahren
Emissionen aus der Lagerung (EFS)	Lagerung, Mischung, Verladung und Entladung von Raffineriestoffen
Energieeffizienz (ENE)	Energieeffizienz und integriertes Raffineriemanagement
Großfeuerungsanlagen (LCP)	Verbrennung von konventionellen und handelsüblichen Brennstoffen
Herstellung von anorganischen Grundchemikalien (Ammoniak, Säuren und Düngemittel) (LVIC-AAF)	Dampfreformierung und Wasserstoffreinigung
Herstellung von organischen Grundchemikalien (LVOC)	Veretherung (MTBE-, ETBE- und TAME-Herstellung)
Abfallverbrennung (WI)	Abfallverbrennung
Abfallbehandlung (WT)	Abfallbehandlung
Allgemeine Überwachungsgrundsätze (MON)	Überwachung der Emissionen in die Luft und in Gewässer

ALLGEMEINE ERWÄGUNGEN

Die in diesen BVT-Schlussfolgerungen genannten und beschriebenen Techniken sind weder normativ noch erschöpfend. Es können andere Techniken eingesetzt werden, die mindestens ein gleiches Umweltschutzniveau gewährleisten.

Wenn nicht anders angegeben, sind diese BVT-Schlussfolgerungen allgemein anwendbar.

Mittelungszeiträume und Referenzbedingungen für Emissionen in die Luft

Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die mit den BVT assoziierten („BVT-assozierten“) Emissionswerte für Emissionen in die Luft in diesen BVT-Schlussfolgerungen auf Konzentrationen, ausgedrückt als Masse emittierter Stoffe je Menge Abgas unter folgenden Standardbedingungen: trockenes Gas, Temperatur 273,15 K, Druck 101,3 kPa.

Bei kontinuierlichen Messungen	Die BVT-assozierten Emissionswerte beziehen sich auf Monatsmittelwerte als Durchschnitt aller geltenden Stundenmittelwerte, gemessen über einen Zeitraum von einem Monat.
Bei periodischen Messungen	Die BVT-assozierten Emissionswerte beziehen sich auf den Mittelwert von drei Einzelmessungen von jeweils mindestens 30 Minuten.

Die Referenzbedingungen für Sauerstoff bei Feuerungsanlagen, katalytischen Krackprozessen und Anlagen zur Schwefelrückgewinnung aus Abgasen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Tabelle 5.1 Referenzbedingungen für BVT-assozierte Emissionen bei Emissionen in die Luft

Tätigkeiten	Einheit	Referenzbedingungen Sauerstoff (Bezugssauerstoffgehalt)
Mit flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen betriebene Feuerungsanlage, ausgenommen Gasturbinen und -motoren	mg/Nm ³	3 Vol.-% Sauerstoff
Mit festen Brennstoffen betriebene Feuerungsanlage	mg/Nm ³	6 Vol.-% Sauerstoff
Gasturbinen (einschließlich Gas- und Dampfturbinen-Anlagen, GuD) und -motoren	mg/Nm ³	15 Vol.-% Sauerstoff
Katalytisches Krackverfahren (Regenerator)	mg/Nm ³	3 Vol.-% Sauerstoff
Anlage zur Schwefelrückgewinnung aus Abgasen ⁽¹⁾		

⁽¹⁾ Bei Anwendung von BVT 58.

Umrechnung der Emissionskonzentration in Referenz-Sauerstoffgehalt

Die Emissionskonzentration bei einem bestimmten Referenz-Sauerstoffgehalt (siehe Tabelle 5.1) wird mit der folgenden Formel berechnet:

$$E_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \times E_M$$

Dabei ist:

E_R (mg/Nm³): Emissionskonzentration bezogen auf den Referenz-Sauerstoffgehalt O_R

O_R (Vol.-%): Referenz-Sauerstoffgehalt

E_M (mg/Nm³): Emissionskonzentration bezogen auf den gemessenen Sauerstoffgehalt O_M

O_M (Vol.-%): gemessener Sauerstoffgehalt.

Mittelungszeiträume und Referenzbedingungen für Emissionen in Gewässer

Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die mit den BVT assoziierten („BVT-assozierten“) Emissionswerte für Emissionen in Gewässer in diesen BVT-Schlussfolgerungen auf Konzentrationswerte (Masse emittierter Stoffe je Menge Wasser), ausgedrückt in mg/l.

Wenn nicht anders angegeben, sind bei BVT-assozierten Werten die folgenden Mittelungszeiträume anzuwenden:

Tagesmittelwert	Mittelwert über einen Probenahme-Zeitraum von 24 Stunden, gemessen anhand von durchflussproportionalen Mischproben oder – bei nachweislich ausreichender Durchflussstabilität – anhand einer zeitproportionalen Probe
Jahres-/Monatsmittelwert	Mittelwert aller im Laufe eines Jahres/Monats gemessenen Tagesmittelwerte, gewichtet nach dem täglichen Durchfluss

BEGRIFFSBESTIMMUNGEN

Für den Zweck dieser BVT-Schlussfolgerungen gelten die folgenden Definitionen:

Verwendeter Begriff	Begriffsbestimmung
Anlage	Segment/Teil der Raffinerie, in dem ein bestimmter Verarbeitungsvorgang durchgeführt wird.
Neue Anlage	Eine Anlage, die am Raffineriestandort erstmals nach der Veröffentlichung dieser BVT-Schlussfolgerungen genehmigt wird, oder die vollständige Ersetzung einer Anlage auf dem bestehenden Fundament der Raffinerie nach der Veröffentlichung dieser BVT-Schlussfolgerungen.
Bestehende Anlage	Eine Anlage, die keine neue Anlage ist.
Prozessabgas	Durch einen Prozess erzeugtes gesammeltes Gas, das z. B. in einer Sauer gasabscheidungsanlage und in einer Schwefelrückgewinnungsanlage behandelt werden muss.
Rauchgas	Abgas, das aus einer Anlage nach einem Oxidationsschritt austritt, in der Regel bei Verbrennung (z. B. Regenerator, Claus-Anlage).
Tailgas	Gebräuchliche Bezeichnung des Abgases aus einer Schwefelrückgewinnungsanlage (in der Regel Claus-Prozess).
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (<i>volatile organic compounds</i>) nach der Begriffsbestimmung in Artikel 3 Nummer 45 der Richtlinie 2010/75/EU.
NM VOC	VOC außer Methan.
Diffuse VOC-Emissionen	VOC-Emissionen, die nicht kontrolliert über bestimmte Austrittspunkte - wie z. B. Schornsteine - freigesetzt werden. Sie können aus „Flächenquellen“ (z. B. Tanks) oder „Punktquellen“ (z. B. Rohrflansche) stammen.
NO _x , angegeben als NO ₂	Summe von Stickoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO ₂), angegeben als NO ₂ .
SO _x , angegeben als SO ₂	Summe von Schwefeldioxid (SO ₂) und Schwefeltrioxid (SO ₃), angegeben als SO ₂ .
H ₂ S	Schwefelwasserstoff. Carbonylsulfid und Mercaptan sind nicht mit eingeschlossen.
Chlorwasserstoff, angegeben als HCl	Alle gasförmigen Chloride, angegeben als HCl.
Fluorwasserstoff, angegeben als HF	Alle gasförmigen Fluoride, angegeben als HF.
FCC-Anlage	<i>Fluid catalytic cracking</i> – katalytisches Wirbelschicht-Kracken: Stoffumwandlungsprozess für die Behandlung von schweren Kohlenwasserstoffen unter Einsatz von Wärme und eines Katalysators zur Spaltung von größeren Kohlenwasserstoffmolekülen in kleinere Moleküle.
Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG)	Siehe Begriffsbestimmung in Abschnitt 5.20.3.
Raffineriebrennstoff	Feste, flüssige oder gasförmige brennbare Stoffe aus den Destillations- und Konversionsstufen der Rohölr affinierung. Beispiele sind Raffinerieheizgas, Synthesegas und Raffinerieöle, Petrolkoks.
Raffinerieheizgas	Als Brennstoff verwendete Abgase aus den Destillations- oder Konversionsanlagen.
Feuerungsanlage	Anlage zur Verbrennung von Raffineriebrennstoffen allein oder mit anderen Brennstoffen zur Erzeugung von Energie am Raffineriestandort, wie z. B. Kessel (ausgenommen CO-Boiler), Prozessöfen und Gasturbinen.

Verwendeter Begriff	Begriffsbestimmung
Kontinuierliche Messung	Messungen mit einem automatischen Messsystem (AMS) oder einem System für die kontinuierliche Emissionsüberwachung (CEMS), das am jeweiligen Standort fest installiert ist.
Periodische Messung	Ermittlung einer Messgröße in bestimmten Zeitabständen mit manuellen oder automatischen Referenzverfahren.
Indirekte Überwachung der Emissionen in die Luft	Schätzung der Emissionskonzentration eines Schadstoffs im Rauchgas durch eine geeignete Kombination von Messungen der Surrogatparameter (wie z. B. O ₂ -Gehalt, Schwefel- oder Stickstoffgehalt im Einsatzprodukt/Brennstoff), Berechnungen und regelmäßige Messungen am Schornstein. Ein Beispiel für die indirekte Überwachung ist die Verwendung von Emissions-Kennzahlen [Quotient] auf der Basis des S-Gehalts im Brennstoff. Ein weiteres Beispiel ist die Verwendung von PEMS.
Predictive Emissions Monitoring System (PEMS)	Vorhersagendes System für die Überwachung der atmosphärischen Emissionen. System zur Bestimmung der Emissionskonzentration eines Schadstoffs auf der Basis seines Verhältnisses zu einer Reihe von charakteristischen kontinuierlich überwachten Prozessparametern (z. B. Heizgasverbrauch, Luft-Brennstoff-Verhältnis) sowie von Daten zur Qualität des Brennstoffs oder Einsatzstoffs (z. B. Schwefelgehalt) einer Emissionsquelle.
Flüchtige flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen	Erdölderivate mit einem Reid-Dampfdruck (RVP) von mehr als 4 kPa, wie z. B. Naphta und Aromaten.
Rückgewinnungsrate	Prozentualer Anteil der NMVOC, die aus den in eine Dämpferückgewinnungsanlage (VRU) geleiteten Strömen zurückgewonnen werden.

5.1 Allgemeine BVT-Schlussfolgerungen für das Raffinieren von Mineralöl und Gas

Die in den Abschnitten 5.2 bis 5.19 beschriebenen prozessspezifischen BVT-Schlussfolgerungen gelten zusätzlich zu den in diesem Abschnitt genannten allgemeinen BVT-Schlussfolgerungen.

5.1.1 Umweltmanagementsysteme

BVT 1. Die BVT zur Verbesserung der allgemeinen Umwelleistung von Anlagen zum Raffinieren von Mineralöl und Gas besteht in der Einführung und Anwendung eines Umweltmanagementsystems (UMS), das durch folgende Merkmale gekennzeichnet ist:

- i. besonderes Engagement der Führungskräfte, auch auf leitender Ebene;
- ii. Festlegung einer Umweltstrategie, die eine kontinuierliche Verbesserung der Raffinerie durch die Führungskräfte beinhaltet;
- iii. Planung und Umsetzung der erforderlichen Verfahren, Ziele und Vorgaben, einschließlich finanzieller Planung und Investitionen;
- iv. Durchführung der Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der folgenden Punkte:
 - a) Struktur und Zuständigkeiten,
 - b) Schulung, Sensibilisierung und Kompetenz,
 - c) Kommunikation,
 - d) Einbeziehung der Arbeitnehmer,
 - e) Dokumentation,
 - f) effiziente Prozessregelung,
 - g) Instandhaltungsprogramme,
 - h) Bereitschaftsplanung und Maßnahmen für Notfallsituationen,
 - i) Gewährleistung der Einhaltung von Umweltschutzvorschriften;
- v. Leistungskontrolle und Korrekturmaßnahmen unter besonderer Berücksichtigung der folgenden Punkte:
 - a) Überwachung und Messung (siehe auch Referenzdokument über die allgemeinen Überwachungsgrundsätze, „*General Principles of Monitoring*“),
 - b) Korrektur- und Vorbeugungsmaßnahmen,
 - c) Führen von Aufzeichnungen,
 - d) (soweit praktikabel) unabhängige interne und externe Prüfung, um festzustellen, ob mit dem Umweltmanagementsystem die vorgesehenen Regelungen eingehalten werden und ob das UMS ordnungsgemäß eingeführt wurde und angewandt wird;
- vi. Überprüfung des Umweltmanagementsystems und seiner fortgesetzten Eignung, Angemessenheit und Wirksamkeit durch die leitenden Führungskräfte;
- vii. kontinuierliche Entwicklung umweltverträglicherer Technologien;
- viii. Berücksichtigung der Umweltauswirkungen einer späteren Außerbetriebsetzung der Raffinerie schon bei der Konzeption einer neuen Anlage sowie während der gesamten Nutzungsdauer;
- ix. regelmäßige Durchführung von Benchmarkings auf Branchenebene.

Anwendbarkeit

Der Anwendungsbereich (z. B. die Detailtiefe) und die Art des Umweltmanagementsystems (z. B. standardisiert oder nicht-standardisiert) hängen in der Regel mit der Art, Größe und Komplexität der Raffinerie sowie mit dem Ausmaß ihrer potenziellen Umweltbelastung zusammen.

5.1.2 Energieeffizienz

BVT 2. Die BVT zur effizienten Nutzung von Energie besteht in einer geeigneten Kombination der im Folgenden beschriebenen Techniken.

Technik	Beschreibung
i. Auslegungstechniken	
a. Pinchanalyse	Methode auf der Basis einer systematischen Berechnung thermodynamischer Zielvorgaben zur Minimierung des Energieverbrauchs von Prozessen. Wird als Werkzeug zur Bewertung von Gesamtsystementwürfen verwendet.
b. Wärmeintegration	Die Wärmeintegration von Prozesssystemen sorgt dafür, dass ein erheblicher Anteil der in verschiedenen Prozessen benötigten Wärme durch den Wärmeaustausch zwischen zu erwärmenden und zu kühlenden Strömen geliefert wird.
c. Wärme- und Energierückgewinnung	Verwendung von Energierückgewinnungsanlagen, z. B.: • Abhitzeessel • Expander/Energierückgewinnung in der FCC-Anlage • Nutzung von Abwärme zur Fernwärmeversorgung
ii. Prozesssteuerungs- und Wartungstechniken	
a. Prozessoptimierung	Automatisch geregelte Verbrennung zur Senkung des Brennstoffverbrauchs je Tonne verarbeiteter Einsatzprodukte, oft in Kombination mit Wärmeintegration zur Verbesserung der Effizienz der Prozessöfen
b. Management und Reduzierung des Dampfverbrauchs	Systematische Kartierung von Ablassventilsystemen zur Verringerung des Verbrauchs und zur Optimierung der Nutzung von Dampf
c. Energie-Benchmarking	Teilnahme an Einstufungen und Benchmarkings zur Erzielung kontinuierlicher Verbesserungen durch Erfahrung aus Best-Practice-Verfahren
iii. Energieeffiziente Produktionsverfahren	
a. Kraft-Wärme-Kopplung (KWK)	System zur gleichzeitigen Gewinnung von Wärme (z. B. Dampf) und elektrischer Energie aus demselben Brennstoff
b. KWK mit integrierter Vergasung (IGCC)	Verfahren, bei dem mit hoher Umwandlungseffizienz aus verschiedenen Brennstoffarten (z. B. Schweröl oder Koks) Dampf, Wasserstoff (optional) und elektrischer Strom erzeugt werden

5.1.3 Lagerung und Umschlag von Feststoffen

BVT 3. Die BVT zur Vermeidung oder, sofern dies nicht möglich ist, Verminderung von Staubemissionen aus der Lagerung und dem Umschlag von staubförmigen Stoffen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

- i. Lagerung pulverförmiger Schüttgüter in geschlossenen Silos, die mit einem Entstaubungssystem (z. B. Gewebefilter) ausgestattet sind;
- ii. Lagerung von Feinstoffen in geschlossenen Behältern oder verschlossenen Säcken;
- iii. Benetzung von Halden mit grobkörnigen staubförmigen Stoffen, Stabilisierung der Oberfläche mit Verkrustungsmitteln oder Lagerung auf abgedeckten Halden;
- iv. Einsatz von Straßenreinigungsfahrzeugen.

5.1.4 Überwachung der Emissionen in die Luft und der maßgeblichen Prozessparameter

BVT 4. Die BVT besteht in der Überwachung von Emissionen in die Luft durch Anwendung von Überwachungsverfahren in der im Folgenden angegebenen Mindesthäufigkeit und unter Einhaltung maßgeblicher EN-Normen. Wenn keine EN-Normen verfügbar sind, besteht die BVT in der Anwendung von ISO-Normen bzw. von nationalen oder sonstigen internationalen Normen, die die Ermittlung von Daten von gleichwertiger wissenschaftlicher Qualität gewährleisten.

Beschreibung	Anlage	Mindesthäufigkeit	Überwachungs- verfahren
i. SO _x -, NO _x - und Staubemissionen	Katalytisches Kracken	Kontinuierlich ^(1,2)	Direkte Messung
	Feuerungsanlagen ≥ 100 MW ⁽³⁾ und Kalzinieranlagen	Kontinuierlich ^(1,2)	Direkte Messung ⁽⁴⁾
	Feuerungsanlagen von 50 bis 100 MW ⁽³⁾	Kontinuierlich ^(1,2)	Direkte Messung oder indirekte Überwachung
	Feuerungsanlagen < 50 MW ⁽³⁾	Einmal pro Jahr und nach maßgeblichem Brennstoffwechsel ⁽⁵⁾	Direkte Messung oder indirekte Überwachung
	Schwefelrückgewinnungs- anlagen (SRG)	Kontinuierlich nur für SO ₂	Direkte Messung oder indirekte Überwachung ⁽⁶⁾
ii. NH ₃ -Emissionen	Alle mit SCR oder SNCR ausgestattete Anlagen	Kontinuierlich	Direkte Messung
iii. CO-Emissionen	Katalytisches Kracken und Feuerungsanlagen ≥ 100 MW ⁽³⁾	Kontinuierlich	Direkte Messung
	Sonstige Feuerungsanlagen	Alle 6 Monate ⁽⁵⁾	Direkte Messung
iv. Metallemissionen: Nickel (Ni), Antimon (Sb) ⁽⁷⁾ , Vanadium (V)	Katalytisches Kracken	Alle 6 Monate und nach maßgeblichen Änderungen an der Anlage ⁽⁵⁾	Direkte Messung oder Analyse anhand des Metallgehalts feiner Katalysator- partikel und des Brennstoffs
	Feuerungsanlagen ⁽⁸⁾		
v. Emissionen von Polychlordibenzo- dioxinen/-furanen (PCDD/F)	Katalytischer Reformier	Einmal pro Jahr oder einmal pro Regene- ration, je nachdem, was länger dauert	Direkte Messung

⁽¹⁾ Die kontinuierliche Messung der SO₂-Emissionen kann durch Berechnungen auf der Basis von Messungen des Schwefelgehalts des Brennstoffs oder Einsatzprodukts ersetzt werden, wenn dies nachweislich eine gleichwertige Genauigkeit aufweist.

⁽²⁾ Bei SO_x, wird nur SO₂ kontinuierlich gemessen, während die Messung von SO₃ periodisch erfolgt (z. B. bei der Kalibrierung des SO₂-Überwachungssystems).

⁽³⁾ Bezieht sich auf die Feuerungswärmeleistung aller an den Schornstein mit Emissionen angeschlossenen Feuerungsanlagen.

⁽⁴⁾ Oder indirekte Überwachung von SO_x.

⁽⁵⁾ Die Häufigkeit der Überwachung kann angepasst werden, wenn die Datenreihen nach einem Jahr eindeutig eine hinreichende Stabilität aufweisen.

⁽⁶⁾ Messungen der SO₂-Emissionen aus SRG können durch eine kontinuierliche Stoffbilanz oder eine andere Überwachung relevanter Prozessparameter ersetzt werden, sofern geeignete Messungen des SRG-Wirkungsgrades auf periodischen (d. h. alle 2 Jahre erfolgenden) Prüfungen der Anlagenleistung basieren.

⁽⁷⁾ Antimon (Sb) wird in katalytischen Spaltanlagen nur dann überwacht, wenn eine Sb-Zufuhr im Prozess erfolgt (z. B. zur Metallpassivierung).

⁽⁸⁾ Ausgenommen Feuerungsanlagen, in denen nur gasförmige Brennstoffe verfeuert werden.

BVT 5. Die BVT besteht in der Überwachung der relevanten Prozessparameter in Bezug auf Schadstoffemissionen, bei katalytischen Spaltanlagen und Feuerungsanlagen durch Einsatz geeigneter Techniken mit der im Folgenden angegebenen Mindesthäufigkeit.

Beschreibung	Mindesthäufigkeit
Überwachung von Parametern in Bezug auf Schadstoffemissionen, z. B. O ₂ -Gehalt im Rauchgas, N- und S-Gehalt im Brennstoff oder Einsatzprodukt ⁽¹⁾	Kontinuierlich für O ₂ -Gehalt. Für N- und S-Gehalt periodisch mit einer Häufigkeit auf der Basis eines maßgeblichen Wechsels von Brennstoff/Einsatzprodukt
⁽¹⁾ Eine Überwachung von N und S im Brennstoff oder Einsatzprodukt ist unter Umständen nicht notwendig, wenn kontinuierliche Emissionsmessungen für NO _x und SO ₂ am Schornstein durchgeführt werden.	

BVT 6. Die BVT besteht in der Überwachung diffuser VOC-Emissionen in die Luft am gesamten Standort durch Anwendung aller folgenden Techniken:

- i. Schnüffelfverfahren assoziiert mit Korrelationskurven für wichtige Anlagenteile;
- ii. Gasdetektion mittels optischer Bildgebung (Optical Gas Imaging);
- iii. Berechnungen der kontinuierlichen Emissionen auf der Basis von Emissionsfaktoren, die regelmäßig (z. B. alle zwei Jahre) durch Messungen validiert werden.

Eine sinnvolle ergänzende Technik ist das Screening und die Quantifizierung von Anlagenemissionen durch absorptionsbasierte optische Verfahren, wie z. B. das differentielle Absorptions-LIDAR (DIAL) oder „Solar Occultation Flux“ (SOF).

Beschreibung

Siehe Abschnitt 5.20.6.

5.1.5 Betrieb von Abgasbehandlungssystemen

BVT 7. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung von Emissionen in die Luft besteht im Betrieb der Sauer gasabscheidungsanlagen, Schwefelrückgewinnungsanlagen und aller anderen Abgasbehandlungssysteme, bei hoher Verfügbarkeit und bei optimaler Kapazität.

Beschreibung

Besondere Verfahren lassen sich für Betriebszustände außerhalb des Normalbetriebs festlegen, insbesondere:

- i. beim Hoch- und Herunterfahren von Anlagen;
- ii. in anderen Situationen, die das ordnungsgemäße Funktionieren der Systeme beeinträchtigen könnten (z. B. ordentliche und außerordentliche Wartungs- und Reinigungsarbeiten an den Anlagen und/oder am Abgasbehandlungssystem);
- iii. bei unzureichendem Abgasfluss oder bei unzureichender Temperatur, so dass das Abgasbehandlungssystem nicht mit voller Kapazität eingesetzt werden kann.

BVT 8. Die BVT zur Vermeidung und Verringerung der Emissionen von Ammoniak (NH₃) in die Luft beim Einsatz von Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) und der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR) besteht in der Aufrechterhaltung geeigneter Betriebsbedingungen für die SCR- oder SNCR-Abgasbehandlungssysteme mit dem Ziel, die Emissionen von unreaktiertem NH₃ zu begrenzen.

1. BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.2:.

Tabelle 5.2: BVT-assoziierte Emissionswerte der Emissionen von Ammoniak (NH₃) in die Luft für eine Feuerungs- oder Prozessanlage, in der SCR- oder SNCR-Techniken eingesetzt werden

Parameter	BVT-assoziiierter Emissionswert (Monatsdurchschnitt) mg/Nm ³
Ammoniak, angegeben als NH ₃	< 5 – 15 ⁽¹⁾ ⁽²⁾
⁽¹⁾ Der höhere Wert ergibt sich aus höheren NO _x -Einlasskonzentrationen, höheren NO _x -Reduktionsraten und der Alterung des Katalysators ⁽²⁾ Der niedrigere Wert ergibt sich aus dem Einsatz der SCR-Technik.	

BVT 9. Die BVT zur Vermeidung und Verringerung von Emissionen in die Luft beim Einsatz eines Sauerwasserstrippers besteht in der Ableitung der Sauergase aus dieser Anlage an eine Schwefelrückgewinnungsanlage oder ein gleichwertiges Gasbehandlungssystem.

Es ist keine BVT, die unbehandelten Sauerwasserstrippgase direkt zu verbrennen.

5.1.6 Überwachung von Emissionen in Gewässer

BVT 10. Die BVT besteht in der Überwachung von Emissionen in Gewässer durch Anwendung von Überwachungsverfahren in der in Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.) angegebenen Mindesthäufigkeit und unter Einhaltung maßgeblicher EN-Normen. Wenn keine EN-Normen verfügbar sind, besteht die BVT in der Anwendung von ISO-Normen bzw. von nationalen oder sonstigen internationalen Normen, die die Ermittlung von Daten von gleichwertiger wissenschaftlicher Qualität gewährleisten.

5.1.7 Emissionen in Gewässer

BVT 11. Die BVT zur Verringerung des Wasserverbrauchs und der Menge von schadstoffbelastetem Wasser besteht in der Anwendung aller folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Integration der Wasserströme	Verringerung des auf Anlagenebene erzeugten Prozesswassers vor der Ableitung durch interne Wiederverwendung von Wasserströmen z. B. aus der Kühlung, aus Kondensaten, vor allem zur Verwendung bei der Rohölentsalzung.	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Bei bestehenden Anlagen kann ein vollständiger Umbau der Anlage oder der Raffinerie erforderlich sein.
ii. Wasser- und Entwässerungssystem zur Trennung verunreinigter Wasserströme	Entsprechende Auslegung des Industriestandorts zur Optimierung des Wassermanagements, so dass jeder Strom angemessen behandelt wird, z. B. Leitung des anfallenden Sauerwassers (aus Destillations-, Krack-, Verkokungsanlagen usw.) an die geeignete Vorbehandlung, wie z. B. Stripper.	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Bei bestehenden Anlagen kann ein vollständiger Umbau der Anlage oder der Raffinerie erforderlich sein.
iii. Trennung nicht verunreinigter Wasserströme (z. B. Durchlaufkühlwasser, Regenwasser)	Entsprechende Auslegung eines Standorts zur Vermeidung der Einleitung von nicht verunreinigtem Wasser in die Abwasserbehandlung und zur gesonderten Freisetzung nach einer möglichen Wiederverwendung dieser Art von Strom.	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Bei bestehenden Anlagen kann ein vollständiger Umbau der Anlage oder der Raffinerie erforderlich sein.
iv. Verhinderung von Stoffaustritten und Leckagen	Praktiken wie der Einsatz besonderer Verfahren und/oder provisorischer Ausrüstungen zur Aufrechterhaltung der Leistung und erforderlichenfalls zur Bewältigung besonderer Umstände wie Austritte, Leckagen usw.	Allgemein anwendbar

BVT 12. Die BVT zur Verringerung der Schadstoffemissionsfracht bei der Abwassereinleitung in das aufnehmende Gewässer besteht in der Entfernung unlöslicher und löslicher Schadstoffe durch Anwendung aller folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Entfernung unlöslicher Stoffe durch Ölrückgewinnung	Siehe Abschnitt 5.21.2	Allgemein anwendbar
ii. Entfernung unlöslicher Stoffe durch Entfernung von Schwebstoffen und Öleinträgen	Siehe Abschnitt 5.21.2	Allgemein anwendbar
iii. Entfernung löslicher Stoffe, einschließlich biologische Behandlung und Klärung	Siehe Abschnitt 5.21.2	Allgemein anwendbar

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.3

BVT 13. Wenn eine weitere Abtrennung organischer Stoffe oder von Stickstoff erforderlich ist, besteht die BVT in einem in Abschnitt 5.21.2 beschriebenen zusätzlichen Behandlungsschritt.

Tabelle 5.3: BVT-assozierte Emissionswerte für die direkte Einleitung von Abwasser aus der Raffinierung von Mineralöl und Gas sowie BVT-assozierte Überwachungshäufigkeit ⁽¹⁾

Parameter	Einheit	BVT-assoziierter Emissionswert (Jahresmittelwert)	Überwachungshäufigkeit ⁽²⁾ und Analysemethode (Standard)
Kohlenwasserstoff-Index (KWI)	mg/l	0,1 – 2,5	Täglich EN 9377- 2 ⁽³⁾
Gesamtmenge an Schwebstoffen (TSS)/Abfiltrierbare Stoffe	mg/l	5 – 25	Täglich
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB) ⁽⁴⁾	mg/l	30 – 125	Täglich
BSB ₅	mg/l	keine BVT-assozierten Emissionswerte	Wöchentlich
Gesamtstickstoffgehalt ⁽⁵⁾ , angegeben als N	mg/l	1 – 25 ⁽⁶⁾	Täglich
Blei, angegeben als Pb	mg/l	0,005 – 0,030	Vierteljährlich
Cadmium, angegeben als Cd	mg/l	0,002 – 0,008	Vierteljährlich
Nickel, angegeben als Ni	mg/l	0,005 – 0,100	Vierteljährlich
Quecksilber, angegeben als Hg	mg/l	0,000 1 – 0,001	Vierteljährlich
Vanadium	mg/l	keine BVT-assozierten Emissionswerte	Vierteljährlich
Phenol-Index	mg/l	keine BVT-assozierten Emissionswerte	Monatlich EN 14402
Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (BTEX)	mg/l	Benzol: 0,001 – 0,050 keine BVT-assozierten Emissionswerte für T, E, X	Monatlich

⁽¹⁾ Nicht alle Parameter und Probenahmehäufigkeiten sind auf Abwasser aus Gasraffinerieanlagen anwendbar.
⁽²⁾ Bezieht sich auf eine durchflussproportionale Mischprobe, gemessen über einen Zeitraum von 24 Stunden oder – bei nachweislich ausreichender Durchflussstabilität – auf eine zeitproportionale Probe.
⁽³⁾ Für die Umstellung von der derzeitigen Methode auf EN 9377-2 kann ein Übergangszeitraum erforderlich sein.
⁽⁴⁾ Ist eine Standortkorrelation möglich, kann CSB durch TOC ersetzt werden. Die Korrelation zwischen CSB und TOC sollte fallweise erstellt werden. Eine Überwachung des TOC wäre vorzuziehen, da sie sich nicht auf die Verwendung von sehr toxischen Verbindungen stützt.
⁽⁵⁾ Dabei ist der Gesamtstickstoff die Summe aus dem gesamten Kjeldahl-Stickstoff (TKN), Nitraten und Nitriten.
⁽⁶⁾ Bei Einsatz von Nitrifikation/Denitrifikation sind Werte unter 15 mg/l erreichbar.

5.1.8 Abfallaufkommen und Abfallwirtschaft

BVT 14. Die BVT zur Vermeidung oder, sofern dies nicht möglich ist, Verringerung des Abfallaufkommens besteht in der Einführung und Umsetzung eines Abfallwirtschaftsplans, der entsprechend der Prioritätenfolge dafür sorgt, dass Abfall zur Wiederverwendung, zum Recycling, zur Verwertung oder zur Entsorgung vorbereitet wird.

BVT 15. Die BVT zur Verringerung der zu behandelnden oder zu entsorgenden Schlammmenge besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Schlammvorbehandlung	Vor der abschließenden Behandlung (z. B. in einem Wirbelschichtofen) werden die Schlämme entwässert und/ oder entölt (z. B. durch Dekantierzentrifugen oder Dampftrockner), um ihr Volumen zu reduzieren und Öl aus der Slopanlage zu verwerten.	Allgemein anwendbar
ii. Wiederverwendung von Schlamm in Prozessanlagen	Bestimmte Schlammarten (z. B. öliger Schlamm) können aufgrund ihres Ölgehalts als Teil der Einsatzprodukte in Anlagen (z. B. Verkokung) verarbeitet werden.	Die Anwendbarkeit ist auf Schlämme beschränkt, die den Anforderungen für die Verarbeitung in Anlagen mit entsprechender Behandlung genügen.

BVT 16. Die BVT zur Verringerung des Anfalls von verbrauchtem festen Katalysator besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung
i. Management von verbrauchtem festen Katalysator	Handhabung der als Katalysator verwendeten Materialien unter geplanten und sicheren Bedingungen (z. B. durch Auftragnehmer) zur Rückgewinnung oder Wiederverwendung in externen Einrichtungen. Diese Arbeiten richten sich nach der Art des Katalysators und des Prozesses.
ii. Entfernung von Katalysator aus abgesetztem Ölschlamm	Abgesetzter Ölschlamm aus Prozessanlagen (z. B. FCC-Anlage) kann erhebliche Konzentrationen an feinen Katalysatorpartikeln enthalten. Diese müssen abgeschieden werden, bevor das Öl erneut als Einsatzstoff verwendet werden kann.

5.1.9 Lärmemissionen

BVT 17. Die BVT zur Vermeidung oder Verminderung von Lärmemissionen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken:

- i. Durchführung einer Umgebungslärbewertung und Erstellung eines für das örtliche Umfeld geeigneten Lärmmanagementplans;
- ii. Kapselung von Ausrüstungen/Betriebsvorgängen mit hohen Lärmemissionen in einer gesonderten Einrichtung/Anlage;
- iii. Einsatz von Böschungen zur Abschirmung der Lärmquelle;
- iv. Einsatz von Lärmschutzwänden.

5.1.10 BVT-Schlussfolgerungen für das integrierte Raffineriemanagement

BVT 18. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung diffuser VOC-Emissionen besteht im Einsatz der im Folgenden angeführten Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
I. Techniken im Zusammenhang mit der Anlagenauslegung	i. Begrenzung der Zahl potenzieller Emissionsquellen ii. Maximierung der Eigenschaften eines in sich geschlossenen Prozesses iii. Auswahl hochwirksam abgedichteter Ausrüstungen iv. Erleichterung der Überwachung und Wartung durch Gewährleistung des Zugangs zu potenziell undichten Bauteilen	Anwendbarkeit kann bei bestehenden Anlagen eingeschränkt sein.
II. Techniken im Zusammenhang mit der Montage und Inbetriebnahme der Anlage	i. genau festgelegte Verfahren für Bau und Montage ii. robuste Inbetriebnahme- und Übergabeverfahren, die gewährleisten, dass die Anlage entsprechend den Auslegungsanforderungen installiert wurde.	Anwendbarkeit bei bestehenden Anlagen kann eingeschränkt sein.
III. Techniken im Zusammenhang mit dem Betrieb der Anlage	Verwendung eines risikobasierenden Lecksuch- und Reparaturprogramms (LDAR) zur Feststellung von undichten Bauteilen und zur Reparatur dieser Leckstellen. Siehe Abschnitt 5.20.6	Allgemein anwendbar

5.2 BVT-Schlussfolgerungen für den Alkylierungsprozess

5.2.1 HF-Alkylierungsprozess

BVT 19. Die BVT zur Vermeidung von Flusssäureemissionen in die Luft aus dem Flusssäure-(HF)-Alkylierungsprozess besteht in der Nasswäsche mit einer alkalischen Lösung zur Behandlung der unkondensierbaren Gasströme vor der Ableitung zur Fackel.

Beschreibung

Siehe Abschnitt 5.20.3.

Anwendbarkeit:

Die Technik ist allgemein anwendbar. Sicherheitsanforderungen aufgrund des Gefährdungspotenzials von Flusssäure sind zu beachten.

BVT 20. Die BVT zur Verringerung der Emissionen in das Wasser aus dem HF-Alkylierungsprozess besteht in einer Kombination der im Folgenden beschriebenen Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Abscheidung/Neutralisierung	Abscheidung (z. B. mit Zusätzen auf Calcium- oder Aluminiumbasis) oder Neutralisierung (wobei das Abwasser mit Kaliumhydroxid (KOH) indirekt neutralisiert wird).	Allgemein anwendbar. Sicherheitsanforderungen aufgrund des Gefährdungspotenzials von Flusssäure sind zu beachten.
ii. Abtrennung	Die im ersten Schritt entstandenen unlöslichen Verbindungen (z. B. CaF_2 oder AlF_3) werden – beispielsweise in einem Absetzbecken – abgetrennt.	Allgemein anwendbar

5.2.2 Schwefelsäure-Alkylierungsprozess

BVT 21. Die BVT zur Verringerung der Emissionen in das Wasser aus dem Schwefelsäure-Alkylierungsprozess besteht in der Reduzierung des Schwefelsäureeinsatzes durch Regenerierung der verbrauchten Säure und in der Neutralisierung des bei diesem Verfahren entstehenden Abwassers vor seiner Einleitung in die Abwasserbehandlungsanlage.

5.3 BVT-Schlussfolgerungen für Grundölherstellungsprozesse

BVT 22. Die BVT zur Vermeidung und Verringerung von Emissionen gefährlicher Stoffe in die Luft und in Gewässer aus Grundölherstellungsprozessen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Geschlossener Prozess mit Lösemittelrückgewinnung	Prozess, bei dem das Lösemittel nach der Verwendung in der Grundölherstellung (z. B. in Extraktions-, Entparaffinierungsanlagen) durch Destillation und Stripping zurückgewonnen wird. Siehe Abschnitt 5.20.7	Allgemein anwendbar
ii. Lösemittelextraktionsprozess mit Mehrfachwirkung	Lösemittelextraktionsprozess mit mehreren Verdunstungsstufen (z. B. Zweifach- oder Dreifachwirkung) zur Verringerung von Leckagen	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Die Anwendung eines Prozesses mit Dreifachwirkung kann auf nicht verschmutzende Einsatzstoffe beschränkt sein.
iii. Extraktionsanlagenprozesse mit weniger gefährlichen Stoffen	Auslegung (neuer Anlagen) oder Umrüstung (bestehender Anlagen), so dass ein Lösemittelextraktionsprozess mit einem weniger gefährlichen Lösemittel betrieben werden kann: z. B. Umstellung der Furfural- oder Phenolextraktion auf den N-Methylpyrrolidon-(NMP)-Prozess	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Für die Umstellung bestehender Anlagen auf einen anderen Lösemittelextraktionsprozess mit anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften sind eventuell erhebliche Umbauten erforderlich.
iv. Katalytische Prozesse auf Basis der Hydrierung	Prozesse auf der Basis der Konversion unerwünschter Verbindungen mittels katalytischer Hydrierung, ähnlich dem Hydrotreatment Siehe Abschnitt 5.20.3 (Hydrotreatment)	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen

5.4 BVT-Schlussfolgerungen für den Bitumenherstellungsprozess

BVT 23. Die BVT zur Vermeidung und Verringerung der Emissionen in die Luft aus dem Bitumenherstellungsprozess besteht in der Behandlung der Kopfdämpfe durch eine der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Thermische Oxidation der Kopfdämpfe oberhalb 800 °C	Siehe Abschnitt 5.20.6	Allgemein anwendbar für die Bitumenblasanlage
ii. Nasswäsche der Kopfdämpfe	Siehe Abschnitt 5.20.3	Allgemein anwendbar für die Bitumenblasanlage

5.5 BVT-Schlussfolgerungen für den FCC-Prozess

BVT 24. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung der NO_x-Emissionen in die Luft beim katalytischen Cracken (Regenerator) besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

I. Primär- oder prozessbezogene Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
Prozessoptimierung und Einsatz von Promotoren oder Zusatzmitteln		
i. Prozessoptimierung	Kombination von Betriebsbedingungen oder Praktiken mit dem Ziel, die NO _x -Bildung zu verringern, z. B. Senkung des Sauerstoffüberschusses im Rauchgas bei Fahrweise mit Vollverbrennung, Luftstufung des CO-Boilers bei Fahrweise mit partieller Verbrennung, vorausgesetzt, der CO-Boiler ist entsprechend ausgelegt.	Allgemein anwendbar
ii. CO-Oxidationspromotoren mit geringer NO _x -Bildung	Einsatz eines Stoffes, der selektiv nur die Verbrennung von CO fördert und die Oxidation des NO _x -Vorstufen enthaltenden Stickstoffs verhindert: z. B. Nicht-Platin-Promotoren	Nur im Betrieb mit vollständiger Verbrennung für den Ersatz von CO-Promotoren auf Platinbasis anwendbar. Zur Erzielung des größtmöglichen Nutzens kann eine geeignete Luftverteilung im Regenerator erforderlich sein.
iii. Spezielle Zusätze für die Reduzierung von NO _x	Verwendung spezieller katalytischer Zusätze zur Förderung der Reduktion von NO durch CO	Nur im Betrieb mit vollständiger Verbrennung bei geeigneter Auslegung und bei erreichbarem Sauerstoffüberschuss anwendbar. Die Anwendbarkeit von kupferbasierten Zusätzen zur NO _x -Reduzierung kann durch die Kapazität des Gaskompressors eingeschränkt sein.

II. Sekundäre oder nachgeschaltete Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Selektive katalytische Reduktion (SCR)	Siehe Abschnitt 5.20.2	Zur Vermeidung einer nachgelagerten potenziellen Verschmutzung könnte eine zusätzliche Filterung vor der SCR erforderlich sein. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
ii. Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)	Siehe Abschnitt 5.20.2	Bei FCC-Anlagen mit partieller Verbrennung und CO-Boiler ist eine ausreichende Verweilzeit bei geeigneter Temperatur erforderlich. Bei FCC-Anlagen mit vollständiger Verbrennung ohne Hilfsboiler kann eine zusätzliche Brennstoffzugabe (z. B. Wasserstoff) erforderlich sein, um ein niedrigeres Temperaturfenster auszugleichen.
iii. Niedertemperatur-Oxidation	Siehe Abschnitt 5.20.2	Bedarf an zusätzlicher Wäscherkapazität. Ozonerzeugung und das damit zusammenhängende Risikomanagement sind zu berücksichtigen. Die Anwendbarkeit kann durch die notwendige zusätzliche Abwasserbehandlung und damit zusammenhängende medienübergreifende Auswirkungen (z. B. Nitratemissionen) sowie durch eine unzureichende Versorgung mit flüssigem Sauerstoff (zur Ozonerzeugung) eingeschränkt sein. Die Anwendbarkeit kann aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: BVT-assozierte Emissionswerte für NO_x-Emissionen in die Luft aus dem Regenerator im katalytischen Crackprozess

Parameter	Anlagenart/Verbrennungsart	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm ³
NO _x , angegeben als NO ₂	Neue Anlage/alle Verbrennungsarten	< 30 – 100
	Bestehende Anlage/vollständige Verbrennung	< 100 – 300 ⁽¹⁾
	Bestehende Anlage/partielle Verbrennung	100 – 400 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Bei Eindüsung von Antimon (Sb) zur Metallpassivierung können NO _x -Werte bis zu 700 mg/Nm ³ auftreten. Der niedrigere Wert kann durch Einsatz des SCR-Verfahrens erzielt werden.		

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

BVT 25. Die BVT zur Verringerung der Staub- und Metallemissionen in die Luft beim katalytischen Cracken (Regenerator) besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

I. Primär- oder prozessbezogene Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Verwendung eines abriebbeständigen Katalysators	Wahl eines Katalysatorstoffs, der abrieb- und zerfallsbeständig ist, um Staubemissionen zu verringern.	Allgemein anwendbar, sofern Aktivität und Selektivität des Katalysators ausreichend sind.
ii. Verwendung schwefel- armer Einsatzstoffe (z. B. durch entsprechende Wahl oder durch Hydrotreatment der Einsatzstoffe)	Bei der Wahl der Einsatzstoffe Bevorzugung schwefelarmer Stoffe unter den möglichen Quellen zur Verarbeitung in der Anlage. Hydrotreatment dient der Reduzierung des Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalts des Einsatzgutes. Siehe Abschnitt 5.20.3	Erfordert ausreichende Verfügbarkeit schwefelarmer Einsatzstoffe, sowie Kapazitäten für Wasserstofferzeugung und Schwefelwasserstoff-(H ₂ S)- Behandlung (z. B. Aminwäsche- und Claus-Anlagen).

II. Sekundäre oder nachgeschaltete Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Elektrostatischer Abscheider (ESA)	Siehe Abschnitt 5.20.1	Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
ii. Mehrstufige Zyklonabscheider	Siehe Abschnitt 5.20.1	Allgemein anwendbar
iii. Blowback-Filter der dritten Stufe	Siehe Abschnitt 5.20.1	Anwendbarkeit kann eingeschränkt sein.
iv. Nasswäsche	Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann in Trockengebieten sowie in Fällen eingeschränkt sein, in denen die bei der Behandlung anfallenden Nebenprodukte (darunter z. B. Abwasser mit hohem Salzgehalt) nicht wiederverwendet oder auf geeignete Weise entsorgt werden können. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.5.

Tabelle 5.5: BVT-assozierte Emissionswerte für Staubemissionen in die Luft aus dem Regenerator im katalytischen Crackprozess

Parameter	Anlagenart	BVT-assozierte Emissionswerte (Monatsmittelwert) ⁽¹⁾ mg/Nm ³
Staub	Neue Anlage	10 – 25
	Bestehende Anlage	10 – 50 ⁽²⁾

⁽¹⁾ Ausgenommen Rußblasen im CO-Boiler und durch den Gaskühler.

⁽²⁾ Der niedrigere Wert kann mit einem vierfeldrigen ESA erzielt werden.

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

BVT 26. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung der SO_x-Emissionen in die Luft beim katalytischen Cracken (Regenerator) besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

I. Primär- oder prozessbezogene Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Verwendung von SO _x -reduzierenden Katalysatorzusätzen	Verwendung eines Stoffes, der den Schwefel zusammen mit Koks vom Regenerator zurück zum Reaktor überträgt. Siehe Beschreibung in 5.20.3	Anwendbarkeit kann durch die Auslegung der Regeneratorbedingungen eingeschränkt sein. Erfordert geeignete Kapazitäten für die Minderung von Schwefelwasserstoff (z. B. SRG).
ii. Verwendung schwefelarmer Einsatzstoffe (z. B. durch entsprechende Wahl oder durch Hydrotreatment der Einsatzstoffe)	Bei der Wahl der Einsatzstoffe Bevorzugung schwefelarmer Stoffe unter den möglichen Quellen zur Verarbeitung in der Anlage. Hydrotreatment dient der Reduzierung des Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalts des Einsatzgutes. Siehe Beschreibung in 5.20.3	Erfordert ausreichende Verfügbarkeit schwefelarmer Einsatzstoffe, sowie Kapazitäten für Wasserstofferzeugung und Schwefelwasserstoff-(H ₂ S)-Behandlung (z. B. Aminwäsche- und Claus-Anlagen).

II. Sekundäre oder nachgeschaltete Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Nicht regenerative Wäsche	Nasswäsche oder Meerwasserwäsche. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann in Trockengebieten sowie in Fällen eingeschränkt sein, in denen die bei der Behandlung anfallenden Nebenprodukte (darunter z. B. Abwasser mit hohem Salzgehalt) nicht wiederverwendet oder auf geeignete Weise entsorgt werden können. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
ii. Regenerative Wäsche	Einsatz eines speziellen SO _x -absorbierenden Reagens (z. B. Absorptionslösung), das generell die Rückgewinnung von Schwefel als Nebenprodukt eines Regenerationszyklus ermöglicht, bei dem das Reagens wiederverwendet wird. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit ist auf den Fall beschränkt, dass regenerierte Nebenprodukte verkauft werden können. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit durch die vorhandene Schwefelrückgewinnungskapazität sowie durch den Platzbedarf eingeschränkt sein.

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.6.

Tabelle 5.6: BVT-assozierte Emissionswerte für SO_x-Emissionen in die Luft aus dem Regenerator im katalytischen Krackprozess

Parameter	Anlagenart/Verbrennungsart	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm ³
SO ₂	Neue Anlagen	≤ 300
	Bestehende Anlagen/vollständige Verbrennung	< 100 – 800 ⁽¹⁾
	Bestehende Anlagen/partielle Verbrennung	100 – 1200 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Bei Wahl von schwefelarmen (z. B. < 0,5 Gew.-%) Einsatzstoffen (oder Hydrotreatment) oder Wäsche ist für alle Verbrennungsarten der obere Bereich der BVT-assozierten Emissionswerte ≤ 600 mg/Nm ³ .		

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

BVT 27. Die BVT zur Verringerung der Emissionen von Kohlenmonoxid (CO) in die Luft beim katalytischen Cracken (Regenerator) besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Steuerung des Verbrennungsvorgangs	Siehe Abschnitt 5.20.5	Allgemein anwendbar
ii. Katalysatoren mit CO-Oxidationspromotoren	Siehe Abschnitt 5.20.5	Allgemein anwendbar nur für vollständige Verbrennung
iii. CO-Boiler	Siehe Abschnitt 5.20.5	Allgemein anwendbar nur für partielle Verbrennung

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.7

Tabelle 5.7: BVT-assozierte Emissionswerte für Kohlenmonoxidemissionen in die Luft aus dem Regenerator im katalytischen Krackprozess für den partiellen Verbrennungsbetrieb

Parameter	Verbrennungsart	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm ³
Kohlenmonoxid, angegeben als CO	Partielle Verbrennung	≤ 100 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ Ist u. U. nicht erreichbar, wenn CO-Boiler nicht unter Volllast betrieben wird.		

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

5.6 BVT-Schlussfolgerungen für das katalytische Reformieren

BVT 28. Die BVT für die Verringerung der Emissionen von Polychlordibenzodioxinen/-furanen (PCDD/F) in die Luft aus der katalytischen Reformieranlage besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Wahl des Katalysator-promotors	Verwendung eines Katalysator-promotors zur Minimierung der Bildung von Polychlordibenzodioxinen/-furanen (PCDD/F) während der Regenerierung. Siehe Abschnitt 5.20.7	Allgemein anwendbar
ii. Behandlung des Regenerierungsrauchgases		
a. Recyclingkreislauf für Regenerierungsgas mit Adsorptionsbett	Abgas aus der Regenerierungsstufe wird behandelt, um chlorierte Verbindungen (z. B. Dioxine) zu entfernen.	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit von der derzeitigen Auslegung der Regenerierungsanlage abhängen.
b. Nasswäsche	Siehe Abschnitt 5.20.3	Nicht anwendbar bei semiregenerativen Reformern.
c. Elektrostatischer Abscheider (ESA)	Siehe Abschnitt 5.20.1	Nicht anwendbar bei semiregenerativen Reformern.

5.7 BVT-Schlussfolgerungen für den Verkokungsprozess

BVT 29. Die BVT zur Verringerung der Emissionen in die Luft aus den Verkokungsprozessen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken:

Primär- oder prozessbezogene Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Sammlung und Recycling von Koksstaub	Systematische Sammlung und Wiederverwertung von Koksstaub, der während des gesamten Verkokungsprozesses anfällt (Bohren, Umschlag, Zerkleinern, Kühlen usw.)	Allgemein anwendbar
ii. Umschlag und Lagerung von Koks nach BVT 3	Siehe BVT 3	Allgemein anwendbar
iii. Verwendung eines geschlossenen Blowdown-Systems	Rückhaltesystem zur Druckentlastung aus den Koksbehältern	Allgemein anwendbar
iv. Gasrückgewinnung (einschließlich Entlüftung vor Öffnung des Behälters zur Atmosphäre) als Bestandteil des Raffinerieheizgases	Leitung der Abluft vom Koksbehälter zum Gaskompressor zur Verwertung als Raffinerieheizgas statt Abfackelung. Beim Flexicoking-Prozess ist vor der Behandlung des Gases aus der Verkokungsanlage ein Umsetzungsschritt (zur Umsetzung des Carbonylsulfids (COS) zu H ₂ S) erforderlich.	Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit der Techniken durch den Platzbedarf eingeschränkt sein.

BVT 30. Die BVT zur Verringerung der NO_x-Emissionen in die Luft aus der Kalzinierung von Grünkoks besteht im Einsatz der selektiven nichtkatalytischen Reduktion (SNCR).

Beschreibung

Siehe Abschnitt 5.20.2.

Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit des SNCR-Verfahrens (insbesondere im Hinblick auf Verweilzeit und Temperaturfenster) kann aufgrund der Spezifik des Kalzinierungsprozesses eingeschränkt sein.

BVT 31. Die BVT zur Verringerung der SO_x-Emissionen in die Luft aus der Kalzinierung von Grünkoks besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Nicht regenerative Wäsche	Nasswäsche oder Meerwasserwäsche. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann in Trockengebieten sowie in Fällen eingeschränkt sein, in denen die bei der Behandlung anfallenden Nebenprodukte (darunter z. B. Abwasser mit hohem Salzgehalt) nicht wiederverwendet oder auf geeignete Weise entsorgt werden können. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
ii. Regenerative Wäsche	Einsatz eines speziellen SO _x -absorbierenden Reagens (z. B. Absorptionslösung), das generell die Rückgewinnung von Schwefel als Nebenprodukt eines Regenerationszyklus ermöglicht, bei dem das Reagens wiederverwendet wird. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit ist auf den Fall beschränkt, dass regenerierte Nebenprodukte verkauft werden können. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit durch die vorhandene Schwefelrückgewinnungskapazität sowie durch den Platzbedarf eingeschränkt sein.

BVT 32. Die BVT zur Verringerung der Staubemissionen in die Luft aus der Kalzinierung von Grünkoks besteht in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Elektrostatischer Abscheider (ESA)	Siehe Abschnitt 5.20.1	Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein. Bei der Koksalkalinierung für Graphit und Anoden kann die Anwendbarkeit aufgrund des hohen Widerstands der Kokspartikel eingeschränkt sein.
ii. Mehrstufige Zyklonabscheider	Siehe Abschnitt 5.20.1	Allgemein anwendbar

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.8.

Tabelle 5.8: BVT-assozierte Emissionswerte für Staubemissionen in die Luft aus einer Anlage für die Kalzinierung von Grünkoks

Parameter	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm ³
Staub	10 – 50 ^(1,2)
⁽¹⁾ Der niedrigere Wert kann mit einem Vier-Feld-ESA erzielt werden. ⁽²⁾ Ist ein ESA nicht anwendbar, können Werte von bis zu 150 mg/Nm ³ auftreten.	

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

5.8 BVT-Schlussfolgerungen für den Entsalzungsprozess

BVT 33. Die BVT zur Verringerung des Wasserverbrauchs und der Emissionen in Gewässer aus dem Entsalzungsprozess besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Wasserrückführung und Optimierung des Entsalzungsprozesses	Verschiedene gute Entsalzungspraktiken mit dem Ziel, den Wirkungsgrad des Entsalzers zu steigern und die Waschwassermenge zu reduzieren, z. B. durch „Low-Shear“-Mischer, niedrigen Wasserdruck. Dazu gehört das Management von Schlüsselparametern für die Schritte Waschen (z. B. gute Mischung) und Trennung (z. B. pH-Wert, Dichte, Viskosität, Potenzial elektrischer Felder für Koaleszenz).	Allgemein anwendbar
ii. Mehrstufige Entsalzer	Mehrstufige Entsalzer arbeiten mit Wasserzugabe und Entwässerung, die über zwei oder mehr Stufen wiederholt wird, um einen höheren Wirkungsgrad der Abtrennung und somit weniger Korrosion in nachgelagerten Prozessen zu erreichen.	Anwendbar bei neuen Anlagen
iii. Zusätzlicher Abtrennungsschritt	Eine zusätzliche, verbesserte Öl/Wasser- und Feststoff/Wasser-Trennung zur Reduzierung des Öleintrags in die Abwasserbehandlungsanlage und zu dessen Rückführung in den Prozess. Dazu gehören z. B. ein Absetzbehälter und die Nutzung optimaler Phasengrenzregler.	Allgemein anwendbar

5.9 BVT-Schlussfolgerungen für die Feuerungsanlagen

BVT 34. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung von NO_x -Emissionen in die Luft aus den Feuerungsanlagen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

I. Primär- oder prozessbezogene Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Brennstoffauswahl oder -behandlung		
(a) Verwendung von Gas anstelle von Flüssigbrennstoff	Gas enthält generell weniger Stickstoff als Flüssigbrennstoff, und seine Verbrennung hat niedrigere NO_x -Emissionen zur Folge. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann durch Einschränkungen im Zusammenhang mit der Verfügbarkeit von schwefelarmen Gasbrennstoffen eingeschränkt sein, die sich aus der Energiepolitik des Mitgliedstaates ergeben.
(b) Verwendung von stickstoffarmem flüssigem Raffineriebrennstoff (RFO), z. B. durch RFO-Auswahl oder durch Hydrotreatment von RFO	Bei der Auswahl des flüssigen Raffineriebrennstoffs für die Verwendung in der Anlage erhalten stickstoffarme Brennstoffe den Vorzug. Hydrotreatment dient der Reduzierung des Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalts des Brennstoffs. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit ist eingeschränkt durch die Verfügbarkeit stickstoffarmer flüssiger Brennstoffe sowie Kapazitäten für Wasserstoffherzeugung und Schwefelwasserstoff- (H_2S)-Behandlung (z. B. Aminwäsche- und Claus-Anlagen).
ii. Modifizierung der Verbrennung		
(a) Gestufte Verbrennung: • Luftstufung • Brennstoffstufung	Siehe Abschnitt 5.20.2	Für die gestufte Brennstoffzugabe bei Misch- oder Flüssigbrennstofffeuerung ist möglicherweise eine spezielle Auslegung des Brenners erforderlich.
(b) Optimierung der Verbrennung	Siehe Abschnitt 5.20.2	Allgemein anwendbar
(c) Rauchgasrezirkulation	Siehe Abschnitt 5.20.2	Anwendbar durch Einsatz spezieller Brenner mit interner Rückführung des Rauchgases. Die Anwendbarkeit kann auf die Nachrüstung einer externen Rauchgasrückführung bei Anlagen mit Sauggebläse/Gebläse beschränkt sein.
(d) Einspritzen eines Verdünnungsmittels	Siehe Abschnitt 5.20.2	Allgemein anwendbar für Gasturbinen, bei denen geeignete inerte Verdünnungsmittel zur Verfügung stehen.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
(e) Verwendung von Low-NO _x -Brennern (LNB)	Siehe Abschnitt 5.20.2	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen unter Berücksichtigung der brennstoffspezifischen Einschränkung (z. B. für Schweröl). Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit durch die Komplexität aufgrund standortspezifischer Bedingungen, z. B. Ofenauslegung, umgebende Vorrichtungen, eingeschränkt sein. In ganz speziellen Fällen können erhebliche Umbauten erforderlich sein. Die Anwendbarkeit kann bei Prozessöfen im Delayed-Coking-Prozess aufgrund der möglichen Kokserzeugung in den Öfen eingeschränkt sein. Bei Gasturbinen ist die Anwendbarkeit auf Brennstoffe mit niedrigem Wasserstoffgehalt (im Allgemeinen < 10 %) beschränkt.

II. Sekundäre oder nachgeschaltete Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Selektive katalytische Reduktion (SCR)	Siehe Abschnitt 5.20.2	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund der Anforderungen hinsichtlich eines erheblichen Platzbedarfes und einer optimalen Einspritzung der Reaktionspartner eingeschränkt sein.
ii. Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)	Siehe Abschnitt 5.20.2	Allgemein anwendbar bei neuen Anlagen. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund der Anforderung an das Temperaturfenster und der mit der Einspritzung der Reaktionspartner zu erreichenden Verweilzeit eingeschränkt sein.
iii. Niedertemperatur-Oxidation	Siehe Abschnitt 5.20.2	Die Anwendbarkeit kann durch die notwendige zusätzliche Wäscherkapazität sowie dadurch eingeschränkt sein, dass Ozonerzeugung und das damit zusammenhängende Risikomanagement entsprechend berücksichtigt werden müssen. Die Anwendbarkeit kann durch die notwendige zusätzliche Abwasserbehandlung und damit zusammenhängende medienübergreifende Auswirkungen (z. B. Nitratemissionen) sowie durch eine unzureichende Versorgung mit flüssigem Sauerstoff (zur Ozonerzeugung) eingeschränkt sein. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
iv. Kombiniertes SNO _x -Verfahren	Siehe Abschnitt 5.20.4	Nur anzuwenden bei hohem Rauchgasstrom (z. B. > 800 000 Nm³/h) und wenn eine kombinierte NO_x- und SO_x-Minderung notwendig ist.

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.9, Tabelle 5.10 und Tabelle 5.11.

Tabelle 5.9: BVT-assozierte Emissionswerte für NO_x-Emissionen in die Luft aus einer Gasturbine

Gasturbine		
Parameter	Anlagenart	BVT-assoziierter Emissionswert (¹) (Monatsmittelwert) mg/Nm ³ bei 15 % O ₂
NO _x , angegeben als NO ₂	Gasturbinen (einschließlich Gas- und Dampfturbinen-Anlagen (GuD)) und Gas- und Dampfturbinenanlagen mit integrierter Kohlevergasung (IGCC)	40 – 120 (bestehende Turbine)
		20 – 50 (neue Turbine) (²)
⁽¹⁾ Der BVT-assoziierte Emissionswert bezieht sich auf kombinierte Emissionen aus der Gasturbine und dem zusatzbefeuerten Abhitzeessel, sofern vorhanden.		
⁽²⁾ Bei Brennstoffen mit hohem H ₂ -Gehalt (d. h. über 10 %), beträgt der höhere Wert 75 mg/Nm ³ .		

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

Tabelle 5.10: BVT-assozierte Emissionswerte für NO_x-Emissionen in die Luft aus einer gasbefeuerten Feuerungsanlage, ausgenommen Gasturbinen

gasbetriebenen Feuerungsanlage, ausgenommen Gasturbinen		
Parameter	Verbrennungsart	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm ³
NO _x , angegeben als NO ₂	Gasfeuerung	30 – 150 für bestehende Anlage ⁽¹⁾
		30 – 100 für neue Anlage
⁽¹⁾ Bei einer bestehenden Anlage mit hoher Luftvorwärmung (d. h. > 200 °C oder mit einem H ₂ -Gehalt von mehr als 50 % im Heizgas beträgt der höhere Wert der BVT-assozierten Emissionswerte 200 mg/Nm ³ .		

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

Tabelle 5.11: BVT-assozierte Emissionswerte für NO_x-Emissionen in die Luft aus einer Mehrstofffeuerungsanlage, ausgenommen Gasturbinen

Parameter	Verbrennungsart	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm ³
NO _x , angegeben als NO ₂	Mehrstofffeuerungsanlage	30 – 300 für bestehende Anlage ⁽¹⁾ ⁽²⁾
⁽¹⁾ Bei bestehenden Anlagen < 100 MW und Einsatz von Flüssigbrennstoff mit einem Stickstoffgehalt von mehr als 0,5 Gew.-% oder Flüssigfeuerung > 50 % oder Luftvorwärmung können Werte von bis zu 450 mg/Nm ³ auftreten.		
⁽²⁾ Die unteren Werte können durch Einsatz des SCR-Verfahrens erzielt werden.		

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

BVT 35. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung der Staub- und Metallemissionen in die Luft aus Feuerungsanlagen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

I. Primär- oder prozessbezogene Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Brennstoffauswahl oder -behandlung		
(a) Verwendung von Gas anstelle von Flüssigbrennstoff	Die Verbrennung von Gas anstelle von Flüssigbrennstoff hat niedrigere Staubemissionen zur Folge. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann im Zusammenhang mit der Verfügbarkeit von schwefelarmen Brennstoffen wie z. B. Erdgas eingeschränkt sein, die sich aus der Energiepolitik des Mitgliedstaates ergeben.
(b) Verwendung von schwefelarmem flüssigem Raffineriebrennstoff (RFO), z. B. durch RFO-Auswahl oder durch Hydrotreatment von RFO	Bei der Auswahl des flüssigen Raffineriebrennstoffs für die Verwendung in der Anlage erhalten schwefelarme Brennstoffe den Vorzug. Hydrotreatment dient der Reduzierung des Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalts des Brennstoffs. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann durch die Verfügbarkeit schwefelarmer flüssiger Brennstoffe sowie Kapazitäten für Wasserstofferzeugung und Schwefelwasserstoff-(H ₂ S)-Behandlung (z. B. Aminwäsche- und Claus-Anlagen) eingeschränkt sein.
ii. Modifizierung der Verbrennung		
(a) Optimierung der Verbrennung	Siehe Abschnitt 5.20.2	Allgemein anwendbar bei allen Verbrennungsarten.
(b) Zerstäubung von Flüssigbrennstoff	Einsatz von hohem Druck zur Verringerung der Tröpfchengröße von Flüssigbrennstoff. Die Auslegung der neuesten optimierten Brenner umfasst generell eine Dampfzerstäubung.	Allgemein anwendbar bei Flüssigbrennstofffeuerung.

II. Sekundäre oder nachgeschaltete Techniken, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Elektrostatischer Abscheider (ESA)	Siehe Abschnitt 5.20.1	Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
ii. Blowback-Filter der dritten Stufe	Siehe Abschnitt 5.20.1	Allgemein anwendbar
iii. Nasswäsche	Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann in Trockengebieten sowie in Fällen eingeschränkt sein, in denen die bei der Behandlung anfallenden Nebenprodukte (darunter z. B. Abwasser mit hohem Salzgehalt) nicht wiederverwendet oder auf geeignete Weise entsorgt werden können. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
iv. Zentrifugalwäscher	Siehe Abschnitt 5.20.1	Allgemein anwendbar

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.12.

Tabelle 5.12: BVT-assozierte Emissionswerte für Staubemissionen in die Luft aus einer Mehrstofffeuerungsanlage, ausgenommen Gasturbinen

Parameter	Verbrennungsart	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm ³
Staub	Mehrstofffeuerung	5 – 50 für bestehende Anlage ⁽¹⁾ ⁽²⁾
		5 – 25 für neue Anlage < 50 MW

⁽¹⁾ Der untere Wert ist für Anlagen mit nachgeschalteten Techniken erreichbar.
⁽²⁾ Der höhere Wert bezieht sich auf einen hohen Anteil von Ölverbrennung und die ausschließliche Anwendbarkeit von Primärtechniken.

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

BVT 36. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung von SO_x-Emissionen in die Luft aus Feuerungsanlagen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

- I. Primär- oder prozessbezogene Techniken auf der Basis einer Auswahl oder einer Behandlung des Brennstoffs, wie z. B.:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Verwendung von Gas anstelle von Flüssigbrennstoff	Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann im Zusammenhang mit der Verfügbarkeit von schwefelarmen Brennstoffen wie z. B. Erdgas eingeschränkt sein, die sich aus der Energiepolitik des Mitgliedstaates ergeben.
ii. Behandlung von Raffinerieheizgas	Die Rest-H ₂ S-Konzentration im Raffinerieheizgas hängt von Behandlungsprozessparametern ab, z. B. vom Aminwäschedruck. Siehe Abschnitt 5.20.3	Bei Gasen mit niedrigem Heizwert, die Carbonylsulfid (COS) enthalten, z. B. aus Verkokungsanlagen, ist vor der H ₂ S-Entfernung möglicherweise ein Konverter notwendig.
iii. Verwendung von schwefelarmem flüssigem Raffineriebrennstoff (RFO), z. B. durch RFO-Auswahl oder durch Hydrotreatment von RFO	Bei der Auswahl des flüssigen Raffineriebrennstoffs für die Verwendung in der Anlage erhalten schwefelarme Brennstoffe den Vorzug. Hydrotreatment dient der Reduzierung des Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalts des Brennstoffs. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit ist eingeschränkt durch die Verfügbarkeit schwefelarmer flüssiger Brennstoffe sowie Kapazitäten für Wasserstoffherzeugung und Schwefelwasserstoff-(H ₂ S)-Behandlung (z. B. Aminwäsche- und Claus-Anlagen).

- II. Sekundäre oder nachgeschaltete Techniken:

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Nicht regenerative Wäsche	Nasswäsche oder Meerwasserwäsche. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit kann in Trockengebieten sowie in Fällen eingeschränkt sein, in denen die bei der Behandlung anfallenden Nebenprodukte (darunter z. B. Abwasser mit hohem Salzgehalt) nicht wiederverwendet oder auf geeignete Weise entsorgt werden können. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit der Technik aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.

ii. Regenerative Wäsche	Einsatz eines speziellen SO_x -absorbierenden Reagens (z. B. Absorptionslösung), das generell die Rückgewinnung von Schwefel als Nebenprodukt eines Regenerationszyklus ermöglicht, bei dem das Reagens wiederverwendet wird. Siehe Abschnitt 5.20.3	Die Anwendbarkeit ist auf den Fall beschränkt, dass regenerierte Nebenprodukte verkauft werden können. Die Nachrüstung bestehender Anlagen kann durch die vorhandene Schwefelrückgewinnungskapazität eingeschränkt sein. Bei bestehenden Anlagen kann die Anwendbarkeit der Technik aufgrund des Platzbedarfs eingeschränkt sein.
iii. Kombiniertes SNO_x -Verfahren	Siehe Abschnitt 5.20.4	Nur anzuwenden bei hohem Rauchgasstrom (z. B. $> 800\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$) und wenn eine kombinierte NO_x - und SO_x -Minderung notwendig ist.

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.13 und Tabelle 5.14.

Tabelle 5.13: BVT-assozierte Emissionswerte für SO_x -Emissionen in die Luft aus einer raffinerieheizgasbefeuerten Feuerungsanlage, ausgenommen Gasturbinen

Parameter	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm^3
SO_2	5 – 35 ⁽¹⁾
⁽¹⁾ In der speziellen Konfiguration einer Raffinerieheizgasbehandlung mit niedrigem Wäscherbetriebsdruck und einem Raffinerieheizgas mit einem H-C-Verhältnis von mehr als 5 kann der höhere Wert der BVT-assozierten Emissionswerte bis zu $45\text{ mg}/\text{Nm}^3$ betragen.	

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

Tabelle 5.14: BVT-assozierte Emissionswerte für SO_2 -Emissionen in die Luft aus Mehrstofffeuerungsanlagen, ausgenommen Gasturbinen und stationäre Gasmotoren

Diese BVT-assozierten Emissionswerte beziehen sich auf die gewichteten Durchschnittsemissionen aus bestehenden Mehrstofffeuerungsanlagen innerhalb der Raffinerie, ausgenommen Gasturbinen und stationäre Gasmotoren.

Parameter	BVT-assoziierter Emissionswert (Monatsmittelwert) mg/Nm^3
SO_2	35 – 600

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

BVT 37. Die BVT zur Verringerung der Emissionen von Kohlenmonoxid (CO) in die Luft aus den Feuerungsanlagen besteht in einer Verbrennungssteuerung.

Beschreibung

Siehe Abschnitt 5.20.5.

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.15.

Tabelle 5.15: BVT-assoziierte Emissionswerte für Kohlenmonoxidemissionen in die Luft aus einer Feuerungsanlage

Parameter	BVT-assoziierte Emissionswerte (Monatsmittelwert) mg/Nm³
Kohlenmonoxid, angegeben als CO	≤ 100

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

5.10 BVT-Schlussfolgerungen für den Veretherungsprozess

BVT 38. Die BVT zur Verringerung der Emissionen in die Luft aus dem Veretherungsprozess besteht in der Gewährleistung der geeigneten Behandlung von Prozessabgasen durch Zuführung in das Raffinerieheizgassystem.

BVT 39. Die BVT zur Verhinderung von Störungen der biologischen Behandlungsanlage besteht im Einsatz eines Vorratstanks und einer geeigneten Produktionsplanung für die Anlage zur Kontrolle des gelösten Gehalts an toxischen Bestandteilen (z. B. Methanol, Ameisensäure, Ether) im Abwasserstrom vor der abschließenden Behandlung.

5.11 BVT-Schlussfolgerungen für den Isomerisationsprozess

BVT 40. Die BVT zur Verringerung der Emissionen von chlorierten Verbindungen in die Luft besteht in der Optimierung des Einsatzes chlorierter organischer Verbindungen zwecks Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität bei Vorhandensein eines derartigen Prozesses oder im Einsatz nicht chlorierter katalytischer Systeme.

5.12 BVT-Schlussfolgerungen für die Erdgasraffinerie

BVT 41. Die BVT zur Verringerung der Schwefeldioxidemissionen in die Luft aus der Erdgasanlage besteht in der Anwendung der BVT 54.

BVT 42. Die BVT zur Verringerung der Stickoxid-(NO_x)-Emissionen in die Luft aus der Erdgasanlage besteht in der Anwendung der BVT 34.

BVT 43. Die BVT zur Vermeidung der Emissionen von in Rohgas enthaltenem Quecksilber besteht in der Entfernung des Quecksilbers und der Rückgewinnung des quecksilberhaltigen Schlammes zur Abfallentsorgung.

5.13 BVT-Schlussfolgerungen für den Destillationsprozess

BVT 44. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung des Abwasseranfalls durch den Destillationsprozess besteht im Einsatz von Flüssigkeitsringvakuumumpen oder Oberflächenkondensatoren.

Anwendbarkeit

Ist bei einigen Nachrüstungen eventuell nicht anwendbar. Bei neuen Anlagen werden möglicherweise Vakuumumpen entweder in Kombination oder nicht in Kombination mit Dampfjektoren benötigt, um ein hohes Vakuum (10 mm Hg) zu erzielen. Außerdem sollte bei Ausfall der Vakuumpumpe ein Ersatzaggregat bereitstehen.

BVT 45. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung der Wasserverschmutzung durch den Destillationsprozess besteht darin, das Sauerwasser der Strippanlage zuzuführen.

BVT 46. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung von Emissionen in die Luft aus Destillationsanlagen besteht in der Gewährleistung der geeigneten Behandlung von Prozessabgasen, insbesondere von unkondensierbaren Abgasen, durch Sauer gasentfernung vor der Weiterverwendung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar für Rohöl- und Vakuumdestillationsanlagen. Eventuell nicht anwendbar für separate Schmieröl- und Bitumenraffinerien mit Emissionen von Schwefelverbindungen von weniger als 1 t/d. Bei speziellen Raffineriekonfigurationen kann die Anwendbarkeit aufgrund von beispielsweise notwendigen umfangreichen Rohrinstallationen, Kompressoren oder zusätzlichen Aminbehandlungskapazitäten eingeschränkt sein.

5.14 BVT-Schlussfolgerungen für den Produktraffinationsprozess

BVT 47. Die BVT zur Verringerung der Emissionen in die Luft aus dem Produktraffinationsprozess besteht in der Gewährleistung einer geeigneten Entsorgung von Abgasen, insbesondere von geruchsbeladener Abluft aus den Entschwefelungsanlagen durch deren Zuführung zur Vernichtung, z. B. durch Verbrennung.

Anwendbarkeit

Allgemein anwendbar bei Produktraffinationsprozessen, bei denen die Gasströme den Beseitigungsanlagen sicher zugeführt werden können. Eventuell aus Sicherheitsgründen nicht anwendbar bei Entschwefelungsanlagen.

BVT 48. Die BVT zur Verringerung des Abfall- und Abwasseranfalls bei Verwendung von Laugen in einem Produktraffinationsprozess besteht in der Kaskadenführung der Lauge und in einem Gesamtmanagement von Ablaugen, einschließlich Recycling nach geeigneter Behandlung, z. B. durch Strippen.

5.15 BVT-Schlussfolgerungen für Lager- und Umschlagprozesse

BVT 49. Die BVT zur Verminderung von VOC-Emissionen in die Luft bei der Lagerung flüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen besteht im Einsatz von Schwimmdachtanks mit Hochleistungsdichtungen oder Festdachtanks mit Anschluss an eine Dampfrückgewinnungsanlage.

Beschreibung

Hochleistungsdichtungen sind spezielle Vorrichtungen zur Begrenzung von Dampfverlusten, z. B. verbesserte Primärdichtungen, zusätzliche (sekundäre oder tertiäre) Mehrfachdichtungen (je nach ausgestoßener Schadstoffmenge).

Anwendbarkeit

Die Anwendbarkeit von Hochleistungsdichtungen kann bei Nachrüstung tertiärer Dichtungen an bestehenden Lagertanks eingeschränkt sein.

BVT 50. Die BVT zur Verringerung von VOC-Emissionen in die Luft bei der Lagerung flüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Manuelle Reinigung von Rohöltanks	Die Öltankreinigung erfolgt durch Arbeitskräfte, die in den Tank einsteigen und den Ölschlamm händisch entfernen.	Allgemein anwendbar
ii. Verwendung einer Anlage mit geschlossenem Kreislauf	Für Inneninspektionen werden Tanks regelmäßig entleert, gereinigt und entgast. Diese Reinigung umfasst auch das Auflösen der Tankbodenrückstände. Anlagen mit geschlossenem Kreislauf, die sich mit additiven mobilen Umweltschutztechniken kombinieren lassen, verhindern oder mindern VOC-Emissionen.	Die Anwendbarkeit kann z. B. durch die Art der Rückstände, den Tankdachaufbau oder die Tankmaterialien begrenzt sein.

BVT 51. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung von Emissionen in den Boden und das Grundwasser bei der Lagerung flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Instandhaltungsprogramm inklusive Überwachung, Verhinderung und Kontrolle von Korrosion	Ein Managementsystem mit Lecküberwachung und betrieblichen Kontrollmaßnahmen zur Überfüllsicherung, periodischen Bestandserfassungen und risikobasierten Tankinspektionen zum Nachweis der Unversehrtheit sowie Instandhaltungsmaßnahmen zur Verbesserung der Tankdichtigkeit. Hierzu gehört auch eine folgenorientierte systemische Reaktion auf Stoffaustritte unter Einleiten von Gegenmaßnahmen noch bevor austretende Stoffmengen in das Grundwasser eindringen können. Während Instandhaltungsperioden besonders zu verstärken.	Allgemein anwendbar
ii. Doppelbodentanks	Ein zweiter undurchlässiger Boden als Schutzmaßnahme gegen primäre Stoffaustritte.	Allgemein anwendbar für neue Tanks und nach Ertüchtigung bestehender Tanks. ⁽¹⁾
iii. Undurchlässige Membranauskleidungen	Durchgängiger Leckschutz unter der gesamten Bodenfläche des Tanks.	Allgemein anwendbar für neue Tanks und nach Ertüchtigung bestehender Tanks. ⁽¹⁾
iv. Ausreichender Auffangraum für Tanklager	Ein Auffangraum wird zur Rückhaltung großer Flüssigkeitsmengen ausgelegt, die durch Bersten des Tankmantels oder bei Überlaufen des Tanks entstehen (Umwelt- und Sicherheitsmaßnahme). Die Größe und die baulichen Anforderungen unterliegen in der Regel örtlichen Vorschriften.	Allgemein anwendbar
(1) Die allgemeine Anwendbarkeit der Techniken ii und iii gilt eventuell nicht bei Tanks, die für die Lagerung von Produkten bestimmt sind, die für den Umschlag unter Wärmezufuhr verflüssigt werden müssen, z. B. Bitumen, und bei denen Leckagen aufgrund der Erstarrung des Produkts unwahrscheinlich sind.		

BVT 52. Die BVT zur Vermeidung oder Verringerung von VOC-Emissionen in die Luft bei der Befüllung und Entnahme flüchtiger flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen besteht in einer der folgenden Techniken oder in einer Kombination der folgenden Techniken, um eine Rückgewinnungsrate von mindestens 95 % zu erreichen.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit ⁽¹⁾
Dämpferückgewinnung durch: i. Kondensation ii. Absorption iii. Adsorption iv. Abscheidung im Membranverfahren v. Hybridsysteme	Siehe Abschnitt 5.20.6	Allgemein anwendbar bei Befüllungs-/Entleerungsvorgängen mit einem Jahresdurchsatz von > 5 000 m ³ /a. Nicht anwendbar bei Befüllungs-/Entleerungsvorgängen für Hochseeschiffe mit einem Jahresdurchsatz von < 1 Mio. m ³ /a.
⁽¹⁾ An Stelle einer Dämpferückgewinnungsanlage kann eine Dampfbeseitigungsanlage (z. B. Dampfverbrennung) verwendet werden, wenn die Dämpferückgewinnung unsicher oder wegen der Menge der anfallenden Rückdämpfe technisch unmöglich ist.		

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.16.

Tabelle 5.16 BVT-assozierte Emissionswerte für NMVOC- und Benzolemissionen in die Luft aus den Befüllungs- und Entleerungsvorgängen bei flüchtigen flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen

Parameter	BVT-assoziierter Emissionswert (Stundenmittelwert) ⁽¹⁾
NMVOC	0,15 – 10 g/Nm ³ ⁽²⁾ ⁽³⁾
Benzol ⁽³⁾	< 1 mg/Nm ³
⁽¹⁾ Stundenwerte im kontinuierlichen Betrieb, dargestellt und gemessen gemäß Richtlinie 94/63/EG. ⁽²⁾ Unterer Wert mit zweistufigen Hybridsystemen erzielbar. Oberer Wert mit einstufigem Adsorptions- oder Membranverfahren erreichbar. ⁽³⁾ Benzol-Überwachung gegebenenfalls nicht notwendig, wenn die NMVOC-Emissionen am unteren Ende des Wertebereichs liegen.	

5.16 BVT-Schlussfolgerungen für Visbreaking und andere thermische Prozesse

BVT 53. Die BVT zur Verringerung der Emissionen in Gewässer aus dem Visbreaking und anderen thermischen Prozessen besteht in der Sicherstellung der Abwasserbehandlung mit den Techniken nach BVT 11.

5.17 BVT-Schlussfolgerungen für die Abgasentschwefelung

BVT 54. Die BVT zur Verringerung von Schwefelemissionen in die Luft aus Schwefelwasserstoff-(H₂S)-haltigen Abgasen besteht in der Verwendung aller unten angegebenen Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit ⁽¹⁾
i. Sauergasentfernung, z. B. durch Aminbehandlung	Siehe Abschnitt 5.20.3	Allgemein anwendbar
ii. Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG), z. B. nach dem Claus-Verfahren	Siehe Abschnitt 5.20.3	Allgemein anwendbar
iii. Tailgas-Behandlungsanlage (TGTU)	Siehe Abschnitt 5.20.3	Bei Nachrüstung an einer bestehenden SRG-Anlage eventuell eingeschränkt anwendbar, je nach Größe der SRG und Konfiguration der Anlagen und Art des bestehenden Schwefelrückgewinnungsprozesses.
⁽¹⁾ Gegebenenfalls nicht anwendbar bei separaten Schmierstoff- oder Bitumenraffinerien mit einem Ausstoß von Schwefelverbindungen unter 1 t/d		

BVT-assozierte Umweltleistungswerte: Siehe Tabelle 5.17.

Tabelle 5.17: BVT-assozierte Umweltleistungswerte für eine Anlage zur Abgasschwefel-(H₂S)-Rückgewinnung

	BVT-assozierte Umweltleistung (Monatsmittelwert)
Sauergasentfernung	Eliminiert Schwefelwasserstoff (H ₂ S) aus dem behandelten Raffineriegas zur Einhaltung der BVT-assozierten Emissionswerte der Gasfeuerung für BVT 36.
Wirkungsgrad der Schwefelrückgewinnung ⁽¹⁾	Neue Anlage: 99,5 – > 99,9 % Bestehende Anlage: ≥ 98,5 %
⁽¹⁾ Der Wirkungsgrad der Schwefelrückgewinnung wird über die gesamte Behandlungskette berechnet (einschließlich SRG und TGTU) und als der im Austrag rückgewonnene Anteil des im Eintrag enthaltenen Schwefels ermittelt. Enthält die angewandte Technik keine Schwefelrückgewinnung (z. B. Gaswäsche mit Meerwasser), wird hierunter der Wirkungsgrad der Schwefelbeseitigung verstanden, ermittelt als der prozentuale Schwefelanteil, der durch die gesamte Behandlungskette beseitigt wird.	

Die zugehörige Überwachung ist in BVT 4 angegeben.

5.18 BVT-Schlussfolgerungen für Fackelanlagen

BVT 55. Die BVT zur Vermeidung von Emissionen aus Fackelanlagen in die Luft besteht darin, das Abfackeln nur zur Wahrung der Sicherheit oder bei besonderen Betriebszuständen (z. B. Hochfahren, Herunterfahren) einzusetzen.

BVT 56. Die BVT zur Verringerung von Emissionen aus Fackelanlagen in die Luft, wenn das Abfackeln unerlässlich ist, besteht in der Verwendung der nachfolgend angegebenen Techniken.

Technik	Beschreibung	Anwendbarkeit
i. Fachgerechte Anlagenplanung	Siehe Abschnitt 5.20.7	Anwendbar bei neuen Anlagen. Bestehende Anlagen können mit einer Fackelgasrückgewinnung nachgerüstet werden.
ii. Anlagenmanagement	Siehe Abschnitt 5.20.7	Allgemein anwendbar
iii. Fachgerechte Planung der Fackelsysteme	Siehe Abschnitt 5.20.7	Anwendbar bei neuen Anlagen.
iv. Überwachung und Protokollierung	Siehe Abschnitt 5.20.7	Allgemein anwendbar

5.19 BVT-Schlussfolgerungen für das integrierte Emissionsmanagement

BVT 57. Die BVT für eine Gesamtreduzierung von NO_x-Emissionen in die Luft aus Feuerungsanlagen und katalytischen Wirbelschichtspaltanlagen (FCC-Anlagen) besteht in einer Technik des integrierten Emissionsmanagements als Alternative zur Anwendung von BVT 24 und BVT 34.

Beschreibung

Die Technik besteht aus einem integrierten Management der NO_x-Emissionen einiger oder sämtlicher Feuerungs- und FCC-Anlagen einer Raffinerie, indem die geeignetste BVT-Kombination in den verschiedenen betroffenen Anlagen eingeführt und angewendet sowie auf ihre Wirksamkeit überwacht wird, so dass sichergestellt ist, dass die resultierenden Gesamtemissionen die Emissionswerte einhalten oder unterschreiten, die erreichbar wären, würden die BVT-assoziierten Emissionswerte nach BVT 24 und BVT 34 einzeln für jede Anlage angewendet.

Diese Technik eignet sich insbesondere für Ölraffinerien

- mit einer anerkannt hohen Standortkomplexität und vielfältigen Feuerungs- und Prozessanlagen mit gegenseitiger Abhängigkeit bei den Einsatzstoffen und der Energieversorgung,
- mit häufig notwendigen Prozessanpassungen in Abhängigkeit von der Qualität des angelieferten Rohöls,
- mit der technischen Notwendigkeit, einen Teil der Prozessrückstände als internen Brennstoff zu verwenden, wodurch der Brennstoffmix entsprechend den Prozessanforderungen häufig anzupassen ist.

BVT-assozierte Emissionswerte: Siehe Tabelle 5.18.

Darüber hinaus gelten für jede neue Feuerungsanlage oder neue FCC-Anlage, die in das integrierte Emissionsmanagementsystem einbezogen wird, auch die in BVT 24 und BVT 34 angegebenen BVT-bezogenen Emissionswerte.

Tabelle 5.18: BVT-assozierte Emissionswerte für NO_x-Emissionen in die Luft bei Anwendung von BVT 57

Der BVT-assozierte Emissionswert für NO_x-Emissionen aus den von BVT 57 erfassten Anlagen, angegeben als Monatsmittelwert in mg/Nm³, entspricht oder unterschreitet das gewichtete Mittel der NO_x-Konzentrationen (angegeben als Monatsmittelwert in mg/Nm³), die erreichbar wären, würden in der Praxis bei jeder dieser Anlagen Techniken angewandt, mit denen die betroffenen Anlagen die folgenden Werte einhalten könnten:

- bei katalytischen Spaltanlagen (Regeneratoren): der BVT-assozierte Emissionswertebereich gemäß Tabelle 5.4 (BVT 24),
- bei Feuerungsanlagen, die Raffineriebrennstoffe allein oder gleichzeitig mit anderen Brennstoffen verbrennen: die BVT-assozierten Emissionswertebereiche gemäß Tabelle 5.9, Tabelle 5.10 und Tabelle 5.11 (BVT 34).

Dieser BVT-assozierte Emissionswert wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\frac{\sum[(\text{Rauchgasvolumenstrom der betreffenden Anlage}) \times (\text{NO}_x\text{-Konzentration, die für diese Anlage erreicht würde})]}{\sum (\text{Rauchgasvolumenstrom aller betreffenden Anlagen})}$$

Anmerkungen:

- Anwendbar sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Referenzbedingungen für Sauerstoff.

2. Die Gewichtung der Emissionswerte der einzelnen Anlagen erfolgt auf Grundlage des Rauchgasvolumenstroms der betreffenden Anlage, angegeben als Monatsmittelwert (Nm^3/h), der bei Normalbetrieb dieser Anlage in der Raffinerie repräsentativ ist (unter Anwendung der Referenzbedingungen nach Anmerkung 1).
3. Bei wesentlichen und strukturellen Änderungen bei den Brennstoffen mit Einfluss auf den für eine Anlage anwendbaren BVT-assoziierten Emissionswert, bei anderen wesentlichen oder strukturellen Änderungen an Beschaffenheit oder Funktionsweise der betreffenden Anlagen, bei ihrer Erneuerung oder Erweiterung oder bei Bereitstellung zusätzlicher Feuerungsanlagen oder FCC-Anlagen sind die in Tabelle 5.18 festgelegten BVT-assoziierten Emissionswerte entsprechend anzupassen.

Überwachung in Verbindung mit BVT 57

Die BVT für die Überwachung von NO_x -Emissionen im Rahmen einer Technik des integrierten Emissionsmanagements entspricht den Angaben in BVT 4, wobei folgende Ergänzungen hinzukommen:

- ein Überwachungsplan mit einer Beschreibung der überwachten Prozesse, einer Liste der je Prozess überwachten Emissionsquellen und -ströme (Produkte, Abgase) und einer Beschreibung der verwendeten Methodik (Berechnungen, Messungen) sowie der zugrunde liegenden Annahmen und des dazugehörigen Konfidenzniveaus,
- kontinuierliche Überwachung des Rauchgasvolumenstroms der jeweiligen betroffenen Anlage entweder durch unmittelbare Messung oder durch ein gleichwertiges Verfahren,
- ein Datenmanagementsystem zur Erfassung, Verarbeitung und Berichtsprotokollierung aller Überwachungsdaten, die benötigt werden, um die Emissionen aus den in der integrierten Emissionsmanagementtechnik erfassten Schadstoffquellen zu ermitteln.

BVT 58. Die BVT für eine Gesamtreduzierung von SO₂-Emissionen in die Luft aus Feuerungsanlagen, katalytischen Wirbelschichtspaltanlagen (FCC-Anlagen) und Abgasschwefelrückgewinnungsanlagen besteht in einer Technik des integrierten Emissionsmanagements als Alternative zur Anwendung von BVT 26, BVT 36 und BVT 54.

Beschreibung

Die Technik besteht aus einem integrierten Management der SO₂-Emissionen einiger oder sämtlicher Feuerungsanlagen, FCC-Anlagen und Abgasschwefelrückgewinnungsanlagen einer Raffinerie, indem die geeignetste BVT-Kombination in den verschiedenen betroffenen Anlagen eingeführt und angewendet sowie auf ihre Wirksamkeit überwacht wird, so dass sichergestellt ist, dass die resultierenden Gesamtemissionen die Emissionswerte einhalten oder unterschreiten, die erreichbar wären, würden die BVT-assozierten Emissionswerte nach BVT 26 und BVT 36 sowie die BVT-assozierten Umweltleistungswerte nach BVT 54 einzeln für jede Anlage angewendet.

Diese Technik eignet sich insbesondere für Ölraffinerien

- mit einer anerkannt hohen Standortkomplexität und vielfältigen Feuerungs- und Prozessanlagen mit gegenseitiger Abhängigkeit bei den Einsatzstoffen und der Energieversorgung,
- mit häufig notwendigen Prozessanpassungen in Abhängigkeit von der Qualität des angelieferten Rohöls,
- mit der technischen Notwendigkeit, einen Teil der Prozessrückstände als internen Brennstoff zu verwenden, wodurch der Brennstoffmix entsprechend den Prozessanforderungen häufig anzupassen ist.

BVT-assoziierter Emissionswert: Siehe Tabelle 5.19.

Darüber hinaus gelten für jede neue Feuerungsanlage, neue FCC-Anlage oder neue Abgasschwefelrückgewinnungsanlage, die in das integrierte Emissionsmanagementsystem einbezogen wird, auch die in BVT 26 und BVT 36 angegebenen BVT-bezogenen Emissionswerte sowie die in BVT 54 dargelegten BVT-assozierten Umweltleistungswerte.

Tabelle 5.19: BVT-assozierte Emissionswerte für SO₂-Emissionen in die Luft bei Anwendung von BVT 58

Der BVT-assozierte Emissionswert für SO₂-Emissionen aus den von BVT 58 erfassten Anlagen, angegeben als Monatsmittelwert in mg/Nm³, entspricht oder unterschreitet das gewichtete Mittel der SO₂-Konzentrationen (angegeben als Monatsmittelwert in mg/Nm³), die erreichbar wären, würden in der Praxis bei jeder dieser Anlagen Techniken angewandt, mit denen die betroffenen Anlagen die folgenden Werte einhalten könnten:

- bei katalytischen Spaltanlagen (Regeneratoren): die BVT-assozierten Emissionswertebereiche gemäß Tabelle 5.6 (BVT 26),
- bei Feuerungsanlagen, die Raffineriebrennstoffe allein oder gleichzeitig mit anderen Brennstoffen verbrennen: die BVT-assozierten Emissionswertebereiche gemäß Tabelle 5.13 und Tabelle 5.14: (BVT 36) und
- bei Abgasschwefelrückgewinnungsanlagen: die BVT-assozierten Umweltleistungswertebereiche gemäß **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** (BVT 54).

Dieser BVT-assozierte Emissionswert wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$\frac{\sum[(\text{Rauchgasvolumenstrom der betreffenden Anlage}) \times (\text{SO}_2\text{-Konzentration, die für diese Anlage erreicht würde})]}{\sum (\text{Rauchgasvolumenstrom aller betreffenden Anlagen})}$$

Anmerkungen:

1. Anwendbar sind die in Tabelle 5.1 angegebenen Referenzbedingungen für Sauerstoff.
2. Die Gewichtung der Emissionswerte der einzelnen Anlagen erfolgt auf Grundlage des Rauchgasvolumenstroms der betreffenden Anlage, angegeben als Monatsmittelwert (Nm^3/h), der bei Normalbetrieb dieser Anlage in der Raffinerie repräsentativ ist (unter Anwendung der Referenzbedingungen nach Anmerkung 1).
3. Bei wesentlichen und strukturellen Änderungen bei den Brennstoffen mit Einfluss auf den für eine Anlage anwendbaren BVT-assoziierten Emissionswert, bei anderen wesentlichen oder strukturellen Änderungen an Beschaffenheit oder Funktionsweise der betreffenden Anlagen, bei ihrer Erneuerung oder Erweiterung oder bei Bereitstellung zusätzlicher Feuerungs-, FCC- oder Abgasschwefelrückgewinnungsanlagen sind die in Tabelle 5.19 festgelegten BVT-assoziierten Emissionswerte entsprechend anzupassen.

Überwachung in Verbindung mit BVT 58

Die BVT für die Überwachung von SO_2 -Emissionen im Rahmen eines Verfahrens des integrierten Emissionsmanagements entspricht den Angaben in BVT 4, wobei folgende Ergänzungen hinzukommen:

- ein Überwachungsplan mit einer Beschreibung der überwachten Prozesse, einer Liste der je Prozess überwachten Emissionsquellen und -ströme (Produkte, Abgase) und einer Beschreibung der verwendeten Methodik (Berechnungen, Messungen) sowie der zugrunde liegenden Annahmen und des dazugehörigen Konfidenzniveaus,
- kontinuierliche Überwachung des Rauchgasvolumenstroms der jeweiligen betroffenen Anlage entweder durch unmittelbare Messung oder durch ein gleichwertiges Verfahren,
- ein Datenmanagementsystem zur Erfassung, Verarbeitung und Berichtsprotokollierung aller Überwachungsdaten, die benötigt werden, um die Emissionen aus den in der integrierten Emissionsmanagementtechnik erfassten Schadstoffquellen zu ermitteln.

GLOSSAR

5.20 Beschreibung von Techniken zur Vermeidung und Steuerung der Emissionen in die Luft

5.20.1 Staub

Technik	Beschreibung
Elektrostatischer Abscheider (ESA)	Elektrostatische Abscheider laden Partikel elektrisch auf und trennen diese Partikel dann unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes ab. Elektrostatische Abscheider kommen unter den unterschiedlichsten Anwendungsbedingungen zum Einsatz. Der Wirkungsgrad kann von der Anzahl der Felder, der Verweilzeit (Größe), den katalytischen Eigenschaften und vorgeschalteten Partikelfiltern abhängen. Bei FCC-Anlagen werden in der Regel ESA mit 3 Feldern und 4 Feldern verwendet. ESA können trocken arbeiten oder mit Ammoniak einspritzung zur besseren Partikelerfassung verwendet werden. Bei der Kalzinierung von Grünkoks kann es zu einer verminderten Abscheideleistung kommen, da sich Kokspartikel schwer aufladen lassen.
Mehrstufige Zyklonabscheider (Multizyklone)	Den beiden Zyklonstufen nachgeschaltete Sammelvorrichtung nach dem Fliehkraftprinzip. Diese Abscheiderkonfiguration wird als „dritte Stufe“ (Third Stage Separator, TSS) bezeichnet; sie besteht aus einem einzigen Behälter, der viele konventionelle Zyklone oder eine verbesserte Wirbelrohr-Technologie enthält. Bei FCC-Anlagen hängt die Leistung hauptsächlich von der Partikelkonzentration und Größenverteilung der feinen Katalysatorpartikel nach den regenerations-internen Zyklonen ab.
Zentrifugalwäscher	Zentrifugalwäscher kombinieren Fliehkraftprinzip und Intensivkontakt mit Wasser, z. B. Venturiwäscher.
Blowback-Filter der dritten Stufe	Blowback-Filter sind Rückspülfilter aus Keramik- oder Sintermetall, auf deren Oberfläche die zurückgehaltenen Feststoffe einen Filterkuchen bilden, der anschließend durch Auslösen einer Umkehrströmung abgelöst wird. Die abgelösten Feststoffe werden dann aus dem Filtersystem herausgespült.

5.20.2 Stickstoffoxide (NO_x)

Technik	Beschreibung
Modifizierung der Verbrennung	
Gestufte Verbrennung	• Luftstufung – unterstöchiometrische Feuerung in einer ersten Stufe und anschließende Zugabe der restlichen Luft bzw. des restlichen Sauerstoffs in den Brennraum zur vollständigen Verbrennung. • Brennstoffstufung – eine impulsarme Primärflamme entwickelt sich im Brennerhals; eine Sekundärflamme überdeckt die Wurzel der Primärflamme zur Senkung ihrer Kerntemperatur.
Rauchgasrezirkulation	Rückführung von Abgas aus der Feuerung in die Flamme zur Verminderung des Sauerstoffgehalts und damit der Flammentemperatur. Spezielle Brenner mit interner Rückführung der Verbrennungsgase zur Kühlung der Flammenwurzeln und Reduzierung des Sauerstoffgehalts im heißesten Bereich der Flammen
Verwendung von Brennern Low-NO _x -Brennern (LNB)	Diese Technik (inkl. ultra-low-NO_x-Brenner) beruht auf dem Prinzip der Reduzierung der Spitzentemperaturen der Flammen, was eine Verzögerung der dennoch vollständigen Verbrennung bewirkt und die Wärmeübertragung erhöht (erhöhte Flammenstrahlung). Die Technik kann mit einer modifizierten Gestaltung der Brennkammer einhergehen. Ultra-NO_x-arme Brenner (ULNB) werden mit Verbrennungsstufung (Luft/Brennstoff) und mit Rauchgasrezirkulation ausgelegt. Bei Gasturbinen werden NO_x-arme Trockenbrenner (DLNB) eingesetzt.
Optimierung der Verbrennung	Unter ständiger Überwachung geeigneter Verbrennungsparameter (z. B. O₂, CO-Gehalt, Mischungsverhältnis Brennstoff/Luft (oder Brennstoff/Sauerstoff), unverbrannte Bestandteile) verwendet diese Technik regeltechnische Einrichtungen zur Erzielung optimaler Verbrennungsbedingungen.
Einspritzen eines Verdünnungsmittels	In die Verbrennungsanlage werden inerte Verdünnungsmittel eingespritzt, wie z. B. Rauchgas, Dampf, Wasser, Stickstoff, die die Flammentemperatur reduzieren und dadurch die NO_x-Konzentration in den Rauchgasen vermindern.
Selektive katalytische Reduktion (SCR)	Dieses Verfahren beruht auf der Reduktion von NO_x zu Stickstoff durch Reaktion mit Ammoniak (in der Regel in wässriger Lösung) in einem Katalysatorbett bei einer optimalen Betriebstemperatur von ca. 300 – 450 °C. Es können eine oder zwei Katalysatorschichten verwendet werden. Mit größeren Katalysatormengen (zwei Schichten) wird eine stärkere NO_x-Reduktion erreicht.
Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)	Dieses Verfahren beruht auf der Reduktion von NO_x zu Stickstoff durch Reaktion mit Ammoniak oder Harnstoff bei hohen Temperaturen. Für eine optimale Reaktion muss die Betriebstemperatur in einem Fenster von 900 °C bis 1050 °C gehalten werden.
Niedertemperatur-Oxidation von NO _x	Beim Niedertemperatur-Oxidationsverfahren wird Ozon bei optimalen Temperaturen von unter 150 °C in einen Rauchgasstrom eingeblasen, um unlösliches NO und NO₂ zu hochlöslichem N₂O₅ zu oxidieren. Das N₂O₅ wird in einem Nasswäscher ausgewaschen und bildet schwach salpetersaures Abwasser, das in Anlageprozessen verwendet oder zur Abgabe neutralisiert werden kann und gegebenenfalls eine weitere Entfernung von Stickstoff erfordert.

5.20.3 Schwefeloxide (SO_x)

Technik	Beschreibung
Behandlung von Raffinerieheizgas (RFG)	Auch wenn einige Raffinerieheizgase originär schwefelfrei sind (z. B. bei katalytischen Reformierungs- und Isomerisationsverfahren), werden bei den meisten anderen Prozessen schwefelhaltige Gase produziert (z. B. Abgase aus Visbreaking-, Hydrotreatment- oder katalytischen Spaltanlagen). Diese Gasströme müssen auf geeignete Weise entschwefelt werden (z. B. durch Sauergasentfernung – siehe unten – zur Beseitigung von H ₂ S), bevor sie ins RFG-System eingeleitet werden.
Entschwefelung von flüssigem Raffineriebrennstoff (RFO) durch Hydrotreatment	Zusätzlich zur Auswahl von schwefelarmem Rohöl erfolgt die Brennstoffentschwefelung im Hydrotreatment-Prozess (siehe unten), bei dem Hydrierungsreaktionen stattfinden und zu einer Reduktion des Schwefelgehalts führen.
Verwendung von Gas anstelle von Flüssigbrennstoff	Ersatz von flüssigem Raffineriebrennstoff (in der Regel Schweröle, die Schwefel, Stickstoff, Metalle usw. enthalten) durch standort eigenes Flüssiggas (LPG) oder Raffinerieheizgas (RFG) oder durch fremdbezogene gasförmige Brennstoffe (z. B. Erdgas) mit geringem Gehalt an Schwefel- und sonstigen unerwünschten Bestandteilen. In den einzelnen Verbrennungsanlagen ist bei Mischfeuerung jeweils ein Mindestanteil von flüssiger Feuerung notwendig, um die Flammenstabilität sicherzustellen.
Verwendung von SO _x -reduzierenden Katalysatorzusätzen	Verwendung eines Stoffes (z. B. Metalloxyd-katalysators), der den Schwefel zusammen mit Koks vom Regenerator zurück zum Reaktor überträgt. Das ist in der Fahrweise der vollständigen Verbrennung weitaus effizienter als bei tiefer partieller Verbrennung. Anmerkung: SO _x -reduzierende Katalysatorzusätze können sich nachteilig auf andere Emissionswerte auswirken, zum einen beim Staub durch erhöhte abriebbedingte Katalysatorverluste, zum anderen bei NO _x durch Mitbegünstigung von CO bei gleichzeitiger Oxidierung von SO ₂ zu SO ₃ .
Hydrotreatment	Hydrotreatment basiert auf Hydrierreaktionen zur Erzeugung schwefel armer Brennstoffe (z. B. Otto- und Dieselkraftstoffe mit maximal 10 ppm Schwefelgehalt) und Optimierung der Prozesskonfiguration (Umwandlung von Schwerrückständen und Mitteldestillat-Produktion). Der Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalt des Einsatzgutes wird hierdurch reduziert. Da Wasserstoff benötigt wird, ist eine ausreichende Produktionskapazität erforderlich. Da der Schwefel aus dem Einsatzgut im Prozessgas in Schwefelwasserstoff (H ₂ S) überführt wird, kann auch die Behandlungskapazität (z. B. Aminwäsche- und Claus-Anlagen) einen möglichen Engpass bilden.
Sauer gasentfernung, z. B. durch Aminbehandlung	Abscheidung von saurem Gas (hauptsächlich Schwefelwasserstoff) aus den Brenngasen durch Lösung des Gases in einem chemischen Lösemittel (Absorption) Als Lösemittel werden hierfür gewöhnlich Amine eingesetzt. Diese Behandlung ist in der Regel als erster Schritt erforderlich, ehe elementarer Schwefel in der SRG rückgewonnen werden kann.
Schwefelrückgewinnungsanlage (SRG)	Spezielle Anlage, in der Regel mit einem Claus-Prozess, zur Entschwefelung H ₂ S-reicher Gasströme aus Aminbehandlungsanlagen und Sauerwasserstrippern. Der SRG ist in der Regel eine Tailgas-Behandlungsanlage (TGTU) zur H ₂ S-Restbeseitigung nachgeschaltet.

Technik	Beschreibung
Tailgas-Behandlungsanlage (TGTU)	Eine Familie von Techniken ergänzend zur SRG zur besseren Beseitigung von Schwefelverbindungen. Diese Techniken lassen sich grundsätzlich in vier Kategorien unterteilen: • direkte Oxidation zu Schwefel • Fortführung der Claus-Reaktion (unterhalb des Taupunkts) • Oxidation zu SO_2 und Rückgewinnung von Schwefel aus SO_2 • Reduktion zu H_2S und Rückgewinnung von Schwefel aus diesem H_2S (z. B. Aminprozess)
Nasswäsche	Beim Verfahren der Nasswäsche werden gasförmige Verbindungen in einer geeigneten Flüssigkeit (Wasser oder alkalische Lösung) gelöst. Eine gleichzeitige Abscheidung von Feststoffen und gasförmigen Verbindungen ist möglich. Im Anschluss an die Nasswäsche sind die Rauchgase mit Wasser gesättigt; vor der Freisetzung der Rauchgase müssen allerdings die Tröpfchen abgetrennt werden. Die so abgetrennte Flüssigkeit muss einem Verfahren zur Abwasserbehandlung unterzogen werden; die nicht löslichen Bestandteile werden durch Sedimentation oder Filtration abgeschieden. Die Technik ist je nach Art der Waschlösung • nicht regenerativ (z. B. Natrium oder Magnesium) oder • regenerativ (z. B. Amin oder Soda). Je nach Art des Kontakts benötigen die verschiedenen Techniken beispielsweise • Venturiwäscher, die die Energie des einströmenden Gases nutzen, indem sie es mit der Flüssigkeit besprühen, • Füllkörperkolonnen, Plattentürme, Sprühwäscher. Sollen Gaswäscher hauptsächlich für die SO_x-Beseitigung eingesetzt werden, ist eine geeignete konstruktive Lösung mit effektiver Entstaubung notwendig. Die typische SO_x-Entschwefelungsleistung liegt im Bereich 85-98 %.
Nicht regenerative Wäsche	Diese verwendet eine natrium- oder magnesiumhaltige Lösung als alkalisches Reagens für die Absorption von SO_x, in der Regel als Sulfate. Techniken verwenden z. B. • Nasskalkstein • Ammoniaklösung • Meerwasser (siehe unten).
Gaswäsche mit Meerwasser	Eine spezielle Art der nicht regenerativen Gaswäsche nutzt als Lösungsmittel das Meerwasser mit seiner natürlichen Alkalität. Hierbei ist in der Regel eine vorgeschaltete Entstaubung erforderlich.
Regenerative Wäsche	Einsatz eines speziellen SO_x-absorbierenden Reagens (z. B. Absorptionslösung), das generell die Rückgewinnung von Schwefel als Nebenprodukt eines Regenerationszyklus ermöglicht, bei dem das Reagens wiederverwendet wird.

5.20.4 Kombinierte Techniken (SO_x , NO_x und Staub)

Nasswäsche	Siehe Abschnitt 5.20.3
Kombinierte SNO_x -Technik	Kombinierte Technik zur Beseitigung von SO_x, NO_x und Staub, wobei zuerst eine Entstaubung (ESA) stattfindet, gefolgt von verschiedenen speziellen katalytischen Prozessen. Die Schwefelverbindungen werden als konzentrierte Schwefelsäure in handelsüblicher Qualität zurückgewonnen, während NO_x zu N_2 reduziert wird. Die Gesamtentschwefelungsleistung (SO_x) liegt im Bereich 94 – 96,6 %. Die Gesamtentstickungsleistung (NO_x) liegt im Bereich 87 – 90 %.

5.20.5 Kohlenstoffmonoxid (CO)

Technik	Beschreibung

Steuerung des Verbrennungsvorgangs	Der Anstieg der CO-Emissionen durch Änderungen an der Verbrennung (Primärtechniken) zur Reduzierung der NO _x -Emissionen lässt sich durch eine sorgfältige Steuerung der Betriebsparameter begrenzen.
Katalysatoren mit CO-Oxidationspromotoren	Verwendung eines Stoffes zur selektiven Förderung der Oxidation von CO zu CO ₂ (Verbrennung)
CO-Boiler zur Kohlenmonoxidverbrennung	Spezielle Nachverbrennungsanlage, in der das im Rauchgas vorhandene CO nach der Katalysatorregeneration zur Energierückgewinnung genutzt wird. Der CO-Boiler wird gewöhnlich nur bei FCC-Anlagen mit partieller Verbrennung eingesetzt.

5.20.6 Flüchtige organische Verbindungen (VOC)

Dampfrückgewinnung	VOC-Emissionen aus Befüllungs- und Entleerungsvorgängen der meisten flüchtigen Produkte, insbesondere von Rohöl und leichteren Erzeugnissen, lassen sich mit verschiedenen Techniken mindern, z. B.: • Absorption: die Dampfmoleküle lösen sich in einer geeigneten Absorptionsflüssigkeit (z. B. Glykole oder Mineralölfractionen wie Kerosin oder Reformat). Die befrachtete Waschlösung wird durch Nacherhitzung in einem nächsten Schritt desorbiert. Die desorbierten Gase müssen entweder kondensiert, weiterbehandelt und verbrannt oder in einem geeigneten Stoffstrom (z. B. im Rückgewinnungsprodukt) reabsorbiert werden. • Adsorption: die Dampfmoleküle werden von Aktivbereichen an der Oberfläche der adsorbierenden Feststoffe, z. B. Aktivkohle (AC) oder Zeolit, zurückgehalten. Das Adsorptionsmittel wird periodisch regeneriert. Das erzeugte Desorbat wird anschließend in einem zirkulierenden Strom des Rückgewinnungsprodukts in einem nachgeschalteten Wasserturm absorbiert. Restgas aus dem Wasserturm wird einer weiteren Behandlung zugeführt. • Membranverfahren zur Gastrennung: die Dampfmoleküle passieren selektive Membranen zur Trennung des Dampf/Luft-Gemisches in eine kohlenwasserstoffreiche Phase (Permeat), die anschließend kondensiert und absorbiert wird, und eine kohlenwasserstoffarme Phase (Retentat). • Zweistufige Kühlung/Kondensation: durch Abkühlung des Dampf/Gas-Gemisches kondensieren die Dampfmoleküle und werden als Flüssigkeit abgeschieden. Da die Feuchtigkeit eine Vereisung des Wärmetauschers bewirkt, ist ein zweistufiger Kondensationsprozess erforderlich, der einen Wechselbetrieb ermöglicht. • Hybridanlagen: Kombinationen verfügbarer Techniken Anmerkung: eine deutliche Reduktion der Methanemissionen durch Absorptions- und Adsorptionsprozesse ist nicht möglich.
Dampfbeseitigung	Flüchtige organische Verbindungen lassen sich beispielsweise durch thermische Oxidation (Verbrennung) oder katalytische Oxidation beseitigen, wenn eine Rückgewinnung nicht einfach möglich ist. Zur Vermeidung von Explosionen sind entsprechende Sicherheitsmaßnahmen (z. B. Flammenrückschlagsicherung) notwendig. Die thermische Oxidation erfolgt typischerweise in feuerfest ausgekleideten Einkammer-Oxidationsanlagen, die mit einem Gasbrenner und einem Kamin ausgerüstet sind. Bei Vorliegen von Dieseldieselkraftstoff ist der Wirkungsgrad des Wärmetauschers begrenzt, und zur Verminderung der Zündgefahr werden die Vorheiztemperaturen unter 180 °C gehalten. Die Betriebstemperaturen liegen im Bereich von 760 °C bis 870 °C, die Verweilzeit beträgt typischerweise 1 Sekunde. Wenn für diesen Zweck kein spezieller Verbrennungssofen verfügbar ist, kann eine bestehende Feuerungsanlage verwendet werden, um die erforderliche Temperatur und Verweildauer zu gewährleisten. Bei der katalytischen Oxidation ist ein Katalysator erforderlich, der die Oxidationsrate erhöht, indem er an seiner Oberfläche den Sauerstoff und VOC adsorbiert. Der Katalysator gewährleistet das Eintreten der Oxidationsreaktion bei einer Temperatur unterhalb der für die thermische Oxidation erforderlichen Temperatur, typischerweise im Bereich von 320 °C bis 540 °C. In einer ersten Stufe wird (elektrisch oder gasbetrieben) bis auf eine für die Einleitung der katalytischen Oxidation der VOC notwendige Temperatur vorgeheizt. Für eine Oxidationsstufe wird der Luftstrom durch ein Bett von Feststoffkatalysatoren hindurchgeleitet.

LDAR-Programm (Lecksuche und Reparatur)	Ein LDAR-Programm (Leak Detection And Repair) ist ein strukturierter Verfahrensansatz zur Reduzierung diffuser VOC-Emissionen durch Aufspüren und anschließende Instandsetzung oder Erneuerung undichter Bauteile. Derzeit verfügbare Erkennungsverfahren zur Feststellung von Leckagen sind das sogenannte Schnüffeln (EN 15446) und die optische Gasdetektion. <u>Schnüffelfverfahren:</u> Der erste Schritt ist die Lecksuche mit tragbaren VOC-Analysegeräten zur Konzentrationsmessung im angrenzenden Bereich der technischen Anlagen (z. B. durch Flammenionisation oder Fotoionisation). Der zweite Schritt ist ein Hüllentest für das entsprechende Bauteil zur direkten Messung an der Emissionsquelle. Dieser zweite Schritt wird mitunter durch mathematische Korrelationskurven ersetzt, die aus statistischen Ergebnissen abgeleitet werden, die aus einer Großzahl früherer Messungen an ähnlichen Bauteilen hervorgegangen sind. <u>Optische Gasdetektion:</u> Bei der Gasdetektion durch optische Bildgebung (Optical Gas Imaging) wird eine kleine Handkamera verwendet, die eine Echtzeit-Visualisierung von Gaslecks gestattet, die auf Videoaufnahmen als „Rauch“ erscheinen, während gleichzeitig das normale Bild des betreffenden Bauteils zu sehen ist, so dass sich erhebliche VOC-Leckagen schnell und leicht lokalisieren lassen. Aktive Systeme erzeugen ein Bild mit einem vom Bauteil und dessen Umgebung zurückgestreuten Laserlicht. Passive Systeme basieren auf der natürlichen Infrarotstrahlung der Anlagentechnik und ihrer Umgebung.
Überwachung diffuser VOC-Emissionen	Ein umfassendes Screening und die Quantifizierung der Emissionen eines Standorts lassen sich mit einer geeigneten Kombination einander ergänzender Verfahren erreichen, z. B. durch Messkampagnen mit SOF (Solar Occultation Flux) oder DIAL (differentieller Absorptions-LIDAR). Diese Ergebnisse lassen sich für eine zeitliche Trendanalyse, Gegenprüfung und Aktualisierung/Validierung des laufenden LDAR-Programms verwenden. <u>SOF:</u> Bei dieser Methode wird ein Breitbandspektrum des Sonnenlichts im Infrarot- oder ultravioletten/sichtbaren Bereich entlang einer gegebenen geografischen Wegstrecke unter Kreuzen der Windrichtung und Durchschneiden von VOC-Emissionsfahnen aufgezeichnet und mittels Fourier-Transformation analysiert. <u>Differentielles Absorptions-LIDAR (DIAL):</u> DIAL ist eine laserbasierte Technik und verwendet den differentiellen Adsorptions-LIDAR (Light Detection And Ranging), der das optische Pendant zum (radiowellenbasierten) RADAR ist. Diese Technik arbeitet mit Laserstrahl-Impulsen, die von atmosphärischen Aerosolen zurückgestreut werden, worauf das, von einem Teleskop erfasste, reflektierte Licht auf seine Spektraleigenschaften analysiert wird.
Hochwirksam abgedichtete Ausrüstungen	Hochwirksam abgedichtete Ausrüstungen sind z. B. • Ventile mit doppelten Packungen • Magnetisch angetriebene Pumpen/Kompressoren/Rührwerke • Pumpen/Kompressoren/Rührwerke mit Gleitringdichtungen statt Dichtungspackungen • Hochwirksame Dichtelemente (spiralgewickelte Dichtungen, R-Ringe) für kritische Anwendungen

5.20.7 Andere Techniken

Verfahren zur Vermeidung oder Verringerung von Emissionen aus Fackelanlagen	Fachgerechte Anlagenplanung: betrifft unter anderem die Auslegung der Fackelgasrückgewinnungsanlage mit ausreichender Kapazität, den Einsatz hochwirksam abgedichteter Sicherheitsventile sowie weitere Maßnahmen für eine Nutzung der Fackelanlage ausschließlich als Sicherheitssystem für Betriebszustände außerhalb des Normalbetriebs (Hochfahren, Herunterfahren, Störungen). Anlagenmanagement: betrifft unter anderem organisatorische und Kontrollmaßnahmen zur Verminderung von Abfackelereignissen durch RFG-Ausgleichsanlage, Nutzung moderner Prozesssteuerungstechnik usw. Auslegung der Fackelanlagen: betrifft Merkmale wie Höhe, Druck, Fackelstützung mit Dampf, Luft oder Gas, Art des Fackelkopfs usw. Ziel ist eine rauchlose und zuverlässige Arbeitsweise und eine effiziente Verbrennung überschüssiger Gase beim Einsatz der Gasfackel außerhalb des Routinebetriebs. Überwachung und Protokollierung: Kontinuierliche Überwachung (Gasstrommessungen und Schätzungen anderer Parameter) des zur Fackel geleiteten Gases und der entsprechenden Verbrennungsparameter (z. B. Zusammensetzung und Wärmehalt des Strömungsgases, Strömungsgeschwindigkeit, Grad der Fackelstützung, Volumenstrom des Spülgases, Schadstoffausstoß). Durch die Protokollierung von Abfackelereignissen ist es möglich, die Abfackelquote als eine Anforderung mit in das Umweltmanagementsystem aufzunehmen und zukünftige Ereignisse zu verhindern. Mit Hilfe von Farb-TV-Monitoren ist auch eine visuelle Fernüberwachung der Fackel im Ereignisfall möglich.
Wahl des Katalysator-promotors zur Vermeidung von Dioxinbildung	Bei der Regenerierung des Reforming-Katalysators wird zur entsprechenden Wirksamkeit und Leistung des Katalysators organisches Chlorid benötigt (um die richtige Chloridbilanz im Katalysator wiederherzustellen und die entsprechende Dispersion der Metalle sicherzustellen). Die Wahl der hierfür geeigneten chlorierten Verbindung hat einen Einfluss auf eventuelle Dioxin- und Furan-Emissionen.
Lösungsmittelrückgewinnung für Grundölherstellungsprozesse	Die Anlage zur Lösungsmittelrückgewinnung umfasst eine Destillationsstufe, in der die Lösungsmittel aus dem Ölstrom zurückgewonnen werden, und eine Stripping-Stufe (mit Dampf oder einem Edelgas) in einem Fraktionator. Die verwendeten Lösungsmittel können ein Gemisch (DiMe) aus 1,2-Dichlorethan (DCE) und Dichlormethan (DCM) sein. In paraffinverarbeitenden Anlagen wird die Lösungsmittelrückgewinnung (z. B. bei DCE) mit zwei Systemen durchgeführt: ein System für entöltes Paraffin und das andere für Weichparaffin. Beide Systeme bestehen aus wärmeintegrierten Entspannern (Flashdrums) und einem Vakuum-Stripper. Aus den Stoffströmen des entparaffinierten Öls und der Paraffine werden enthaltene Spuren von Lösungsmitteln eliminiert.

5.21 Beschreibung von Techniken zur Vermeidung und Steuerung von Emissionen in Gewässer

5.21.1 Abwasservorbehandlung

Vorbehandlung der Sauerwässer vor der Wiederverwendung oder Abwasserbehandlung	Ableitung anfallender Sauerwässer (z. B. aus Destillation, Kracken, Verkokung) zu einer geeigneten Vorbehandlung (z. B. Stripper)
Vorbehandlung anderer Abwässer vor eigentlicher Behandlung	Eine entsprechende Vorbehandlung kann erforderlich sein, um die Klärleistung der Abwasserbehandlung zu sichern.

5.21.2 Abwasserbehandlung

Entfernung unlöslicher Stoffe durch Ölrückgewinnung	Zu diesen Techniken gehören in der Regel: • API-Ölabscheider (API) • Wellplattenabscheider (CPI) • Parallelplattenabscheider (PPI) • Schrägklärer (TPI) • Zwischenspeicher- und/oder Ausgleichsbehälter
Entfernung unlöslicher Stoffe durch Rückgewinnung von Schwebstoffen und dispergiertem Öl	Zu diesen Techniken gehören in der Regel: • Druckentspannungsgasflotation (DGF) • Direkte Gasflotation (IGF) • Sandfiltration
Entfernung löslicher Stoffe einschließlich biologischer Behandlung und Klärung	Zu den biologischen Abwasserbehandlungstechniken gehören in der Regel: • Festbett-Anlagen • Schwebebett-Anlagen. Eines der verbreitetsten Schwebebettverfahren in Raffinerie-Kläranlagen ist das Aktivschlammverfahren. Festbett-Anlagen können einen Biofilter oder Tropfkörper enthalten.
Zusätzliche Behandlungsstufe	Eine spezielle Abwasserbehandlungsmaßnahme zur Ergänzung der vorherigen Behandlungsstufen, z. B. zur weiteren Verminderung von Stickstoff- oder Kohlenstofffrachten. Kommt in der Regel dann zum Einsatz, wenn besondere örtliche Auflagen im Bereich des Gewässerschutzes bestehen.

6 EMERGING TECHNIQUES

Emerging technique is understood in this document as a novel technique that has not yet been applied in any industrial sector on a commercial basis. This chapter contains these techniques that may appear in the near future and that may be applicable to the refinery sector.

6.1 Refinery activities overview

Throughout its history the refining industry has continuously developed new and improved processes in response to changes in feed quality, product specifications, product slates, new product outlets and economic and environmental requirements. These developments have slowed down in recent years for the following reasons.

- Large oil companies are cutting down on their R&D budgets, and are increasingly relying on third parties for new developments in refinery technology and catalytic processes. These third parties develop techniques for licensing income or for income from catalyst sales. Developments are reported in the technical literature (Hydrocarbon Processing, Chemical Engineering Progress, Oil and Gas Journal, Erdöl, Gas und Kohle, Petroleum Technology Review) and during seminars and conferences (World Petroleum Congress, WEFA, Hart's Fuel Conference, European Refining Technology Conference, NPRA and API specialist meetings) for the dissemination of these techniques.
- Technological developments are concentrating on optimising current systems for higher yields (e.g. more selective catalysts and solvents), higher energy efficiency (e.g. improved reactor design and better heat integration) and shorter downtimes (e.g. scavenging of impurities, automatic cleaning systems), rather than on novel processes.
- The current toolbox of conversion, separation, treatment and environmental technologies seems adequate and sufficient to meet any desired product slate and product specifications for the coming decade, as well as meeting stringent regulatory requirements.

Meanwhile, the upgrading process of the refinery sector to implement existing techniques for meeting new product specifications will continue. The rationalisation process in the refining industry also continues and low margins are forcing refineries to look for cost savings.

6.2 Alkylation

6.2.1 Alkylation of paraffins

As described in Chapter 2, there are four routes being pursued for development of alkylation:

- sulphuric acid;
- hydrofluoric acid;
- solid-acid;
- ionic liquids.

6.2.1.1 Sulphuric acid process

This is the most commonly used alkylation process but it has not seen dramatic improvements in recent years.

6.2.1.2 Hydrofluoric acid (HF) process

The HF route has experienced upgrades aiming to reduce hazardous problems (see Chapter 2).

6.2.1.3 Solid-acid technology

There have been substantial achievements in the following options during recent years and these processes have now become commercially available.

- In the Alkyclean process (Lummus/Albemarle), simultaneous reactors carry out a mild liquid phase regeneration and periodically a reactor undergoes a higher temperature vapour phase H_2 strip. No generation of acid-soluble oils occurs.
- UOP Alkylene is based on increasing the density of catalyst acid sites and achieving a high reactivation degree. Impurities in the feedstock do not need treatment. One contract has been awarded in Azerbaijan.
- Exelus Exsact is based on keeping the catalyst stable for up to 24 hours, with periodic catalyst reactivation.
- Other initiatives are ongoing and some have reached commercialisation (e.g. Fixed Bed of super acid catalyst in solid support by Haldor Topsoe; acid Chevron Isoalky, Eurofuel from Lurgi.).

In the AlkyClean solid-acid process, the reactors operate in the liquid phase at 50 – 90 °C at about 21 barg. No chilling is required in this process. The general process scheme (see Figure 6.1 and Figure 6.2) is similar to that used in the case of HF and H_2SO_4 liquid acid alkylation processes. The main difference is the use of a solid-acid catalyst, which does not contain any volatile components. Isobutane is recycled through a set of reactors that contain a fixed bed catalyst. Olefins are injected in such a way that the olefin is well dispersed in order to keep the olefin concentration low. No corrosive and poisonous liquid acid catalysts are used. The fixed bed catalyst has a lifetime of several years and therefore catalyst consumption is low, compared to liquid technologies. Furthermore no acid-soluble oil waste is formed and no downstream treatment is required to remove traces of liquid acids or halogen compounds from the product. The products contain no nitrogen, sulphur (H_2SO_4 process) or halogens (HF process).

Overall olefin conversion is almost 100 % and the yield and quality of the product are similar to that found with the liquid acid processes. Regeneration of the catalyst is carried out

continuously by cyclic switching from olefins addition to the addition of a small amount of dissolved hydrogen without changing the reactor conditions.

Depending on the severity of operation, the overall conversion of olefins will drop slowly below 99 – 99.5 % after some time. Moderate temperature (about 250 °C) regeneration with hydrogen gas is carried out for the complete catalyst activity and selectivity.

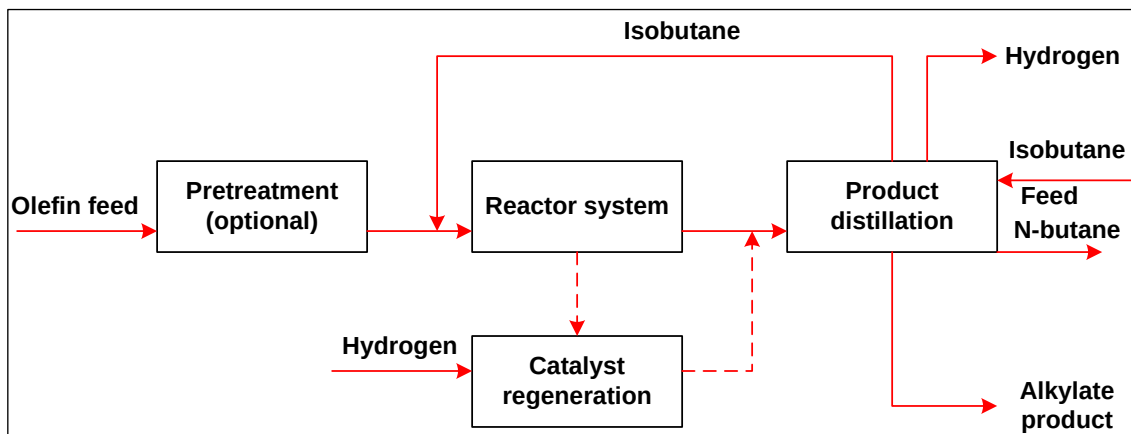


Figure 6.1: Simplified block diagram of the AlkyClean solid-acid alkylation process

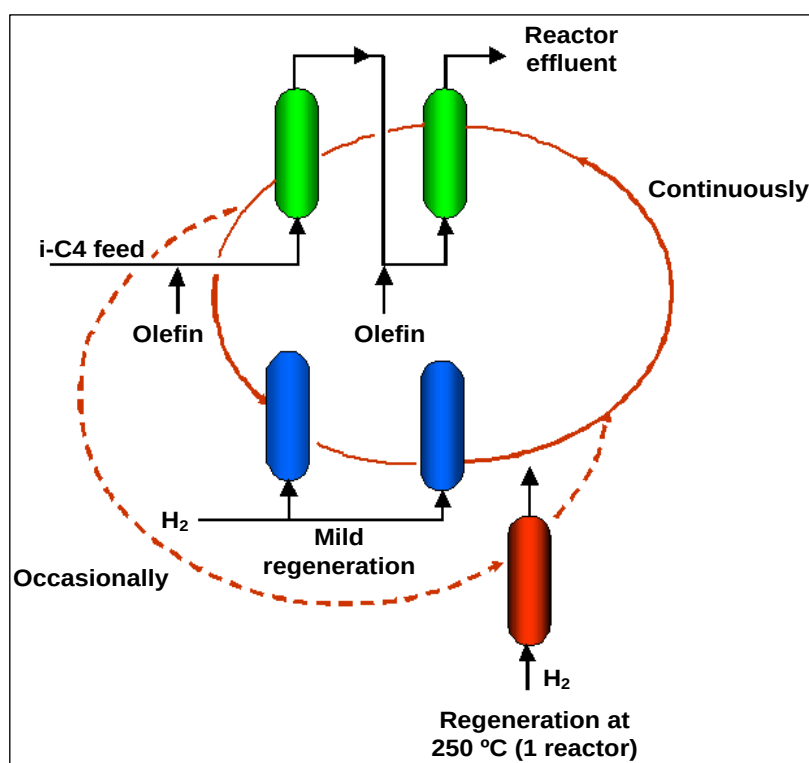


Figure 6.2: Simplified reaction/regeneration scheme of the Alkyclean solid-acid alkylation process

Achieved environmental benefits

The main advantage of the solid-acid alkylation process is the fact that no liquid acids are needed. As a consequence catalyst consumption is the lowest of all the processes. The *in situ* regeneration of the catalyst with hydrogen creates a product gas that can be reused in other applications of the refinery, since it contains no acids or halogens. No routine flaring of gas is required. Also, no waste water or sludge is produced from the acid neutralisation units.

Furthermore, the absence of liquid acids or any halogens will mean that no product treatment or disposal of acids is needed. There will be no acid-soluble oil produced in a solid-acid alkylation unit.

No corrosive or erosive environment is expected in this alkylation process, so on-stream reliability is expected to be high and maintenance low compared to HF and sulphuric processes. This reduces the chance of accidental emissions of hydrocarbons (and acids in the case of HF and H_2SO_4).

Cross-media effects

Effluent gas emissions

Gas effluent from regeneration can be used as a diluted hydrogen source or in the refinery fuel gas system. Fugitive emissions contain only hydrocarbons and no acids or acid components. Furthermore, since no corrosive environment is created in the case of solid-acid alkylation, maintenance and repairs are expected to be lower. This will reduce the overall fugitive emission levels of hydrocarbons considerably, compared to liquid acid technologies.

Effluent liquid discharges

None.

Waste elimination

No tars are produced. Only spent catalyst will, after many years of operation, be a solid waste. The catalyst is a fixed bed catalyst that contains zeolite, alumina and a very low concentration of noble metal. Consequently, it is relatively harmless and can easily be transported for the off-site reclaiming of noble metal. The noble metal is reutilised, while the solids can be reused in the building industry. The amount of spent catalyst produced by the AlkyClean solid-acid alkylation process is about a factor 100 lower than HF alkylation, and a factor 1 000 lower than sulphuric alkylation.

Operational data

There are no liquid acids or halogens so there are no corrosion issues. Based on a demonstration plant, the maintenance costs for equipment are expected to be much lower than in the case of the liquid acid processes.

No special safety precautions are required, other than those for any refinery unit processing hydrocarbons.

There is no need for expensive mitigation (acid dump and water spray systems) and vapour pressure suppression facilities, such as those that are required for HF units. Compared to H_2SO_4 units, catalyst consumption is lower and does not require large daily transports of spent and regenerated acid to external regeneration facilities.

Applicability

The retrofit of conventional HF or H_2SO_4 units with a solid-acid process is impossible. AlkyClean utilises a swing reactor system, which makes an on-stream catalyst change out of the catalyst possible and thus turnarounds can be tailored to fit the refinery's schedule. In the case of repairs involving one of the reactors, the unit can remain on-stream using the remaining reactors. In addition, it is to be noted that cycling the reactors frequently between reaction and regeneration may lead to additional costs, operating complexity and reliability challenges.

Economics

For solid-acid alkylation, utility and chemical costs will be somewhat higher than reported in the case of hydrofluoric alkylation, but lower than those of the H_2SO_4 process, since the AlkyClean process has much lower catalyst consumption. Table 6.1 shows the data resulting from a US project evaluation in 2008. See also Sections 4.2.1 and 4.2.2.

Table 6.1: Utility and chemical costs of the three alkylation processes

Values per tonne of alkylate produced	Sulphuric acid	Hydrofluoric	Solid acid
Utilities			
Electricity (USD 0.06/kWh)	7.7	1.20 – 3.90	8.02
Fuel (USD 0.006/MJ)	No	5.7 – 17.06	No
Steam (USD 0.014/kg)	11.71	1.41 – 14.11	14.50
Cooling water (USD 0.026/m ³)	1.90	1.64	0.02
Industrial water	negligible	negligible	negligible
Chemicals			
Fresh acid (kg)	25.74 – 39.6 ⁽²⁾	1.64	13.48 ⁽¹⁾
Caustic (USD 0.55/kg)	0.23	0.31	No
Total	47.28 – 61.14	24.6 – 25.96	36.02
⁽¹⁾ Based on 2008 Pt price and used Pt lease rate 5 %.			
⁽²⁾ Based on sulphuric acid price of USD 330/tonne.			

The overall investment and operational costs for a new alkylation unit are projected to be significantly lower if choosing the solid-acid process instead of an HF unit, due to substantial savings on the safety devices required (e.g. leak detection, water spray systems, acid dump facilities) and safety management procedures and equipment to be implemented for HF units operation.

Driving force for implementation

Production of an excellent gasoline blending component with a high octane number and low sulphur, nitrogen, benzene and aromatics contents, by using a clean solid-acid catalyst technology that replaces corrosive and poisonous liquid acid technologies. This technique has the potential to provide a dramatic reduction of the environmental impact and risk to refinery employees and nearby communities. This technique was given the ‘Affordable Green Chemistry Award’ in 2010 from the American Chemical Society.

Example plants

No full-size commercial unit is in operation yet. However, the technology has been developed over a 10-year intensive research and development period, on a laboratory and pilot plant scale. During this period Albemarle started a project in cooperation with the engineering company Lummus Technology to check and improve the technology from an engineering point of view.

After the R&D period, the catalyst was produced on a full-size commercial plant scale to demonstrate that commercial production of the catalyst is possible. This resulted in a high-performance catalyst that was used to operate a demonstration AlkyClean alkylation plant at Neste Oil’s refinery in Porvoo (Finland).

Reference Literature

[52, Van Broekoven et al. 2008], [53, Van Rooijen et al.2009].

6.2.1.4 Ionic liquids (IL)

Ionikylation is an isobutane alkylation process. The process uses a composite-ionic liquid (IL) as homogeneous catalyst for alkylation reactions at ambient temperatures and moderate pressures. ILs are ionic, salt-like materials that are liquid at less than 100 °C. ILs have historically been used as solvents and homogeneous catalysts due to their negligible vapour pressure, good solubility to a wide range of organic and inorganic compounds, and ability to be recycled for reuse. Acidic chloroaluminate (III) IL has been used as a homogeneous catalyst for isobutane alkylation. Its use eliminates the diffusion limitation present with solid-acid catalyst systems, and alkylated gasoline is more easily separated from the ionic liquid.

Active components in alkylate gasoline are iso-octane or trimethylpentanes (TMPs). Nevertheless, TMP yield and selectivity are low with conventional IL, with and without adjusting the IL's acidity by varying either the molar fraction of aluminium chloride (AlCl_3) of the IL or adding hydrochloric acid (HCl). A study showed that adding aromatic hydrocarbons and metal chlorides to aluminium chloride-dialkyl ether complex enhanced the TMP selectivity.

A pilot plant exists in China (retrofitted into an existing 65 000 t/yr sulphuric acid plant).

Source: [88, Oil & Gas Journal, ZC et al. 2006]

6.2.2 Alkylation aiming to reduce benzene content in gasoline

See Section 6.14 on product treatments.

6.3 Base oil production

A new technology is the application of membranes for solvent recovery in solvent extraction/dewaxing processes. The driving force is the reduction in energy consumption. [202, Dekkers 2000]

6.4 Catalytic cracking

Some promising lines of investigation for the improvement of the environmental performance of catalytic cracking units are:

- The capability to process heavier feedstocks, containing more contaminants (catalyst deactivators) such as vanadium and nickel and having a higher Conradson Carbon Residue (CCR) content. Responses that are being developed are: to continue the development of more active catalysts and more effective (e.g. two-stage) catalyst regeneration. Driving forces are the reduction of residue (i.e. enhanced upgrading) and higher overall refinery efficiency (e.g. the elimination of high vacuum unit operation) [202, Dekkers 2000].
- Improvement of the catalyst separation by use of a magnet (Kellogg Tech company). [191, UBA Austria 1998]

6.5 Catalytic reforming

The current practice of applying continuously improved catalysts (supplied by catalyst manufacturers) is expected to continue. [202, Dekkers 2000]

6.6 Coking

Total coke gasification is regarded as the key future technology for deep desulphurisation and hydrogen production. In this process, crude oil can be refined without the co-production of heavy oil residues.

The interest (research papers and other publications) and investment in the potential refinery use of coke for energy purposes is growing. IGCC and CFB Boiler technologies are being further developed, optimised and applied with the use of coke feedstock.

6.7 Energy system

Some promising lines of investigation for the improvement of the environmental performance of the energy systems are CO₂ abatement techniques (more information in Section 6.15 on Waste gas treatments). Another is the heat integration. The search for further energy improvements is continuing, with the current focus on attractive cogeneration opportunities and more complex heat integration.

6.8 Etherification

Methanol to gasoline (MTG) reactions dehydrate methanol and convert the available carbon and hydrogen into various hydrocarbons.

The 'Shape-Selective' MTG catalyst limits the synthesis reactions to 10 carbons, which results in a sulphur-free gasoline with a typical 92 Research Octane Number (RON).

The first MTG plant (14 500 barrels per day capacity) was operated at Plymouth (New Zealand) from 1985 to 1997, converting natural gas to gasoline.

A second generation MTG plant has started in China (Shanxi province).

Source: [114, ExxonMobil Research and Engineering 2013]

6.9 Hydrogen production

Some promising lines of investigation in hydrogen production technologies are:

- The hydrocarb process, in which the residual oil is essentially cracked to carbon and hydrogen. This process can be seen as an internal source of natural gas for a refinery. The process produces carbon, hydrogen and methanol. It has been calculated in a refinery of 4.98 Mt/yr that this process can increase the total gasoline production by 40 %, i.e. to 1 150 m³/d of methanol and 795 m³/d of C/H₂O slurry [78, Steinberg et al. 1992].
- Methane pyrolysis, which takes advantage of the thermal decomposition of natural gas and the direct production of hydrogen while sequestering the carbon or using the carbon for other commodity purposes. Consequently, the CO₂ generation is completely eliminated [78, Steinberg et al. 1992], [213, Steinberg 2000].

Some hydrogen purification process developments enable lower costs by using new techniques such as structured adsorbent beds and integrated rotary valves. The rapid cycle pressure swing adsorption (RCPSA) process claims to enable:

- cheaper construction costs (30 % to 50 %) compared to PSA and low operating costs;
- smaller plot space requirement - as little as one quarter of PSA.

Source: [281, Exxon Mobil Research and Engineering 2010]

6.10 Hydrogen-consuming processes

Some promising lines of investigation for the improvement of the environmental performance of energy systems are:

- Residue hydrotreating and hydroconversion processes (e.g. slurry bed technology). These processes have only been demonstrated at a semi-commercial scale and no commercial plants are in operation yet.
- Gasoline deep desulphurisation techniques with a lower hydrogen consumption are currently under development. Parameters are not yet available.

Also, it is to be noted that bunker fuel oil desulphurisation is one of the next technical challenges ahead that could possibly lead to new techniques or significant improvements in the current ones.

Deep gasoline and gas oil desulphurisation

These process have gained importance during recent years. Many of the new design improvements, optimisation or new grass roots processes are now reaching the commercialisation stage.

- In the standard HDS process now operated under more severe conditions, there are a large number of new generation catalysts that are more active and more selective. These lead to a direct impact on the overall process efficiency.
- New process developments use less H_2 -consuming technologies. Reactive adsorption at high temperature using metal oxide sorbent or alumina-based adsorption are delivering promising results. Selective extraction or polar adsorption (Irvad process) are also emerging techniques to consider.

Non- H_2 desulphurisation techniques

Oxidative desulphurisation may be one of the most promising in this group (see Section 2.13), but there are still some design challenges to overcome.

Below is a list of some other emerging techniques:

- olefin alkylation of thiophenic sulphur (OATS process by BP);
- polymer membrane (S-Brane technique by Grace);
- caustic extraction (Exomer process by Exxon);
- biochemical desulphurisation (Energy biosystems);
- selective adsorption (Penn State SARS).

Source: 'Recent advances in the science and technology of ultra low sulphur diesel (ULSD) production'. [80, Stanislaus et al.2010]

Selective desulphurisation of the main unit feedstock

Treating the primary distillation outlet stream is becoming more common.

Feedstock purification before further use in a refining process includes for example:

- C_3 or C_4 olefinic cut from FCC: alkynes and diolefins selective hydrogenation before further use in an alkylation or oligomerisation process; naphtha from visbreaking, coking; diolefins and olefins selective hydrogenation before further use in the catalytic reforming process;
- feedstock purification to obtain on-spec products, for example steam-cracked gasoline: selective hydrogenation of dienes is mandatory in order to stabilise the gasoline without octane loss;

- feedstock purification to produce petrochemical intermediates, for example a C2 olefinic cut from steam cracking: selective acetylene hydrogenation in order to produce on-spec ethylene without ethylene yield loss.

6.11 Hydrocracking

The treatment of heavier feedstocks requires optimal technical solutions that include catalyst and flow scheme considerations. Hydrotreatment is done before the cracking step.

- Once-through (85 – 90 %) conversion is done with minimal investment. Delivers middle distillates and high residue value.
- Single-stage full conversion requires medium investment but a higher product quality is achieved. Higher middle distillates selectivity is also achieved.
- Two-stage full conversion requires the highest investment costs. This scheme delivers the highest quality and best diesel/kerosene ratio (IFP and UOP developments).

6.12 Isomerisation

Catalytic hydro-isomerisation of long paraffins to produce biofuels

This technique uses the selectivity of the zeolites to improve the conversion of n-paraffins.

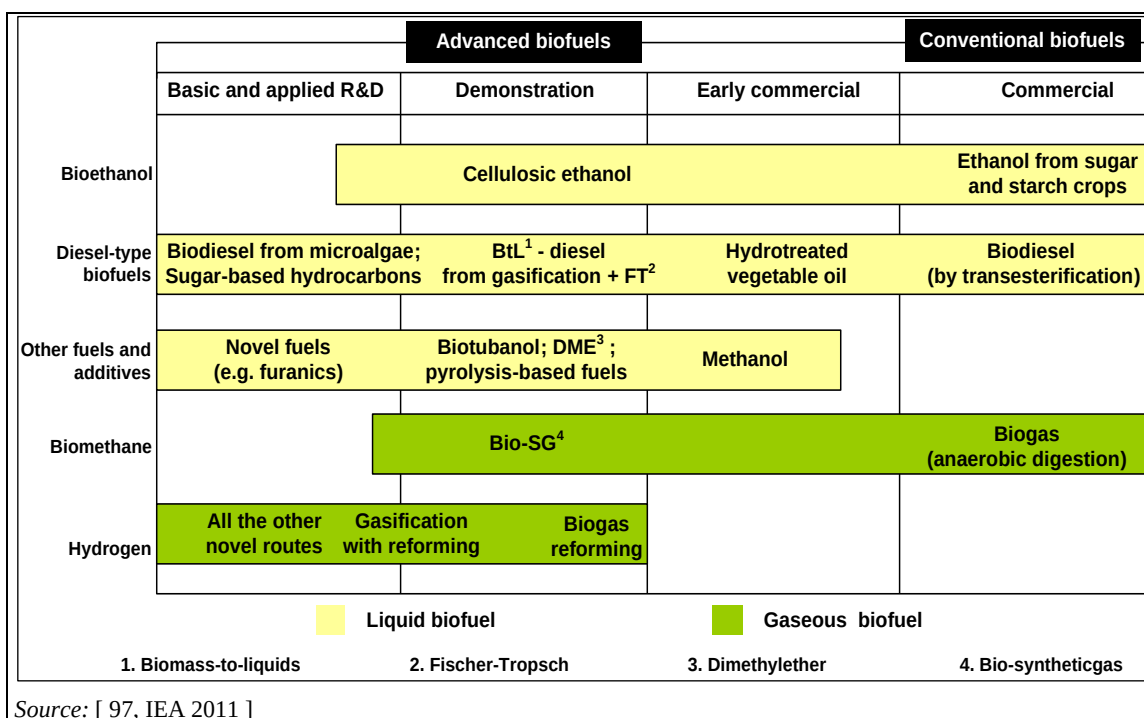


Figure 6.3: Status of main biofuels technologies

The biogas oils are produced from mainly triglyceride-containing feedstocks (vegetable oils, used frying oils, animal fats, etc.) by heterogenic catalytic hydrogenation in one or more stages. They contain mainly normal paraffins which are undesirable due for example to the freezing points of the C16 – C18 normal paraffins being between +18 °C and +28 °C. For this reason, it is needed to convert the chemical structure of the n-paraffins into isoparaffins having lower freezing points and still high cetane number.

Isomerisation dewaxing (Mobil MIDW) is applied to various streams (renewable diesel dewaxing) and is based on catalyst shape selectivity, including a zeolite and a metal for dehydrogenation/hydrogenation. Selectively converts long chain paraffins to isoparaffins.

This enables fuels to flow at low temperatures. This technique is currently in operation in eight units.

6.13 Primary distillation

Among developments to reduce the energy consumption by primary distillation in refineries, the divided wall column technique is to be distinguished.

Divided wall column

A DWC is a distillation column that has a vertical partition wall in the central section.

- The column may contain either trays or packing.
- The feed side of the two compartments acts as the prefractionator and the product side as the main column.
- In the case of a sharp split, a DWC can be used to produce three pure products from a single tower.
- A DWC can handle more than three components.

A DWC can typically cut capital and energy costs by approximately 30 % compared to a traditional two-column system.

6.14 Product treatments

Biodesulphurisation of gas oil and even crude oil: still under development.

[202, Dekkers 2000]

Reforming gasoline accounts for 70 – 85 % of the benzene presented in the gasoline pool (US EPA).

Pretreatment technologies that withdraw benzene precursors from the reforming feedstock are currently facing some difficulties: e.g. octane and hydrogen forming reduction, and difficulties to comply with benzene specifications. Removing benzene precursors from the reformer feed nearly eliminates (0.3 % w/w) benzene in the reformat. By using a dehexaniser with a side column, the top composition remains unchanged.

Post-treatment technologies:

- Benzene saturation, converts benzene to cyclohexane, sometimes coupled with isomerisation to increase octane. Some of the saturation technology drawbacks are: hydrogen consumption, loss of octane number and benzene conversions that may not be sufficient to achieve the required level.
- Benzene extraction. Gasoline volume reductions, need for proprietary solvents that require a high level of heat, storage facilities and an available market for the extracted benzene are disadvantages of the extraction technology. Expensive.
- Benzene alkylation, offers increments in octane number and gasoline volume, although the technology is considered pioneer. It is the only benzene reduction option that increases the volume for gasoline and does not lead to the consumption of H_2 .

6.15 Waste gas treatments

Some developments to be mentioned are:

- biological H₂S removal [4, *Hydrocarbon Processing* 1998];
- particulate abatement techniques by new developments including ceramic filters (e.g. NGK, Japan) and a rotating particulate separator (Lebon and Gimbrair, the Netherlands);
- CO₂ abatement techniques.

Emerging techniques to enable carbon dioxide capture and storage (CCS)

The production of power and other use of fossil energy are the largest source of greenhouse gas emissions. For many years, there has been considerable international interest in the development of technology for the capture and storage of CO₂, particularly from coal-fired power plants. The IPCC report points out that the technology for capture and storage of CO₂ is not yet mature.

With CCS, a power plant could reduce its CO₂ emissions to the atmosphere by approximately 80 – 90 % compared to a plant without CCS. At the same time, CCS leads to a loss in overall efficiency of power plants or industrial processes due to the additional energy required for capture, transport and storage. The additional energy required for CCS depends on intrinsic performances of the capture system and on the energy management in the global installation.

A power plant equipped with a CCS system would need roughly 10 – 40 % more energy than a plant of equivalent output without CCS, of which most is for capture and compression.

As an example, the range reflects three types of power plants: for Natural Gas Combined Cycle plants, the range is 11 – 22 %, for Pulverised Coal plants, 24 – 40 % and for Integrated Gasification Combined Cycle plants, 14 – 25 % (*Source*: IPCC report).

Technique for capturing CO₂

These techniques are still in the early stages of development and are being tested in pilot plants. The available technology is highly expensive, and there are many uncertainties linked to the costs and operation of a CO₂ chain. They can be divided into three main categories:

- post-combustion;
- precombustion;
- oxy-fuel.

Post-combustion entails separating CO₂ from the exhaust gas from the power plant using chemical absorption. Because CO₂ is separated from the exhaust gas, this technology can, in principle, be utilised in existing power plants without major modifications of the plant itself. Post-combustion is considered to be the most mature technology, although there is still uncertainty surrounding its use and a need for significant technology improvements before it can be operated on commercial terms and on a large scale.

With the aid of **precombustion** technology, CO₂ is captured before combustion. This is accomplished by converting the natural gas to a hydrogen-rich gas mixture. This gas mixture is treated so that CO₂ is captured, and the new fuel is thus ‘decarbonised’ (exhaust gas contains very little CO₂). Although precombustion capture requires modification of the gas turbines to burn hydrogen-rich gas streams, the preceding steps are technically proven in the form of ammonia production plants worldwide.

With **oxy-fuel**, combustion takes place in the gas turbine with pure oxygen instead of air. This means that the exhaust contains water vapour and CO₂, and the CO₂ can be separated out by cooling the exhaust. Today’s gas turbines suffer from low performance with oxygen combustion, and to date there has been little effort to develop new types of turbines that are better suited to oxygen combustion. In addition, production of oxygen is energy-intensive, and

the corresponding technology is quite costly. Of the three categories of capture technologies, oxy-fuel is the least mature.

The costs associated with capturing CO₂ from a power plant amount to approximately two-thirds of the costs for the entire CO₂ chain, while transport and storage amount to approximately one-third.

Transport of CO₂

CO₂ must be transported from the CO₂ source to the geological structure where the CO₂ will be stored. This transport can be accomplished by pipeline or by ship. Transport is the least complicated element in the CO₂ chain, both as regards technology and the possibility of evaluating realistic costs. Anyhow, the transport of CO₂ requires substantial resources in terms of energy and costs. As CO₂ behaves very differently under various pressures and temperatures, transport must take place in a controlled manner to avoid the solid state and subsequent clogging of pipes or equipment. The choice of the means of transport will depend on the specific requirements, including the number of emission sources, the volume of emissions from each source, the distance from the source to the storage place and the volume of CO₂ to be transported. With existing technology, pipeline transport is believed to be the simplest and most cost-effective alternative.

Storage of CO₂

There is significant technical potential for storing CO₂ in geological formations around the world. Producing oil and gas fields, abandoned oil and gas fields, and other formations are all candidates for such storage. Storage in reservoirs that are no longer in operation is a good solution in terms of geology; because these structures are likely to be impermeable after having held oil and gas for millions of years. Other formations are also considered to be secure storage alternatives for CO₂.

Full-scale test in Norwegian refinery

At the Mongstad refinery, a new combined heat and power (CHP) plant with a capacity to produce 280 MW of electricity and 350 MW of heat came into operation in 2010. Within an agreement with Norway's government, a full-scale carbon capture facility is planned to be built at the Mongstad refinery. At the time of writing this document, a governmental decision with regard to the realisation of the project will be submitted by the end of 2016.

6.16 Waste water treatment

Emerging techniques on this issue are addressed in the CWW BREF [6, COM 2003].

7 CONCLUDING REMARKS AND RECOMMENDATIONS FOR FUTURE WORK

Timing of the review process

The key milestones of the review process are summarised in Table 7.1.

Table 7.1: Key milestones in the review of the BREF for the refining of mineral oil and gas

Key milestone	Date
Reactivation of the TWG	29 January 2008
Call for wishes	7 March 2008
Kick-off meeting	22 – 24 September 2008
Subgroup discussions for elaborating the questionnaire	End of 2008
Collection of information	April 2008 – January 2010
First TWG subgroup meeting on the ‘bubble approach’	May 2010
First draft of revised REF BREF (D1)	23 July 2010
Second TWG subgroup meeting on the ‘bubble approach’	April 2011
Second draft of revised REF BREF (D2)	16 March 2012
Final TWG meeting	11 – 15 March 2013

During the review process, a total of 19 refinery site visits were carried out, in 9 countries comprising mainly oil refineries of various sizes, configurations and levels of complexity, and also some gas refineries.

Sources of information and information gaps

A large number of documents were shared by the TWG to assist the review of the BREF for the Refining of Mineral Oil and Gas (REF BREF), principally via the Commission's BAT Information System (BATIS), thereby ensuring a high level of transparency.

Major contributions

Contributions included information on general aspects of the refining sector and also more specific information on refining units and particularly data emissions and techniques.

The data collection exercise provided a large basis for emissions data and techniques in use at the refinery site level: a total of 62 filled-in site-specific questionnaires were received by the European IPPC Bureau. In addition, during the commenting periods on the first and second draft of the revised REF BREF, complementary information, generally focusing on specific issues or process units, was provided. In particular, detailed information on emissions data was provided by CONCAWE (Industrial NGO) after the second draft. This information was shared via BATIS.

Information on specific issues discussed at the final TWG meeting

- Emissions to water of nitrogen compounds:
Based on the data from the refinery effluents, it was agreed that there is no need to monitor ammoniacal nitrogen, since the pH values are low enough and therefore will not lead to the formation of toxic compounds.
- Emissions to water of phenols:
It was agreed that the current data on phenols were misleading (data showing both phenol and phenol index results in the same table in Chapters 3 and 4) and that for the next review it is recommended to collect and use the data from monitoring of the phenol index instead of phenol.

Degree of consensus reached during the information exchange

A high degree of consensus was reached on the BAT conclusions. Nevertheless, some dissenting views were raised, as described in the following table.

Table 7.2: Split views

Split view number	TWG member	Expression of the split view
1	AT, DE and EEB SE	A dissenting view was expressed by Austria, Germany and the European Environmental Bureau (EEB) who consider that BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for emissions to water should refer, in general, to a short-term averaging period, i.e. daily average. A dissenting view was also expressed by Sweden proposing to express BAT-AELs for emissions to water as specific loads with the following levels: • COD: 10 – 50 g/t crude (yearly average); • Total Nitrogen: 2 – 15 g/t crude (yearly average).
2	AT, DE, NL and EEB	A dissenting view was expressed by Austria, Germany, the Netherlands and the European Environmental Bureau who considered that BAT-associated emission levels (BAT-AELs) for emissions to air should, in general, refer to a short-term averaging period, i.e. daily averages.
4	CONCAWE	A dissenting view was expressed by CONCAWE. This TWG member considers that the applicability restrictions should include economic considerations, e.g. by referring to 'high investments and operational costs', to clarify that the applicability of some specific BAT (e.g. ESP, wet gas scrubber, COS converter) may be restricted for existing units.
5	CZ, EL, ES and CONCAWE	A dissenting view was expressed by CONCAWE, the Czech Republic, Greece and Spain who consider that the BAT-associated emission level (BAT-AEL) ranges for emissions to air of SO ₂ from the catalytic cracking units should be the following: • 100 – 1 000 mg/Nm³ for existing units in full combustion mode, • 100 – 1 700 mg/Nm³ for existing units in partial combustion mode.
6	CZ, EL, FI, PT, and CONCAWE	A dissenting view was expressed by CONCAWE, the Czech Republic, Greece, Finland and Portugal who consider that the BAT-associated emission level (BAT-AEL) ranges for emissions to air of NO _x from the catalytic cracking units in full combustion mode should be complemented by the following footnote ⁽²⁾ : ⁽²⁾ In some FCC designs, all secondary techniques include applicability restrictions and in case the NO _x additive reduction efficiency is limited to less than 50 %, NO _x levels up to 400 mg/Nm ³ may occur.
7	NL and EEB BE and SE	A dissenting view was expressed by the Netherlands and the EEB who consider that the BAT-associated environmental performance level (BAT-AEPL) range for the sulphur recovery efficiency of sulphur recovery units should be 99.5 – 99.9 % for both new and existing units. A dissenting view was expressed by Belgium and Sweden who consider that the BAT-associated environmental performance level (BAT-AEPL) range for the sulphur recovery efficiency of sulphur recovery units should be ≥ 99 % for existing units.
8	CZ, EL, IT and CONCAWE	A dissenting view was expressed by CONCAWE, the Czech Republic, Greece and Italy who consider that the BAT-AEL range for gas-fired existing combustion units of less than 50 MW should be the following: • NO_x: 30 – 300 mg/Nm³.

In addition, during the final TWG meeting, it was acknowledged that: *'The links between the 'bubble approach' and the implementation of the IED need further legal consideration. The Commission Services will consider the most appropriate way to take into account the outcome of the TWG meeting and to continue the work on this issue over the next months'.*

Consultation of the Forum and subsequent formal adoption procedure of the BAT Conclusions

As a response to the view expressed by CONCAWE, the Czech Republic, Greece, Spain, Finland, France, Italy, Poland, Portugal, Sweden and Slovakia who consider that the BAT conclusions should make reference to the 'bubble' approach, a discussion paper concerning this item including the proposed formulation of a BAT conclusion was presented at the IED forum meeting of 20 September 2013. After discussion, there was a forum consensus on two main principles:

- that a 'bubble' approach should achieve at least the same, or a better, environmental outcome than would be the case under a unit-level application of the BAT-AELs and
- that a 'bubble' approach results in an 'over-performance' against the upper end of the individual BAT-AELs.

In accordance with Article 13(3) of the IED, the forum gave its opinion on the draft Best Available Techniques (BAT) reference document for the Refining of Mineral Oil and Gas as presented at the meeting of the forum of 20 September 2013:

- The forum welcomes the draft Best Available Techniques (BAT) reference document for the Refining of Mineral Oil and Gas as presented by the Commission
- The forum acknowledges the discussions held at its meeting of 20 September 2013 and agrees that the changes to the draft Best Available Techniques (BAT) reference document for the Refining of Mineral Oil and Gas, as proposed in Annex A to the opinion, should be included in the final document. The main changes agreed include:
 - Recommend to use monitoring standards at the beginning of Chapter 3;
 - Correct typos and factual errors (e.g. structure of Section 4.15, missing conversion to SI units);
 - Clarify the BAT on monitoring for emissions to air in combustion units (threshold, SO_x monitoring, exception for metal in gas combustion);
 - Clarify the BAT for coking (venting);
 - Reintroduce in BAT 35 the unintentionally removed two footnotes;
 - Clarify the definition of H/C ratio referred to in BVT 36 footnote 1;
 - Clarify the definition of flue-gas desulphurisation
- The forum reaffirms the comments in Annex B to the opinion as representing the views of certain members of the forum but, on which, no consensus exists within the forum to include them in the final document.

Subsequently, the Commission took the opinion of the IED Article 13 Forum into account when preparing the draft Commission Implementing Decision establishing best available techniques (BAT) conclusions for the refining of mineral oil and gas, which included BAT 57 and BAT 58 on the integrated emission management techniques (i.e. the 'bubble' approach). The IED Article 75 Committee, at its meeting of 24 June 2014, gave a positive opinion on this draft Commission Implementing Decision.

In addition, the Commission also prepared a Commission Implementing Decision establishing the type, format and frequency of information to be made available by the Member States on integrated emission management techniques applied in mineral oil and gas refineries. The IED Article 75 Committee, at its meeting of 24 June 2014, also gave a positive opinion on this draft Commission Implementing Decision.

Subsequently:

- the Commission Implementing Decision 2014/738/EU establishing best available techniques (BAT) conclusions for the refining of mineral oil and gas was adopted on 9

October 2014 and published in the Official Journal of the European Union (OJ L 307, 28.10.2014, p. 38)

- the Commission Implementing Decision 2014/768/EU establishing the type, format and frequency of information to be made available by the Member States on integrated emission management techniques applied in mineral oil and gas refineries was adopted on 9 October 2014 and published in the Official Journal of the European Union (OJ L 315, 01.11.2014, p. 15).

Recommendations for future work

The information exchange revealed a number of issues where further information should be collected during the next review of the REF BREF. These recommendations include:

- Emissions to water:
 - to collect short-term emissions data, expressed both in loads and in concentrations linked to the use of the techniques;
 - to collect and use the data from monitoring of the phenol index instead of phenol.
- Emissions to air:
 - emissions to air of dioxins and furans (PCDD/F) from catalytic reformer units should be further assessed;
 - emissions of metals from FCC units and combustion units should be further assessed (including from gas-firing combustion units);
 - the impact of the use of low N feedstock on NO_x emissions from FCC units should be further studied;
 - specific data should be collected in order to assess the potential detrimental effect of the use of additives for sulphur reduction on dust emissions and the related abatement systems;
 - to reconsider the issue of new combustion units (both gas and multi-fuel firing) as, due to lack of data, no BAT conclusions and BAT-AELs for SO₂ and NO_x have been set for new units;
 - to consider collecting robust data on NO_x emissions from coking processes;
 - to consider the ongoing work in the EU regarding an EN standardisation for diffuse VOC emissions monitoring methods.

Suggested topics for future R&D work

The Commission is launching and supporting, through its Research and Technological Development programmes, a series of projects dealing with clean technologies, emerging effluent treatment and recycling technologies and management strategies. Potentially, these projects could provide a useful contribution to future BREF reviews. Readers are therefore invited to inform the European IPPC Bureau of any research results which are relevant to the scope of this document.

8 ANNEXES

8.1 Refinery configurations

Worldwide there are in total approximately 650 refineries. Every year on average between four and six brand new refineries come on-stream, mainly outside Europe (China, India). On the other hand the origin of some of the oldest refineries still in operation dates back to the end of last century. Many of these refineries have been extended and modernised since. Basically there are about 25 typical refinery processes (excluding treatment) used in the refinery industry. The simplest type, the so-called hydroskimming refinery, comprises a minimum of five processing units. Some large and complex refineries can comprise up to fifteen different processing units or more.

In this section four of the most common refinery schemes or configurations will be discussed in detail. The classification of refineries into these configurations is slightly arbitrary. Other approaches do exist, but the main purpose is to illustrate the great diversity of refinery types in existence.

Configuration	Units included
1	Hydroskimming (Base Scheme) + Isomerisation Unit
2	Base Scheme + High Vacuum Unit + Fluid Cracking Unit + MTBE Unit + Alkylation Unit + Visbreaker
3	Base Scheme + High Vacuum Unit + Hydrocracker Unit + Isomerisation Unit (+ Delayed Coker Unit)
4	Large complex refinery comprising Scheme 2 + Hydrocracker (+ Hydrogen Residue Cracking unit + IGCC + Petrochemical feedstock production + Flexicoker)

The overall block flow diagrams of the above four configurations are shown in Figure 8.1 to Figure 8.4.

The first diagram is the aforementioned ‘Hydroskimming’ refinery including an Isomerisation Unit. Such a refinery merely produces fuels such as gasoline, kerosene (jet fuel), middle distillates (diesel and light heating oil) and fuel oil, in a ratio determined by the crude oil composition. By adding a Vacuum Distillation Unit and conversion units the atmospheric residue from the Crude Distillation Unit can be converted to lower boiling fuels with higher product values. Two schemes will be discussed, to cover the most commonly used conversion processes, i.e. Fluid Catalytic Cracking and Hydrocracking. The Fluid Catalytic cracker (FCC) configuration (N°2) may include an MTBE unit and an Alkylation unit to increase the production and to improve the quality of the gasoline. A Thermal Cracker or Visbreaker unit is often also included in this scheme to reduce the quantity of the heavy fuel oil. The Hydrocracker configuration (N°3) may include a Delayed Coker unit to reduce heavy fuel production and to maximise light fuels production. The last configuration included in this overview is a large, very complex refinery. Besides a Hydrocracker and a FCC unit, this refinery scheme includes units for the conversion of the vacuum residue, a Residue Hydroconversion unit and an Integrated Gasification Combined Cycle Unit.

The complexity of the above four configurations (Simple, Complex catalytic cracking, Complex hydrocracking, and Very Complex) can be quantified and various approaches prevail in the Industry. One approach is to express each processing unit in its so-called ‘equivalent distillation capacity’ (EDC), and calculate the sum of these EDCs as a total refinery EDC (the crude distillation unit has an EDC of 1 by definition). The complexity is then the sum of EDCs.

Another approach is to express the conversion (of residual material into distillates) of each conversion unit into its ‘catalytic cracking equivalency’, and then to define the refinery complexity as the sum of all the catalytic cracking equivalencies. In comparing refineries, both

the configuration (which units are included) and the complexity (what is the capacity of these units) are important to consider.

Energy requirements will generally increase from configuration 1 to 4 and with complexity. Similar generalisations can be made regarding process water requirements, sulphur production (at same sulphur intake), etc. but qualifications often need to be made. In the schemes that represent the configurations in the following pages, processing units are abbreviated; for more details on these process units, see the Glossary.

8.1.1 Configuration 1: hydroskimming + isomerisation unit

This is the simplest type of refinery, producing fuels by straightforward operations (see Figure 8.1). This type of refinery has a very rigid product distribution pattern; the produced fuels are almost entirely fixed by the type of crude being processed. The production cannot be greatly influenced by changing the operating modes of the various processing units.

Many of the Hydroskimming refineries were built in the fifties and sixties when the demand for all fuels increased significantly, the cost of crude was relatively low and the demand for heavy fuel oil was relatively high. In the seventies and eighties the majority of the Hydroskimming refineries were expanded to include a cracking complex, but quite a lot of Hydroskimming refineries dating from that period are still in operation. In the Crude Oil Distillation Unit the crude oil is fractionated into straight-run naphtha overhead product, kerosene, gas oil side-stream products and atmospheric residue product from the bottom of the column. The straight-run unstabilised naphtha is passed to the Naphtha Hydrotreating Unit to make it suitable for Catalytic Reforming. The hydrotreated naphtha stream is split into a light and a heavy naphtha fraction.

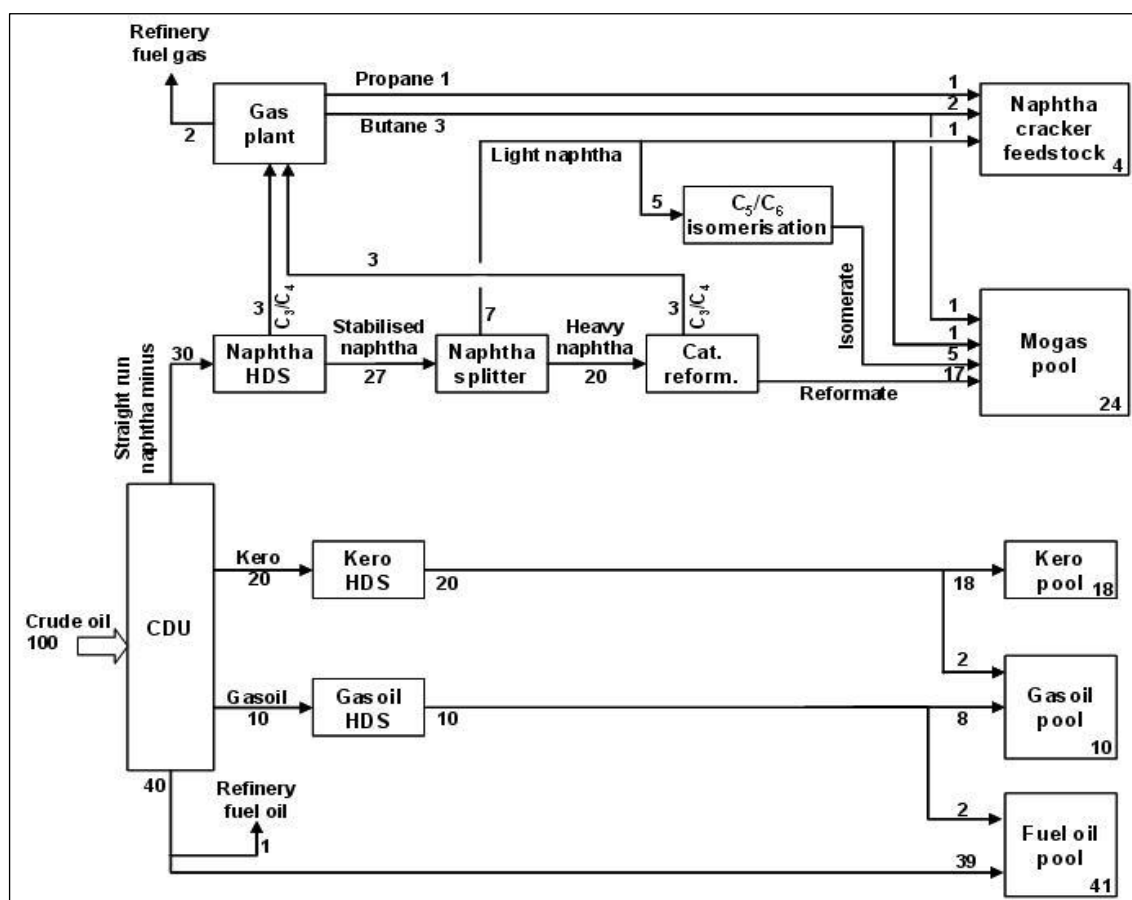


Figure 8.1: Scheme 1: Hydroskimming and isomerisation unit

In the past, part of the light naphtha fraction was used as mogas (motor gasoline) blend component, and the balance was sold as feedstock to Naphtha Crackers. More recently, as a result of the lead (TEL) phase-out programme, many Isomerisation Units are included in the Hydroskimming refineries to isomerise the light naphtha stream. The isomerate produced has a roughly 20 – 25 higher octane number than its feed and compensates for the loss of octane resulting from the lead phase-out. This avoids the complete light naphtha stream being sold as low-value feedstock to Naphtha Crackers. The heavy naphtha fraction from the Naphtha Hydrotreater is upgraded in the Catalytic Reformer to a high-octane gasoline-blending component. The hydrogen from the Catalytic Reformer is used to desulphurise the gas oil and naphtha. Normally two grades of gasoline are produced in a refinery, regular and premium gasoline. These grades of gasoline are produced by blending different ratios of isomerate, reformate and butane. Saturated light hydrocarbons from the CDU Naphtha Hydrotreater, Isomerisation Unit and Catalytic Reformer Unit are sent to the Gas Plant. Propane from the Gas Plant is either sold directly as propane product or blended with butane to be sold as LPG. A proportion of the butanes produced in the Gas Plant is used as blend stock for the mogas pool, the remainder of the butanes are either blended with propane to be sold as LPG or directly sold as butane product. The components lighter than propane are sent to the refinery fuel gas system. Straight-run kerosene is often hydrotreated in the Kero Hydrotreating Unit (or kero HDS) and run down as jet fuel. Normally a portion of the hydrotreated kerosene is used as a blending component for the automotive diesel oil pool.

Straight-run gas oil is hydrotreated in the Gas Oil Hydrotreating Unit to reduce its sulphur content. Automotive diesel oil is produced by blending desulphurised kerosene with desulphurised gas oil. Heating oil and marine diesel oil (MDO) are produced by blending desulphurised gas oil with straight-run gas oil. Both products have higher maximum allowable sulphur contents than diesel oil. Heavy fuel oil is produced from atmospheric residue with adjustment for viscosity and sulphur content by addition of desulphurised gas oil. In some cases the atmospheric residue is thermally cracked. This is not indicated in the configuration scheme. The sour off-gases from the Naphtha Hydrotreater, the Kerosene and Gas Oil Hydrotreating units (or Gas oil HDS) are treated in the Amine Treating Unit to remove H_2S and other sour components present, prior to being sent to the refinery fuel gas system. The sour LPG stream from the Naphtha Hydrotreater is also treated in the Amine Unit to reduce its sulphur content before combining with the sweet LPG stream from the Catalytic Reformers. Sour waste water from all process units is stripped, prior to utilisation as wash water in the Desalter and final purification in Effluent Water Treating facilities. The sour off-gas from the Sour Water Stripper is combined with the H_2S -rich off-gas from the Amine Unit and sent to a Sulphur Recovery Unit (SRU), where the H_2S is converted to elemental sulphur, and a nearly sulphur-free off-gas is vented to the atmosphere.

8.1.2 Configuration 2: catalytic cracker configuration

Scheme 2 is a configuration whereby the Hydroskimming refinery is extended with a High Vacuum Unit (HVV), a Fluid Catalytic Cracking Unit (FCC unit) and a Visbreaker Unit (VBU). In this refinery configuration, a considerable part of the atmospheric residue is converted into lighter fuel components (see Figure 8.2.). As a result, the production of residual fuel oil and/or the export of atmospheric residue is considerably reduced. FCC units are specifically designed to increase the production of gasoline. Depending on the refinery market and strategy, a significant quantity of kerosene can also be produced, when the heavier fraction of the catcracked naphtha is separated and hydrotreated along with the straight-run kerosene product. The overall yield of middle distillates is also increased due to the production of 'light cycle oil'.

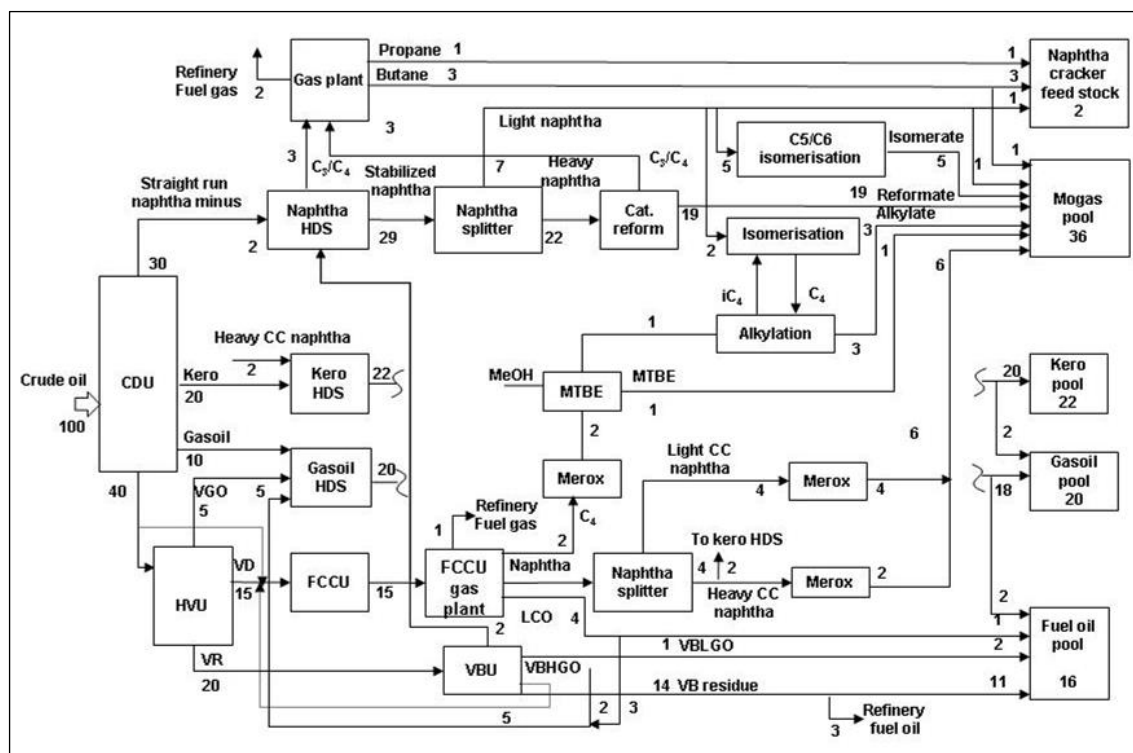


Figure 8.2: Scheme 2: Catalytic cracker configuration

Many Catalytic cracker refineries in Europe include a Visbreaker Unit to reduce the heavy fuel oil production. If no VBU is applied, significant quantities of high-value gas oil components will have to be blended to the vacuum residue product, mainly to meet the viscosity specifications of heavy fuel oil. The VBU converts the vacuum residue into a residue which has a much lower viscosity and also produces some naphtha and gas. This type of refinery has a flexible product distribution pattern. The fuel slate can be significantly influenced by changing the operating modes of the various processing units and by the blending of products. This type of refinery configuration is predominant in Europe. Most of these FCC refineries were built in the fifties and sixties as a simple Hydroskimming refinery. In the seventies and eighties, a Catalytic cracker complex was added to these refineries.

8.1.3 Configuration 3: hydrocracker configuration

Scheme 3 is a Hydroskimming refinery expanded with a HVU, Hydrocracker Unit (HCU) and e.g. a Delayed Coker Unit (DCU, see Figure 8.3.). In this configuration, an even larger part of the atmospheric residue is converted into lighter fuel components together with reduced production of residual fuel oil. The addition of a Coker allows this refinery to eliminate the production of residual fuel oil completely. HCU units are specifically used to maximise the production of gasoline and middle distillates. A limited number of Hydrocracker refineries in Europe include a Delayed Coker Unit (DCU) to reduce heavy fuel production and maximise light fuels production. The DCU converts heavy residues into lighter hydrocarbon fractions and petroleum coke. Dependent on the quality, coke is used in the cement and steel industry or in the aluminium industry. The hydrogen necessary for the HCU is supplied by a Hydrogen Plant. A Catalytic Reformer does not normally produce enough hydrogen for the HCU. Alternatively, the supplemental hydrogen requirement can be provided via partial oxidation of heavy hydrocarbons followed by hydrogen separation.

This type of refinery has a higher degree of flexibility with respect to either maximum gasoline or maximum middle distillate production, whereas a FCC configuration is primarily focused on increased gasoline production. About 15 % of the existing refinery complexes in Europe have already been extended with a Hydrocracker. It should be noted that such extensions require a relatively high capital investment and high energy consumption compared to the installation of a Catalytic cracker.

Scheme 4 is a refinery with a Hydrocracker and additional ‘deep conversion’ with a Residue Hydrocracker and/or a Gasification Unit (IGCC), so that even more conversion capacity for heavier feedstocks is introduced (see Figure 8.4). This is an example of a large complex refinery, and it includes some options to produce high-value petrochemical feedstocks. This extended range of heavy residue conversion techniques can in principle eliminate the need for mixing heavy residue to the fuel oil pool or can process more heavy crude oils. The Residue Hydrocracker, i.e. Hycon, H-oil Unit or other types of Residue Hydrocrackers, converts vacuum residues to high-value transportation fuels, e.g. gasolines, kerosene and diesel. The addition of a Residue Hydrocracker to a refinery provides considerable flexibility and increases production of gasoline and middle distillate fuels at the expense of fuel oil. The IGCC converts the visbreaker residue to power, steam, hydrogen, and some waste streams. The main advantage of this arrangement is the production of hydrogen by use of low-value vacuum residue instead of the more valuable light naphtha, other light hydrocarbon streams or natural gas. Moreover, the fuel oil production is reduced and the production of LPG and diesel fuels is increased.

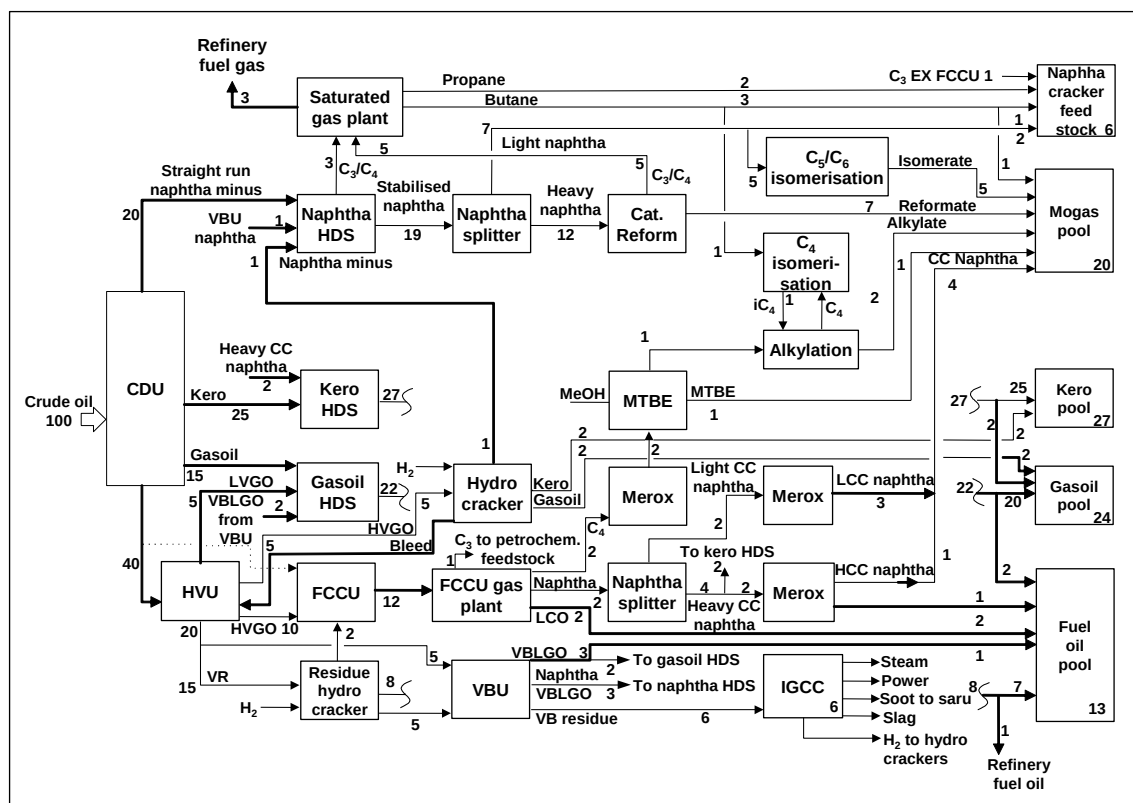


Figure 8.4: Scheme 4: Complex refinery with hydroconversion and IGCC

The visbroken residue is sent to the IGCC where it is converted into syngas (H_2/CO). The produced hydrogen can partly be used in the Hydrocracker and the Residue Hydrocracker. Remaining syngas may be combusted in a gas turbine followed by a steam turbine for electricity production and a boiler for steam production. This can be an energy-efficient alternative to the classic heavy fuel-fired boilers. Waste streams from the IGCC are slag and soot recovered from the soot rework unit. The quantity and quality of the soot depend on the visbroken residue feed quality and ultimately on the crude oil processed.

8.2 Refinery feedstock, intermediates and products

This section contains a brief explanation of the chemical and physical properties of feedstock, intermediates and products available within a refinery. Because some of the terms may vary from country to country, this annex gives a short description of how these names are used within this document. Moreover, this annex gives a short overview for non-expert readers.

8.2.1 Crude oil

Crude oil is a mixture of hydrocarbon compounds (95 – 99 % w/w) of different chemical composition and molecular structures with some impurities. Most of these impurities, such as sulphur, nitrogen, vanadium and nickel are chemically bound to the hydrocarbon structures. Others, such as sand/clay, water and water-soluble salts of zinc, chromium and sodium are present as inorganic material.

The hydrocarbons in crude oil are a mixture of three chemical groups: paraffins (straight and branched chains are called normal- and iso-paraffins), naphthenes (saturated rings or cycloparaffins) and aromatics (one or more unsaturated rings). The most used rough distinction between crude oil types is sweet or sour. Sweet crude is normally low in sulphur and lightly paraffinic. Sour crude is usually high in sulphur and heavily naphthenic.

The composition of the crude is the most important parameter in establishing the range and quality of products that may be produced from a refinery. The impurities of the crude, which usually make up 1 – 5 % of the total, are also very important in establishing the value of the crude and the difficulties in converting it into marketable products. The most important impurity of crude oil is sulphur, which is present largely in the form of organic compounds such as mercaptans and sulphides. Some elemental sulphur, H_2S , and FeS may also be present but only in small quantities. The total sulphur content may be as low as 0.04 % w/w or as high as 5 % w/w. Crudes containing more than 0.5 % w/w S are commonly referred to as 'sour' and the others as being 'sweet'. In general, the sulphur content increases in the higher boiling fractions.

Examples of crude types processed in European refineries are shown in Table 8.1. A distinct shift in crude oils processed in European refineries took place between 1993 and 1997, from Middle East crude oils to 'North Sea' crudes. Market forces mainly caused this and this trend could therefore easily reverse. CONCAWE has reported that the average sulphur content processed in European refineries decreased from 1.45 % in 1979 to approximately 1.0 – 1.1 % from 1985 onwards. The availability and marketing of low-sulphur crude oils has helped the European refineries to reduce SO_2 emissions and to some extent also the emissions of NO_x .

Table 8.1: Examples of crude oil types and compositions

Crude origin	Crude Oil	Density kg/m ³	Kinetic viscosity mm ² /s	Sulphur % w/w	Vanadium mg/kg	Nickel mg/kg
Middle East	Arabian Light	864	5.18	1.91	23.7	4.6
	Iranian Heavy	870	7.85	1.67	68.2	21.4
	Arabian Heavy	889	14.54	2.92	69.8	22.3
	Iranian Light	860	5.11	1.46	55.2	17.0
	Kuwait	870	6.90	2.47	32.9	9.6
North Sea	Statfjord	830	2.70	0.26	1.5	0.7
	Oseberg	845	3.47	0.24	1.6	0.8
Russian	Ural	864	5.41	1.55	37.1	12.2

The next two tables show the metal content of crude oil. Nickel and vanadium are present as porphyrin systems in the crude oil. In order to determine heavy metals in crude, sampling is of crucial importance. More information about that can be found in [150, Dekkers, Daane 1999]

Table 8.2: Metal content of different crude oils

Source	Metals (ppm)			
	Fe	Ni	V	Cu
East Texas	3.2	1.7	12	0.4
West Texas	5.1	4.8	7.9	0.4
Mirando	7.6	1.9	1.4	0.5
Jackson	4.4	1.8	0.9	0.1
Scurry County	3.4	1.0	0.8	0.2
Wilmington	28	46.0	41.0	0.6
Santa Maria	17	97.0	223.0	0.3
Kettleman	24	35.0	34.0	0.4
Ventura	31	33.0	49.0	1.1
Tibu-Petrolea	1.6	9.0	60.0	0.9
Kuwait	0.7	6.0	77.5	0.1
Mid-Continent	3.8	4.2	7.9	0.3
Kansas	5.8	5.8	20.8	0.4
Morocco		0.8	0.6	0.1
Redwater	3.4	10.6	4.5	0.1
Source: Speight, J O - The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker Inc.1980				

Table 8.3: Range of metals and other elements contents found in crude oils

Element	Concentration (ppm)		
V	5.0	–	1500
Ni	3.0	–	120
Fe	0.04	–	120
Cu	0.2	–	12.0
Co	0.001	–	12
Si	0.1	–	5.0
Ca	1.0	–	2.5
Mg	1.0	–	2.5
Zn	0.5	–	1.0
Al	0.5	–	1.0
Ce	0.001	–	0.6
Zr	0.001	–	0.4
Ti	0.001	–	0.4
Sn	0.1	–	0.3
Pb	0.001	–	0.2
Hg	0.03	–	0.1
B	0.001	–	0.1
Ga	0.001	–	0.1
Ba	0.001	–	0.1
Sr	0.001	–	0.1

A report [150, Dekkers, Daane 1999] has shown that the quantities of Cadmium, Zinc, Chromium, Copper and Arsenic in the crudes are indeed much lower than traditionally assumed. Reasons for this include improper analytical techniques and contamination during sampling. Table 8.4 shows the results achieved in the above-mentioned report.

Table 8.4: Content of certain metals in some crude compared to other published data

Metal	Concentration (µg/kg)	
		Published data(*)
Arsenic	4 – 37	0.2 – 26 200
Cadmium	0.40 – 4.9	0.10 – 29.1
Chromium	12 – 240	1.5 – 3 170
Copper	10 – 195	30 – 7 180
Zinc	59 – 1 090	25 – 19 500
(*) Published data from several sources reflected in the report. Source: [150, Dekkers, Daane 1999]		

Physical properties and characteristics of crude oil

Crude oil is a mixture of many compounds and, apart from the lightest components, the characterisation by a complete chemical analysis is almost impossible. As a result, the general physical properties are expressed in terms of simple parameters, which can be quickly estimated. The underlying nature of the crude is then derived from this information by comparison with corresponding parameters from known feedstocks. Most of these parameters are not limited to crudes, but may be used for most petroleum products as well. One of the simplest crude properties to measure is the specific gravity, normally expressed in terms of the °API. Crudes are often classified as being 'heavy' or 'light' according to their °API, the heavy being less than about 28 – 32 °API and the light over 32 – 35 °API.

8.2.2 Refinery intermediates and products

There are over a hundred refinery products, including gaseous and liquid refinery fuels for domestic and industrial use, fuel for most forms of transport, lubricating oils for all types of machinery and the basic raw materials for the petrochemical industry. Individual refineries do not usually supply the full range of possible products, but try to select those most suited to the quality of the crude feed, the available processing equipment and the local market requirements. The composition of a product will vary between refineries, being a function of crude type and refining processes used, but the overall quality will meet the product specifications prevailing for a given market. The major refinery product groups are shown in Table 2.1 by refinery process unit. A short description of the product groups follows.

Refinery fuel gas (RFG)

Refineries use the C₁/C₂ fraction as refinery gas to cover part or most of their fuel requirements. Refinery gas can also contain H₂. An amine wash is normally used to extract H₂S.

Liquefied petroleum gas (LPG)

Sometimes C₃ and C₄ components are also used for refinery fuel, but most of the C₃ and C₄ components will be sold as liquefied petroleum gas (LPG), which is used as a fuel for numerous applications. LPG is sold either as a mixed LPG fraction or as separated C₃ and C₄ fractions. The liquid propane normally contains a minimum of 95 % w/w C₃ compounds, the remainder being C₂ and C₄. Butanes and butenes are also used as a petrochemical feedstock for the manufacture of MTBE, acetic acid, solvents, polybutylenes, and rubber.

Naphtha and chemical naphtha

Naphtha is the raw gasoline range fraction from crude oil distillation. As well as gasoline production, in some cases, naphtha is used as the feedstock for petrochemicals production.

Gasoline

Gasoline, the fuel for motor cars and light aircraft, represents the highest volume and one of the more valuable refinery products. Automotive gasoline, which is by far the most important gasoline type, consists of a complex mixture of hydrocarbons ranging from C₄ to C₁₀, boiling between 38 °C and 205 °C. Most refiners produce gasoline in three or four octane grades, the

principal difference being the anti-knock performance. Mogas is a term normally used for motor gasoline.

Jet fuel (kerosene, avtur)

Jet fuel is the name given to kerosene or kerosene blends used as fuel in aviation turbines (hence also called Avtur) by both commercial aviation and military aircraft. For most refineries the primary source of jet fuel blending stocks is the straight-run kerosene fraction ($C_8 - C_{12}$) from the atmospheric crude unit. For a refinery with a Hydrocracker, kerosene boiling range hydrocarbons from this unit can also meet jet fuel specifications, and is a major contributor to jet fuel production. Hydrotreated light Coker gas oil and thermally cracked gas oil can also be used as blending stock. In some developing countries, kerosene is still the primary fuel for cooking and domestic heating.

Diesel oil/heating oil/gas oil

Diesel fuels are produced by blending of kero and gas oil fractions from the crude distillation unit and gas oil fractions of the high vacuum unit and from conversion units. An upgraded and flexible processing scheme for desulphurisation of blending components is necessary in most refineries in order to arrive at the currently required and future sulphur specifications (500 ppm currently, 350 ppm from 2000 and 50 ppm from 2005 onwards). Light heating oils (kero/diesel fraction) are typically used for small domestic applications.

Middle distillates/distillate fuels

Alternative names for the fuels in the kerosene and gas oil boiling ranges.

Fuel oils

Fuel oils cover a very wide range of applications and are produced in a variety of grades. Gas oils are sometimes referred to as fuel oils, but in Europe the term is usually used to describe heavy fuel oils (atmospheric residue) which are used for electricity etc. Heavy fuel oils are used for electricity or power generation by utility companies, or sold as bunker fuel oil for seagoing vessels. Refineries use heavier fractions from crude oil distillation, from vacuum distillation or from visbreaking for generation of heat, electricity and steam in their furnaces and boilers.

Heavy fuel oils consist largely of the residue remaining from the distillation of crudes. These residues consist of large hydrocarbon structures containing components that require additional processing to convert them into more valuable, lighter products for use in gasoline and diesel engines. These residues generally have a high sulphur and ash content, are mostly very viscous and will therefore be blended with lighter gas oils in order to sell them as a commercial fuel for ships and utilities.

Lubricating oils, wax and greases

Lubricating oil feedstocks are produced from the atmospheric residue by fractionation under vacuum. The oil cuts produced from the vacuum distillation column are further processed to remove unwanted impurities (solvent extraction and dewaxing) and blended with miscellaneous additives (both organic and inorganic in nature) to give lubricating oils of various grades. Lubricating oils can be modified by mixing with thickening agents such as soap, clay or silica gel to produce lubricating greases. Dewaxing yields paraffinic or microcrystalline wax that is usually subjected to hydrofinishing to remove colours, odours and potentially carcinogenic hydrocarbons for domestic applications.

Bitumen

Bitumen (referred to as asphalt in the US) is used mainly for paving roads but also for a number of other applications, such as materials for roofing. The basic source of bitumen is the residue remaining after vacuum distillation of crude. The residue can also be treated by blowing with air at high temperature (bitumen blowing process) to increase the asphaltene content.

Petroleum coke

Petroleum coke is the residue remaining after destructive distillation of petroleum residue in a delayed coking unit. It is widely used as fuel in the cement and steel industry. It can also be used as a fuel for power plants if the sulphur content is low enough. Coke also has non-fuel applications as a raw material for many carbon and graphite products.

Table 8.5: Example of petroleum coke analysis

Petroleum coke analysis used in oxygen-blown gasification	
Ultimate analysis	% w/w
Carbon	87.1 – 90.3
Hydrogen	3.8 – 4.0
Oxygen	1.5 – 2.0
Nitrogen	1.6 – 2.5
Sulphur	2.1 – 2.3
Proximate analysis	% w/w
Volatiles	9.0 – 9.7
Fixed C	80.4 – 89.2
Moisture	0.9 – 10.2
Ash	0.2 – 0.4
Source: [175, Meyers 1997]	

Sulphur

Sulphur is basically a by-product of refining resulting from the removal of sulphur compounds from the main hydrocarbon product streams. The quantity of sulphur produced by a refinery depends on the amount present in the crude and the desulphurisation and sulphur recovery capacity installed. It is a valuable product which is mainly used as the raw material for sulphuric acid manufacture.

Relationship between feed (typically crude oil) and products

As a broad generalisation, it is true to say that any crude can be processed into any reasonable selection of products by a suitable choice of refining unit operations. The cost of production will depend on the refining units required, which in turn depend on the crude selected. In theory the production cost can be minimised by careful selection of the crude. In practice, however, refinery designs are often compromised by factors such as: the changing availability, price and composition of crudes and changing market demands for product slate and specifications. A few relatively simple crude properties can indicate the feasibility of processing a particular crude (mix) with a given refinery complex.

In general, it is found that the heavier the crude, the higher the quantities of sulphur, Conradson carbon and heavy metals, and the lower its hydrogen content. Heavy crudes are also more difficult to process. Heavy crude normally results in high fuel oil production while light crude is more appropriate for a high gasoline and middle distillate production. Other simple property indicators are sulphur content and pour point.

In order to evaluate the properties of the various likely products such as gasoline octane rating, the aromatics content of kerosene, etc., it is necessary to distil the crude and analyse the fractions boiling within different boiling ranges. This will give information on the process units that may be required for quality improvement, such as desulphurisation facilities, a reformer unit or an aromatics extraction plant. The residue fractions can be similarly analysed to give more detailed information on the conversion units that may be appropriate.

8.3 Cost-effectiveness of implementation of some techniques

8.3.1 Basic concepts for cost-effectiveness analysis

The ECM BREF [67, COM 2006] provides assistance to both Technical Working Groups (TWGs) and permit writers when considering the environmental and economic conflicts that can occur when determining which techniques to implement under the IED.

According to this document, a cost-effectiveness analysis is described as follows:

'The basic concept is simple: one can spend a euro only once. In the context of environmental policy this means that the aim is to achieve highest environmental yield for each euro invested for environmental purposes.'

The most explicit way to compare costs and benefits of a measure is to monetarise both and compare them in a cost benefit analysis (CBA). When the comparison shows that the benefits outweigh the costs, this indicates that the measure represents a worthwhile investment. If different alternative measures give positive results, the measure with the highest result is the one offering the highest overall value for money. However, such a cost benefit analysis requires a lot of data and some benefits are difficult to monetarise.

A cost effectiveness analysis is more simplified than a CBA as environmental benefits are quantified but not monetarised. This type of analysis is typically used to determine which measures are preferable to reach a specific environmental target at the lowest cost.

Cost effectiveness (CE) of a technique typically is defined as:

CE = annual cost/annual reduction of emissions (e.g. 5 EUR/kg VOC reduced)

In the context of determination of BAT, the use of the CE concept is not straightforward.

However, ranking BAT options on the basis of ascending CE is useful, e.g. to exclude options that are unreasonably expensive in comparison with the environmental benefit obtained. '

8.3.2 Basic hypothesis and assumptions used in the REF BREF for economics

To enable an easy comparison, the following assumptions have been commonly used to estimate the abatement cost calculations.

- The annualised capital charge (ACC) is 7.4 % (equivalent to a 4 % interest rate applied over a 20-year write-off).
- The scaling rule for cost of a unit sized MW compared to the reference unit MW_{ref} is given by:

$$\text{Cost\_unit MW} = (\text{MW}/\text{MW}_{\text{ref}})^{0.6} \text{Cost\_unit MW}_{\text{ref}}$$

- The reference fixed operating cost is 4 %/year of the capital cost.

References

[67, COM 2006] [139, CONCAWE 6/11 2011]

8.4 Description of zeolites

Zeolites are widely used in industrial processes or laboratories (Sherman, 1999). They are microcrystalline aluminosilicates of natural or synthetic origin, whose structure is formed by rings consisting of tetrahedral AlO_4^- and SiO_4 are interconnected by oxygen atoms. The negative charges of Tetrahedrons- AlO_4^- cations are compensated by the compensation, present in various locations within the porous structure, which may be replaced by other cations by ion exchange full or partial (Breck, 1974).

The structure of zeolites is an open structure with large pores and channels. After complete dehydration of a zeolite, the channel can be filled with a variety of other molecules. The adsorption process is selective and depends on the particular structure of the zeolite and the size of molecules to be adsorbed. For this reason, zeolites are also called 'molecular sieves'.

Depending on the number of oxygen atoms that form the openings of pores, zeolites can be classified into extra-large pore zeolites ($>9 \text{ \AA}$), large pore zeolites ($6 - 9 \text{ \AA}$), mean pore zeolites ($5 - 6 \text{ \AA}$) and small pore zeolites ($3 - 5 \text{ \AA}$), where access to the interior of the pore takes place, respectively, through rings of 18, 12, 10 or 8 atoms of oxygen (Giannetto, 1990).

The acidity of zeolites is a very important property that depends not only on the material structure, but also other parameters such as total number of Brönsted acid sites and Lewis, and the strength and location of these centres (Serralha, 2001).

The Brönsted acidity is based on the existence of protons as cations compensation. This type of acid depends strongly on the structure and topology of zeolite, the chemical composition and surrounding environment, particularly the molar ratio Si/Al .

There is usually an increase in the strength of Brönsted acid sites with increasing Si/Al ratio. The NaY zeolite has a Si/Al ratio greater than 1.5 (Giannetto 1990), the NaA zeolite a ratio of 1, it is less acidic.

8.5 Soil and groundwater monitoring – An example

Description

See also Section 3.26.

As illustrated in Figure 8.5, the primary objective of a groundwater monitoring network is to:

- provide an access point for measuring groundwater levels;
- collect samples that accurately represent *in situ* conditions at the specific point of sampling.

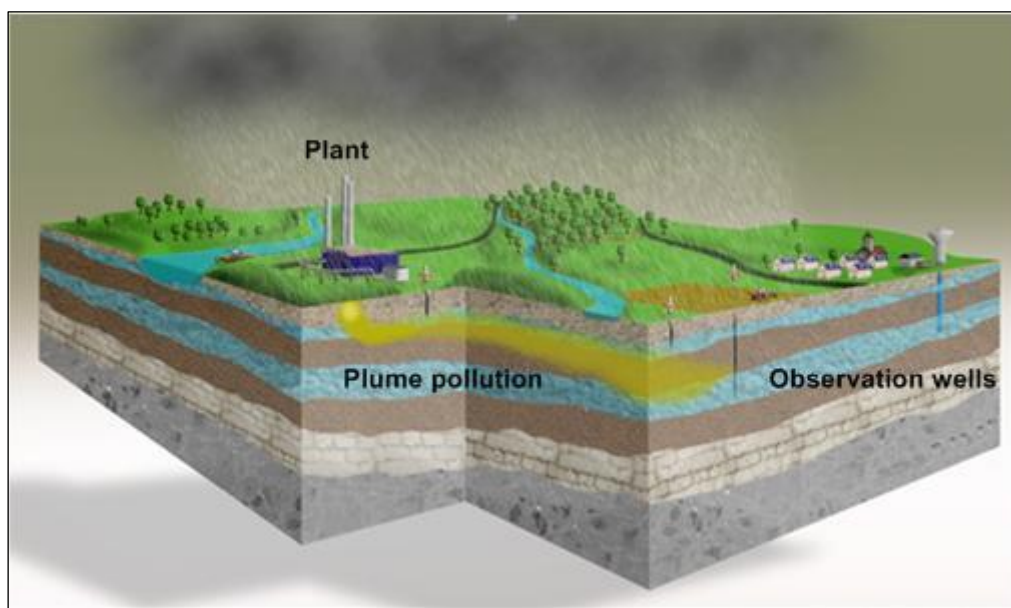


Figure 8.5: Example of a monitoring network in a case of groundwater pollution

Achieved environmental benefits

When properly designed and implemented, a groundwater monitoring system allows to:

- determine the flow direction and groundwater table profile;
- detect the release of pollutants from a suspected or known source;
- determine the extension of the polluted area;
- help design a management strategy and monitor the effectiveness and efficiency of its implementation;
- act as an alert system (in the event of plume advancement);
- extrapolate the concentration of pollutants in the contaminated area and support a risk assessment.

Cross-media effects

Two important points are to be considered when a monitoring network is implemented:

- the risk of cross-contamination of adjacent groundwater, from one borehole to another and/or vertically within a borehole from a contaminated to an uncontaminated zone;
- the cross-contamination of adjacent surface water with contaminated purge groundwaters should be prevented. Adequate measures should be taken, and permits should be obtained for the disposal or release of related effluents.

Operational data

The different steps and operational data required to define, implement and use a groundwater monitoring network can be summarised as explained in Figure 8.6. The installation of an

adequate monitoring network (steps 1 to 3) is an iterative process, and the interpretation of results (step 6) can lead to modifying it.

Step 1:

The concept model is based on a preliminary analysis of data that should be collected on the following aspects, including:

- geological and hydrogeological conditions (fractured, alluvial or karstic);
- existing observation wells (piezometers), taking into account the eventual accumulation of sediments at the bottom of the well;
- potentially contaminating substances (volatile, miscible or immiscible contaminants), classified as light non-aqueous phase liquids (LNAPLs) or dense non-aqueous phase liquids (DNAPLs);
- other anthropogenic influence (existing pollution, pumping well, irrigation, ...);
- public priority protection targets.

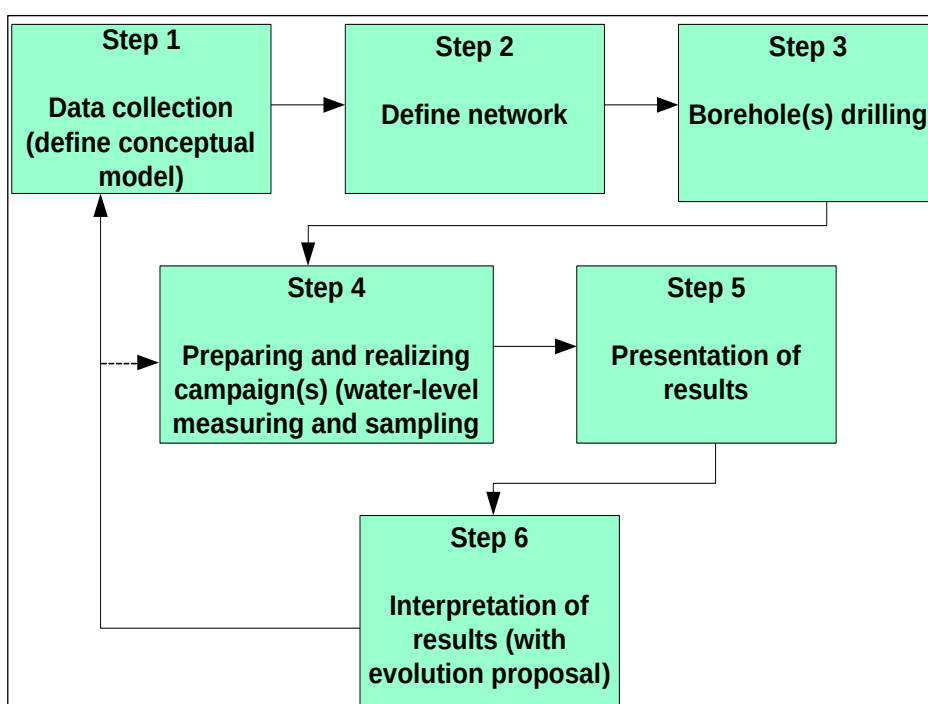


Figure 8.6: Main steps for the implementation of a groundwater monitoring system

Step 2:

This information affects the second step and the monitoring design/strategy, in particular on the well locations, screening levels, drilling and installation methods, selection of parameters, purging and sampling frequency and procedures. Usual frequencies are in the range of 2 – 6 months, site-specific adaptation may be needed. At this stage, particular precautions and related operational choices may be taken, in particular:

- For each pathway monitored, the implementation of a minimum 3 wells is required (1 upstream for comparison of upgradient conditions to background quality, and 2 downstream for allowing groundwater flow direction by triangulation. (See Figure 8.7).
- In the presence of a pure phase, inappropriate purging can lead to redistribution or spreading of the contaminants: low flow purging is thus recommended (micropurging).
- For a DNAPL, sampling may also need to be performed at the bedrock of the aquifer in order to ensure collection of contaminated groundwater from the plume (as illustrated in Figure 8.8).

- A low-flow sampling method should be preferred in case of volatile compounds. Other specific procedures based on local expert requirements can be used to achieve the same results.

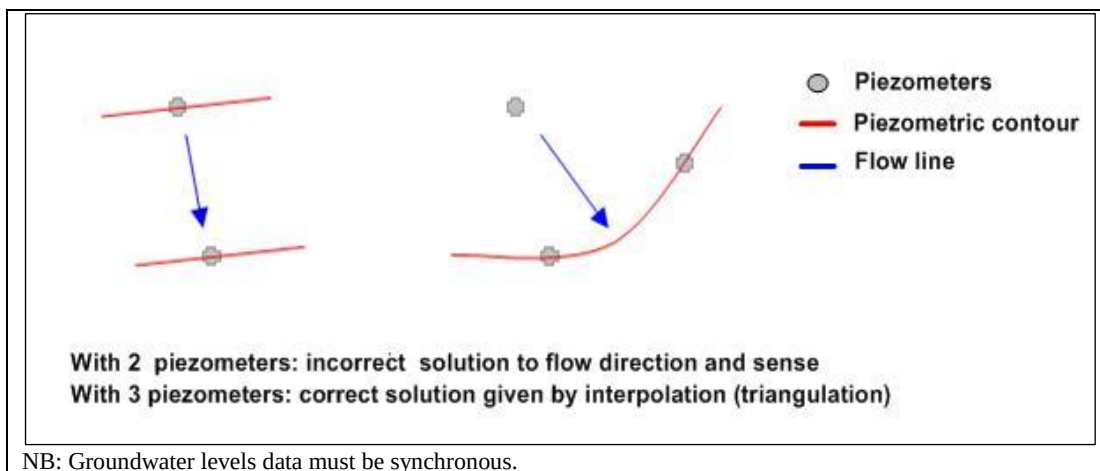


Figure 8.7: Good practice to determine the flow direction

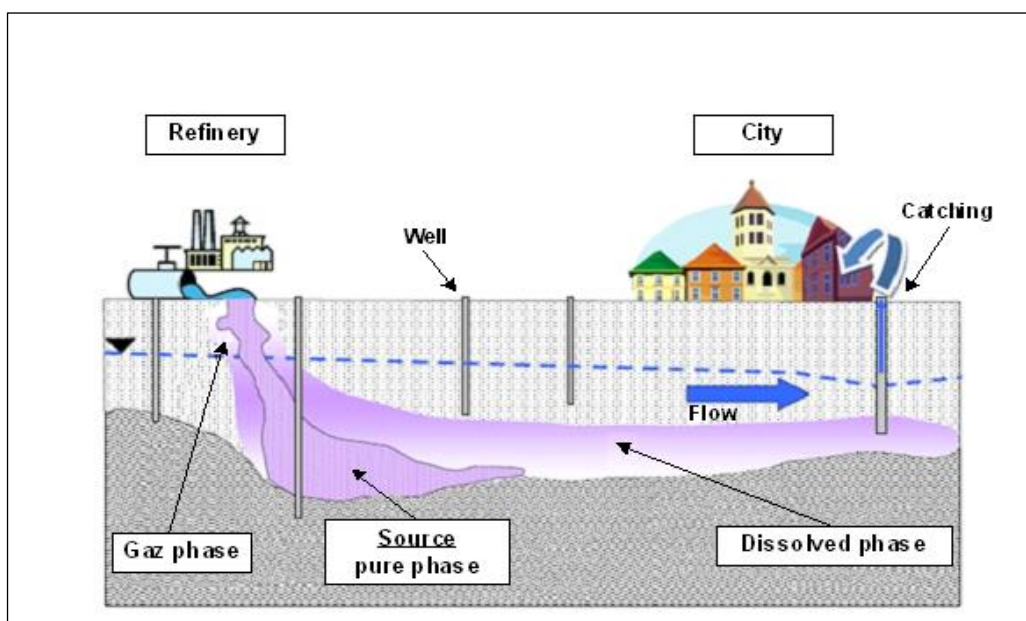


Figure 8.8: Example of DNAPL plume migration in groundwater

Steps 3 to 4: Appropriate standards or guidances might be followed, for example, the 'Handbook of Suggested Practices for the Design and Installation of Ground-Water Monitoring Wells' (US EPA, March 1991) and the ISO 5667 – 11 'Guidance on sampling of groundwater'. Laboratories performing the analyses should be accredited for each substance analysed and must achieve the analytical performances set (i.e. limit of quantification). Quality control procedures should also cover the prevention of drilling and sampling equipment contamination.

In the case of oil refineries, the following measures and precautions in particular should be taken:

- the monitoring of the following parameters and substances can be recommended (to be adapted to the context): BTEX, PAH, Total Petroleum Hydrocarbons, pH, temperature and conductivity;

- well construction materials (PVC or HDPE) should be selected in order not to interact with contaminants or modify the composition of the groundwater;
- on sites with aged contamination, multilevel sampling wells can be used for sampling, in order to be able to draw a detailed three-dimensional groundwater contamination profile (e.g. DNAPL).

Steps 5 to 6: the presentation of results will be facilitated using cartographic tools for piezometric and plume mapping, and chronicles of piezometric and concentration data. Figure 8.9 shows an example of a groundwater levels map based on a rather large number of piezometric wells, and developed using a kriging interpolation software; the rectangle corresponds to the refinery footprint. In more simple cases based on a 3 – 4 set of piezometers, an interpolation may be achieved only by triangulation. Seasonal evolution should be taken into account for the interpretation of these results.

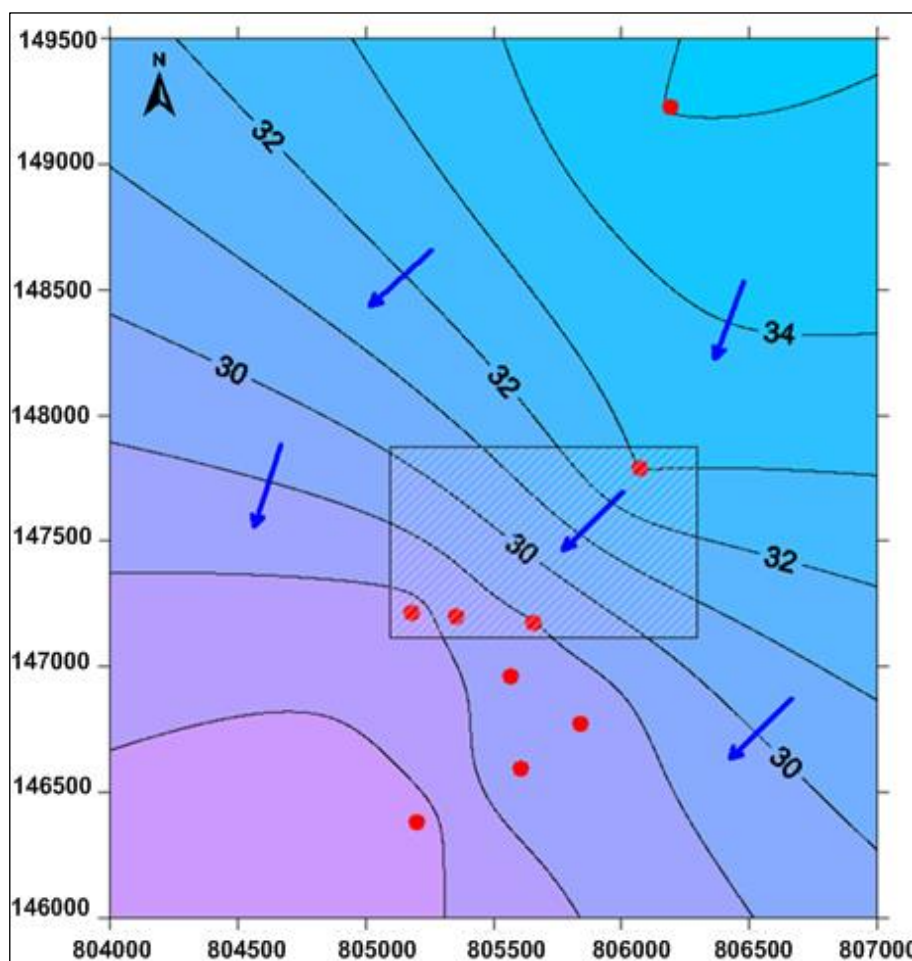


Figure 8.9: Example of groundwater levels map indicating the flow direction and sense (kriging interpolation)

Applicability

Applicable to any new and existing refinery or part of refinery.

Economics

The cost of this technique varies very much, depending in particular on the number of monitored wells, substances, and measuring campaigns.

As an example, the cost for the implementation of three piezometers at a depth of 8 – 10 metres (for alluvial aquifer) is estimated (2010) at around EUR 8 000 – 12 000 for steps 1 to 3. The

cost of a campaign (3 piezometers, sampling, analysis and interpretation), for steps 4 to 6, is estimated at around EUR 1 500 – 2 000 for the monitoring of BTEX, PAH, Total Petroleum Hydrocarbons, pH, temperature and conductivity. The monitoring campaign is usually realised twice a year.

Driving force for implementation

Prevention and early detection of groundwater pollution. Monitoring of old site historic contamination in order to prevent, reduce and manage potential or actual health and environmental impacts.

Example plants

In France, groundwater monitoring is applied in all refineries.

References

[38, INERIS 2009]. TWG FR 2010

8.6 Air emissions – The 'Bubble approach': a methodology

This annex includes 4 appendixes named A to D

Introduction

To prevent the emission of pollutants in the atmosphere, the REF BREF proposes BAT-AELs for specific refining processes or combustion.

One operator could take appropriate measures in order to comply with these values 'stack by stack or unit by unit'.

A specific approach based on a 'bubble concept' can nevertheless be used by the competent authority to regulate one refining site. It will lead to a single value being defined as a target for the refinery as a whole.

This annex aims to provide an example methodology to make the relevant calculations.

This approach takes into account the specificity of the refining sector, in particular the following factors:

- the recognised complexity of refining sites, with a multiplicity of combustion and process units, often interlinked for their feedstock and energy supply;
- the frequent (e.g. weekly or even daily) process adjustments required in function of the quality of the crude received;
- the technical necessity for many sites to keep burning a part of their internal residues as energy fuels, and to frequently adjust the site fuel mix according to process requirements;
- the need for enabling, quantifying and monitoring a net site-level emission reduction for sites where some key specific installation controls are not possible and have to be compensated elsewhere.

This approach consists of considering all concerned emissions together, as emitted through a 'virtual single stack'.

This approach assumes, as a prior condition, that the global result on the environment should be at least as efficient as if BAT-AELs were achieved for every individual process.

Main definition of the concepts used: What is the 'bubble approach' and how could it be applied in a refinery?

Bubble perimeter

The exact bubble perimeter to be considered for a given site will depend on the site processes. For the purpose of this document, this methodology is designed to cover **all sources of permanent emissions from a refinery** (i.e. combustion plants, catalytic crackers, sulphur recovery units, coke calciners and other processes where appropriate), as further indicated.

Bubble substances or parameters covered

Based on the work undertaken in 2009 – 2010 for the revision of this document, SO₂ and NO_x have been recognised as the two parameters which deserve, in priority, a common methodology for a site-level bubble-expressed BAT-AEL calculation, and for which enough supporting information and data have been provided. Therefore, the current methodology will specifically address these two substances.

Bubble averaging period

In the particular context of this document, the methodology proposed has been based primarily on a **yearly average**, since a long-term period has been considered as the most appropriate for reflecting the best performances achievable in normal operating conditions, and giving enough time and flexibility, in order to integrate necessary feedstock, process and fuel adjustments.

However, the efficient control of a yearly bubble requires a very frequent or continuous monitoring regime of all emissions concerned. A shorter-term bubble can, therefore, be derived from the long-term bubble using monitoring results. As real examples of bubble regulations already used by some Member States show, an associated **daily average** could be useful.

Methodology to set a bubble level based on individual BAT-AELs

The site-level bubble is expressed as a sum of two terms:

- **A first term related to the energy system**, including at least all furnaces, stand-alone boilers, central CHP or conventional power plants, and gas turbines. This term is driven by suitable BAT-AEL concentration ranges expected from each category of installation. It includes emissions from internal power plants where energy is exported and excludes emissions from external (out of permit) power plants.
- **A second term related to the process units**, including at least a FCC unit if any, and SRU. This term should be driven by suitable BAT-AEL concentration or specific emission ranges expected from each of them when BAT is applied. It includes emissions from coking: green coke calcination, fluid coking, emissions from SRU (specially SO₂) and PERMANENT emissions from flaring (pilot flames). It excludes emissions from SWS and incondensable untreated gases.

$$\text{Site Bubble} = \frac{\text{Energy system term} + \sum \text{process units terms}}{\text{FL}_{\text{comb}} \times [\text{Comb}] + \text{FL}_{\text{FCC}} \times [\text{FCC}] + \text{FL}_{\text{SRU}} \times [\text{SRU}] + \text{FL}_{\text{other}} \times [\text{other}]}$$

Where: FL= flue-gas
[...] = concentration from process ...

In the context of this document and for the purpose of expressing meaningful BAT-AELs at the site level, the bubble determination should always be based on concentration and specific emission ranges expected from all installations concerned when BAT is applied, and should involve the following steps:

- Step1. Exhaustive identification and geographical mapping of all included sources, to be done according to Appendix A;
- Step2. Determination of the off-gas volumetric contributions expected from all included sources, to be done according to Appendix B;
- Step3. Determination of the mass contributions expected from all included sources, to be done according to Appendix C;
- Step4. Determination of the bubble-associated monitoring regime, to be done according to Appendix D.

8.6.1 APPENDIX A ON 'GOOD PRACTICES' FOR THE IDENTIFICATION AND MAPPING OF ALL INCLUDED SOURCES

Introduction

Reminder of global methodology steps:

- Step1. Exhaustive identification and geographical mapping of all included sources;
- Step2. Determination of the off-gas volumetric contributions expected from all included sources;
- Step3. Determination of the mass contributions expected from all included sources;
- Step4. Determination of the bubble-associated monitoring regime.

The first step of the methodology is crucial as the following steps (calculations) will depend on a clear identification of the sources included in the bubble.

Exhaustive listing of all emitting source (stacks) under the considered bubble area (energy production and processes) including:

- Quick estimation of emission levels for the considered emitted substance (e.g. by using emission factor);
- Prioritising the sources by ranking;
- Listing the currently used monitoring and that required for the corresponding source.

Methods

Refers to existing mapping, e.g. for CO₂ emission trading scheme (ETS), taking into account:

- to include all combustion processes and **identify those using 'non-standard fuels'**;
- to include all refining processes as far as they are in the bubble area;
- to exclude processes that could be on site but are not properly refining, e.g. steam cracker (petrochemical).

Report on map and table all the available operational data (flue-gas volume, load, average or spot concentration measurements, etc.)

References/Examples: CO₂ guidelines document (Decision 2007/589/EC) and EU regulation 601/2012 of 21 June 2012 on the monitoring and reporting of greenhouse gas emissions pursuant to Directive 2003/87/EC of the European Parliament and of the Council.

8.6.2 APPENDIX B ON VOLUMETRIC GAS ESTIMATION

Summary of proposed standard flue-gas factors for the bubble calculation

Source	Fuel or process feed	Flue-gas factor (dry gas) at 3 % O ₂
Combustion	Refinery fuel oil (RFO)	12.3 Nm ³ /kg foe ⁽¹⁾
	Refinery fuel gas (RFG)	11.3 Nm ³ /kg foe
Sulphur recovery unit (SRU)	Acid gas	1 500 Nm ³ /t feed
Fluid catalytic cracking (FCC)	Coke	12.3 Nm ³ /kg foe
Coking process	Green coke calcination	Reported as from 1.8 to 3 Nm ³ per tonne of coke feed
	Fluid coking flue-gas	No data
Flaring (permanent emissions)	Use combustion emission factor <i>NB: Other than permanent emissions are not included</i>	
Sour water stripper (SWS) flue-gas and non-condensables	Not included	
(1) kg foe: kg of fuel oil equivalent = 41.868 MJ (IEA defines tonne of oil equivalent to be equal to 41.868 GJ) Source: [77, REF TWG 2010] [127, France 2010]		

Calculation details and general explanations

B.1 FLUE-GAS FLOW RATE - GENERAL

Flue-gas flow rate is rarely measured directly. Where this is the case, the uncertainty in the result of the measurement must be established through a duly documented investigation.

B.1.1 EXPRESSION OF MEASUREMENTS

In all circumstances, the quantity of flue-gases has to be expressed under the same conditions as the other parameters to which they relate.

As far as temperature and pressure conditions are concerned, normal conditions will be systematically used, namely:

- Temperature = 273.15 K or 0 °C
- Pressure = 101 325 Pa or 1 atm.

The normal written form will be used to express these conditions, preceding the unit of volume by the letter N: for example Nm³.

Conversely, the conditions of flue-gas composition in which measurements are expressed will be systematically specified:

- water content: actual content or corrected to 0 % (dry flue-gases);
- oxygen content: actual content or content corrected to a standard value (0 %, 3 % or other value).

Conversion formulae relating to flue-gas composition:

Dry flue-gas flow = wet flue-gas flow × (1 % water in the flue-gas)

Flow at y % O₂ = flow at x % O₂ × (21-x)/(21-y).

B.1.2 USING THE RESULTS

Flue-gas flows are used to calculate the quantities of pollutants emitted based on an analysis of flue-gases.

Special care must be taken to ensure that the two terms of the product are expressed using the same units and conditions.

B.2 FLUE-GASES FROM FURNACES AND BOILERS (COMBUSTION)

B.2.1 GENERAL

Flue-gases emitted by these plant items originate from the combustion of fuels and possibly other fluids.

The following rule is to be used for fuels: Flue-gas flow = fuel flow x flue-gas factor

The flow of fuel is to be measured in accordance with the rules described before.

Flue-gas factor represents the quantity of flue-gases produced per unit of fuel.

It is often expressed as Nm³ of dry flue-gas corrected to 3 % O₂ per standard tonne (or tonne of oil equivalent - it is convenient when summing flue-gas volumes generated by different types of fuels (e.g. solid, liquid, gaseous) to express the mass of fuel consumed as tonnes of oil equivalent (toe). The International Energy Agency defines one tonne of oil equivalent (toe) as equal to 41.868 GJ), ***as a result of which an approximate fixed factor can be used regardless of what the fuel is.***

The standard flue-gas factor approach is not however sufficiently accurate for complying with the level of uncertainty required by the EU ETS provisions. Statutory obligations for drawing up CO₂ balances have led refineries to obtain a better understanding of the atomic composition of the fuels which they use. The calculations proposed below are based on these characteristics.

B.2.2 FLUE-GAS FACTOR FOR LIQUID FUEL OILS

Liquid fuel oils are analysed on the basis of their compositions by mass:

a % C + b % H + c % S + d % N + e % O

$$\text{QFO flue-gases} = [0.0889 \text{ C \%} + 0.211 \text{ H \%} + 0.0333 \text{ S \%} + (6.8 \times k + 0.8) \text{ N \%} - 0.0263 \text{ O \%}] \times (21/18) / \text{NCVFO}$$

in Nm³/kg of fuel oil equivalent at 3 % O₂ dry gases

With k the proportion of nitrogen which is wholly oxidised.

NCVFO: Net calorific value of fuel oil expressed as MJ/kg

Examples:

For k = 0.2 (typical value)

The fuels in the table have been taken from a Heavy Fuel oils survey and the refinery FO analysed in the context of the CO₂ balance.

Corrected stoichiometric formula for nitrogen with a nitrogen % oxidised to 20 % NO ₂ (in Nm ³ /kg)								
$V_f = 0.0889 C \% + 0.211 H \% + 0.0333 S \% + 0.0216 N \% - 0.0263 O \%$								
	C %	H %	S %	N %	Vf as Nm ³ /kg neutral	NCV as th/t	Vf as Nm ³ /kg at 3 % O ₂ dry gases	Vf as Nm ³ /kg foe at 3 % O ₂ dry gases
HF FO survey of LSC	87.8	10.2	1.6	0.4	10.02	9 650	11.69	12.11
HF FO survey of HVF	86.8	10.1	2.4	0.7	9.94	9 400	11.60	12.34
HSC type HVF	85.5	10	3.5	1	9.85	9 200	11.49	12.49
LSC type HVF	87.5	10.5	1	1	10.05	9 500	11.72	12.34
'LSC' FO	87.3	12	0.5	0.2	10.31	9 900	12.03	12.15

HF = Heavy Fuel oil

LSC = Low sulphur content

HSC = high sulphur content

HVF = high viscosity fuel

It will be noted that there is very little variability in the flue-gas factor for liquid fuels.

Analysis of liquid fuels composition is performed 6 to 12 times a year.

Flue-gas factor for the calculation of the bubble (combustion component):

Based on the above, it is proposed to take the typical value of 12.3 Nm³/kg of fuel oil equivalent at 3 % O₂ (dry gases) as a standard flue-gas factor for liquid fuels.

B.2.3 FLUE-GAS FACTOR OF GASEOUS FUELS

FG are analysed on the basis of their mass composition: $a \text{ HC} + b \text{ H}_2 + c \text{ inerts}$

Hydrocarbons are written as the generic form C_nH_p

Q flue-gases = $(a \times (4.76n + 0.94p) + b \times 1.88 + c) \times 22.4 / (a \times (12n + p) + b \times 2 + c \times 28)$
as Nm³/kg

This flue-gas volume is expressed per kg of fuel gas at 0 % O₂ (neutral combustion) on dry gases.

In order to have the factor expressed in Nm³/kg foe, the result has to be divided by the fuel Net Calorific Value.

See the formula above to convert the result at a different O₂ content.

Examples:

The table below also indicates the Net Calorific Values for the various molecules and expresses flue-gas factor (dry gases) in relation to quantity of energy.

	HC							H ₂	Inerts
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈		
n/p	0.25	0.33	0.375	0.4	0.5	0.5	0.5	/	/
Neutral flue gas factor as Nm ³ /kg	11.9	11.3	11.1	11.0	10.6	10.6	10.6	21.06	0.80
Flue gas factor at 3 % O ₂ as Nm ³ /kg	13.9	13.2	12.9	12.8	12.4	12.4	12.4	24.6	0.9
NCV (MJ/kg) source: norm NF EN ISO 6976	50.01	47.79	46.36	45.75	47.20	46.00	45.3	120	0
NCV as th/t	11 945	11 414	11 073	10 927	11 274	10 987	10 820	28 662	0
Flue gas factor at 3 % O ₂ as Nm ³ /kg std	11.7	11.6	11.7	11.7	11.0	11.3	11.5	8.6	/

The table below provides values for a typical FG corresponding to the averaging of 700 measurements of different FG with varying composition. The measurements were performed on 12 different units coming from 3 refineries (average of 58 measurements for each unit).

	% v/v	MM	% m	Dry flue-gas at 3 % O ₂ Nm ³ /kg dry gases	NCV	Dry flue-gas at 3 % O ₂ Nm ³ /kg std dry gases
CH ₄	25.0 %	16	23 %	13.92	50.01	11.65
C ₂ H ₆	19.0 %	30	33 %	13.23	47.79	11.59
C ₃ H ₈	7.0 %	44	18 %	12.95	46.36	11.69
C ₄ H ₁₀	3.5 %	58	12 %	12.81	45.75	11.73
C ₅ H ₁₂	1.0 %	72	4 %	12.70	45.35	11.72
H ₂	40.5 %	2	5 %	24.57	120	8.57
N ₂	3.5 %	28	6 %	0.93	0	
CO	0.5 %	28	1 %	2.47	10.11	10.23
Total	100 %	17.5	100 %	13.02	48.07	11.34

Flue-gas factor for the calculation of the bubble (combustion component):

Based on the above, it is proposed to take the typical value of 11.3 Nm³/kg of fuel oil equivalent at 3 % O₂ (dry gases) as a standard flue-gas factor for gaseous fuels.

B.3 FLUE-GASES FROM SOUR WATER STRIPPER (SWS) GASES

Flue-gases and/or incondensables from SWS gases are not taken into account in the calculation of the flue-gas volume used for determining the bubble.

As it has been considered that such practices cannot be BAT, including such emissions in a permanent bubble calculation could have a counterproductive effect by tolerating them over time and preventing the operator taking drastic actions.

B.4 FLUE-GASES FROM SULPHUR RECOVERY UNITS

The calculations are a simplified formulation based on the flow of acid gas (AG) feeding the unit. The molar composition of acid gas is modelled as three main families, to which ammonia must be added if SWS gases are treated: $a \text{ H}_2\text{S} + b \text{ HC} + c \text{ inerts}$.

Where:

$a = \% \text{ v/v H}_2\text{S}$

$b = \% \text{ v/v hydrocarbons}$

$c = \% \text{ v/v inerts}$

and $a + b + c = 1$

For simplicity, the HC are considered to be C_2H_6 (MM= 30) and the inert components are essentially CO_2 . (MM = 44). These approximations generally have little effect on the result (with a low HC content).

B4.1 MAKE-UP FUEL GAS

Fuel Gas (FG) is injected in the incinerator in order to entirely burn residual H_2S . The flow of FG is represented by the ratio: $j = \% \text{ m of FG to AG}$

B.4.2 ANALYSERS

Gas analysers are mainly:

- H_2S and SO_2 , in the tail gas (TG) downstream of the main reaction zone;
- SO_2 and O_2 in the flue-gas at the exit of the incinerator.

In the following, unless specified otherwise, concentrations are given on dry gases.

B.4.3 CALCULATIONS

Taking into account the actual conversion in the sulphur unit, the molar flow (corresponding to 1 Mol of AG) of the dry residual gas for 0 % O_2 is:

$$f = Q \text{ TG mol} = (1.88a + 15.2b + c)/(1 - 4.76 * \% \text{ SO}_2 \text{ TG} + 0.88 * \% \text{ H}_2\text{S TG})$$

Flue-gas volume exiting the incinerator:

$$Q \text{ incin vol} = (1 + 5.64 * \% \text{ H}_2\text{S TG}) * (1.88a + 15.2b + c)/(1 - 4.76 * \% \text{ SO}_2 \text{tg} + 0.88 * \% \text{ H}_2\text{Stg}) + j \% * QGA * 1000 * PF \text{ (Nm}^3\text{/h of dry flue-gas at 0 \% O}_2\text{)}$$

Examples:

a) Complete conversion:

Molar composition	H_2S	HC	Inerts	MM AG	Mol flue-gas/mol AG	Flue-gases Nm ³ /t AG
Case 1	100 %	0 %	0 %	34	1.88	1 239
Case 2	90 %	0.5 %	9.5 %	35	1.86	1 208
Case 3	80 %	1 %	19 %	36	1.85	1 178

In the table above, cases 1 and 3 correspond to extreme values: case 1 would be an AG flux originating from amine treatment of FG, while case 3 would be an AG flux from a FCC, with a high CO₂ content. In practice these fluxes are mixed and case 2 reflects a typical AG composition.

The flue-gas factor increases inversely with the inerts content and in the same direction as HC concentration. In the three situations above, the two parameters partly cancel out and the resulting variability is small.

b) Actual conversion:

Qvol dry flue-gas with combustion of FG in incinerator in Nm³ dry/t AG at 3 % O₂

Qvol dry flue-gas with combustion of FG in incinerator in Nm ³ dry/t AG at 3 % O ₂				Composition AG Case 2		
FG=50 % m C ₁ , 50 %m C ₂	PF (moles dry flue-gas at 3 % O ₂ /g FG) =	0.52	MMFG =	20.87	Ratio H ₂ S/SO ₂ =	2
%S [= % v/v SO ₂ % + % v/v H ₂ S]-->		0.25 %	0.50 %	1.00 %	2.00 %	3.00 %
Mass ratio FG/GA						
0 %		1 517	1 529	1 553	1 602	1 652
1 %		1 652	1 665	1 689	1 738	1 788
2 %		1 788	1 800	1 825	1 874	1 923
3 %		1 924	1 936	1 960	2 010	2 059
4 %		2 060	2 072	2 096	2 145	2 195

This method should be used for reporting purposes.

Simplified calculation of flue-gas volume from SRU:

This simplified method allows the flue-gas volume to be expressed with a reduced number of parameters.

Q incin VOL = (2 + 5.76 x %S TG + j % x 18.32) x QGA/MMGA x 22.4 x 10³ x 21/18 (at 3 % O₂ dry gases)

Qvol dry flue-gas with combustion of FG in incinerator in Nm ³ dry/t AG at 3 % O ₂			Q incin		
%S TG [= % v/v SO ₂ % + % v/v H ₂ S]-->	0.25 %	0.50 %	1.00 %	2.00 %	3.00 %
Mass ratio FG/AG (j %)					
0 %	1 532	1 544	1 568	1 617	1 666
1 %	1 671	1 683	1 707	1 756	1 805
2 %	1 810	1 822	1 847	1 895	1 944
3 %	1 949	1 961	1 986	2 035	2 083
4 %	2 088	2 101	2 125	2 174	2 223
5 %	2 227	2 240	2 264	2 313	2 362
6 %	2 367	2 379	2 403	2 452	2 501
7 %	2 506	2 518	2 542	2 591	2 640
8 %	2 645	2 657	2 682	2 730	2 779
9 %	2 784	2 796	2 821	2 870	2 919

The table above allows the flue-gas volume emitted by the SRU to be determined as a function of the mass ratio of make-up fuel gas in the incinerator to the acid gas feeding the unit.

The variability of the result is twofold for a given sulphur content in tail gas. However, a typical mass ratio FG/AG of 4 % can be considered as an average value, as it reflects operational constraints (need to ensure an excess of FG to convert residual H₂S), as well as energy efficiency constraints (need to minimise FG consumption as much as possible).

This ratio is very specific to SRU configurations and operating parameters.

B.4.4 FLUE-GAS FACTOR FOR THE CALCULATION OF THE BUBBLE (SRU COMPONENT)

A simplified flue-gas factor which can easily apply to all SRU, regardless of their specificities, has to be established in order to determine the proportion of flue-gas generated by SRU. Such a flue-gas factor should be:

- independent from variable parameters such as the quantity of FG burnt in the incinerator, which anyway is already taken into account in the refinery fuel balance (even if it is a negligible amount, compared to combustion);
- based on available, verifiable, commonly used parameters (such as the quantity of AG feeding the unit and sulphur recovery efficiency).

B.4.5 DETERMINATION OF THE FLUE-GAS VOLUME AS A FUNCTION OF THE SULPHUR RECOVERY EFFICIENCY

By definition the S recovery efficiency is: $\eta = 1 - \%H_2S \text{ unconverted}$

For 1 mole of AG it gives %S incin mol expressed as a function of η :

$$\%S \text{ incin mol} = (100 \% - \eta) \times a / Q \text{ incin mol} \quad (i)$$

$$\%S \text{ incin} = (100 \% - \eta) \times a / (f_0 + 4.76 \times (100 \% - \eta) \times a)$$

$Q \text{ incin vol} = (f_0 + 4.76 \times (100 \% - \eta) \times a) \times 22\,400 / \text{MMGA}$
in Nm³ of dry flue-gas at 0 % O₂/t of AG

With $f_0 = 1.88a + 15.2b + c$

Consider the standard case where:

- $b=1$ (HC in AG = 1 % and HC is C_2H_6)
- make-up FG is CH_4 (PF = $11.93 \text{ Nm}^3/\text{kg}$)
- $f_0 = 1.88a + 0.152 + (100 \% - a - 1 \%) = 0.88 * a + 1.142$

The calculations lead to the following results for the sulphur recovery efficiency.

		Sulphur recovery efficiency					
Flue-gas volume (Nm^3 at 3 % O_2)/t of AG		MM_{GA} (g)	f_0	99.90 %	99.50 %	99.00 %	98.00 %
H ₂ S content of AG (% v/v)	99 %	34.0	2.01	1 553	1 567	1 585	1 619
	90 %	34.9	1.93	1 453	1 466	1 481	1 511
	80 %	35.9	1.85	1 348	1 359	1 372	1 399

B.4.6 STANDARD FLUE-GAS FACTOR FOR THE DETERMINATION OF THE BUBBLE (SRU COMPONENT)

The variability of the previous result is relatively small (less than 15 % for a given recovery efficiency).

It can be shown that even with a 30 % variability on the flue-gas volume from SRUs, the influence on the bubble value is very limited (average standard deviation is 1.3 %).

Based on this, it is proposed to take the typical value of $1\,500 \text{ Nm}^3/\text{t}$ of acid gas at 3 % O_2 (dry gases) as a standard flue-gas factor for SRU.

It corresponds to a H₂S content of 95 % and a sulphur recovery efficiency of 99.5 % but, as mentioned, the variability of the factor is small even when AG composition and efficiency vary.

B.4.7 DETERMINATION OF THE SRU SO₂ EMISSION LEVEL AS A FUNCTION OF SULPHUR RECOVERY EFFICIENCY

Using the same calculations and knowing %S incin, it is possible to determine the SO₂ emission level for SRU expressed as a concentration of SO₂ at the exit of the incinerator (without dilution from the make-up fuel gas).

The SO₂ emission level is then directly related to the recovery efficiency of the unit:

$$[SO_2] = \%S \text{ incin} \times 64/22.4 \times 10^6 \times 18/21$$

Expressed in mg/Nm^3 at 3 % O_2 dry gases

Leading to the following results:

		Sulphur recovery efficiency					
SO ₂ (mg/Nm^3 at 3 % O_2) incin		MM_{GA} (g)	f_0	99.90 %	99.50 %	99.00 %	98.00 %
H ₂ S content of acid gas (% v/v)	99 %	34.0	2.01	1 201	5 952	11 768	23 009
	90 %	34.9	1.93	1 137	5 636	11 150	21 826
	80 %	35.9	1.85	1 059	5 252	10 399	20 385

B.5 FLUE-GAS FLOW FROM THE FCC

The methodology presented below is the most precise and is used within the framework of the ETS reporting. However, it requires a significant amount of data, including measurements which are site- and unit-specific.

This is why a simplified method is presented below, based on a standard flue-gas factor. This latter method will be the one used for determining the flue-gas volume contribution of the FCC unit to the total flue-gas of the refinery for the bubble calculation.

B.5.1 GENERAL CASE

In the catalytic cracking process there is a build-up of coke on the catalyst during the reaction. The coke is burnt in the regenerator, which provides the heat necessary for the reaction and re-establishment of the normal activity of the catalyst.

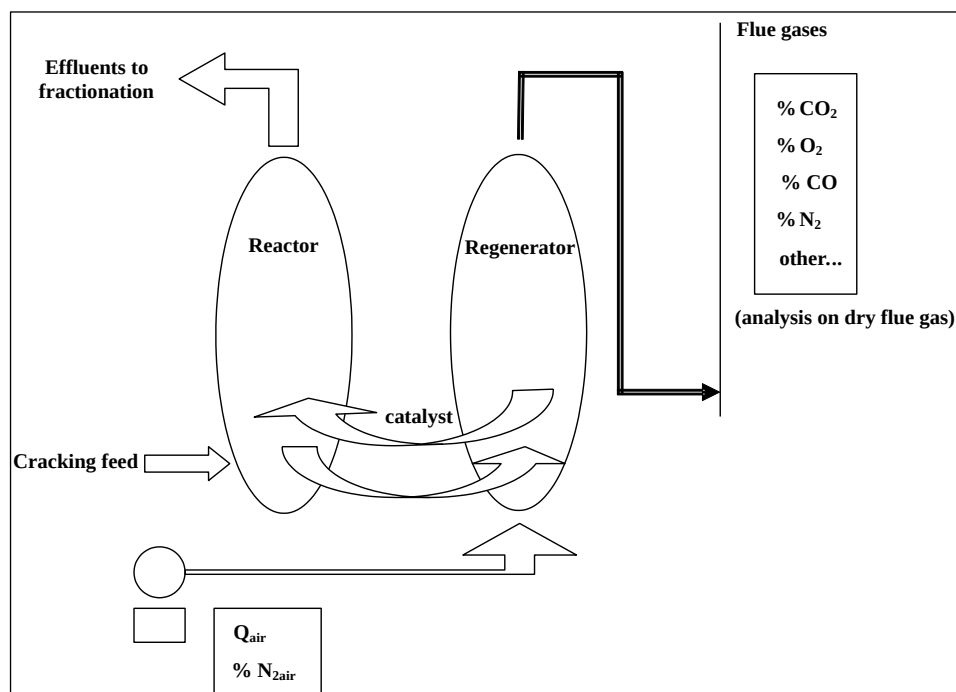


Figure 8.10: Fluid catalytic cracking (FCC) simplified diagram

$Q_{vol} \text{ flue-gases} =$

$$\frac{Q_{mass \text{ of entering air}} \times 0.79 \times \frac{1}{MM_{dry \text{ air}} + MM_{H_2O} \times \frac{\% \text{water}}{1 - \% \text{water}}} - Q_{N_2 \text{ mass to fraction}} \times \frac{1}{MM_{N_2}}}{\% N_2 \text{ flue gases}} \times 22.4 \times 1000 \text{ as Nm}^3/\text{h}$$

Where:

$Q_{mass \text{ entering air}}$ as t/h moist air

$MM_{dry \text{ air}} = 28.97 \text{ kg/kMol}$

$MM_{H_2O} \times \% \text{water} / (1 - \% \text{water}) = 0.25 \text{ kg/kMol}$ for air at 20 °C and 60 % relative humidity

$Q_{N_2 \text{ mass to fraction}}$ as t/h

$MM_{N_2} = 28 \text{ kg/kMol}$

Let:

$$Q_{\text{vol flue-gases}} \approx \frac{Q_{\text{mass of entering air}} \times 605 - Q_{\text{N}_2 \text{ mass to fraction}} \times 800}{\%N_{2\text{fluegases}}} \text{ as Nm}^3/\text{h dry flue-gas with the measured O}_2 \text{ content}$$

Note 1: if the atmospheric pollutant analyser is located in a different place from the other analysers involved in the calculation of flue-gas flow, the quantity of gas entering the flue-gas circuit between the 2 measuring points must be added to the calculated flue-gas flow above.

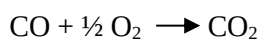
Note 2: the above formula is based on an assumed mean water content corresponding to 60 % relative humidity at 20 °C. The accurate formula is to be preferred, as the corresponding parameters are generally available. Note also that the temperature conditions at the point where the air flow is measured may differ from these for the air sampled.

B.5.2 PARTICULAR CASE OF CO BOILERS

If the atmospheric pollutant analyser is located **on the flow of the boiler output**, the quantity of flue-gases to take into account is the sum of that from the regenerator and that from the combustion of the fuels in the boiler.

The first function (flue-gases from FCC) is calculated as from the above formula by adding the additional flue-gas generation by combustion of the CO in the same way as for the other fuels.

Both functions must be expressed under the same excess air conditions, which shall be taken as nil (that is to say, stoichiometry) to simplify the formulae.



As the volume flow rate of the CO₂ is equal to that of the CO, the additional quantity of flue-gases generated by CO combustion is:

$Q_{\text{flue-gas CO}}$ = quantity of nitrogen in air used for combustion of the CO.

Hence:

$$Q_{\text{flue-gas CO}} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol flue-gas}} \times \frac{1}{2} \times \frac{0.79}{0.21} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol flue-gas}} \times 1.88$$

$$Q_{\text{vol flue-gas at 0 \% O}_2} = Q_{\text{vol flue-gas}} \times \frac{21\% - \% \text{O}_2}{21\%}$$

$$Q_{\text{flue-gas CO}} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol flue-gas}} \times 1.88$$

$$Q_{\text{vol flue-gas at 0 \% O}_2} = Q_{\text{vol flue-gas}}$$

%O₂ being the content in O₂ on the regenerator output (measurement point) used in the expression for Q_{vol flue-gas}.

The total volume of flue-gases generated by the FCC, expressed for 0 % O₂ becomes:

$$Q_{\text{total flue-gas}} = Q_{\text{vol flue-gas}} \times \left[\frac{21\% - \% \text{O}_2}{21\%} + \% \text{CO} \times 1.88 \right] \text{ in Nm}^3/\text{h dry flue-gas for 0 \% O}_2$$

B.5.3 FLUE-GAS FACTOR FOR THE CALCULATION OF THE BUBBLE (FCC UNIT COMPONENT)

Coke consumption is an easy-to-obtain variable as its annual consumption in the FCC unit regenerator is reported to the authorities. *It is established on the basis of the methods used for ETS reporting (the coke burnt is deducted from quantities of CO₂ emitted) which offer the best accuracy.*

A benchmark based on 6 FCCs shows very little variability of the flue-gas volume generated by 1 kg of coke as fuel oil equivalent (foe).

Note: The standard flue-gas factor may also be expressed per tonne of feed processed, but the factor will have a larger variability, as the quality of the feedstock can vary significantly.

It is therefore proposed to take the value of 1.2 Nm³/kg of coke (foe) at 3 % O₂ (dry gases) as a standard flue-gas factor for FCC units.

8.6.3 APPENDIX C ON MASS/LOAD EMISSION ESTIMATION

The following tables show the reference values based on individual BAT-AELs to consider when setting a bubble level for the refinery site for SO₂ emissions and NO_x emissions.

Unless stated otherwise, BAT-AELs refer to 3 % oxygen by volume.

Table 8.6: BAT-AEL and BAT-AEPL values for SO₂ emissions

Source	Type	BAT-AEL/BAT-AEPL Values	Additional information
Combustion		See BAT conclusions in Chapter 5	
Sulphur recovery unit (SRU)			
Fluid catalytic cracking (FCC)			
Calcining of green coke		{No BAT-AEL}	
Flares (permanent emissions only)		Use combustion BAT-AELs	

Table 8.7: BAT-AEL and BAT-AEPL values for NO_x emissions

Source	Type	BAT-AEL/BAT-AEPL Values	Additional information
Combustion	See BAT conclusions in Chapter 5		
Sulphur recovery unit (SRU)		NO _x emissions considered negligible	
Fluid catalytic cracking (FCC)	See BAT conclusions in Chapter 5		
Calcining of green coke		{No BAT-AEL}	
Flares (permanent emissions only)		Use combustion BAT-AELs	

8.6.4 APPENDIX D BUBBLE MONITORING

Setting appropriate monitoring requirements to each stack identified in the mapping

To fully benefit from the existing ETS CO₂ *monitoring plan* to identify the relevant sources and to assess the emissions level (both volumetric and mass contributions) for each substance covered by the bubble.

To define the type of monitoring in accordance with the relevant tier, as for example, following a growing level of emissions:

- use of emission factor and activity parameter monitoring;
- idem previous item and add periodic stack measurements;
- idem first item and add continuous stack measurements.

The following requirements can be associated to the corresponding emissions sources (to be considered alongside the requirements for the monitoring of emissions in Chapter 5):

Source	Type of monitoring	Observations
Combustion	Continuous direct measurements of SO ₂ or calculation based on S % in fuel Continuous direct measurements of NO _x	Technical provisions on monitoring of IED Annex V may be applicable See also detailed monitoring depending on the capacity (MW) in Section iv
	Periodic measurements of SO ₂ and NO _x for the smallest sources	
Sulphur recovery unit (SRU)	Continuous direct measurements of SO ₂	Possible calculation from fixed S % recovery and S inlet measurement
Fluid catalytic cracking (FCC)	Continuous direct measurements of SO ₂ or calculation based on S % in feed/coke Continuous direct measurements of NO _x	Measurements generally required when using DeSO _x and/or DeNO _x catalysts
Coking process	Continuous direct measurements of SO ₂ and NO _x	
Flares	Permanent emissions of flares monitored from additional fuel consumption	

Elaborating a formal monitoring plan

The monitoring plan contains the following contents:

- a description of the process to be monitored;
- a list of emissions sources and source streams to be monitored for each process;
- a description of the calculation-based methodology or measurement-based methodology to be used and the associated level of confidence;
- a description of the measurement systems, and the specification and exact location of the measurement instruments to be used at the emission source, i.e. the points of measurement, frequency of measurements, equipment used, calibration procedures, data collection and storage procedures and the approach for corroborating calculation and the reporting of activity data and emission factors.

GLOSSAR

Dieses Glossar dient dem besseren Verständnis der in diesem BVT-Merkblatt enthaltenen Informationen. Die Begriffsfestlegungen in diesem Glossar sind nicht rechtsverbindlich (auch wenn einige mit denen der europäischen Gesetzgebung übereinstimmen), sondern sind dazu gedacht, dem Leser einige Schlüsselbegriffe im spezifischen Kontext des hier betrachteten Sektors näher zu erläutern.

Das Glossar gliedert sich in die folgenden Abschnitte:

- I. ISO-Länderschlüssel
- II. Währungseinheiten
- III. Präfixe vor Maßeinheiten
- IV. Maßeinheiten
- V. Chemische Elemente
- VI. Häufig verwendete chemische Formelzeichen
- VII. Abkürzungen und technische Begriffsbestimmungen

I. ISO-Länderschlüssel

ISO-Code	Land
<i>Mitgliedsländer (*)</i>	
AT	Österreich
BE	Belgien
BG	Bulgarien
CZ	Tschechische Republik
CY	Zypern
DE	Deutschland
DK	Dänemark
EE	Estland
EL	Griechenland
ES	Spanien
FI	Finnland
FR	Frankreich
HU	Ungarn
HR	Kroatien
IE	Irland
IT	Italien
LT	Litauen
LU	Luxemburg
LV	Lettland
MT	Malta
NL	Niederlande
PL	Polen
PT	Portugal
RO	Rumänien
SE	Schweden
SI	Slowenien
SK	Slowakei
UK	Vereinigtes Königreich
<i>Nichtmitgliedsländer</i>	
CH	Schweiz
MK	Ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien
NO	Norwegen
TR	Türkei
US	Vereinigten Staaten von Amerika
(*)Die protokollarische Reihenfolge, in der die Länder aufgeführt sind, beruht auf der alphabetischen Reihenfolge ihrer geographischen Bezeichnung in der/den Landesprache(n).	

II. Währungseinheiten

Code ⁽¹⁾	Land/Territorium	Währung
Währungen der EU-Mitgliedsländer		
EUR	Euro-Raum ⁽²⁾	Euro
BGN	Bulgarien	Lew
CZK	Tschechische Republik	Tschechische Krone
DKK	Dänemark	Dänische Krone
GBP	Vereinigtes Königreich	Pfund Sterling
HUF	Ungarn	Forint
LTL	Litauen	Litas
PLN	Polen	Zloty
RON	Rumänien	Rumänischer Leu
SEK	Schweden	Krone
Sonstige Währungen		
CHF	Schweiz	Schweizer Franken
JPY	Japan	Yen
NOK	Norwegen	Norwegische Krone
USD	Vereinigte Staaten von Amerika ⁽³⁾	US-Dollar
⁽¹⁾ ISO 4217 Codes. ⁽²⁾ Umfasst Österreich, Belgien, Zypern, Estland, Finnland, Frankreich,, Deutschland, Griechenland, Irland, Italien, Luxemburg, Malta, die Niederlande, Portugal, Slowakei, Slowenien und Spanien.		

III. Präfixe von Maßeinheiten

Symbol	Präfix	10 ⁿ	Zahlenname	Zahlenwert
T	Tera	10 ¹²	Billion	1 000 000 000 000
G	Giga	10 ⁹	Milliarde	1 000 000 000
M	Mega	10 ⁶	Million	1 000 000
k	Kilo	10 ³	Tausend	1 000
-----	-----	1	Eins	1
c	Centi	10 ⁻²	Hunderstel	0,01
m	Milli	10 ⁻³	Tausendstel	0,001
μ	Mikro	10 ⁻⁶	Millionstel	0,000 001
n	Nano	10 ⁻⁹	Milliardstel	0,000 000 001

IV. Maßeinheiten

Einheiten- zeichen	Einheiten- name	Physikalische Größe	Umrechnung
A	Ampère	elektrische Stromstärke	
atm	Atmosphäre	atmosphärischer Druck	1 atm = 101 325 Pa
bar	Bar	Druck	1,013 bar = 100 kPa = 1 atm
barg barÜ	Bar Überdruck	Druck über dem atmosphärischen Druck	
bbl	US barrel	Volumen	US barrel = 159 Liter
bpcd	Barrel pro Kalendertag	durchschnittliche Durchsatzleistung bei Betrieb an 365 Tagen pro Jahr	
bpsd	Barrel pro Betriebstag	Durchsatzleistung basierend auf der tatsächlichen Betriebszeit der Anlage	
Btu	British thermal unit	Energie	1 Btu ~ 1 054 J 1 TBtu ~ 1,054 Mio. GJ
°C	Grad Celsius	Temperatur	
°API	Grad API	Dichte	Spezifische Dichte = 141,5/(°API+131,5)
d	Tag	Zeit	
dB(A)	Dezibel	Lärmeinheit A-gewichteter Schalldruckpegel	
FOE	Heizöläquivalent	Energie	1 Tonne FOE = 4,25•10 ¹⁰ J
g	Gramm	Gewicht	
h	Stunde	Zeit	
ha	Hektar	Fläche	1 ha = 10 ⁴ m ²
Hz	Hertz	Frequenz	
J	Joule	Energie	
K	Kelvin	Temperatur	0 °C = 273,15 K
kcal	Kilokalorie	Energie	1 kcal = 4,186 8 kJ
kg	Kilogramm	Gewicht	
kWh	Kilowattstunde	Energie	1 kWh = 3 600 kJ
l	Liter	Volumen	
m	Meter	Länge	
m ²	Quadratmeter	Fläche	
m ³	Kubikmeter	Volumen	
min	Minute	Zeit	
MW	Megawatt	Energie	
Mt/yr	Millionen Tonnen pro Jahr	Jahresdurchsatz	
N	Newton	Kraft	1 N = 1 kg m/s ²
Nm ³	Normkubikmeter	Volumen bezogen auf 101,325 kPa, 273 K	
Pa	Pascal	Druck	1 Pa = 1 N/m ²
ppb	Teile pro Milliarde	Zusammensetzung von Stoffgemischen	
ppm	Teile pro Million	Zusammensetzung von Stoffgemischen	
ppmw	(Gewichts)teile pro Million	Zusammensetzung von Stoffgemischen	
psi	pounds per inch	Druck	1 bar = 14,5 psi
ppmv	(Volumen-)teile pro Million	Zusammensetzung von Stoffgemischen	
s	Sekunde	Zeit	
sq ft	Quadratfuß	Fläche	1 sq ft = 0,092 m ²
St	Stokes	Kinematische Viskosität	1 St = 10 ⁻⁴ m ² /s
t	Metrische Tonne	Gewicht	1 t = 1 000 kg oder 10 ⁶ g
t/d	Tonnen pro Tag	Durchsatz	

Einheiten- zeichen	Einheiten- name	Physikalische Größe	Umrechnung
t/yr t/a	Tonnen pro Jahr	Durchsatz	
V	Volt	Spannung – Elektrisches Potenzial	
% v/v Vol.-%	Volumenprozent	Zusammensetzung von Stoffgemischen	
% w/w Gew.-%	Gewichtsprozent	Zusammensetzung von Stoffgemischen	
W	Watt	Leistung	
yr a	Jahr	Zeit	
Ω	Ohm	Elektrischer Widerstand	

V. Chemische Elemente

Symbol	Name	Symbol	Bezeichnung
Ac	Actinium	Mn	Mangan
Ag	Silber	Mo	Molybdän
Al	Aluminium	N	Stickstoff
Am	Americium	Na	Natrium
Ar	Argon	Nb	Niob
As	Arsen	Nd	Neodym
At	Astat	Ne	Neon
Au	Gold	Ni	Nickel
B	Bor	No	Nobelium
Ba	Barium	Np	Neptunium
Be	Beryllium	O	Sauerstoff
Bi	Wismut	Os	Osmium
Bk	Berkelium	P	Phosphor
Br	Brom	Pa	Protactinium
C	Kohlenstoff	Pb	Blei
Ca	Calcium	Pd	Palladium
Cd	Cadmium	Pm	Promethium
Ce	Cer	Po	Polonium
Cf	Californium	Pr	Praseodym
Cl	Chlor	Pt	Platin
Cm	Curium	Pu	Plutonium
Co	Cobalt	Ra	Radium
Cr	Chrom	Rb	Rubidium
Cs	Caesium	Re	Rhenium
Cu	Kupfer	Rf	Rutherfordium
Dy	Dysprosium	Rh	Rhodium
Er	Erbium	Rn	Radon
Es	Einsteinium	Ru	Ruthenium
Eu	Europium	S	Schwefel
F	Fluor	Sb	Antimon
Fe	Eisen	Sc	Scandium
Fm	Fermium	Se	Selen
Fr	Francium	Si	Silicium
Ga	Gallium	Sm	Samarium
Gd	Gadolinium	Sn	Zinn
Ge	Germanium	Sr	Strontium
H	Wasserstoff	Ta	Tantal
He	Helium	Tb	Terbium
Hf	Hafnium	Tc	Technetium
Hg	Quecksilber	Te	Tellur
Ho	Holmium	Th	Thorium
I	Jod	Ti	Titan
In	Indium	Tl	Thallium
Ir	Iridium	Tm	Thulium
K	Kalium	U	Uran
Kr	Krypton	V	Vanadium
La	Lanthan	W	Wolfram
Li	Lithium	Xe	Xenon
Lr	Lawrencium	Y	Yttrium
Lu	Lutetium	Yb	Ytterbium
Md	Mendelevium	Zn	Zink
Mg	Magnesium	Zr	Zirkonium

VI. Häufig verwendete chemische Formelzeichen

Chemisches Formelzeichen	Bezeichnung
HF	Flusssäure
KOH	Kaliumhydroxid (Ätzkali)
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Salzsäure
MEK	Methylethylketon
MIBK	Methylisobutylketon
NaOH	Natriumhydroxid (Ätznatron)
NH ₄ -N	Ammonium (angegeben als N)
NO ₂ -N	Nitrit (angegeben als N)
NO ₃ -N	Nitrat (angegeben als N)
NO _x	Summe von Stickstoffmonoxid oder Stickstoff(II)-Oxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO ₂) angegeben als NO ₂
SO _x	Summe von Schwefeldioxid (SO ₂) und Schwefeltrioxid (SO ₃) angegeben als SO ₂

VII. Abkürzungen und Begriffsfestlegungen

Abkürzung Englisch	Abkürzung Deutsch ⁽¹⁾	Definition / Erläuterung
A		
Absorption		Volumenprozess, bei dem ein Stoff aus einer Phase in das Volumen einer anderen Phase eingelagert wird
AC	WS	Wechselstrom
AC		Aktivkohle
ACC	Jährl. KK	Jährliche Kapitalkosten
Adsorption		Oberflächenprozess, bei dem sich Moleküle eines Gases, einer Flüssigkeit oder eines gelösten Stoffes an einer Festkörperoberfläche unter Ausbildung eines dünnen Films auf dem Festkörper anlagern (Oberflächenassimilation)
Amylenes		Amylene = Pentene
AOC		Accidentally Oil Contaminated – Zeitweise ölverschmutzt
API		American Petroleum Institute
API separator		API-Abscheider, Öl/Wasser/Feststoffabscheider (entwickelt vom American Petroleum Institute)
ASU		Activated Sludge Unit – Belebungsanlage
Auto-Oil		Kooperationsprogramme zwischen der EU und der Mineralöl- und Kfz-Industrie zur Entwicklung kosteneffizienter Lösungen zur Verbesserung der Luftqualität in Europa. Auf Basis dieser Programme wurden EU-Richtlinien über Kraftstoffkennwerte und Kfz-Emissionen erarbeitet.
B		
BAT-AEL		BVT-assoziierter Emissionswert
BAT-AEPL		BVT-assozierte Umweltschutzleistung
BBU		Bitumen Blowing Unit – Bitumenblasanlage
BFO		Bunker Fuel Oil – Bunkeröl
BFW	KSW	Kesselspeisewasser
BOD	BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
BREF		Best Available Techniques reference document – BVT-Merkblatt, BVT-Referenzdokument
BTEX		Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
BTX		Benzol, Toluol, Xylol
C		
CAGR		Compound Annual Gross Rate – Durchschnittliche jährliche Wachstumsrate
CAS		Chemical Abstracts Service (CAS-Nummer)
catcracker		Catalytic cracker – Katalytische Spaltanlage (i.d.R. die FCC-Anlage)
CCGT	GuD	Combined Cycle Gas Turbine – Kombikraftwerk; GuD-Kraftwerk
CCR		Conradson-Zahl (siehe Concarbon)
CDD/CDF		Chlorierte Dibenzo-p-Dioxine/-Furane
CDU		Atmospheric Crude Oil Distillation Unit – Atmosphärische Destillationsanlage
CEMS		Continuous Emission Measuring System – Kontinuierliche Emissionsmesseinrichtung
CHP	KWK	Kraft-/Wärmekopplung (Heizkraftwerk)
CMR		Karzinogen, mutagen, reproduktionstoxisch
COC		Continuously Oil Contaminated – Regelmäßig ölverschmutzt
COD	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Concarbon		Conradson-Zahl (angegeben in Gew.-%). Maß für die Verkokungsneigung von Kohlenwasserstoffen
CONCAWE		European Refinery Association for Environment, Health and Safety – Europäischer Raffinerieverband für Sicherheit, Gesundheit und Umwelt

Abkürzung Englisch	Abkürzung Deutsch ⁽¹⁾	Definition / Erläuterung
CORINAIR		European Air Emissions inventory – Europäisches Emissionskataster für Luftschadstoffe
CPI		Corrugated Plated Interceptor – Wellplattenabscheider
C _x		Kohlenwasserstoffe mit x Kohlenstoffatomen
CW	KW	Kühlwasser
D		
DAF		Druckentspannungsflotation mit Luft als Begasungsmedium
DGF		Druckentspannungsflotation mit Gas als Begasungsmedium
DC	GS	Direct Current – Gleichstrom
DCU		Delayed Coker Unit – Delayed Coking-Anlage
DENO _x		Verfahren/Technik zur Abgasentstickung
DESO _x		Verfahren/Technik zur Abgasentschwefelung
DEA		Diethanolamin
DGA		Diglykolamin
DIAL		Differential-Absorptions-LIDAR
DIPA		Diisopropanolamin
DNB		Nitrification/denitrification biotreater – Biologische Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe
DS		Dissolved Solids – Gelöste Feststoffe
E		
EEA		European Environment Agency – Europäische Umweltbehörde
EEB		European Environment Bureau – Europäisches Umweltbüro
EFRT		External Floating Roof Tanks – Schwimmdachtanks
EFTA		European Free Trade Association – Europäische Freihandelszone (gegründet am 3. Mai 1960)
EIA	UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
EII		Energy Intensity Index –Energieverbrauchsindex (Solomon-Index, siehe 3.10.1)
EIPPCB		European IPPC Bureau – Europäisches Büro für die integrierte Vermeidung und Verminderung der. Umweltverschmutzung
EMS	UMS	Umweltmanagementsystem (siehe 4.15.1)
Emission factor		Berechneter durchschnittlicher quellspezifischer Emissionsmassenstrom eines Luftschadstoffs bezogen auf tätigkeitsspezifische Größen
EN		Europäische Norm
EOP		End-of-Pipe-Verfahren, Sekundärmaßnahme
EPA		US Environmental Protection Agency – US-amerikanische Umweltbehörde (siehe auch US EPA)
ETBE		Ethyl-Tert-Butylether
EU		Europäische Union
EU-27		EU-Mitglieder zum Zeitpunkt 1. Januar 2007 plus Norwegen und Schweiz
EU+		EU-27 plus Kroatien, ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Norwegen, Schweiz und Türkei
F		
FAME		Fettsäuremethylester (gem. EN 14214)
FBI	WS-Ofen	Fluidised Bed Incinerator – Wirbelschichtofen
FC		Flue control – Rauchgasreinigung
FCC		Fluidised bed Catalytic Cracking or Fluid Catalytic Cracker – Katalytisches Fließbettcracken oder FCC-Anlage
FCCU		Fluidised-bed Catalytic Cracking Unit – FCC-Anlage
FF		Fresh feed – Frischer Einsatz (Bezugsgröße für Betriebskosten, z.B. EUR/t FF)
FFU		Flockungs-/Flotationsanlage
FGD		Flue Gas Desulphurisation – Rauchgasentschwefelung
FGR	RGZ	Rauchgasrezirkulation

Abkürzung Englisch	Abkürzung Deutsch ⁽¹⁾	Definition / Erläuterung
FID		Flammenionisationsdetektor
FOE		Fuel oil equivalent – Heizöläquivalent
FRT		Fixed roof tank – Festdachtank
G		
GAC		Granular Activated Carbon – Körnige Aktivkohle
GC		Gaschromatografie
GCV	H _o	Oberer Heizwert, Brennwert (siehe auch H _u)
GO		Gasöl
GT		Gasturbine
GTC		Gas turbine combined cycle – Kombikraftwerk, GuD-Kraftwerk
H		
HC (1)	KW	Kohlenwasserstoff
HC (2)		Hydrokracken
HCU		Hydrocracker Unit – Hydrocracker-Anlage
HDM		Hydrometallisation – Hydrierende Entmetallisierung
HDS		Hydrodesulphurisation – Hydrierende Entschwefelung
HFO		Heavy Fuel Oil – Schweres Heizöl
HGO		Heavy Gasoil – Schweres Gasöl
HHV	H _o	Oberer Heizwert, Brennwert (siehe auch H _u)
HORC		Heavy Oil and Residue Catalytic cracking – Katalytisches Cracken von Schweröl und Rückständen
HP	HD	Hochdruck
HSE	GSU	Gesundheit, Sicherheit und Umwelt
HT	HT	Hochtemperatur
HVU		High Vacuum Unit – Vakuumdestillationsanlage
Hydrofiner		Anlage zur selektiven katalytischen Spaltung
I		
I-TEQ _{DF}		Internationales Toxizitätsäquivalent für Dioxine/Furane
IAF		Induced Air Flotation – Ansaugentspannungsflotation mit Luft als Begasungsmedium
IED		Industrieemissionsrichtlinie (2010/75/EU)
IFRT		Internal Floating Roof Tank – Festdachtank mit Schwimmdecke
IGF		Induced Gas Flotation – Ansaugentspannungsflotation mit Gas als Begasungsmedium
IGCC		Integrated Gasification Combined Cycle – Kombikraftwerk mit integrierter Brennstoffvergasung
IMO		International Maritime Organisation – Internationale Organisation für Seehandelsschifffahrt
IMPEL		European Union Network for the Implementation and Enforcement of Environmental Law – Netzwerk der Europäischen Union für Fragen der Umsetzung und Vollziehung von Umweltrecht
IPPC		Integrated pollution prevention and control – Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
ISO		International Organisation for Standardization – Internationale Normungsorganisation
I-TEQ		Internationales Toxizitätsäquivalent (verwendet für PCDD/F)
K		
kero		Kerosin
L		
LCO		Light Coking Oil – Leichtes Coking-Öl
LCP		Large Combustion Plant – Großfeuerungsanlage
LDAR		Leakage Detection and Repair Programme – Lecksuch- und Reparaturprogramm
LGO		Light Gasoil – Leichtes Gasöl

Abkürzung Englisch	Abkürzung Deutsch ⁽¹⁾	Definition / Erläuterung
LHV	H _u	Unterer Heizwert
LP	ND	Niederdruck
LPG		Liquefied Petroleum Gas – Flüssiggas
LT	NT	Niedertemperatur
LVGO		Light Vacuum Gas Oil – Leichtes Vakuumgasöl
LVOC		Large Volume Organic Chemicals – Grundchemikalien
M		
MAH		Monoaromatischer Kohlenwasserstoff
MAH (2)		Major Accident and Hazard – Störfall
MDEA		Monodiethanolamin
MEA		Monoethanolamin
MP	MD	Mitteldruck
MS		EU-Mitgliedsland
MTBE		Methyl-Tertiär-Butylether
N		
n-		normale, geradkettige organische Verbindung
N-		Normbedingungen (Gasvolumen bezogen auf eine Temperatur von 0°C und einen Druck von 1 atm (101,3 kPa))
NA	k.A.	Keine Angaben (Daten zur Aufnahme in dieses Dokument lagen nicht vor); im vorliegenden Dokument in Fettdruck vorgemerkt für die nächste Revision
Naphthenic		Naphthene enthalten einen oder mehrere gesättigte Ringe von 5 oder 6 Kohlenstoffatomen in ihren Molekülen, an die paraffinische Ketten angelagert sind.
NCV	H _u	Unterer Heizwert (siehe auch H _o)
NG	EG	Erdgas
NGO		Non-Governmental Organisation – Nichtregierungsorganisation
NMVO		Non-Methane Volatile Organic Compounds – Flüchtige organische Verbindungen außer Methan
NOC		Non-oil contaminated – Nicht ölverschmutzt
NO _x		Stickstoffoxide (NO + NO ₂ , i.d.R. angegeben als NO ₂)
O		
OP	BK	Betriebskosten (fix oder variabel)
P		
PAC		Powdwered Activated Carbon — Pulverförmige Aktivkohle
PAH	PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PC		Pressure Control – Druckregelung
PCDD/F		Polychlorierte Dibenzo-p-Dioxine/-Furane
Platformer		Variante des katalytischen Reformers
PM		Partikel, Staub
PM ₁₀		Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser < 10 µm
PM _{2,5}		Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser < 2,5 µm
Poly-unit		Polymerisationsanlage
PPI		Parallel Plate Interceptor – Parallelplattenabscheider
PPS		Druckbeaufschlagter Kreuzstrom-Plattenabscheider der Entsalzanlage
PSA		Pressure-swing adsorption – Druckwechseladsorptionsverfahren zur Aufreinigung von Wasserstoff
Pt-based	Pt-basiert	Bezeichnet Platin enthaltende Katalysatoren
PUF		Pickup-Faktor = kg abgeschiedenes SO ₂ pro kg Additivzugabe
R		
RCC		Residue Catalytic Cracker – Anlage zum katalytischen Cracken von Rückständen

Abkürzung Englisch	Abkürzung Deutsch ⁽¹⁾	Definition / Erläuterung
Residue	Rückstand	Die in den Destillations- und Konversionsanlagen erzeugten schwersten Fraktionen. Diese werden als Ausgangsstoffe für andere Prozesse oder als Raffinerieflüssigbrennstoff eingesetzt.
RFG	RHG	Raffinerieheizgas
RO	UO	Umkehrosmose
RON		Research-Oktanzahl
RSH		Merkaptan
RVP		Reid-Dampfdruck
S		
S		Schwefel
SCR		Selektive katalytische Reduktion
SF		Sandfilter
SNCR		Selektive nichtkatalytische Reduktion
SO _x		Schwefeloxide (SO ₂ und SO ₃)
SRA		Schwefelreduzierende Additive, DeSO _x -Additive
SRU	SRG	Schwefelrückgewinnung(sanlage)
SS		Suspended Solids – Suspendierte Feststoffe
SW		Sauerwasser
SWS		Sauerwasserstripper
T		
TAME		Tertiäramylmethylether
TCDD/F		Tertrachlor-Dibenzo-p-Dioxine/-furane (Toxizitätsbezug für Dioxine)
TEC	GAK	Gesamtanschaffungskosten einschließlich Planung, Lieferung und Montage
TEL		Bleitetraethyl
TGT	TGB	Claus-Tailgasbehandlung
TML		Bleitetramethyl
TN	Gesamt-N	Gesamtstickstoff – Summe von Gesamt-Kjeldahl-Stickstoff, Nitrat und Nitrit
TOC	Cges.	Gesamtkohlenstoff
TSS		Total Suspended Solids – Suspendierte Feststoffe, gesamt (Abwasser)
TSS (2)		Tertiärabscheider
TWG		European Technical Working Group on refineries – Technische Arbeitsgruppe Raffinerien
U		
U		Unit – Anlage (im englischen Text in Komposita zusammen mit der Prozessbezeichnung verwendet)
UF		Ultrafiltration
Ultraformer		Reformerbauart
US EPA		US-amerikanische Umweltbehörde
V		
V.I.		Viskositätsindex
VBU		Visbreaking Unit – Visbreaker-Anlage
VGO		Vacuum Gas Oil – Vakuumgasöl
VOC		Volatile Organic Compounds – Flüchtige organische Verbindungen
VR		Vakuurrückstand
VRO		Vacuum residue oil – Vakuurrückstandsöl
VRU		Vapour Recovery Unit – Dämpferückgewinnungsanlage
VSBO		Visbreaker-Gasöl

Abkürzung Englisch	Abkürzung Deutsch ⁽¹⁾	Definition / Erläuterung
W		
WGS		Wet gas scrubber – Nasswäscher
WHB		Waste Heat Boiler – Abhitzekessel
WWTP	AWA	Waste Water Treatment Plant – Abwasserbehandlungsanlage
Z		
Zeolites		Zeolithe: mikroporöse Aluminosilicate, die als Molekularsiebe eingesetzt werden
⁽¹⁾ soweit von der englischen Abkürzung abweichend; Kapitel 4 und 5		

REFERENCES

- [4] Hydrocarbon Processing, 'Environmental Processes '98', *Hydrocarbon Processing*, 1998, p. 71 to 118.
- [5] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Emissions from Storage (EFS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [6] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [7] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (LCP BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [8] EUROSTAT, Energy - Yearly statistics 2006, 2008.
- [9] Koottungal, 2006 Worldwide Refining Survey, 2008.
- [10] Ruggeri, 'The Turkey-Greece-Italy Gas Interconnection Project', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008, Brussels.
- [11] Van Putten, 'Nord Stream: Secure gas supply for Europe', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008, Brussels.
- [12] Basolas, 'LNG: security of supply and liberalisation', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008.
- [13] TOPSOE, 'The SNO_x Technology for Cleaning of Flue Gas from Combustion of Petroleum Coke and High Sulphur Petroleum Residues ', Personal Communication, 2006.
- [14] DI PISA et al., 'SNO_x Flue Gas Treatment Technology for Boilers Burning Petcoke - An experience of almost 9 years of continuous running', 2008, Rio de Janeiro 28-30 May 2008.
- [15] 2008 Refining Process HAndbook, 'SNO_x Technology for the Cleaning of Combustion Flue Gas', *Hydrocarbon Processing - 2008 Refining Process Handbook*, 2008.
- [16] Polders, *Belgium contribution for the REF BREF review*, 2009.
- [17] Jeavons & Francis, *Potential NO_x and SO₂ Control Measures for Existing Large Point Sources*, 2008.
- [18] Confuorto, 'Report on Initial Operation of the World's First FCCU Application of the LOTOX Technology at a Texas Refinery', *NPRA Environmental Conference, 24-25 September 2007*, 2007, Austin (Texas).
- [19] Resch et al., *Beyond 2020 - Characterization of Alternative Renewable Energy Scenarios for the EU*, Energy Economy Group & Fraunhofer Intitute, 2009.
- [20] Gary et al., *Petroleum Refining - Technology and Economics - Fifth Edition*, CRC Press, 2007.
- [21] ENI SpA, *TWG Contribution on the FCCU Sannazzaro flue gas LABSORB treatment*, 2009.
- [22] Glenney et al., 'BP Australia GSS 3rd Stage Bloback Filter System to rduce RCCU Flue Gas Emissions ', *PERS 2008*, 2008, NICE, France.
- [23] Yaluris et al., 'Achieving Ultra-Low NO_x Emission', *Catalysts*, Vol. Catalagram Europe Fall 2006, 2006, pp. 12-19.
- [24] Bruhin et al., 'Catalytic solutions for FCC Unit Emissions', *World Petroleum Congress 2003*, 2003.
- [25] Pham et al., *SO_x RECLAIM - Draft Staff Report*, California South Coast Air Quality Management District, 2009.

- [26] Kramer et al., 'New technology provides opportunities in FCC regenerator emissions control', *NRPA Annual Meeting 2009*, 2009, San Antonio, Texas.
- [27] Vierheilg et al., 'The Role of Additives in Reducing FCC Emissions to Meet Legislation', *NRPA Annual Meeting 2003*, 2003, San Antonio, Texas.
- [28] Tebert et al., *Best available techniques in refineries in Germany*, OKOPOL, 2009.
- [29] Clearstone, *Guidelines on Flare and Vent Measurement*, GGFR & World Bank, 2008.
- [30] Sawyer et al., 'FCC flue gas scrubber alternatives: part 1', *PTQ Q3 2009*, 2009, pp. 133 - 137.
- [31] BARPI, *Significant incidents with explosion involving electroprecipitators in France, and other filtration systems at international level*, French Ministry for Ecology, 2009.
- [32] Mellqvist et al., *Emission measurements of Volatile Organic Compounds with the SOF method in the Rotterdam Harbour 2008*, 2008.
- [33] Lurgi, *Lurgi Sulfur Management*, 2005.
- [35] EEA, *Annual European Community greenhouse gas inventory 1990-2007*, European Environment Agency, 2009.
- [36] CONCAWE 4/09, *Refining BREF Review - Air emission*, 2009.
- [37] Chen, *Recent advances in FCC technology*, 2006.
- [38] INERIS, *Démarche globale de surveillance des eaux souterraines dans le cadre du BREF Raffinage*, INERIS (France), 2009.
- [39] French contribution to TWG (item 4), *Management of a refinery to avoid pollution picks under unfavourable conditions (2 examples)*, 2009.
- [40] Nagata Y, 'Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method', *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, 1990, pp. 77-89.
- [41] ADEME, *Pollutions Olfactives - Origine, Legislation, Analyse, Traitement*, DUNOD, Paris, 2005.
- [42] Devos et al., *Standardized Human Olfactory Thresholds*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
- [43] INERIS, *Odour concentration determination by human noses*, INERIS, 2009, p. 2.
- [44] INERIS, *Assessment of annoyance caused by odours - Community survey by a committee of residents - "Odours observatory"*, INERIS, 2009, p. 4.
- [45] Sabo et al., *Assessment of control technology options for petroleum refineries in the Mid-Atlantic Region*, Mid-Atlantic Regional Air Management Association (MIRAMA), 2007.
- [46] COM, *Reference Document on the General Principles of Monitoring (MON REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [47] AIR NORMAND, 'In the wake of the "Nez Normands" - Odour monitoring methodology using a committee of residents', Personal Communication, 2006.
- [48] TOTAL, 'Waste water treatment - Odour control - Contribution to TWG', Personal Communication, 2010.
- [49] ExxonMobil, 'Odor monitoring - Contribution to REF TWG', Personal Communication, 2009.
- [50] White., 'Request for correction of information under the Data Quality Act and EPA's Information Quality Guidelines ', Personal Communication, 2008.
- [51] Chambers et al., *Refinery Demonstration of Optical Technologies for Measurement of Fugitive Emissions and for Leak Detection*, Alberta Research Council, 2006.

- [52] Van Broekoven et al., 'Alkylation with solid catalyst', *Petroleum Technology Quarterly*, Vol. PTQ Q4 2008, 2008, pp. 87 - 93.
- [53] Van Rooijen et al., 'Results of an economic comparison study for refinery alkylation processes', Personal Communication, 2009.
- [54] Gallauner et al., *State of the art of technology in oil and gas refineries - Reference plants in Austria*, Umweltbundesamt (Austria), 2009, p. 79.
- [55] Dixon et al., 'Use of nitrates for odour control/reduction - Refinery case studies', Personal Communication, 2009.
- [56] EIGA, *Best available techniques for hydrogen production by steam methane reforming*, 2009.
- [57] Roberts et al., 'SOx-reducing additives for FCC - Results from tests submitted by CONCAWE Member companies (Dec 2009) ', Personal Communication, 2009.
- [59] TOTAL - Béraud-Dufour, P, 'Leak Detection and Repair (LDAR) programs for fugitive emissions of VOCs', Personal Communication, 2009.
- [60] ENI - A. Selvaggi, 'SMART LDAR', Personal Communication, 2009.
- [61] INERIS, *Detection/Quantification methods for fugitive/diffuse VOC emissions in refineries*, INERIS, 2009, p. 20.
- [62] CONCAWE, *Optical methods for remote measurement of diffuse VOCs: their role in the quantification of annual refinery emissions*, CONCAWE AQ/STF-72, 2008, p. 54.
- [63] CONCAWE, *Sulphur dioxide emissions from oil refineries in Europe (2006)*, 2010, p. 36.
- [64] CONCAWE, *Refinery BREF related environmental parameters for aqueous discharges from refineries in Europe*, 2010, p. 51.
- [65] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Mineral Oil and Gas Refineries (REF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [66] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Energy Efficiency (ENE BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2009.
- [67] COM, *Reference Document on Economics and Cross-Media Effects (ECM REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [68] Worrell et al., *Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for petroleum refineries*, 2005.
- [69] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document to Industrial Cooling Systems (ICS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.
- [70] O&Gas Journal, 'Oil & Gas Journal/Dec. 6, 2010', 2010.
- [71] BP, *BP Statistical review of world energy, 2010*, 2010.
- [72] COM, *Communication from the Commission on Energy infrastructure priorities for 2020 and beyond - A Blueprint for an integrated European energy network [COM(2010) 677 final]*, European Commission, 2010.
- [73] US DOE, *World Shale Gas Resources: An Initial Assessment*, 2011.
- [74] EEA, *European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR)*, 2010.
- [75] O&Gas Journal, 'Baku Heydar Aliyev Refinery (Azerbaijan) OandG Journal-world refinery survey'january 2011', 2011.
- [76] Hydrocarbon processing, *Hydrocarbon processing*, 2011.
- [77] REF TWG 2010, *Comments from TWG 2010 on DRAFT 1 BREF review*, 2010.
- [78] Steinberg et al., 'Residual oil refining by the Hydrocarb process', 1992, p. 8.
- [79] Fayruzov et al., 'Oil and Gas Business 2009 ULSD PRODUCTION', 2009.

- [80] Stanislaus et al., 'Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production', 2010.
- [81] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration (WI BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [83] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Non-ferrous Metals Industries (NFM BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.
- [85] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Large Volume Organic Chemicals Industry (LVOC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [86] SFT, *Emissions to air from flaring*, 2009.
- [87] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Waste Treatments Industries (WT BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [88] Oil & Gas Journal, ZC et al., 'Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline', *Oil & Gas Journal*, Vol. 104, No 40, 2006, pp. 52-56.
- [89] Galp, *Reducing FCC NOx Emissions*, 2011.
- [90] COM, *Refinery site visit in UK. EIPPCB Report*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2011.
- [91] JEA, *Best Available Control Technology Analysis for JEA – Greenland Energy Center Units 1 and 2 Combined Cycle Combustion Turbines*, 2008.
- [92] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids, Fertilisers (LVIC-AAF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.
- [93] DG Environment, *What is Emas?*, 2010.
- [94] ISO, *Technical committee 207*, 2010.
- [95] ISO, *ISO 14001: 2004*, 2004.
- [96] Reg. 1221/, 'Regulation (EC) No 1221/2009 of the European Parliament and of the Council of 25 November 2009 on the voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS), repealing Regulation (EC) No 761/2001 and Commission Decisions 2001/681/EC and 2006/193/EC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 342, 22.12.2009, 2009, pp. 1-45.
- [97] IEA, *Technology Roadmap - Biofuels for Transport*, International Energy Agency, 2011, p. 56.
- [98] COM, *Refinery site visit in Belgium. EIPPCB Report*, 2010.
- [99] Mandal et al., 'Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine', 2005.
- [100] API, *Manual of petroleum measurement standards. Chapter 19: Evaporative loss measurement, Section 1: Evaporative loss from fixed-roof tanks*, 2002.
- [101] INERIS, *Protection cathodique*, 2008.
- [102] ORECO, *Contribution of Oreco A/S to the Mineral Oil & Gas Refineries BREF*, 2011.
- [103] EPA, *Air pollution control fact sheet SNCR*, 2002.
- [104] Tayyeb Javed et al., *Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction*, 2006.
- [105] EPA, *Air pollution control fact sheet SCR*, 2002.
- [106] Bong-Jo Sung et al., *Fine-Particle Collection Using an Electrostatic Precipitator Equipped With an Electrostatic Flocking Filter as the Collecting Electrode*, 2006.

- [107] Kohl, *Gas purification*, 1997.
- [108] Cansolv, *State of the art gas absorption solutions*, 2010.
- [109] IMPEL Network, *Diffuse VOC Emissions*, 2000.
- [110] ESA, *Sealing Technology: BAT guidance notes*, European Sealing Association, 2005, p. 71.
- [111] CONCAWE, *Refining BREF review – air emissions*, 2009.
- [112] CONCAWE, *Trends in oil discharged with aqueous effluents from oil refineries in Europe 2005 and 2008 survey data*, 2011.
- [113] US EPA, 'US EPA 2006 International Workshop on VOC fugitive losses: new monitors, emission losses, and potential policy gaps', *US EPA 2006 International Workshop*, 2006.
- [114] ExxonMobil Research and Engineering, 'Methanol to Gasoline Technology', Mitch Hindman, 2013, Anchorage, Alaska, USA.
- [115] Rudd et al., 'Measures to Reduce Emissions of VOCs during Loading and Unloading of Ships in the EU', Personal Communication, 2001.
- [116] ENTEC, *Assessment of implementation of the VOC stage 1 Directive 1994/63/EC*, 2009.
- [117] Germany - VDI 3479, *Emission control Marketing installation tank farms VDI 3479*, 2009.
- [118] VITO, *Contribution from Flanders (Belgium) to the review of the CWW BREF*, Flemish Institute for Technological Research (VITO), 2009.
- [119] CONCAWE, *CONCAWE contribution to the water discharge part of the DRAFT Refinery BREF Revision*, 2011.
- [120] CONCAWE, *Water treatment investments and operating costs*, 2012.
- [121] CONCAWE, *CONCAWE-Further analyses of daily sample information*, 2012.
- [122] CONCAWE, *CONCAWE effluent speciation project*, 2010.
- [125] CONCAWE, *Applications of the Refinery Bubble*, 2011.
- [126] CONCAWE, *Monitoring of refinery bubble emissions*, 2011.
- [127] France, *Determination of refinery bubble*, 2010.
- [130] Reza Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook*, 2012.
- [131] Ballaguet et al., 'Sulphur cycle in Encyclopedia of hydrocarbons, Vol. II', 2006.
- [132] O&Gas Journal, 'Worldwide refineries -Capacities as of January 2012 Oil & Gas Journal/Dec. 5, 2011', 2011.
- [133] EXXON, *EXOL SOLVENT EXTRACTION TECHNOLOGY - EXXON Sell-sheet*, 2012.
- [134] COM, esis.jrc.ec.europa.eu, 2012.
- [135] Abdul-Halim A et al., 'Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol.10 No.2 (June 2009) 35-42 ISSN: 1997-4884', 2009.
- [137] Szeitl et al., 'Global base oil tendencies and the role of MOL's base stocks in the region', 2008.
- [138] Hsu et al., 'Practical Advances in Petroleum Processing - Volume 2 ExxonMobil - PQ Optimization Services USA', 2006.
- [139] CONCAWE 6/11, *Cost effectiveness of emissions abatement options in European refineries- CONCAWE Report 6/11*, 2011.

- [140] Jensen-Holm et al., 'Combating NO_x from refinery sources using SCR-Air Pollution Control, Catalyst & Technology, Haldor Topsøe - 2nd Annual World Refining Technology Summit & Exhibition 2010, Abu Dhabi', 2010.
- [141] TWG FI, REF BREF D2 / Comments from Finland/ FCC DeNox additives % reduction, 2012.
- [142] TWG DE, REF BREF D2 / Comments from Germany /FCC TEST RUN: The influence of air staging of the CO boiler to the NO_x content in the FCC flue gas, 2012.
- [143] Oekopol, Reported distribution of dust emissions daily values from the continuous monitoring of a German FCC equipped with ESP - Oekopol 2012, 2012.
- [144] COM, 'EIPPCB communication with ORL refinery in Haifa (Israel)', Personal Communication, 2012.
- [145] TWG CONCAWE, Additional data from refinery sites monitoring, 2012.
- [146] TWG DE, TWG 2012 DE comment on D2 / SNCR at two calciners, 2012.
- [147] Irish EPA, BATNEEC Guidance Note. Class 9.2. Crude Petroleum Handling and storage. Draft 3, 1992.
- [148] Irish EPA, BATNEEC Guidance Note. Class 9.3. Refining petroleum or gas. Draft 3, 1993.
- [149] Ministero dell'Ambiente, The italian refining industry, 1999.
- [150] Dekkers, Daane, 'Metal contents in crudes much lower than expected/Oil and Gas Journal (March 1, 1999)', Vol. March 1,1999, 1999, pp. 44-51.
- [151] Sema,Sofres, *Technical note on the best available technologies to reduce emissions of pollutants into the air from the refining industry. Application of articles 7 and 13 of the Directive 84/360 EEC/Report made for European Commission*, 1991, p. 135.
- [152] CONCAWE, Sulphur dioxide emissions from oil refineries and combustion of oil products in western Europe and Hungary (1995), 1998.
- [155] API, Environmental design considerations for petroleum refining crude processing units, 1993.
- [156] MCG, Pollution Control for Petroleum Processes/March Consulting Group commissioned research for the Department of Environment (HMIP), 1991.
- [157] CONCAWE, Oil refinery waste disposal methods, quantities and costs/1993 survey, 1995.
- [158] CONCAWE, A field guide on reduction and disposal of waste from oil refineries and marketing installations, 1990.
- [159] WB, Pollution prevention and abatement handbook. Petroleum refining, 1998.
- [160] Janson, Swedish BAT notes on refineries/Swedish environmental protection agency, 1999.
- [161] USAEPA, Profile of the Petroleum Refining Industry (EPA Office of compliance Sector Notebook Project), 1995.
- [162] HMIP UK, Guidance on effective flaring in the gas, petroleum, petrochemical and associated industries (Technical guidance note (abatement) A1), 1993.
- [163] FWE, A strategic review of the petroleum refinery industry sector/Foster Wheeler Energy Ltd. work for Environment Agency of UK, 1999.
- [164] Noyes, Petroleum refining/Pollution Prevention Technology Handbook, Mill Road, Park Ridge, New Jersey, Noyes Publication, 1993.
- [165] Ademe, Desulphurisation techniques of industrial processes (Les techniques de désulfuration des procédés industriels)/Paris, 1999.

- [166] CONCAWE, Best available techniques to reduce emissions from refineries, 1999.
- [167] VDI, Emission control from mineral oil refineries/VDI/UBA, 2000.
- [168] VROM, Dutch notes on BAT for the mineral oil refineries/ Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM)- Directorate for Air and Energy-Raytheon Engineers and Constructors, 1999.
- [169] Bloemkolk et al., 'Design alternatives for the use of cooling water in the process industry: minimisation of the environmental impact from cooling systems/Journal for Cleaner Production', 1996, pp. 21-27.
- [170] REPSOL, Technical information of several REPSOL refineries, 2001.
- [171] UN/ECE, VOC task force on emission reduction for the oil and gas refining industry/DFIU-IFARE, 1998.
- [172] MRI, Emission factors, 1997.
- [173] HMIP UK, Natural Gas Processing/UK environmental protection agency, 1997.
- [174] HMIP UK, Petroleum Processes: Oil Refining and Associated Processes/HMSO, 1995.
- [175] Meyers, Handbook of petroleum refining processes/McGraw-Hill, USA, 1997.
- [176] R. E. Constructors, Validation of inventories of NO_x measures in the refinery sector (Validatie van de inventarisatie van NO_x maatregelen in de raffinage sector)/Environmental processes '98-Hydrocarbon processing, 1998.
- [177] WRA, Efficient operations of refineries in western and central europe./Improving environmental procedures and energy production, Vienna, Austria, Honeywell, 1999.
- [178] HELPE, Contribution of Hellenic Petroleum to the refinery BREF, 1999.
- [181] USAEPA, Average Emission Factor Approach, 1996.
- [182] Ecker, State of the art of refineries focused on the IPPC directive-Umweltbundesamt, Austrian Environmental Agency, 1999.
- [183] HP, Refining Processes '98, 1998.
- [185] Pernis, Environmental report 1998, Technical Information of the refinery, 1999.
- [186] Smithers, VOC emissions from external floating roof tanks: Comparison of remote measurements by laser with calculation methods/CONCAWE, 1995.
- [191] UBA Austria, State of the art in the refining industry with regard to the IPPC-directive (Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie), 1998.
- [192] Ademe, 'International conference on Industrial Atmospheric pollution. NO_x conference/International conference on Industrial Atmospheric pollution. NO_x and N₂O emission control: panel of available techniques, Paris', 2001.
- [193] BMUJF, Emissionsbegrenzung und Anwendungsbereich von stat. Motoren, 1999.
- [194] Winter, Comments from Austrian TWG member to the first draft, 2000.
- [195] Krause, Comments from German TWG member to first draft, 2000.
- [196] CONCAWE, Comments from ConcaWE to first draft, 2000.
- [197] MWV, Comments from German refinery association to first draft, 2000.
- [198] UKPIA, Comment from UK refinery association to first draft, 2000.
- [199] Lameranta, Comments from Finish TWG member to first draft, 2000.
- [200] Gilbert, Comments from French TWG member to first draft, 2000.
- [201] Manduzio, Comments from Italian TWG member to first draft, 2000.
- [202] Dekkers, Comments from Dutch TWG member to first draft, 2000.

- [204] Canales, Comments from Spain TWG member to the first draft, 2000.
- [205] Jansson, Comments from Swedish TWG to first draft, 2000.
- [207] TWG, Comments from TWG to second draft of Refineries BREF, 2001.
- [208] Confuorto, Controlling FCC unit flue-gas emissions with scrubbers-Belco, 2000.
- [209] Pozo, Comments to delayed coking chapter of first draft, 2000.
- [210] Shawcross, Information on coking, calcining and etherification processes-Conoco, 2000.
- [211] Power, SCONOX emissions control technology, 2000.
- [212] Power, Flakt-Hydro Process/ABB, 2000.
- [213] Steinberg, A new process for ammonia production with reduced CO₂ emission or coproduct carbon production/Draft, 2000.
- [215] Demuynck, ISO 14001 as instrument of deregulation, beginner of sustainable development and base for EMAS-SECO, FEB, SSTC, 1999.
- [216] Johnston, 'Complexity index indicates refinery capability value/Oil and Gas Journal (March 18, 1996)', 1996, p. 74.
- [217] Statoil, Information from Statoil Karsto natural gas plant-Statoil, Norway, 2000.
- [218] HMIP UK, *UK refineries 'lag behind' on pollution abatement/ENDS Report*, 2000, pp. 11-12.
- [220] IFP, *Reports from the IFP*, 2000, p. 150.
- [221] Italy, Italian contribution to Chapter 4, 2000.
- [222] UBA, German Notes on BAT in the Refinery Industry. The German Refinery Industry, 2000.
- [223] Bakker et al., Parcom recommendations of 22 June 1989 concerning refineries/PARCOM, 1994.
- [224] Kerkhof, Superclaus/Jacobs Engineering, 2000.
- [227] USAEPA, Exposure and human health reassessment of 2, 3, 7, 8-TCDD and related compounds, 2000.
- [228] TWG, Comments from TWG members to the second draft of Chapter 4 and Chapter 5.1, 2000.
- [230] G. J. M. Phylipsen, K. Blok, et al., Handbook on international comparisons of energy efficiency in the manufacturing industry/Dept. of Science, Technology and Society/Utrecht university, 1998.
- [231] Sequeira, Lubricant base oil and wax processing/Marcel Dekker/New York, 1998.
- [232] Italy, 'Italian IGCC project sets pace for new refining area/Oil and gas journal/Dec. 9 1996', 1996.
- [233] L. Helm, C. Spencer, et al., Hydrocarbon Processing, 1998.
- [234] HMIP UK, Chief Inspectors Guidance Note - Processes Subject to Integrated Pollution Control - Combustion Processes: Large Boilers and Furnaces 50 MWth and over, 1995.
- [240] Hommeltoft, Information about solid catalyst alkylation/Haldor Topsoe A/S, 2000.
- [241] O&Gas Journal, 'Special report on refining catalyst demand', 2000.
- [242] Crowther, Low temperature NO_x oxidation-BOC gases, 2001.
- [243] Blas, *Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels/Department of Chemical Engineering University Collage London*, 2000.

- [244] France, Information on sulphur balance in refineries, de-NO_x cost effectiveness and TGTU processes/Ademe and Environmental Ministry of France, 2001.
- [245] M. H. F. Services, Multiple Hearth Sludge Furnace Combustion, 2001.
- [246] AL Group, *Petroleum Refining Sector, NO_x controls report, Technical advice on emission control technology applied in California/Ministry of Environment, Air and Energy Directorate*, 2001, p. 20.
- [247] FEI, Risk Assessment of MTBE, 2001.
- [249] Balik et al., Identifying pollution prevention options for a petroleum refinery/Pollution prevention review, 1991.
- [250] COM, Strategy to review the chemical BREFs Outcomes of Information Exchange Forum (IEF) meetings, March 2007, 2007.
- [251] Credit Suisse, 'South Korea innovation -Base oil business—the growth driver', 2012.
- [252] Ullmann's, 'Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry- Lubricants, 2. Components page 422-424', 2012.
- [253] CONCAWE, Base Oils: a contribution to the refinery BREF, 2012.
- [254] CONCAWE, *Effluent Quality and Water Use Survey A factual summary for the IED-TWG that elaborates the revision of the Refinery Best Available Techniques Reference Document V4 - January, 2013*, 2012.
- [255] CONCAWE, *Refinery BREF – Short Term Values - CONCAWE Response*, 2012.
- [257] TWG IT, Revised contribution from Italy on the Gela SNO_x unit, 2012, 2012.
- [258] Texas Commission on environmental quality, *Texas Commission on environmental quality DRAFT Flare waste gas flow rate and composition measurement methodologies evaluation document- prepared by Shell Global Solutions*, 2010.
- [259] TWG CONCAWE, CONCAWE Comments on the VRU section of the REF BREF, 2012.
- [260] Energy Institute, *Protocol for the estimation of petroleum refinery process plant fugitive VOC emissions*, Energy Institute London, 2010.
- [261] Criterion, 'Less Fuel – Less Fire – Less Pollution- Using Low Temperature Tail Gas Catalysts and Catalytic Incineration in Sulfur Plants', 2006.
- [263] TWG, REF BREF TWG - Compiled comments on Draft 1 (2010), 2010.
- [264] G. Electric, Fuel LHV range and combustor types, 2012.
- [265] Siemens, Industrial Gas Turbines- The comprehensive product range from 5 to 50 megawatts, 2012.
- [266] Chiesa et al., 'Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel, AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS JOURNAL OF ENGINEERING FOR GAS TURBINES AND POWER', 2003.
- [267] ECN, ECN, Energy Research Centre of the Netherlands -Notes for the BREF LCP, 2012.
- [268] Götaverken Miljö Cie, Dioxin removal by ADIOX®- Typical applications in various flue gas cleaning processes, 2012.
- [269] Axens IFP, AXENS' COMMENT ON EUROPEAN'S BEST AVAILABLE TECHNIQUES REFINING OF MINERAL OIL AND GAS DRAFT 2 (MARCH 2012), 2012.
- [270] CONCAWE, Hydrotreating and the relationship between feed S content and SO₂ emissions -, 2012.
- [272] US EPA, *High production volume(HPV) Chemical challenge program test plan-Lubricating oil basestocks category-Submitted to the US EPA by The Petroleum HPV Testing Group - March 24, 2003*, 2003.

- [273] O&Gas Journal, 'Surging GTL promises lube-market opportunities 08/02/2010 By Ricardo Prada Silvy, Ana Carlota Belizario dos Santos, and Eduardo Falabella Sousa', 2010.
- [274] IARC, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 33 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 2, Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes, 1983.
- [275] Litchfield, 'D.K. Litchfield, "Controlling odors and vapors from API separators", The Oil and Gas Journal, November 1, (1971), pag. 60-62.', 1971.
- [276] Kamienski et al., 'Hydrocarbon Engineering, Coking without the coke, Flexicoking technology as a method of maximising the value of resid conversion.Reprinted from March 2008', 2008.
- [277] BP, Statistical review of world energy (2012), 2013.
- [278] TWG-IT, Italian additional data and assessments on economical issues of the revised REF Bref, 2012.
- [279] IEA, 'Recent Developments in EU Refining and Product Supply, EU refining forum, 12 April 2013', 2013.
- [280] ALBERMARLE, SO_x-reducing catalyst additive, 2008.
- [281] Exxon Mobil Research and Engineering, Rapid Cycle Pressure Swing Adsorption (RCPSA), 2010.
- [282] EurObserver'ER, 'Biofuels Barometer', Vol. 198, 2010.

Europe Direct is a service to help you find answers to your questions about the European Union
Freephone number (*): 00 800 6 7 8 9 10 11

(*) Certain mobile telephone operators do not allow access to 00 800 numbers or these calls may be billed.

A great deal of additional information on the European Union is available on the Internet.
It can be accessed through the Europa server <http://europa.eu>.

How to obtain EU publications

Our publications are available from EU Bookshop (<http://bookshop.europa.eu>),
where you can place an order with the sales agent of your choice.

The Publications Office has a worldwide network of sales agents.
You can obtain their contact details by sending a fax to (352) 29 29-42758.

European Commission

EUR 27140 EN – Joint Research Centre – Institute for Prospective Technological Studies

Title: Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas

Authors: Pascal Barthe, Michel Chaugny, Serge Roudier, Luis Delgado Sancho

Luxembourg: Publications Office of the European Union
2015 – 756 pp. – 21.0 x 29.7 cm

EUR – Scientific and Technical Research series – ISSN 1831-9424 (online)
ISBN 978-92-79-46198-9 (PDF)
doi:10.2791/010758

JRC Mission

As the Commission's in-house science service, the Joint Research Centre's mission is to provide EU policies with independent, evidence-based scientific and technical support throughout the whole policy cycle.

Working in close cooperation with policy Directorates-General, the JRC addresses key societal challenges while stimulating innovation through developing new methods, tools and standards, and sharing its know-how with the Member States, the scientific community and international partners.

Serving society
Stimulating innovation
Supporting legislation

