Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU)

BVT-Merkblatt über beste verfügbare Techniken für Mineralöl- und Gasraffinerien

Februar 2003

mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung

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

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

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

Das Kapitel 4 des von der Europäischen Kommission veröffentlichten BVT-Merkblattes „*Reference Document on Best Available Techniques für Mineral Oil and Gas Refineries*“, in dem die Techniken, die bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigen sind, beschrieben sind, sind im Rahmen dieser Verwaltungsvereinbarung in Auftrag des Umweltbundesamtes übersetzt worden.

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

Die Abschnitte „Zusammenfassung“, „Vorwort“, „Umfang“, Kapitel 5 (Beste verfügbare Techniken) und Kapitel 7 (Schlussfolgerungen und Empfehlungen) basieren auf den offiziellen Übersetzungen der Europäischen Kommission in einer zwischen Deutschland, Luxemburg und Österreich abgestimmten korrigierten Fassung.

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

Dieses Dokument ist auf der Homepage des Umweltbundesamtes (www.bvt.umweltbundesamt.de) abrufbar.

Durchführung der Übersetzung in die deutsche Sprache:

Dipl.-Übs. Heidrun Theobald
Praunheimerweg 127
D-60439 Frankfurt am Main
Tel.: +49 69/57 95 82
Fax: +49 69/57 95 68
E-Mail: Heidrun.Theobald@t-online.de

This document is one of a series of reference documents foreseen to be produced in the EIPPCB work plan as below (at the time of writing, not all the documents have been drafted):

Full title	BREF code
Reference Document on Best Available Techniques for Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Reference Document on the General Principles of Monitoring	MON
Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins	TAN
Reference Document on Best Available Techniques in the Glass Manufacturing Industry	GLS
Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry	PP
Reference Document on Best Available Techniques on the Production of Iron and Steel	I&S
Reference Document on Best Available Techniques in the Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems	CV
Reference Document on Best Available Techniques in the Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Reference Document on Best Available Techniques in the Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries	NFM
Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry	TXT
Reference Document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Reference Document on Best Available Techniques in the Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Reference Document on Best Available Techniques in the Food, Drink and Milk Industry	FM
Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry	SF
Reference Document on Best Available Techniques on Emissions from Storage	ESB
Reference Document on Best Available Techniques on Economics and Cross-Media Effects	ECM
Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants	LCP
Reference Document on Best Available Techniques in the Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals	STM
Reference Document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries	WT
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Ammonia, Acids and Fertilisers)	LVIC-AAF
Reference Document on Best Available Techniques for Waste Incineration	WI
Reference Document on Best Available Techniques for Manufacture of Polymers	POL
Reference Document on Energy Efficiency Techniques	ENE
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Specialty Inorganic Chemicals	SIC
Reference Document on Best Available Techniques for Surface Treatment Using Solvents	STS
Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals (Solids and Others)	LVIC-S
Reference Document on Best Available Techniques in Ceramic Manufacturing Industry	CER

ZUSAMMENFASSUNG

Das vorliegende Referenzdokument über die besten verfügbaren Techniken (BVT-Merkblatt) in den Mineralöl- und Gasraffinerien beruht auf einem Informationsaustausch nach Artikel 16 Absatz 2 der Richtlinie 96/61/EG des Rates. In der vorliegenden Zusammenfassung, die im Zusammenhang mit der im Vorwort des BVT-Merkblatts gegebenen Erläuterung der Zielsetzungen, der Verwendung und dem rechtlichen Rahmen zu betrachten ist, werden die wichtigsten Erkenntnisse, die wesentlichen Schlussfolgerungen zu den BVT und den mit diesen verbundenen Emissionswerten beschrieben. Sie kann als eigenständiges Dokument betrachtet werden, das jedoch als Zusammenfassung nicht die gesamte Vielschichtigkeit der vollständigen Textfassung des Referenzdokuments widerspiegelt. Die Zusammenfassung kann daher nicht als Ersatz für die vollständige Textversion des Dokuments dienen, bei dem es sich um ein Hilfsmittel im Prozess der Bestimmung der BVT handelt. Am Informationsaustausch waren mehr als 40 Personen direkt beteiligt. Bei den Ölgesellschaften handelt es sich zumeist um internationale Unternehmen, so dass auch Vertreter aus Drittländern an diesem Prozess mitwirkten.

Umfang

Der Anwendungsbereich des vorliegenden BVT-Merkblatts für Mineralöl- und Gasraffinerien beruht auf Ziffer 1.2 des Anhangs I der IVU-Richtlinie 96/61/EG des Rates über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung, aus der sich auch sein Titel ableitet. Das Dokument betrifft sowohl die Mineralölraffinerien als auch die Erdgasanlagen. Sonstige zugehörigen Aktivitäten wie Erkundung, Förderung, Transport oder Vermarktung der Produkte bleiben unberücksichtigt. Das Dokument gilt für alle Mineralölraffinerietypen unabhängig von deren Leistung sowie für alle in diesen zu findenden verfahrenstechnischen Aktivitäten. Gleichwohl sind einige Tätigkeiten, die in Raffinerien ausgeführt werden oder ausgeführt werden können, hier nicht erfasst, da sie Gegenstand anderer BVT-Merkblätter sind (z. B. Herstellung niederer Olefine und Lösungsmittel, Elektrizitätserzeugung mit Erdgas). Auch werden bestimmte Aktivitäten im vorliegenden Dokument nicht umfassend behandelt, da sie zum Teil Gegenstand anderer Referenzdokumente sind (z. B. Kühlsysteme, Lagerung, Abwasser und Abluft). Folglich sind bei der Umsetzung der Genehmigungsauflagen für die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung an einem konkreten Standort auch andere BVT-Merkblätter zu beachten. Da es sich bei der Bodensanierung nicht um ein Verfahren zur Verhinderung oder Minimierung der Kontamination handelt, ist diese im vorliegenden Referenzdokument nicht erfasst.

Die europäische Raffineriebranche

Bei der Mineralöl- und Gasraffinationsindustrie handelt es sich um eine Branche von strategischer Bedeutung. So decken die Mineralölraffinerien in der EU allein 42 % des Energiebedarfs und liefern 95 % der für den Transport erforderlichen Kraftstoffe. Etwa 100 Mineralölraffinerien gibt es in der EU sowie in der Schweiz und in Norwegen, die zusammen pro Jahr etwa 700 Millionen Tonnen verarbeiten. Die im Allgemeinen in der Nähe der Küste gelegenen Anlagen sind über ganz Europa gut verteilt. Schätzungen zufolge hat der Mineralölraffineriesektor etwa 55 000 direkte und 35 000 indirekte Beschäftigte. Ferner gibt es in Europa vier Onshore-Erdgasraffinerieanlagen.

Raffinerieprozesse und die wichtigsten Fragen des Umweltschutzes

Das vorliegende Dokument liefert ein aktuelles Bild über den technischen Stand und die Umweltsituation in den beiden Sektoren und gibt eine kurze technische Beschreibung der wichtigsten Aktivitäten und Verfahren, ergänzt durch Emissions- und Verbrauchswerte, wie sie derzeit in europäischen Anlagen gemessen werden.

Bei Raffinerien handelt es sich gemeinhin um große vollintegrierte Anlagen bzw. Raffineriestandorte, in denen große Rohstoff- und Produktmengen verarbeitet werden und die selbst einen hohen Energie- und Wasserverbrauch aufweisen. Bei den Lager- und Raffinationsprozessen entstehen Schadstoffe, die in die Luft, in Gewässer und den Boden abgegeben werden. Das Umweltmanagement ist daher ein wichtiger Aspekt beim Betrieb von Raffinerien. Art und Menge der an die Umwelt abgegebenen Emissionen sind zumeist gut bekannt. Zu den in beiden Sektoren erzeugten wichtigsten Luftschadstoffen gehören Kohlendioxid, Stickstoff- und Schwefeloxide, Stäube (hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen) wie auch flüchtige organische Kohlenstoffe. Wasser wird in Raffinerien

intensiv als Prozess- und Kühlwasser verwendet, wobei Ölprodukte in das Wasser gelangen. Zu den wichtigsten Wasserschadstoffen gehören Kohlenwasserstoffe, Sulfide, Ammoniak und einige Metalle. Im Verhältnis zu den großen Rohstoffmengen, die in einer Raffinerie verarbeitet werden, entstehen nur geringe Abfallmengen. Zu den Abfallstoffen gehören heute vorrangig Schlämme, nichtspezifische

Raffinerieabfälle (Siedlungsabfälle, Schutt usw.) sowie verbrauchte Chemikalien (z. B. Säuren, Amine, Katalysatoren).

Die wichtigsten Schadstoffe, die in Mineralölraffinerien und in deutlich geringerem Umfang in Erdgasraffinerien entstehen, sind die Luftschadstoffe (d. h. ausgehend von der Anzahl der Emissionsquellen, den freigesetzten Schadstoffmengen in Tonnen und der Zahl der entwickelten BVT). Pro Million Tonnen verarbeitetes Rohöl (die Verarbeitungsmengen der europäischen Raffinerien liegen zwischen 0,5 und mehr als 20 Millionen Tonnen) setzen diese 20 000 – 820 000 t Kohlendioxid, 60 - 700 t Stickstoffoxide, 10 – 3000 t Stäube, 30 – 6000 t Schwefeloxide und 50 – 6000 t flüchtige organische chemische Verbindungen (VOC) frei. Ferner fallen pro eine Million Tonnen raffiniertes Rohöl 0,1 – 5 Mio. t Abwasser und 10 – 2000 t feste Abfallstoffe an. Diese großen Unterschiede lassen sich zum Teil durch unterschiedliche Integrationsstufen und Raffinerietypen erklären (z. B. einfache oder komplexe Raffination). Hauptsächlich rühren die Differenzen jedoch aus den unterschiedlichen Umweltschutzvorschriften der europäischen Länder her. Zu den wichtigsten Luftschadstoffemissionen von Erdgasanlagen gehören CO_2, NO_x, SO_x sowie VOC. In diesem Sektor sind Wasser und Abfall von geringerer Bedeutung als in Mineralölraffinerien.

Angesichts des Fortschritts, den die Raffinerien bei der Verringerung der Schwefelemissionen in die Luft verzeichnen, richtet sich das Augenmerk nunmehr entsprechend der allgemeinen Umweltdebatte zunehmend auf die VOC (einschließlich Geruchsentwicklung), staubförmige Emissionen (Teilchengröße und -zusammensetzung) und NO_x. Kommt in die Debatte um die Kohlendioxidemissionen wieder Bewegung, wird sich dies auch spürbar auf die Raffinerien auswirken. Bei den Aufbereitungsverfahren für Raffinerieabwässer handelt es sich um ausgereifte Verfahren, so dass heute zunehmend Fragen der Vermeidung und Verringerung der Anfallmengen in den Mittelpunkt gestellt werden. Die Senkung des Wasserverbrauchs bzw. der Schadstoffkonzentration im Wasser kann zur Verringerung der Gesamtschadstoffemission beitragen.

Bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigende Techniken

Für die Auswahl als beste verfügbare Techniken kommen nahezu 600 Verfahren in Frage. Bei der Bewertung der Techniken findet ein einheitliches System Anwendung. Für jedes Verfahren wird die Analyse von einer Kurzbeschreibung sowie Angaben zu den Vorteilen für die Umwelt, den medienübergreifenden Auswirkungen, Betriebsdaten, der Anwendbarkeit und der Wirtschaftlichkeit begleitet. In einigen Fällen erfolgte eine Untersuchung der treibenden Kraft für die Anwendung des jeweiligen Verfahrens und es wird die Anzahl der Anlagen aufgeführt, in denen das Verfahren zum Einsatz kommt. Die Beschreibung der Verfahren endet mit Literaturhinweisen, welche die Daten in Kapitel 4 belegen. Es wurde eine Gliederung in 25 Abschnitte vorgenommen, die aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich sind.

		Verfahren für				
Kapitel Ziffer	Aktivität/Prozess	Erzeugung und Verhinderung	Gase und Abgas	Ab-wasser	Feste Abfall-stoffe	GESAMT
2	Alkylierung	3	0	0	0	3
3	Grundölherstellung	14	4	2	1	21
4	Bitumenherstellung	2	5	1	2	10
5	Katalytisches Kracken Spaltung	17	13	2	5	37
6	Katalytische Reformierung	3	3	0	0	6
7	Verkokung	9	19	8	3	39
8	Kühlsysteme	3	-	-	-	3
9	Entsalzung	13	0	4	1	18
10	Energiesystem	56	22	2	0	80
11	Veretherung	1	0	1	1	3
12	Gastrennverfahren	3	2	0	0	5
13	Wasserstoff verbrauchende Verfahren	8	0	0	2	10
14	Wasserstoffherstellung	6	0	0	0	6
15	Integriertes Raffineriemanagement	33	0	24	6	63
16	Isomerisation	3	0	0	0	3
17	Erdgasanlagen	0	12	5	3	20
18	Polymerisation	1	0	0	2	3
19	Primärdestillation	3	2	3	3	11
20	Produktraffination	5	2	4	0	11
21	Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen	21	19	2	12	54
22	Visbreaking	3	1	1	1	6
23	Abgasaufbereitung	-	76	-	1	77
24	Abwasserbehandlung	-	-	41	-	41
25	Abfallentsorgung	-	-	-	58	58
	GESAMT	207	180	100	101	588

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sich 35 % der in Kapitel 4 aufgeführten Verfahren auf die Produktion sowie die Vermeidung von Verunreinigungen beziehen, 31 % sind Verfahren zur Reinhaltung der Luft, und 17 % der Verfahren dienen der Verringerung der Verunreinigung des Wassers und der Verringerung des Abfallaufkommens oder der Vermeidung von Bodenverunreinigungen. Auch diese Zahlenangaben verdeutlichen, dass die Luftemissionen der wichtigste Umweltfaktor in der Raffineriebranche sind.

Beste verfügbare Techniken für Mineralöl- und Gasraffinerien

Die Schlussfolgerungen bezüglich der besten verfügbaren Techniken für beide Sektoren zusammengenommen stellen den wichtigsten Teil des vorliegenden Dokuments dar und sind in Kapitel 5 zusammengefasst. Wo möglich, werden Angaben zu den Emissions-, Verbrauchs- und Effizienzwerten gemacht. Auch dieses Kapitel zeigt, dass für Raffinerien die Freisetzung von Schadstoffen in die Luft das größte Umweltproblem darstellt. Für Kapitel 5 sind mehr als 200 BVT gemeldet worden, die sich auf alle Umweltschutzprobleme von Raffinerien beziehen. Die Komplexität der Branche, die Verwendung verschiedener Rohstoffe, die Vielzahl medienübergreifender Fragen und die unterschiedliche Wahrnehmung der Umweltproblematik erschweren eine straffe Gliederung von Kapitel 5. Zum Beispiel wird in diesem Kapitel aufgrund der Meinungsunterschiede in der Technischen Arbeitsgruppe und der unterschiedlichen standortspezifischen Möglichkeiten für das Erreichen ein und desselben Umweltschutzziels keinem dieser Ziele und keinem der Schritte, die zum Erreichen dieser Ziele führen, Vorrang eingeräumt.

In diesem Abschnitt der Zusammenfassung wird der Leser mit den relevantesten der in Kapitel 5 aufgeführten Umweltfragen sowie den wichtigsten Erkenntnissen vertraut gemacht. Während der Gespräche im Rahmen des Informationsaustauschs der Technischen Arbeitsgruppe wurde eine Vielzahl von Fragen angesprochen und erörtert. In der vorliegenden Zusammenfassung soll nur auf einige dieser Aspekte hingewiesen werden.

Anlagenspezifischer BVT-Ansatz oder allgemeingültiger BVT-Ansatz
Angesichts seiner Bedeutung für die Mehrzahl der in Kapitel 5 aufgeführten BVT-Schlussfolgerungen erwies sich während der Erarbeitung des BVT-Merkblatts der Streitpunkt der Prozessintegration in der Raffinerie insgesamt (insbesondere auf der Grundlage des „Glocken-Konzepts“) gegenüber dem integrierten medienübergreifenden Ansatz pro einzelner Verfahrenseinheit, d. h. dem anlagenspezifische Ansatz, als der kritischste. Eine entscheidende Schlussfolgerung ist die Erkenntnis, dass beide Ansätze ihre Daseinsberechtigung und ihre Vorzüge im Genehmigungsverfahren haben und sich eher ergänzen als ausschließen. Aus diesem Grund wurde Kapitel 5 in zwei Abschnitte unterteilt (allgemeingültige und verfahrensspezifische BVT). Somit setzen sich die BVT für eine konkrete Raffinerie aus den nichtanlagenspezifischen Elementen, d. h. den allgemeingültigen Elementen für Raffinerien (allgemeingültige BVT) und den für den jeweiligen Fall geltenden anlagenspezifischen BVT zusammen.

Erteilung von Genehmigungen gemäß der IVU-Richtlinie auf der Grundlage von BVT
Da in Europa kaum mit dem Neubau von Raffinerien zu rechnen ist, erlangt die Anwendung des BVT-Konzepts seine größte Bedeutung bei der Genehmigung der Errichtung neuer Prozessanlagen in vorhandenen Raffinerien oder bei der Aktualisierung und Verlängerung der Betriebsgenehmigung für vorhandene Anlagen. Dabei kann sich die Umsetzung einiger BVT-Konzepte oder -Verfahren in vorhandenen Raffinerien aufgrund des komplexen Wesens des Raffineriesektors, seiner Vielschichtigkeit, des hohen Prozessintegrationsniveaus oder seiner technischen Komplexität als sehr schwierig erweisen.

Die „mit den besten verfügbaren Techniken verbundenen“ Emissions- und Verbrauchswerte sind im BVT-Kapitel aufgeführt, soweit dies von Relevanz ist. Die BVT-Merkblätter enthalten keine rechtlich verbindlichen Werte, sondern sie dienen der Unterrichtung der Branche, der Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit darüber, welche Emissions- und Verbrauchswerte bei Anwendung der aufgeführten Verfahren erreicht werden können. Dabei handelt es sich weder um Emissions- und Verbrauchsgrenzwerte, noch sind die angegebenen Werte als solche zu verstehen. In jedem einzelnen Fall sind die jeweiligen Grenzwerte unter Berücksichtigung der Zielsetzungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung wie auch lokaler Aspekte festzulegen.

Es wurde bestätigt, dass die Anwendung der BVT in den einzelnen Raffinerien unter Berücksichtigung der gegebenen konkreten Umstände zu erfolgen hat und jeweils mehrere technische Lösungen bestehen. Aus diesem Grund sind die in den BVT genannten Verfahren zur Vermeidung oder Verringerung der Emissionen als Möglichkeiten zu verstehen, die für den genannten Zweck in Frage kommen.

Im BVT-Merkblatt wird Bezug auf eine Vielzahl von Umweltschutzproblemen genommen, von denen den folgenden fünf Aufgaben wahrscheinlich die größte Bedeutung zukommt:
- Verbesserung der Energieeffizienz
- Verringerung der Stickstoffoxidemissionen
- Verringerung der Schwefeloxidemissionen
- Verringerung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen
- Verringerung der Wasserverunreinigung

BVT zur Erhöhung der Energieeffizienz der Raffinerien
Während des Informationsaustauschs zeigte sich, dass die effiziente Energienutzung zu den wichtigsten BVT für die Branche gehört, da dies auch eine Minderung aller Luftschadstoffemissionen bewirkt. Es wurden Verfahren zur Verbesserung der Energieeffizienz von Raffinerien bestimmt (~32) und entsprechende Daten vorgelegt; gleichwohl konnte mit keiner der verfügbaren Methoden quantitativ bestimmt werden, wann eine Raffinerie als energiewirtschaftlich effizient betrachtet werden kann. Lediglich für zehn europäische Raffinerien wurden einige Zahlenangaben aus dem Solomon-Index aufgenommen. Das BVT-Kapitel macht deutlich, dass bei der Verbesserung der effizienten Energienutzung zwei Aspekte zu berücksichtigen sind: Verbesserung der Energieeffizienz der einzelnen Prozesse/Aktivitäten und Verbesserung der Energieintegration der gesamten Raffinerie.

BVT zur Verringerung der Stickstoffoxidemissionen
Auch die NO_x-Emissionen der Raffinerien wurden als Bereich bestimmt, der aus zwei Perspektiven betrachtet werden kann: aus der Sicht der gesamten Raffinerie und der des jeweiligen Prozesses/der Aktivität, insbesondere des Energiesystems (Öfen, Kessel, Gasturbinen) und der Regeneration der Katalysatoren aus den Crackeranlagen, da diese Emissionen vorrangig dort entstehen. Aus diesem Grund hat die Technische Arbeitsgruppe versucht, sowohl durch Anwendung des „Glocken-Konzepts“ als auch durch eingehende Prüfung der einzelnen Prozesse, die zu NO_x-Emissionen führen, zustimmungsfähige Aussagen zu erzielen. Jedoch konnte sie keinen einheitlichen Bereich für die Emissionswerte ermitteln, die mit der BVT-Umsetzung nach dem „Glocken-Konzept“ verbunden sind. Sie legte bei Anwendung des „Glocken-Konzepts“ für die Konzentration fünf verschiedene Wertebereiche (von denen drei auf verschiedenen Szenarien der BVT-Umsetzung beruhten) und für ein auf Frachtbetrachtungen basierendes „Glocken-Konzept“ zwei Wertebereiche (von denen einer auf der BVT-Umsetzung in allen Einzelanlagen beruhte) vor. BVT mit Auswirkungen auf NO_x-Emissionen (~17) enthalten im Allgemeinen die zugehörigen Emissionswerte.

BVT zur Verringerung der Schwefeloxidemissionen
Die dritte bedeutende Umweltauswirkung, die aus diesen beiden Blickwinkeln zu betrachten ist, sind die SO_x-Emissionen, die vorrangig im Energiesystem (aus schwefelhaltigen Brennstoffen), bei der Regeneration der Katalysatoren aus den Crackeranlagen, bei der Bitumenherstellung, während der Verkokungsprozesse, der Aminwäsche und in den Schwefelrückgewinnungs- und Fackelanlagen entstehen. Ein zusätzliches Problem ist, dass Schwefel auch in den Raffinerieprodukten auftritt. Aus diesem Grunde wurde die Schwefelbilanz als ein im Rahmen des Umweltmanagementsystems in Betracht zu ziehendes Verfahren vorgesehen. Davon ausgehend hat die Technische Arbeitsgruppe versucht, sowohl durch Anwendung des „Glocken-Konzepts“ als auch eingehender Prüfung der einzelnen Prozesse, die zu SO_x-Emissionen führen, zustimmungsfähige Aussagen zu erzielen. Jedoch konnte sie keinen einheitlichen Bereich für die Emissionswerte ermitteln, der mit der BVT-Umsetzung nach dem „Glocken-Konzept“ verbunden sind. Sie legte bei Anwendung des „Glocken-Konzepts“ für die Konzentration fünf verschiedene Wertebereiche (von denen drei auf verschiedenen Szenarien der BVT-Umsetzung beruhten) und für ein auf Frachtbetrachtungen basierendes „Glocken-Konzept“ zwei Wertebereiche (von denen einer auf der BVT-Umsetzung in allen Einzelanlagen beruhte) vor. BVT mit Auswirkungen auf die SO_x-Emissionen (~38) enthalten im Allgemeinen die zugehörigen Emissionswerte.

Die Kommission hat die unterschiedlichen Auffassungen innerhalb der TWG in Bezug auf die mit BVT verbundenen durchschnittlichen Schwefeldioxidemissionsniveaus bei der Verbrennung flüssiger Brennstoffe zur Kenntnis genommen. Die Kommission stellt fest, dass in der *Richtlinie 1999/32/EG des Rates vom 26. April 1999 über eine Verringerung des Schwefelgehalts bestimmter flüssiger Kraft- oder Brennstoffe* ab dem 1. Januar 2003 für die über alle Feuerungsanlagen einer Raffinerie gemittelten monatlichen Schwefeldioxidemissionen ein Höchstwert von 1700 mg/Nm³ vorgeschrieben ist, was einem Schwefelgehalt von Schwerölen von 1% entspricht. Außerdem sieht die später verabschiedete *Richtlinie 2001/80/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 zur Begrenzung von Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft* in Abhängigkeit von den Merkmalen der erfassten Feuerungsanlagen Emissionsgrenzwerte zwischen 200 und 1700 mg/Nm³ vor.

Die Kommission ist unter diesen Gesichtspunkten der Auffassung, dass ein Bereich von 50 bis 850 mg/Nm³ als durchschnittliches Niveau der Schwefeldioxidemissionen bei der Verbrennung flüssiger Brennstoffe mit BVT vereinbar ist. In vielen Fällen wäre das Erreichen des unteren Endes dieses Bereichs mit Kosten und Umweltauswirkungen verbunden, die den Umweltnutzen der niedrigeren Schwefeldioxidemissionen überwiegen würden (s. Abschnitt 4.10.2.3). Als treibende Kraft für eine Senkung der Emissionswerte könnte die nationale Emissionshöchstmenge für Schwefeldioxid entsprechend der *Richtlinie 2001/81/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2001 über nationale Emissionshöchstmengen für bestimmte Luftschadstoffe* wirken, ebenso wie die Lage des Standorts einer Anlage in einem durch Schwefelemissionen besonders gefährdeten Gebiet .

BVT zur Verringerung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen
Die Problematik der VOC-Emissionen von Raffinerien wurde als eher globale denn eine verfahrens-/aktivitätsbezogene Frage beurteilt, da es sich hierbei um diffuse Emissionen handelt, deren Anfallstellen nicht im Einzelnen identifizierbar sind. Prozesse/Aktivitäten, die zu hohen VOC-Emissionen neigen, sind jedoch in den speziellen BVT für Prozesse/Aktivitäten angegeben. Da die Bestimmung der Anfallstellen schwierig ist, gelangte die Technische Arbeitsgruppe zu dem Schluss, dass eine wichtige BVT darin besteht, die VOC-Emissionen zu quantifizieren. Eine Methode ist als Beispiel im Kapitel 5 aufgeführt. In diesem Fall gilt auch die Anwendung eines Lecksuch- und Reparaturprogramms oder einer äquivalenten Maßnahme als äußerst wichtig. Die Technische Arbeitsgruppe konnte keine mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionsbereiche abgrenzen, was vorrangig auf fehlende Informationen zurückzuführen ist. Eine Vielzahl von BVT (~19) mit Auswirkungen auf VOC-Emissionen wurden identifiziert.

BVT zur Verringerung der Wasserverschmutzung
Im vorliegenden Dokument wird wiederholt darauf hingewiesen, dass die Freisetzung von Schadstoffen in die Luft die größte Umweltauswirkung in einer Raffinerie darstellt. Da die Raffinerien jedoch auch einen hohen Wasserverbrauch verzeichnen, fallen natürlich auch große Mengen an verunreinigtem Abwasser an. Die BVT zur Wasserproblematik (~37) lassen sich in zwei Kategorien untergliedern. Eine Kategorie betrifft das Wasser- und Abwassermanagement in der Raffinerie insgesamt, und in der anderen geht es um speziell auf die Verringerung der Verunreinigung oder des Wasserverbrauchs gerichtete Maßnahmen. So enthält Kapitel 5 Referenzwerte für den Frischwassereinsatz und das Prozessabwasservolumen wie auch Parameter für das die Abwasserbehandlung verlassende Wasser. In Kapitel 5 sind zahlreiche (~21) BVT aufgeführt, in denen Möglichkeiten für die Wiederverwendung von Prozessabwässern in einem anderem Prozess beschrieben sind.

Im Entstehen befindliche Verfahren
Dieses kurze Kapitel beinhaltet Verfahren, die kommerziell noch nicht verfügbar sind und sich in der Forschungs- oder Entwicklungsphase befinden. Angesichts ihrer möglichen Auswirkungen auf den Raffineriesektor soll jedoch auf diese Gruppe verwiesen werden, um sie bei künftigen Überarbeitungen des Dokuments zu berücksichtigen.

Abschließende Bemerkungen
In der Europäischen Gemeinschaft unterscheidet sich die Umweltsituation der Raffinerien stark voneinander, so dass sich für jeden Standort eine andere Ausgangssituation ergibt. Ferner sind Unterschiede in der Wahrnehmung der Umweltproblematik und bei den Prioritäten offensichtlich.

<u>Grad des Konsenses</u>
Bei der Raffineriebranche handelt es sich um einen großen und komplizierten Sektor, der in allen Mitgliedstaaten mit Ausnahme Luxemburgs vertreten ist. Die Größe und Komplexität finden ihren Ausdruck in der Vielzahl der im BVT-Merkblatt behandelten Prozesse/Aktivitäten und der Anzahl der BVT (über 200). Die Tatsache, dass nur zu 27 dieser über 200 BVT keine einheitliche Auffassung erzielt werden konnte, zeigt, dass die Schlussfolgerungen von einer klaren Mehrheit der Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe getragen werden. Diese 27 BVT mit abweichenden Meinungen lassen sich auf die folgenden drei Weisen zusammenfassen:

- Eine abweichende Meinung betrifft die allgemeine Einleitung zu Kapitel 5.
- Elf abweichende Meinungen betreffen die allgemeingültigen BVT.
- Fünfzehn abweichende Meinungen betreffen die speziellen BVT.

- Neunzehn Meinungsverschiedenheiten gibt es zu den Wertebereichen in Kapitel 5. Hier werden zwei Ansichten vertreten: die eine Gruppe ist der Auffassung, dass Verfahren zur Emissionsverringerung nahezu in allen Fällen anwendbar sind, die andere Gruppe meint, dass diese nur in wenigen Fällen eingesetzt werden können.
- Vier abweichende Auffassungen betreffen die Abschnitte von Kapitel 5, die sich auf die SO_x- und NO_x-Emissionen beziehen und beruhen auf dem „Glocken-Konzept".
- Zwei abweichende Meinungen bestehen in Bezug auf die Tabelle mit den Werten für die Einleitungen in Gewässer; eine zu dem in der Konzentrationsspalte aufgeführten durchschnittlichen Zeitraum und die andere zur Form, in der der Metallgehalt in der Tabelle ausgedrückt werden sollte.
- Eine Meinungsverschiedenheit ist hinsichtlich der Einleitung zu Kapitel 5 und der Art und Weise, in der die oberen Werte der Bereiche in Kapitel 5 ausgewählt wurden, zu verzeichnen.
- Lediglich eine abweichende Auffassung betrifft auf grundlegende Art ein Verfahren, die Grundölherstellung.

- Neun abweichende Meinungen betreffen die Tabelle mit den Werten für die Einleitungen in Gewässer.
- Acht abweichende Meinungen betreffen die SO_x-Emissionen.
- Acht abweichende Meinungen betreffen die NO_x-Emissionen.
- Zwei abweichende Meinungen betreffen staubförmige Emissionen.

Empfehlungen für die künftige Arbeit

Für zukünftige Überprüfungen dieses BVT-Merkblatts sollten alle Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe und alle sonstigen Interessierten weiterhin Daten über die jeweiligen Emissions- und Verbrauchswerte sowie über den ökologischen Nutzen von Technologien erfassen, die bei der Ermittlung von BVT zu berücksichtigen sind. Für die Überprüfung sind weitere Daten zu den erreichbaren Emissions- und Verbrauchswerten sowie zu Wirtschaftlichkeitsaspekten bei allen analysierten Produktionsprozessen zu sammeln. Auch sollte die Erfassung von Werten zur effizienten Energienutzung fortgeführt werden. Abgesehen von diesen allgemeinen Fragen sind die Angaben zu einigen der in Kapitel 4 aufgeführten Verfahren zu vervollständigen. Auch sind fehlende Angaben im Dokument zu den Eigenschaften von staubförmige Emissionen, zur Lärmemission und zur Geruchsbelästigung zu ergänzen. Ferner ist anerkannt, dass die im Dokument aufgeführten Daten durch andere Einrichtungen wie Technologieanbieter ergänzt und bestätigt werden können.

Empfehlungen für die künftige FuE-Tätigkeit

Im vorhergehenden Abschnitt sind zahlreiche in der künftigen Tätigkeit zu berücksichtigende Bereiche aufgeführt. Die künftige Tätigkeit ist zu einem großen Teil auf die Sammlung von Daten für die Überarbeitung des vorliegenden BVT-Merkblatts gerichtet. Vorschläge für künftige FuE-Projekte basieren auf in diesem Merkblatt genannten Verfahren, die jedoch derzeit noch mit zu hohen Kosten verbunden sind oder im Sektor noch nicht eingesetzt werden können.

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

VORWORT

1. Status dieses Dokuments

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

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

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

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

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

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

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

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

Als „verfügbar“ werden jene Techniken bezeichnet, deren Entwicklungsmaßstab die Anwendung in dem betreffenden industriellen Sektor ermöglicht, und zwar unter wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen und unter Berücksichtigung des Kosten-/Nutzenverhältnisses, gleich, ob

diese Techniken innerhalb des betreffenden Mitgliedstaats verwendet oder hergestellt werden, sofern sie zu vertretbaren Bedingungen für den Betreiber zugänglich sind;

Als „beste“ gelten jene Techniken, die im Hinblick auf das Erreichen eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt am wirksamsten sind.

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

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

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

3. Zielsetzung dieses Dokuments

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

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

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

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

4. Informationsquellen

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

5. Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments

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

In diesem Dokument werden Informationen für zwei Industriesektoren, nämlich Mineralöl- und Gasraffinerien, bereitgestellt. Im folgenden Teil dieses Abschnitts wird die Art der Informationen beschrieben, die in den einzelnen Kapiteln dieses Dokuments enthalten sind.

Das Dokument ist in sieben Kapitel und Anhänge untergliedert. **Kapitel 1** und **2** informieren allgemein über Mineralöl- und Gasraffinerien und die dort üblichen industriellen Verfahren. In **Kapitel 3** werden Daten und Informationen über die derzeitigen Emissions- und Verbrauchswerte gegeben, die ein Bild von der Situation in bestehenden Anlagen zum Zeitpunkt der Abfassung des Dokuments vermitteln. **Kapitel 4** beschreibt die Vermeidungs- (einschließlich Produktionsverfahren) und Verminderungstechniken, die für die Bestimmung der BVT sowohl allgemein als auch bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen als am wichtigsten erachtet werden. Zu jeder Technik in Kapitel 4 werden Information über die Verbrauchs- und Emissionswerte gegeben, die bei Einsatz des Verfahrens als erreichbar betrachtet werden. Enthalten sind zudem Angaben zu den mit der jeweiligen Technik verbundenen Kosten und den medienübergreifenden Aspekten sowie zu ihrer Anwendbarkeit auf Anlagen, die der IVU-Genehmigung unterliegen, zum Beispiel neue, bestehende, große oder kleine Anlagen. In **Kapitel 5** werden die Verfahren und Emissions- und Verbrauchswerte aufgeführt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken für Mineralöl- und Gasraffinerien als Ganzes entsprechen. **Kapitel 6** gibt eine kurze Beschreibung der Techniken, die möglicherweise in Zukunft in beiden Sektoren zum Einsatz kommen werden. **Kapitel 7** ist eine Zusammenfassung der Schlussfolgerungen und Empfehlungen des Dokuments. Zur Unterstützung des Lesers ist auch ein Glossar vorhanden. Abgerundet wird das Dokument durch die **Anhänge,** die eine Zusammenfassung der für den Sektor geltenden Rechtsvorschriften sowie Zusammenfassungen der Art der möglichen Raffineriekonfigurationen und Beschreibungen der Produkte bzw. Zwischenprodukte der Raffinieren enthalten.

In Kapitel 5 werden die Verfahren und Emissions- und Verbrauchswerte genannt, die allgemein den Anforderungen an die besten verfügbaren Techniken entsprechen. Dabei geht es darum, allgemeine Angaben zu den Emissions- und Verbrauchswerten bereitzustellen, die bei der Festlegung der auf BVT gestützten Genehmigungsauflagen oder allgemein bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8 als geeignete Referenz gelten können. Jedoch muss darauf hingewiesen werden, dass es sich in diesem Dokument nicht um Vorschläge für Emissionsgrenzwerte handelt. Bei der Festlegung der jeweiligen Genehmigungsauflagen sind lokale, standortspezifische Faktoren wie die technische Beschaffenheit der betreffenden Anlage, ihr geografischer Standort und die örtlichen Umweltbedingungen zu berücksichtigen. Ferner ist bei bestehenden Anlagen die wirtschaftliche und technische Vertretbarkeit möglicher Modernisierungen zu beachten. Allein die Zielsetzung der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus insgesamt fordert nicht selten ein Abwägen der einzelnen Auswirkungen auf die Umwelt, wobei die Entscheidung oftmals von lokalen Erwägungen beeinflusst wird. Obgleich im vorliegenden Dokument der Versuch unternommen wurde, einige der genannten Aspekte aufzugreifen, ist eine umfassende Behandlung in diesem Rahmen nicht möglich. Somit sind die in Kapitel 5 aufgeführten Verfahren und Zahlenwerte nicht notwendigerweise auf alle Anlagen anwendbar. Andererseits verlangt die Pflicht der Sicherung eines hohen Umweltschutzniveaus einschließlich der weitestgehenden Verminderung der weiträumigen oder grenzüberschreitenden Umweltverschmutzung, dass Genehmigungsauflagen nicht aus rein lokalen

Erwägungen festgesetzt werden. Somit ist die vollständige Berücksichtigung der im vorliegenden Dokument enthaltenen Informationen durch die Genehmigungsbehörden von größter Bedeutung.

6. Aufbau der Kapitel

Der Aufbau von Kapitel 2, 3, 4 und 6 sowie Abschnitt 5.2 ist identisch, was dem Leser die Orientierung im Dokument und das Verständnis erleichtert. Die einzelnen Kapitel sind nach der Art der Prozesse bzw. Tätigkeiten im Raffineriesektor gegliedert und alphabetisch geordnet, damit sie im Text leichter zu finden sind. Die Bedeutung der Abschnitte ist aus Sicht der Umweltauswirkungen sehr unterschiedlich, doch wurde dieser Aufbau für die BVT-Beurteilung für diese Industriesektoren als gut und übersichtlich befunden. Außerdem ist in Europa kaum mit dem Neubau von Raffinerien zu rechnen, sehr wahrscheinlich ist jedoch, dass bestehende Raffinerien mit neuen Prozessen ausgestattet werden.

Jedes Kapitel beginnt mit einer allgemeinen Beschreibung der Problematik, der das Kapital gewidmet ist und die für alle Raffinerien zur Debatte steht. Es folgen 20 Abschnitte, die sämtliche Prozesse und Aktivitäten in Mineralölraffinerien erfassen, und ein Abschnitt über Erdgasanlagen.
Da sich die besten verfügbaren Techniken mit der Zeit ändern, wird dieses Dokument ggf. überprüft und aktualisiert. Stellungnahmen und Vorschläge sind an das Europäische IPPC-Büro beim Institut für Technologische Zukunftsforschung zu senden:

World Trade Center, Isla de la Cartuja s/n, E-41092 Seville – Spain
Tel.: +34 95 4488 284 Fax: +34 95 4488 426
E-Mail: eippcb@jrc.es
Internet: http://eippcb.jrc.es

Reference document on Best Available Techniques for Mineral Oil and Gas Refineries

EXECUTIVE SUMMARY	I		**ZUSAMMENFASSUNG**	**I**
PREFACE	IX		**VORWORT**	**IX**
SCOPE	XXVII		**AUFBAU UND STRUKTUR DES MERKBLATTS**	**XXVII**
1 GENERAL INFORMATION	**1**		1 ALLGEMEINE INFORMATIONEN	1
1.1 The purpose of refineries	**1**		1.1 Aufgaben einer Raffinerie	1
1.2 Refinery sector in the EU	**1**		1.2 Die Raffineriebranche in der EU	1
1.3 European refineries	**6**		1.3 Europäische Raffinerien	6
1.3.1 Technical characteristics of European refineries	**9**		1.3.1 Technische Kennzahlen für europäische Raffinerien	9
1.3.2 Employment in the European refinery sector	**13**		1.3.2 Beschäftigung in der europäischen Raffineriebranche	13
1.4 Main environmental issues in the refining sector	**14**		1.4 Umweltrelevanz der Raffinerien	14
1.4.1 Emissions to the atmosphere	**15**		1.4.1 Emissionen in die Luft	15
1.4.2 Emissions to water	**16**		1.4.2 Einleitungen in Gewässer	16
1.4.3 Waste generation	**17**		1.4.3 Abfallaufkommen	17
1.4.4 Soil and groundwater contamination	**18**		1.4.4 Boden- und Grundwasserverschmutzung	18
1.4.5 Other environmental issues	**19**		1.4.5 Sonstige Umweltbelastungen	19
2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES	**21**		2 ANGEWANDTE VERFAHREN UND TECHNIKEN	21
2.1 General overview of the refinery processes	**21**		2.1 Allgemeiner Überblick über Raffinerieprozesse	21
2.2 Alkylation	**25**		2.2 Alkylierung	25
2.3 Base oil production	**27**		2.3 Grundölherstellung	27
2.4 Bitumen production	**29**		2.4 Bitumenherstellung	29
2.5 Catalytic cracking	**31**		2.5 Katalytisches Kracken	31
2.6 Catalytic reforming	**33**		2.6 Katalytisches Reformieren	33
2.7 Coking processes	**35**		2.7 Verkokung	35
2.8 Cooling systems	**38**		2.8 Kühlen	38
2.9 Desalting	**40**		2.9 Entsalzung	40
2.10 Energy system	**41**		2.10 Energiesystem	41
2.11 Etherification	**48**		2.11 Veretherung	48
2.12 Gas separation processes	**51**		2.12 Gastrennverfahren	51
2.13 Hydrogen consuming processes	**53**		2.13 Wasserstoff verbrauchende Verfahren	53
2.14 Hydrogen production	**60**		2.14 Wasserstoffherstellung	60
2.15 Integrated refinery management	**63**		2.15 Integriertes Raffineriemanagement	63
2.16 Isomerisation	**66**		2.16 Isomerisation	66
2.17 Natural gas plants	**68**		2.17 Erdgasanlagen	68
2.18 Polymerisation	**70**		2.18 Polymerisation	70
2.19 Primary distillation units	**71**		2.19 Primärdestillationsanlagen	71
2.20 Product treatments	**74**		2.20 Produktraffination	74
2.21 Storage and handling of refinery materials	**76**		2.21 Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen	76
2.22 Visbreaking	**78**		2.22 Visbreaking	78
2.23 Techniques for the abatement of emissions	**80**		2.23 Emissionsmindernde Verfahren und Maßnahmen	80
3 CURRENT EMISSION AND CONSUMPTION LEVELS	**81**		3 DERZEITIGE EMISSIONS- UND VERBRAUCHSWERTE	81
3.1 Current emission and consumption levels in refineries as a whole	**81**		3.1 Derzeitige Emissions- und Verbrauchswerte in Raffinerien insgesamt	81
3.1.1 Present consumption levels in refineries	**83**		3.1.1 Derzeitige Verbrauchswerte in Raffinerien	83
3.1.2 Emissions to air	**84**		3.1.2 Emissionen in die Luft	84
3.1.3 Emissions to water	**92**		3.1.3 Einleitungen in Gewässer	92
3.1.4 Waste generation	**94**		3.1.4 Abfallaufkommen	94

3.2	**Alkylation**	**96**		3.2	Alkylierung	96
3.3	**Base oil production**	**98**		3.3	Grundölherstellung	98
3.4	**Bitumen production**	**100**		3.4	Bitumenherstellung	100
3.5	**Catalytic cracking**	**101**		3.5	Katalytisches Kracken	101
3.6	**Catalytic reforming**	**106**		3.6	Katalytisches Reformieren	106
3.7	**Coking processes**	**108**		3.7	Verkokung	108
3.8	**Cooling systems**	**110**		3.8	Kühlen	110
3.9	**Desalting**	**112**		3.9	Entsalzung	112
3.10	**Energy system**	**114**		3.10	Energiesystem	114
3.10.1	**Energy management**	**114**		3.10.1	Energiemanagement	114
3.10.2	**Energy capacity and consumptions**	**115**		3.10.2	Energieerzeugungskapazität und -verbrauch	115
3.10.3	**Emissions**	**117**		3.10.3	Emissionen	117
3.11	**Etherification**	**122**		3.11	Veretherung	122
3.12	**Gas separation processes**	**123**		3.12	Gastrennanlagen	123
3.13	**Hydrogen-consuming processes**	**124**		3.13	Wasserstoff verbrauchende Verfahren	124
3.14	**Hydrogen production**	**127**		3.14	Wasserstofferzeugung	127
3.15	**Integrated refinery management**	**130**		3.15	Integriertes Raffineriemanagement	130
3.16	**Isomerisation**	**134**		3.16	Isomerisation	134
3.17	**Natural gas plants**	**136**		3.17	Erdgasanlagen	136
3.18	**Polymerisation**	**138**		3.18	Polymerisation	138
3.19	**Primary distillation units**	**139**		3.19	Primärdestillationsanlagen	139
3.20	**Product treatments**	**141**		3.20	Produktnachbehandlung	141
3.21	**Storage and handling of refinery materials**	**143**		3.21	Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen	143
3.22	**Visbreaking**	**146**		3.22	Visbreaking	146
3.23	**Emissions from waste gas treatment techniques**	**148**		3.23	Emissionen aus Abgasreinigungsprozessen	148
3.24	**Emissions from waste water treatment techniques**	**150**		3.24	Emissionen aus Abwasserbehandlungsprozessen	150
3.25	**Waste generation**	**152**		3.25	Abfallaufkommen	152
3.26	**Monitoring**	**154**		3.26	Überwachung	154
4	TECHNIQUES TO CONSIDER IN THE DETERMINATION OF BAT	159		**4**	**BEI DER BESTIMMUNG DER BVT ZU BERÜCKSICHTIGENDE TECHNIKEN**	**159**
4.1	General overview of activities considered in this chapter	160		**4.1**	**Allgemeiner Überblick über die in diesem Kapitel behandelten Aktivitäten**	**160**
4.2	Alkylation	162		**4.2**	**Alkylierung**	**162**
4.2.1	Hydrofluoric acid alkylation process	162		**4.2.1**	**HF-Alkylierung**	**162**
4.2.2	Sulphuric acid alkylation process	163		**4.2.2**	**Schwefelsäure-Alkylierung**	**163**
4.2.3	Upgrade feedstock by selective hydrogenation or isomerisation	165		**4.2.3**	**Vorbehandlung des Einsatzguts durch selektive Hydrierung oder Isomerisierung**	**165**
4.3	Base oil production	166		**4.3**	**Grundölherstellung**	**166**
4.3.1	Multiple-effect extraction process	166		**4.3.1**	**Mehrstufiges Extraktionsverfahren**	**166**
4.3.2	Types of solvent used in the aromatic extraction unit	167		**4.3.2**	**Lösungsmittelauswahl für die Aromatenextraktion**	**167**
4.3.3	Solvent recovery from dewaxing units	168		**4.3.3**	**Rückgewinnung der Lösungsmittel aus der Entparaffinerung**	**168**
4.3.4	Wax reprocessing unit	169		**4.3.4**	**Paraffinnachbehandlung**	**169**
4.3.5	Lube oil clean-up	170		**4.3.5**	**Abschließende Schmierölraffination**	**170**
4.3.6	Storage of base oil intermediates and products	170		**4.3.6**	**Lagerung von Zwischen- und Endprodukten aus der Grundölherstellung**	**171**
4.3.7	Storage and benchmarking of solvents	171		**4.3.7**	**Lösungsmittellagerung und Benchmarking**	**171**
4.3.8	Sulphur treatment from hydrogenation units	171		**4.3.8**	**Behandlung des schwefelhaltigen Abgases aus der Hydrierung**	**171**
4.3.9	Stripping of waste water from aromatic extraction	172		**4.3.9**	**Strippen des Abwassers aus der Aromatenextraktion**	**172**
4.3.10	Hot oil system	172		**4.3.10**	**Heißölsystem**	**173**
4.4	Bitumen production	174		**4.4**	**Bitumenherstellung**	**174**
4.4.1	Storage of bitumen products	174		**4.4.1**	**Lagerung von Bitumenprodukten**	**174**

4.4.2	Techniques to control emissions to the air	174		**4.4.2**	**Maßnahmen zur Minderung von Emissionen in die Luft**	**174**
4.4.3	Techniques to control emissions to the waste water	177		**4.4.3**	**Maßnahmen zur Minderung von Einleitungen in Gewässer**	**177**
4.4.4	Techniques for prevention of generation of waste	177		**4.4.4**	**Maßnahmen zur Abfallvermeidung**	**177**
4.4.5	Hot oil system	178		**4.4.5**	**Heißölsystem**	**178**
4.5	Catalytic cracking	179		**4.5**	**Katalytisches Kracken (FCC)**	**179**
4.5.1	Full combustion mode in regenerator	179		**4.5.1**	**Regeneratorbetrieb mit vollständiger Verbrennung**	**179**
4.5.2	Residue catalytic cracking (RCC)	180		**4.5.2**	**Katalytisches Kracken von Rückständen (RCC)**	**180**
4.5.3	Partial combustion mode in the regenerator	181		**4.5.3**	**Regeneratorbetrieb mit partieller Verbrennung**	**181**
4.5.4	Hydrotreatment of feed to the catcraker	182		**4.5.4**	**Hydrotreatment des FCC-Einsatzguts**	**182**
4.5.5	Waste heat boiler and expander applied to flue gas from the FCC regenerator	184		**4.5.5**	**Abhitzekessel und Expander zur Energierückgewinnung aus dem FCC-Regeneratorrauchgas**	**184**
4.5.6	Catalyst selection	185		**4.5.6**	**Katalysatorauswahl**	**185**
4.5.7	Waste water management within FCCU	185		**4.5.7**	**Abwassermanagement innerhalb der FCC-Anlage**	**186**
4.5.8	Nitrogen oxides abatement techniques	186		**4.5.8**	**Sekundärmaßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen**	**186**
4.5.9	Particulate abatement techniques	189		**4.5.9**	**Sekundärmaßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen**	**189**
4.5.10	Sulphur oxides abatement techniques	193		**4.5.10**	**Sekundärmaßnahmen zur Minderung von SO_x-Emissionen**	**193**
4.5.11	Combined abatement techniques	198		**4.5.11**	**Kombinierte Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen**	**198a**
4.5.12	Waste management techniques	198		**4.5.12**	**Maßnahmen zum Abfallmanagement**	**198b**
4.6	Catalytic reforming	200		**4.6**	**Katalytisches Reformieren**	**200**
4.6.1	Continuous catalytic reformer	200		**4.6.1**	**Kontinuierliches Reforming-Verfahren**	**200**
4.6.2	Semiregenerative reformer	200		**4.6.2**	**Semiregeneratives Reforming-Verfahren**	**200**
4.6.3	Type of catalyst promoter	201		**4.6.3**	**Auswahl des Katalysatorpromotors**	**201**
4.6.4	Cleaning of the regeneration flue gas	202		**4.6.4**	**Reinigung des Regeneratorrauchgases**	**202**
4.6.5	Electrostatic precipitator in the regeneration flue gas	202		**4.6.5**	**Elektrofilter zur Entstaubung des Regeneratorrauchgases**	**202**
4.6.6	Dioxins formation in catalytic reforming units	203		**4.6.6**	**Dioxinbildung in katalytischen Reforming-Anlagen**	**203**
4.7	Coking processes	204		**4.7**	**Verkokung**	**204**
4.7.1	Delayed coking	204		**4.7.1**	**Delayed Coking**	**204**
4.7.2	Fluid coking	205		**4.7.2**	**Fluid Coking**	**205**
4.7.3	Calcination process	205		**4.7.3**	**Kalzinierung**	**205**
4.7.4	Flexicoking	206		**4.7.4**	**Flexicoking**	**206**
4.7.5	Use of oily sludges and/or waste as coker feedstock	207		**4.7.5**	**Verwendung von ölhaltigen Schlämmen und/oder Abfallstoffen als Cokereinsatz**	**207**
4.7.6	Cleaning of the coking gas	208		**4.7.6**	**Koksgasreinigung**	**208**
4.7.7	Water use in the cooling/cutting process	209		**4.7.7**	**Wassereinsatz beim kombinierten Schneid- und Kühlvorgang**	**209**
4.7.8	Handling and storage of the coke	210		**4.7.8**	**Koksumschlag und –lagerung**	**210**
4.7.9	Techniques to reduce air emissions	211		**4.7.9**	**Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen**	**211**
4.7.10	Techniques to prevent emissions to water	212		**4.7.10**	**Maßnahmen zur Minimierung von Einleitungen in Gewässer**	**212a**
4.7.11	Techniques to reduce soil contamination	213		**4.7.11**	**Maßnahmen zur Minderung der Bodenverschmutzung**	**213**
4.8	Cooling systems	214		**4.8**	**Kühlsysteme**	**214**
4.8.1	Segregation of cooling and process waters	214		**4.8.1**	**Trennung von Kühl- und Prozessabwässern**	**214**
4.8.2	Air cooling	214		**4.8.2**	**Luftkühlung**	**214**

4.8.3	Prevention of oil leakages into cooling water	215		**4.8.3**	**Vermeidung von Ölleckagen ins Kühlwasser**	**215**
4.9	Desalting	216		**4.9**	**Entsalzung**	**216**
4.9.1	Good desalting practices	216		**4.9.1**	**Gute Entsalzungspraktiken**	**216**
4.9.2	Enhance the oil/water separation before discharge to the waste water treatment plant	216		**4.9.2**	**Verbesserung der Öl/Wassertrennung vor Ableitung in die Abwasserbehandlungsanlage**	**216**
4.9.3	Enhance the solid/water-oil separation	217		**4.9.3**	**Verbesserung der Feststoffabtrennung aus der Wasser/Ölphase**	**217**
4.9.4	Re-use of water for the desalter	218		**4.9.4**	**Wiederverwendung von Abwässern im Entsalzer**	**218**
4.9.5	Stripping of the desalter brine	219		**4.9.5**	**Strippen des Entsalzerabwassers**	**219**
4.10	Energy system	220		**4.10**	**Energiesystem**	**220**
4.10.1	Energy management	221		**4.10.1**	**Energiemanagement**	**221**
4.10.2	Refinery fuels: types and cleaning	225		**4.10.2**	**Raffineriebrennstoffe: Brennstoffarten und Aufbereitung**	**225**
4.10.3	Energy production techniques	229		**4.10.3**	**Verfahren zur Energieerzeugung**	**229**
4.10.4	Nitrogen oxide control and abatement techniques	236		**4.10.4**	**Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung**	**236a**
4.10.5	Particulate abatement techniques	249		**4.10.5**	**Maßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen**	**249**
4.10.6	Sulphur oxides abatement techniques	251		**4.10.6**	**Maßnahmen zur Minderung von SO_x-Emissionen**	**251**
4.11	Etherification	254		**4.11**	**Veretherung**	**254**
4.11.1	Catalytic distillation	254		**4.11.1**	**Katalytische Destillation**	**254**
4.11.2	Prevent upsets in the waste water biotreater	254		**4.11.2**	**Vermeidung von Schockbelastungen der biologischen Abwasserbehandlungs-anlage**	**254**
4.11.3	Prevent leaking of water soluble compounds	255		**4.11.3**	**Vermeidung von Leckagen wasser-löslicher Verbindungen**	**255**
4.12	Gas separation processes	256		**4.12**	**Gastrennverfahren**	**256**
4.12.1	Increase the heat integration with upstream plants	256		**4.12.1**	**Verbesserung der Wärmeintegration mit vorgeschalteten Anlagen**	**256**
4.12.2	Improve the condensate knock-out system	256		**4.12.2**	**Optimerung des Kondensatabscheidesystems**	**256**
4.12.3	Fugitive emissions minimisation	256		**4.12.3**	**Minimierung diffuser Emissionen**	**256**
4.12.4	Re-use of the fuel gas used in LPG production	257		**4.12.4**	**Wiederverwendung des bei der LPG-Erzeugung eingesetzten Heizgases**	**257**
4.12.5	Prevention of emissions of LPG odorant	257		**4.12.5**	**Vermeidung von Emissionen bei der LPG-Odorierung**	**257**
4.13	Hydrogen-consuming processes	258		**4.13**	**Wasserstoff verbrauchende Verfahren**	**258**
4.13.1	Hydrotreating	258		**4.13.1**	**Hydrotreating**	**258**
4.13.2	Hydrodesulphurisation processes	259		**4.13.2**	**Hydrierende Entschwefelungsverfahren**	**259**
4.13.3	Catalytic distillation	260		**4.13.3**	**Katalytische Destillation**	**260**
4.13.4	On-stream catalyst replacement technology for processing high-metal feeds	260		**4.13.4**	**On-stream Katalysatoraustausch bei der Verarbeitung von Einsatzgut mit hohem Metallgehalt**	**260**
4.13.5	Hydrogenation of light dienes	261		**4.13.5**	**Hydrierung niedrigmolekularer Diene**	**261**
4.13.6	Hydrocracker	262		**4.13.6**	**Hydrierende Spaltung (Hydrocracking)**	**262**
4.13.7	Residue hydroprocessing	262		**4.13.7**	**Hydrotreating von Rückständen**	**262**
4.14	Hydrogen production	264		**4.14**	**Wasserstoffherstellung**	**264**
4.14.1	Gas Heated Steam Reformer Technology	264		**4.14.1**	**Dampfreforming-Verfahren mit maximaler Wärmeintegration**	**264**
4.14.2	Coke and heavy oils gasification	265		**4.14.2**	**Koks- und Schwerölvergasung**	**265**
4.14.3	Purification of hydrogen	266		**4.14.3**	**Wasserstoffreinigung**	**266**
4.15	Integrated refinery management	268		**4.15**	**Integriertes Raffineriemanagement**	**268**
4.15.1	Environmental management tools	268		**4.15.1**	**Instrumente des Umweltmanagement**	**268**
4.15.2	The bubble concept	269		**4.15.2**	**Das Glockenkonzept**	**269**
4.15.3	Good housekeeping	274		**4.15.3**	**Gute betriebliche Abläufe**	**274**
4.15.4	Training	275		**4.15.4**	**Schulungsmaßnahmen**	**276**
4.15.5	Production planning and control	276		**4.15.5**	**Produktionsplanung und -steuerung**	**276**

4.15.6	Safety management	276		**4.15.6**	**Sicherheitsmanagement**	**276**
4.15.7	Water management	277		**4.15.7**	**Wassermanagement**	**277**
4.15.8	Emissions integrated management	283		**4.15.8**	**Integriertes Emissionsmanagement**	**283**
4.16	Isomerisation	284		**4.16**	**Isomerisation**	**284**
4.16.1	Active chloride promoted catalyst isomerisation process	284		**4.16.1**	**Isomerisationsverfahren mit hochaktivem chloridunterstützten Katalysator**	**284**
4.16.2	Zeolitic isomerisation process	284		**4.16.2**	**Isomerisationsverfahren mit Zeolithkatalysator**	**284**
4.16.3	Increase of the cyclic hexanes in the isomerisation feedstream	285		**4.16.3**	**Erhöhung des Zyklohexangehalts im Einsatz der Isomerisierung**	**285**
4.17	Natural gas plants	286		**4.17**	**Erdgasanlagen**	**286**
4.17.1	Amine sweetening of natural gas	286		**4.17.1**	**Erdgassüßung mittels Aminwäsche**	**286**
4.17.2	Sulphur recovery unit	286		**4.17.2**	**Schwefelrückgewinnungsanlage**	**286**
4.17.3	Re-use of carbon dioxide	287		**4.17.3**	**Wiederverwendung von Kohlendioxid**	**287**
4.17.4	Techniques to reduce VOC emissions	287		**4.17.4**	**Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen**	**287**
4.17.5	Techniques to reduce NO_x emissions	287		**4.17.5**	**Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen**	**287**
4.17.6	Techniques to reduce water emissions	287		**4.17.6**	**Maßnahmen zur Minderung von Einleitungen in Gewässer**	**287**
4.17.7	Techniques to reduce waste generation	288		**4.17.7**	**Maßnahmen zur Minderung des Abfallanfalls**	**288**
4.18	Polymerisation	289		**4.18**	**Polymerisation**	**289**
4.18.1	Process	289		**4.18.1**	**Prozess**	**289**
4.18.2	Management and re-use of the catalyst	289		**4.18.2**	**Katalysatormanagement und Verwertung**	**289**
4.19	Primary distillation units	291		**4.19**	**Primärdestillationsanlagen**	**291**
4.19.1	Progressive distillation unit	291		**4.19.1**	**Progressive Destillationsanlage**	**291**
4.19.2	Heat integration of crude distillation units	292		**4.19.2**	**Wärmeintegration der Rohöldestillationsanlagen**	**292**
4.19.3	Heat integration of the vacuum distillation units	293		**4.19.3**	**Wärmeintegration der Vakuumdestillationsanlagen**	**293**
4.19.4	Use of vacuum pumps and surface condensers	294		**4.19.4**	**Einsatz von Vakuumpumpen und Oberflächenkondensatoren**	**294**
4.19.5	Reduction of the vacuum pressure in the vacuum distillation unit	295		**4.19.5**	**Absenken des Vakuums in der Vakuumdestillationsanlage**	**295**
4.19.6	Treatment of non-condensables from vacuum ejector set condensor	295		**4.19.6**	**Behandlung von unkondensierbaren Gasen aus den Kondensatoren des Dampfstrahlaggregats**	**295**
4.19.7	Waste water treatment and re-use	296		**4.19.7**	**Abwasserbehandlung und -wiederverwendung**	**296**
4.19.8	Other techniques to consider in the atmospheric units	296		**4.19.8**	**Sonstige Maßnahmen für die atmosphärische Destillationsanlage**	**296**
4.20	Product treatments	298		**4.20**	**Produktraffination**	**298**
4.20.1	Cascading of caustic solutions	298		**4.20.1**	**Kaskadenführung von Laugen**	**298**
4.20.2	Management of the spent caustic	298		**4.20.2**	**Ablaugen-Management**	**298**
4.20.3	Incineration of foul air vented from sweetening	300		**4.20.3**	**Nachverbrennung geruchsbeladener Abluft aus dem Süßungsprozess**	**300**
4.20.4	Replace clay filtration with hydrotreating	300		**4.20.4**	**Hydrotreating anstelle von Bleicherdefiltrierung**	**300**
4.20.5	Treating	300		**4.20.5**	**Reinigen von gasförmigen und flüssigen Produkten**	**300**
4.20.6	Catalytic dewaxing	301		**4.20.6**	**Katalytische Entparaffinierung**	**301**
4.21	Storage and handling of materials	302		**4.21**	**Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen**	**302**
4.21.1	Underground caverns	302		**4.21.1**	**Unterirdische Kavernenspeicher**	**302**
4.21.2	Internal floating roof tanks	302		**4.21.2**	**Festdachtanks mit Schwimmdecke**	**302**
4.21.3	Fixed-roof tanks	303		**4.21.3**	**Festdachtanks**	**303**
4.21.4	External floating roofs	304		**4.21.4**	**Schwimmdachtanks**	**304**
4.21.5	Pressurised vessels	305		**4.21.5**	**Druckbehälter**	**305**

4.21.6	Double and secondary seals	305		**4.21.6**	**Doppel- und Sekundärabdichtungen**	**305**
4.21.7	Storage strategy	306		**4.21.7**	**Lagerungsstrategie**	**306**
4.21.8	Prevention of leakage through tank bottoms	307		**4.21.8**	**Vermeidung von Leckagen aus Tankböden**	**307**
4.21.9	Tank farm bund containment	310		**4.21.9**	**Auffangräume für Tanklager**	**310**
4.21.10	Reduce the generation of tank bottoms	311		**4.21.10**	**Verminderung von Tankbodenrückständen**	**311**
4.21.11	Tank cleaning procedures	311		**4.21.11**	**Tankreinigungsverfahren**	**311**
4.21.12	Colour of tanks	312		**4.21.12**	**Farbanstrich der Lagertanks**	**312**
4.21.13	Other good storage practices	312		**4.21.13**	**Sonstige gute Lagerungspraktiken**	**312**
4.21.14	In-line blending	313		**4.21.14**	**Inline-Blending**	**313b**
4.21.15	Batch blending	315		**4.21.15**	**Diskontinuierliche Mischanlagen**	**315**
4.21.16	Vapour recovery	315		**4.21.16**	**Dämpferückgewinnung**	**315**
4.21.17	Vapour destruction/ use	317		**4.21.17**	**Dämpfeverbrennung/-verwertung**	**317**
4.21.18	Vapour balancing during loading processes	318		**4.21.18**	**Gaspendelung bei Befüllungs- und Entleerungsvorgängen**	**318**
4.21.19	Bottom loading measures	319		**4.21.19**	**Maßnahmen bei der Untenbefüllung**	**319**
4.21.20	Tightly-sealed floors	319		**4.21.20**	**Versiegelte Oberflächen**	**319**
4.21.21	LPG odorant plant	319		**4.21.21**	**LPG-Odorieranlage**	**319**
4.21.22	Overground pipelines and transfer lines	320		**4.21.22**	**Oberirdische Rohrleitungen und Transportleitungen**	**320**
4.22	Visbreaking	321		**4.22**	**Visbreaking**	**321**
4.22.1	Deep thermal conversion	321		**4.22.1**	**Tiefe thermische Umwandlung**	**321**
4.22.2	Hydrovisbreaking	321		**4.22.2**	**Hydrovisbreaking**	**321**
4.22.3	Soaker visbreakers	321		**4.22.3**	**Soaker-Vibreaker**	**321**
4.22.4	Sour gas and waste water management	322		**4.22.4**	**Sauergas- und Abwasserbehandlung**	**322**
4.22.5	Reduction of coke formation in visbreakers	322		**4.22.5**	**Verminderung der Koksbildung in Visbreakern**	**322**
4.23	Waste gas treatments	324		**4.23**	**Abgasreinigung**	**324**
4.23.1	CO abatement techniques	324		**4.23.1**	**Maßnahmen zur Minderung von CO-Emissionen**	**324**
4.23.2	CO_2 emission control options	324		**4.23.2**	**Möglichkeiten zur Minderung von CO_2-Emissionen**	**324**
4.23.3	NO_x abatement techniques	325		**4.23.3**	**Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen**	**325**
4.23.4	Particulates	330		**4.23.4**	**Maßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen**	**330a**
4.23.5	Sulphur management system	335		**4.23.5**	**Schwefelmanagement**	**335**
4.23.6	VOC abatement techniques	351		**4.23.6**	**Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen**	**351**
4.23.7	Flares	360		**4.23.7**	**Fackelsystem**	**360**
4.23.8	Combined techniques to abate air pollutants	362		**4.23.8**	**Kombinierte Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen**	**362**
4.23.9	Odour preventing and control techniques	364		**4.23.9**	**Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Geruchsemissionen**	**364**
4.23.10	Noise prevention and control techniques	364		**4.23.10**	**Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Lärmemissionen**	**364**
4.24	Waste water treatments	365		**4.24**	**Abwasserbehandlung**	**365**
4.24.1	Management of waste water within a refinery	365		**4.24.1**	**Raffinerieabwassermanagement**	**365**
4.24.2	Sour water stripping (SWS)	367		**4.24.2**	**Sauerwasserstripper (SWS)**	**367**
4.24.3	Reduction and recovery of hydrocarbons from waste water	370		**4.24.3**	**Kohlenwasserstoffabscheidung/-rückgewinnung aus Abwasser**	**370**
4.24.4	Primary treatments	372		**4.24.4**	**Mechanische Abwasserbehandlung**	**372**
4.24.5	Secondary treatments	374		**4.24.5**	**Chemische Abwasserbehandlung**	**374**
4.24.6	Tertiary treatments	375		**4.24.6**	**Biologische Abwasserbehandlung**	**375**
4.24.7	Final treatments	376		**4.24.7**	**Weitergehende Behandlung**	**376**
4.24.8	Refinery waste water treatments	377		**4.24.8**	**Behandlung von Raffinerieabwasser**	**377**
4.25	Waste management	379		**4.25**	**Abfallmanagement**	**379**
4.25.1	Establishment of a waste management programme	379		**4.25.1**	**Einführung eines Abfallmanagementprogramms**	**379**

4.25.2	Sludge management and treatment	380		**4.25.2**	**Schlammmanagement und –behandlung**	**380**
4.25.3	Spent solid catalyst management	383		**4.25.3**	**Management von verbrauchtem festem Katalysator**	**383**
4.25.4	Recovery and recycling waste	385		**4.25.4**	**Abfallverwertung/Recycling**	**385**
4.25.5	Biodegradation of wastes	387		**4.25.5**	**Biologische Abfallbehandlung**	**387**
4.25.6	Stabilisation/solidification of waste	388		**4.25.6**	**Stabilisierung/Verfestigung von Abfällen**	**388**
4.25.7	Waste storage	390		**4.25.7**	**Abfalllagerung**	**390**
5	BEST AVAILABLE TECHNIQUES (BAT)	391		**5**	**BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN (BVT)**	**391**
5.1	Generic (whole refinery) BAT	395		**5.1**	**Allgemeine (für die gesamte Raffinerie geltende) BVT**	**395**
5.2	BAT for process/activity	402		**5.2**	**BVT für Prozesse/Aktivitäten**	**402**
6	**EMERGING TECHNIQUES**	**415**		6	IN ENTWICKLUNG BEFINDLICHE VERFAHREN	415
7	CONCLUDING REMARKS	419		**7**	**SCHLUSSBEMERKUNGEN**	**419**
8	**LIST OF REFERENCES**	**425**		8	LITERATURVERZEICHNIS	425
9	GLOSSARY	431		**9**	**GLOSSAR**	**431**
10	**ANNEXES**	**437**		10	ANHÄNGE	437
10.1	**Annex I. Environmental legislation and emission limit values applied to refineries**	**438**		10.1	Anhang I. Umweltschutzgesetzgebung und Emissionsgrenzwerte für Raffinerien	438
10.1.1	**EU and other international legislation**	**438**		10.1.1	EU und internationale Umweltschutzgesetzgebung	438
10.1.2	**EU+ national legislation and emission limit values**	**441**		10.1.2	Nationale Umweltschutzgesetzgebung und Emissionsgrenzwerte in EU+ Ländern	441
10.1.3	**Non-EU+ legislation and emission limit values**	**458**		10.1.3	Umweltschutzgesetzgebung und Emissionsgrenzwerte in Nicht-EU+ Ländern	458
10.2	**Annex II. Refinery configurations**	**460**		10.2	Anhang II. Raffineriekonfigurationen	460
10.2.1	**Configuration 1: hydroskimming + isomerisation unit**	**461**		10.2.1	Konfiguration 1: Hydroskimming + Isomerisationsanlage	461
10.2.2	**Configuration 2: catcracker configuration**	**462**		10.2.2	Konfiguration 2: FCC-Konfiguration	462
10.2.3	**Configuration 3: hydrocracker configuration**	**463**		10.2.3	Konfiguration 3: Hyrocracker-Konfiguration	463
10.2.4	**Configuration 4: complex refinery with hydroconversion and IGCC**	**464**		10.2.4	Konfiguration 4: Komplexe Raffinerie mit Hydrokonversion und IGCC	464
10.3	**Annex III. Refinery feedstock, intermediates and products**	**466**		10.3	Anhang III: Raffinerieeinsatz-, Zwischen- und Endprodukte	466
10.3.1	**Crude oil**	**466**		10.3.1	Rohöl	466
10.3.2	**Refinery intermediates and products**	**468**		10.3.2	Raffineriezwischen- und Endprodukte	468
10.4	**Annex IV. Submitted examples on cost-effectiveness of implementation of environmental technologies**	**471**		10.4	Anhang IV. Eingereichte Beispiele zur Kostenwirksamkeit von Umweltschutztechnologien	471
10.4.1	**Calculation of the cost-effectiveness of the implementation of a technique in a hypothetical case**	**471**		10.4.1	Berechnung der Kostenwirksamkeit einer Umweltschutztechnologie für einen hypothetischen Fall	471
10.4.2	**Cost-effectiveness data for SRU**	**472**		10.4.2	Daten zur Kostenwirksamkeit einer Schwefelrückgewinnungsanlage	472
10.4.3	**Compendium of cost-effectiveness data for some NO_x abatement techniques**	**472**		10.4.3	Zusammenstellung von Kostenwirksamkeitsbetrachtungen für verschiedene NO_x-Minderungsmaßnahmen	472
10.4.4	**Feasibility study on the applicability of NO_x environmental measures in two different refinery sites**	**475**		10.4.4	Feasibility-Studie für NO_x-Minderungsmaßnahmen an zwei verschiedenen Raffineriestandorten	475
10.5	**Annex V: Background information from TWG members for the different proposals of SO_2 and NO_x emission under the bubble concept**	**477**		10.5	Anhang V. Hintergrundinformationen zu den von den TWG-Mitgliedern vorgeschlagenen Glockengrenzwerten für SO_2 und NO_x	477

10.5.1	**Calculations based on BAT assumptions provided by the Netherlands**	**477**		10.5.1	Von den Niederlanden zur Verfügung gestellte Berechnungen auf der Basis von BVT	477
10.5.2	**Example provided by Austria**	**481**		10.5.2	Beispiel aus Österreich	481
10.5.3	**Two examples provided a TWG member**	**481**		10.5.3	Zwei von einem TWG-Mitglied eingebrachte Beispiele	481
10.5.4	**Italian proposals and justification for the given bubble figures**	**482**		10.5.4	Von Italien vorgeschlagene Glockenwerte und Begründung	482
10.5.5	**Concawe proposals and justifications for the given bubble figures**	**483**		10.5.5	Von CONCAWE vorgeschlagene Glockenwerte und Begründung	483
10.6	**Annex VI. Proposals from two Member States on the implementation of BAT in the refinery sector**	**486**		10.6	Vorschläge von zwei EU-Mitgliedsländern zur Anwendung der BVT im Raffineriesektor	486
10.6.1	**French proposals for the structure of some parts of Chapter 5**	**486**		10.6.1	Anhang VI. Vorschläge Frankreichs zur Strukturierung der Inhalte für einige Prozesse/Aktivitäten in Kapitel 5	486
10.6.2	**Italian proposals for the structure of some parts of Chapter 5.**	**490**		10.6.2	Vorschläge Italiens zur Strukturierung der Inhalte für einige Prozesse/Aktivitäten in Kapitel 5.	490

List of figures

Figure 1.1: Percentage of sulphur in the crude used in each European Country 3
Figure 1.2: Geographical distribution of the European refineries 8
Figure 1.3: Nelson complexity index of European refineries per country (average 6.1) 12
Figure 1.4: Evolution of the complexity of European refineries 13
Figure 1.5: Employment in European refineries as a function of the complexity of the refinery 14
Figure 1.6: Employment in the European refineries as a function of the crude capacity 14

Figure 2.1: General scheme of a complex oil refinery 23
Figure 2.2: Simplified process flow scheme for HF alkylation unit 26
Figure 2.3: Block scheme of a lubricating oil manufacturing plant 27
Figure 2.4: Simplified process flow scheme of a bitumen blowing unit 29
Figure 2.5: Simplified process flow scheme for fluid catalytic cracker 32
Figure 2.6: Simplified process flow scheme for a continuous catalytic reformer 34
Figure 2.7: Simplified process flow scheme for delayed coking unit 35
Figure 2.8: Simplified process flow scheme for a flexicoker 37
Figure 2.9: Simplified diagrams of the cooling systems used in refineries 38
Figure 2.10: Simplified flow diagram of a crude desalter 40
Figure 2.11: Simplified flow diagram of a fuel gas system 42
Figure 2.12: Simplified flow diagram of a heavy fuel oil system 43
Figure 2.13: Block flow scheme for IGCC 44
Figure 2.14: Typical layout of a boiler feed water preparation unit and a steam boiler 46
Figure 2.15: Simplified process flow scheme for a MTBE production process 49
Figure 2.16: Simplified process flow scheme for TAME production 49
Figure 2.17: Simplified process flow scheme for a part of a gas plant 51
Figure 2.18: Simplified process flow scheme of a distillate hydrodesulphurisation unit 56
Figure 2.19: Simplified process flow scheme for hydrocracker (single stage with recycle) 58
Figure 2.20: Sample of simplified process flow scheme for hydroconversion process (moving bed) 59
Figure 2.21: Hydrogen production by steam reforming and pressure-swing recovery 61
Figure 2.22: Simplified process flow scheme for an isomerisation unit 66
Figure 2.23: General flow diagram of the natural gas industry 69
Figure 2.24: Simplified scheme of a polymerisation unit 70
Figure 2.25: Simplified process flow diagram for a crude distillation unit 72
Figure 2.26: Simplified process flow scheme for high-vacuum distillation unit 73
Figure 2.27: Simplified process flow diagram of the mercaptan oxidation extraction process 75
Figure 2.28: Simplified process flow diagram of the caustic cascading system (mercaptan oxidation extraction and mercaptan oxidation sweetening) 75
Figure 2.29: Different type of storage tanks 77
Figure 2.30: Simplified process flow scheme for visbreaking unit 78

Figure 3.1: Example of specific emissions and consumptions found in European refineries 82
Figure 3.2: Specific CO_2 emissions from some European refineries as function of the Nelson complexity index 84
Figure 3.3: Specific NO_x emissions from some European refineries as function of the Nelson complexity index 85
Figure 3.4: SO_2 emissions from some European refineries as function of the crude capacity 88
Figure 3.5: Specific SO_2 emissions from some European refineries as function of the crude capacity 88
Figure 3.6: Specific SO_2 emissions from some European refineries against the Nelson complexity index 89
Figure 3.7: Energy intensity index vs. Nelson complexity index for some EU+ refineries 115
Figure 3.8: Sulphur and nitrogen contents in HFO (vacuum residues) according to their geographical origin 116
Figure 3.9: Petroleum coke commercial process 128
Figure 3.10: Historical and distribution trend of calculated annual SO_2 combustion bubble for EU refineries 131

Figure 4.1: Waste heat boiler applied to a catcracker 184
Figure 4.2: Treatment of the coking gas 209
Figure 4.3: Schematic presentation of the catalyst system 247
Figure 4.4: The bubble concept 269

Figure 4.5: Example of a process water integration scheme for a catcracker refinery configuration (10 Mt/yr) 279
Figure 4.6: Block diagram of an example of an optimised water/effluent routing for a refinery 282
Figure 4.7: Process flow diagram of a progressive distillation unit 291
Figure 4.8: Simplified scheme of an in-line blending system for gasoils (automotive diesel and heating oil) 315
Figure 4.9: Some examples of SCR retrofit situations in refineries (clean gas situations) 329
Figure 4.10: Simplified process flow diagram of an amine treating unit 336
Figure 4.11: Simplified process flow diagram of a sulphur recovery unit (CLAUS) unit 339
Figure 4.12: Simplified process flow diagram of a tail gas Claus unit (SCOT) unit 342
Figure 4.13: Simplified process flow scheme of a vapour recovery unit 356
Figure 4.14: Applicability different techniques for end-of-pipe gas treatment for VOC removal 358
Figure 4.15: Simplified process flow diagram of a flare system 360
Figure 4.16: Simplified process flow diagram of a sour water stripping unit (SWS) 368
Figure 4.17: Simplified process flow diagram of a typical refinery waste water treatment plant, including denitrification/nitrification biotreater. 377
Figure 4.18: Simplified process flow diagram of sludge handling and incineration 382

Figure 10.1: Scheme 1: Hydroskimming + isomerisation unit 463
Figure 10.2: Scheme 2: Catcracker configuration 465
Figure 10.3: Scheme 3: Hydrocracker configuration 466
Figure 10.4: Scheme 4: Complex refinery with hydroconversion and IGCC 467
Figure 10.5: Some values on the cost for the abatement of NO_x in different industrial sectors 475
Figure 10.6: Variable efficiency and cost of retrofitting of existing units (FRF/tonne NO_x reduced) 478
Figure 10.7: Daily SO_2 bubble variation and fuels breakdown – real refinery case (global annual average of 1200 mg/Nm^3) 486
Figure 10.8: Global sulphur balance in a refinery 492

List of tables

Table 1.1: Crude oil reserves and consumption per geographical region 2
Table 1.2: EU+ capacity for mineral oil refining 4
Table 1.3: Product demand development Western Europe 5
Table 1.4: Mineral oil product specifications 6
Table 1.5: Percentage of refineries built during different time periods 7
Table 1.6: Number of type of processes per country 9
Table 1.7: Percentage of EU+ refineries that have a certain process (per type of process) 10
Table 1.8: Capacity of the various processes in EU+ refineries 11
Table 1.9: European refineries by configuration 12
Table 1.10: Main air pollutants emitted by refineries and their main sources 15
Table 1.11: Main water pollutants (parameters) generated by refineries 17
Table 1.12: Main solid wastes generated by refineries 18

Table 2.1: Refinery units and their main products 24
Table 2.2: Metal content of residual oil 42
Table 2.3: Feedstocks, desired products and process objectives of hydrotreatments 54
Table 2.4: Feedstocks and desired products of hydrocracking processes 55
Table 2.5: Typical hydrotreating operating conditions 57
Table 2.6: Typical hydrocracker operating conditions 58
Table 2.7: Example of composition of petroleum coke used as well as the composition of the syngas produced in a oxygen-blown fluidised bed gasification process 61

Table 3.1: Environmental account of refinery processes 83
Table 3.2: Volume of flue gas generated by EU refineries 86
Table 3.3: SO_2 discharged to atmosphere as an average from 70 European refineries and a split of total refinery emissions as an example for SO_2 emissions. 87
Table 3.4: Trends of sulphur distribution in western European refineries (data in kt/yr) 89
Table 3.5: Historical trend sulphur output distribution European refining industry 90
Table 3.6: Emission factors according to stratified USAEPA-method for the assessment of fugitive emissions 91
Table 3.7 VOC emissions from a refinery with a capacity of 10Mt/yr 92
Table 3.8: Representative concentrations of pollutants in typical refinery effluents before treatment 93
Table 3.9: Typical refinery influent/effluent annual average composition and load 94
Table 3.10: Percentage of each type of waste in a refinery 95
Table 3.11: Estimated utilities and chemical consumption for the various alkylation techniques 96
Table 3.12: Air emissions generated by the alkylation processes 96
Table 3.13: Waste water generated by alkylation processes 97
Table 3.14: Solid waste generated by the alkylation techniques 97
Table 3.15: Consumption data of deasphalting units 98
Table 3.16: Consumption data of aromatic extraction units 98
Table 3.17: Typical utility consumption of high pressure hydrogenation unit 99
Table 3.18: Typical utility consumption of solvent dewaxing and aromatic extraction units together 99
Table 3.19: Typical utility consumption of hydrofinishing units 99
Table 3.20: Typical utility consumption of catcrackers 101
Table 3.21: Emission data and factors found in catcrackers 101
Table 3.22: Range and examples of emissions of CO_2 from catcrackers 102
Table 3.23: Examples of CO from catcrackers running 102
Table 3.24: Range and examples of nitrogen oxide emissions from catcrackers 102
Table 3.25: Examples of particulate emissions from catcrackers (lower values correspond to FCC with abatement techniques) 103
Table 3.26: Example of composition of particulate matter generated by catcrackers when feedstock is hydrotreated 103
Table 3.27: Sulphur oxide emissions from catcrackers (with and without abatement techniques) 104
Table 3.28: Waste water emissions generated by catcrackers 104
Table 3.29: Solid wastes generated in the catcracking 105
Table 3.30: Typical utilities requirements for catalytic reforming 106
Table 3.31: Examples of emission to air generated by catalytic reforming 106
Table 3.32: Example of composition of the sludges generated in the unit separator sludge of an ultraformer 107
Table 3.33: Utility requirements of a delayed coking process 108

Table 3.34: Utility requirements in the flexicoking process 108
Table 3.35: Typical utility requirements in the calcinating unit 108
Table 3.36: Typical chemical characterisation of the sludge generated in the coker 109
Table 3.37: Cooling needs in a refinery 110
Table 3.38: Typical cooling duty according to temperature range 110
Table 3.39: Environmental impact of different cooling systems for a typical refinery 111
Table 3.40: Typical operating conditions of desalting process 112
Table 3.41: Composition of the waste water generated in the desalting process 112
Table 3.42: Properties of the fuels used within a refinery 116
Table 3.43: Chemical properties of several typical heavy liquid oils 116
Table 3.44: Air emissions from a power plant fired with refinery fuel gas 117
Table 3.45: Air emissions from a power plant fired with heavy fuel oil (primarily visbreaker residue, up to 7 % S) 118
Table 3.46: Air emissions from the power plant of the Mider refinery buring refinery liquid residue 118
Table 3.47: CO_2 emission factors for different types of fuels 118
Table 3.48: NO_x emissions ranges for existing installations 119
Table 3.49: Particulate emissions ranges for existing installations 120
Table 3.50: Sulphur dioxide emissions ranges for existing European refineries 121
Table 3.51: Utility requirements in the etherification processes 122
Table 3.52: Hydrogen consumption data 124
Table 3.53: Utility requirements for different hydrotreatments 124
Table 3.54: Catalysts used in hydrotreatments 124
Table 3.55: Examples of air emission generated by hydrotreatment units 125
Table 3.56: Utility consumption of hydrocracking units 126
Table 3.57: Utility requirements for steam reforming 127
Table 3.58: Composition of product hydrogen in steam reforming 127
Table 3.59: Bitumen characteristics that can be used as partial oxidation feedstock 128
Table 3.60: Example of air emissions generated by heavy fuel gasification 129
Table 3.61: Utility requirements in the isomerisation processes 134
Table 3.62: Utilities and chemical requirements of an adsorption process 134
Table 3.63: Example of utility consumption in natural gas plants 136
Table 3.64: Releases to the environment commonly associated with the natural gas processes 136
Table 3.65: Emission factors for gas sweetening plants 137
Table 3.66: Utility consumption in polymerisation process 138
Table 3.67: Utility requirements for atmospheric and vacuum distillation units 139
Table 3.68: Examples of air emissions generated by crude oil and vacuum distillation units 140
Table 3.69: Typical utility consumption of catalytic dewaxing units 141
Table 3.70: Examples of waste water generated by caverns 144
Table 3.71: Composition of the sludge taken from four different sewer systems close to the storage tanks 145
Table 3.72: Utility consumptions fo a visbreaker 146
Table 3.73: Example of air emissions generated by visbreaking processes 146
Table 3.74: Composition of the waste water produced in visbreaking 147
Table 3.75: Examples of air emissions generated by sulphur recovery units 148
Table 3.76: Examples of analysis of refinery sludges 151
Table 3.77: Waste generation of an European refinery 152
Table 3.78: Composition of spent catalysts from various sources in % w/w 153

Table 4.1: Information contained in the description of each technique included in Chapter 4 160
Table 4.2: Deasphalting-Unit Energy-Reduction Economics 167
Table 4.3: Emission factors for cracking (units in kg/1000 litres of fresh feed) 182
Table 4.4: Catalytic feed hydrotreatment (typical feeds being atmospheric residue and vacuum gas oil) 183
Table 4.5: Economics of SCR applied to FCC units 187
Table 4.6: Main cost factors for a Selective Catalytic Reduction (SCR) installation (raw gas) after the FCC-plant 188
Table 4.7: Economics of SNCR applied to FCCs 189
Table 4.8: Economic data of third cyclone applied to FCCs 190
Table 4.9: Economic data of ESP applied to FCCs 191
Table 4.10: Achievable emission levels for wet scrubbers 195
Table 4.11: Emission values for petroleum coke production plants (calcination of green coke) 206
Table 4.12: Possible effect on the main pollutants of the techniques to consider for the determination of BAT in the energy system 220

Table 4.13: Sulphur, nitrogen and metal content of fractions suitable to be used as liquid refinery fuels 228
Table 4.14: Economics of a liquid refinery fuel desulphurisation 229
Table 4.15: Expected CO emissions from furnaces and boilers with optimal burner and design 230
Table 4.16: Expected CO_2 emissions from furnaces and boilers with optimal burner and design 230
Table 4.17: Expected NO_x emissions from furnaces and boilers with optimal burner and design 230
Table 4.18: Expected particulate emissions from furnaces and boilers with optimal burner and design 230
Table 4.19: Expected metal emissions from furnaces and boilers with optimal burner and design 231
Table 4.20: Expected SO_x emissions from furnaces and boilers 231
Table 4.21: Expected air emissions from gas turbines with optimal design 233
Table 4.22: Economics of two IGCC plants of European refineries 236
Table 4.23: NO_x control and abatement techniques considered to be applied into energy systems 213
Table 4.24: NO_x emissions achieved with low and ultra-low-NO_x burners for different type of equipment 237
Table 4.25: NO_x emissions achieved with dry low-NO_x combustors for different types of equipment. 238
Table 4.26: NO_x emissions achieved with flue gas recirculation for different types of equipment 239
Table 4.27: NO_x emissions achieved with diluent injection for different types of equipment 240
Table 4.28: NO_x emissions achieved with SNCR for different types of equipment 241
Table 4.29: Examples and main cost factors for a Selective Non Catalytic Reduction (SNCR) 242
Table 4.30: Power plant of the Mider refinery in Germany, raw gas and clean gas concentration 243
Table 4.31: Main cost factors for a Selective Catalytic Reduction (SCR) 244
Table 4.32: Main cost factors for a Selective Catalytic Reduction (SCR) 245
Table 4.33: Energy consumption of the progressive crude distillation when the same plant is used to process two types of crude oil 292
Table 4.34: VOC controls in storage 303
Table 4.35: Emissions values for vapour recovery plants during the loading of motor gasolines 316
Table 4.36: Efficiencies of the Claus process 339
Table 4.37: Expected overall sulphur recovery yield, the resulting additional recovered sulphur and the SO_2 emissions (dry basis) after incineration 344
Table 4.38: Cross-media effects associated to some of the TGTU 344
Table 4.39: Operating costs of some TGTU units 345
Table 4.40: Economics of tail gas treatment units of the sulphur recovery units 346
Table 4.41: Approximate number of commercial installations in the world 347
Table 4.42: Achieved environmental benefits of the desulphurisation processes 349
Table 4.43: Cross-media effects of the desulphurisation processes 350
Table 4.44: Operational data of the desulphurisation processes 350
Table 4.45: VOC control technique applied to refinery 355
Table 4.46: Total erected cost of a Vapour Recovery Unit 359
Table 4.47: VOC control technique applied to refinery 353
Table 4.48: Economics and performance of Sour Water Strippers 360
Table 4.49: VOC controls in oily water operations 372
Table 4.50: Emission concentration and loads found in good operated WWTP 378

Table 10.1: Main EU legislation affecting refineries 441
Table 10.2: Main legislation affecting emissions to air 442
Table 10.3: Air pollutants affected by main legislation 443
Table 10.4: Summary of environmental legislation in Austria 444
Table 10.5: Emission limit values applied to Austrian refineries 445
Table 10.6: Summary of emission limit values in Belgium applied to refineries 447
Table 10.7: Summary of environmental legislation and emission limit values in Finland applied to refineries 448
Table 10.8: Emission limit values applies to French refineries 449
Table 10.9 Legal basis and regulations alongside the process chain 450
Table 10.10 Emission control requirements laid down in the TA Luft (1986) 451
Table 10.11 Limit values for discharges into water for petroleum refining plants 453
Table 10.12: Requirements for discharges from cooling circuits of industrial processes 453
Table 10.13: Thresholds according to the water charges act 454
Table 10.14: Emission limit values for air emissions applied in Ireland 455
Table 10.15: Emission limit values for discharges to water applied in Ireland 456
Table 10.16: Dutch legislation, regulations and targets 458
Table 10.17: Examples of crude oil types and compositions 468
Table 10.18: Content of certain metals in some crude compared to other published data 470
Table 10.19: Example of abatement technology cost for a new installation, emission reduction

and emissions remaining after the application of the technology. 473
Table 10.20: Cost effectiveness (kEUR/tonne abated) starting from different percentages of reduction and considering that the previous technology should be replaced 100% 474
Table 10.21: Summary of calculated SO_x and NO_x bubbles from the cases described in this section and presented in following tables 480
Table 10.22: Description of 6 different cases of refinery firing and flue gas treatment 481
Table 10.23: Assumed and calculated SO_2 emissions and bubbles for the different cases described in Table 10.22 481
Table 10.24: Assumed and calculated NO_x emissions and bubbles for the different cases described in Table 10.22 482
Table 10.25: Variation of the Bubble Results from Use of Fuels with Varying Sulphur Content with and without FGD 485
Table 10.26: Real emissions and legal limits of a EU+ refinery 487
Table 10.27: Variation of the Bubble Results from Use of Fuels with Varying Sulphur Content with and without FGD 487

AUFBAU UND STRUKTUR DES MERKBLATTES

Zusammen mit weiteren Referenzdokumenten dieser Reihe betrifft dieses BVT-Merkblatt die unter Ziffer 1.2 Anhang 1 der Richtlinie 96/61/EG des Rates genannte industrielle Tätigkeit, nämlich die Mineralöl- und Gasraffination.

Die Mineralöl- und Gasbranche untergliedert sich in vier weitgefasste Sektoren: Erkundung und Förderung von Erdöl und Erdgas, Transport, Raffination sowie Marketing und Vertrieb. Das vorliegende Dokument betrifft nur die Raffinationsbranche beider Sektoren (Mineralölraffinerien und Erdgasanlagen) und insbesondere die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Aktivitäten und Prozesse. In der Tabelle wird auf andere Referenzdokumente für die angegebenen verwandten Tätigkeitsbereiche verwiesen.

Abschnitt im vorliegenden Dokument	**Im vorliegenden Dokument verwendete Bezeichnung der Aktivität**	**Teilaktivitäten oder -prozesse der einzelnen Prozesskategorien**	**Verweis auf weitere Informationen**
2	Alkylierung	HF-, H_2SO_4-Alkylierverfahren	
3	Grundölherstellung	Entasphaltierung, Aromatenextraktion, Hochdruckhydrierung, Entparaffinierung, Paraffinverarbeitung und Schmierölhydrofinishing	
4	Bitumenherstellung		
5	Katalytisches Kracken	Alle Arten von katalytischen Spaltanlagen je nach Einsatzstoff und Verfahrensbedingungen	
6	Katalytisches Reformieren	Kontinuierliches, zyklisches und semiregeneratives Verfahren	
7	Verkokung	Delayed- und Fluid-Coking und Kokskalzinierung	
8	Kühlsysteme		BVT-Merkblatt Industrielle Kühlsysteme
9	Entsalzung		
10	Energiesystem	Kraftwerksanlagen für Raffinerien einschließlich aller in den EU-Raffinerien eingesetzten Technologiearten und Brennstofftypen	BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen
11	Veretherung	MTBE-, ETBE- und TAME-Herstellung	
12	Gastrennverfahren	Trennung von leichten Erdölfraktionen (z. B. Raffinerieheizgas, Flüssiggas)	
13	Wasserstoff verbrauchende Verfahren	Hydrospaltung, Hydroraffination, Hydrofining und -treating, Hydrokonversion, hydrierende Verarbeitungs- und Hydrierverfahren	
14	Wasserstoffherstellung	Vergasung (Koks und Schweröle), Dampfreformierung und Wasserstoffreinigung	
15	Integriertes Raffinerie-Management	Aktivitäten des Umweltmanagements, Betriebsmittelmanagement und Gesamtmanagement von Raffinerien (Lärm, Geruch, Sicherheit, Wartung)	
16	Isomerisation	C_4-, C_5- und C_6-Isomerisation	
17	Erdgasanlagen	Verfahren in Verbindung mit der Verarbeitung von Erdgas	
18	Polymerisation	Polymerisation, Dimerisation und Kondensation	
19	Primärdestillations-Anlagen	Anlagen für die atmosphärische und Vakuumdestillation	
20	Produktraffination	Süßung und Raffination des Fertigprodukts	
21	Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen	Lagerung, Mischung, Verladung und Entladung von Raffineriestoffen	BVT-Merkblatt Lagerung
22	Visbreaking		
23	Verfahren zur Emissionsverringerung(nur in Kapitel 2)	Zusammenführung der Inhalte bezüglich Abgas, Abwasser und Abfallstoffen in Kapitel 2.	
23	Abgasreinigung		BVT-Merkblatt Abgas und Abwasser
24	Abwasserbehandlung		BVT-Merkblatt Abgas und Abwasser
25	Abfallwirtschaft	Behandlung, Entsorgung und Verbrennung von Abfall	
26	Überwachung (nur in Kapitel 3)		BVT-Merkblatt Monitoring

Aus der obigen Tabelle ist ersichtlich, dass die betrachteten Prozesse und Aktivitäten mehrheitlich dem Sektor der Minerölraffinerien zuzuordnen sind. Die einzige Ausnahme ist Ziffer 17, bei der es um die Prozesse in Erdgasanlagen (im vorliegenden Dokument zur Kennzeichnung des industriellen Sektors verwendete Bezeichnung) geht. In diesen Anlagen finden zum Teil auch nachgeschaltete

Reinigungsverfahren Anwendung (in Ziffer 23 bis 25), die in Mineralölraffinerien eingesetzt werden, und aus diesem Grund wird zwischen diesen beiden Sektoren nicht unterschieden.

Einige Prozesse oder Aktivitäten, die in Raffinerien zu finden sind, wurden im vorliegenden Dokument nicht oder nur teilweise berücksichtigt, da sie in anderen Referenzdokumenten behandelt werden. Beispiele:

- Steamcrackinganlage für die Herstellung niederer Olefine, die Herstellung von Aromaten (d. h. BTX), Cyclohexan und Cumol oder Alkylierung von Aromaten im BVT-Merkblatt Organische Grundchemikalien
- Energieerzeugungsverfahren bei Verwendung von handelsüblichem Heizöl, Erdgas oder Gasöl im BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen
- Ferner gelten für Raffinerien auch die horizontalen BVT-Merkblätter Industrielle Kühlsysteme, Monitoring, Lagerung, Abwasser- und Abgasbehandlung.

Die Technische Arbeitsgruppe vertritt den Standpunkt, dass die Bodensanierungsverfahren nicht in den Bereich des vorliegenden BVT-Merkblatts fallen, da mit diesen Verfahren die Emissionen weder verhindert noch reduziert werden. Vielmehr handelt es sich dabei um Methoden zur Sanierung bereits kontaminierter Böden.

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, they are transformed into different products as:

- fuels for cars, trucks, aeroplanes, ships and other forms of transport
- combustion fuels for the generation of heat and power for industry and households
- 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 processed in a number of different refining facilities. The combination of these processing units to convert crude oil and natural gas into products, including its 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

The economic and political worldwide refining industry has undergone considerable changes. The increased effort in oil and gas exploration and production as well as cost reductions achieved in those activities has resulted in a worldwide maintenance of the total world reserves.

Oil provides 42 % of the European Union's (EU) energy requirement, and 94 % of the fuels required for transport. The health and viability of the refining industry is of critical strategic importance to the Union for maintaining a successful and internationally competitive position for industry as a whole, and for providing competitively priced products to consumers.

The refining industry has suffered from a structural distillation overcapacity most of the time since the oil crisis in 1973/1974. Only in the early 1980s, early 1990s and last years were attractive margins achieved due to high oil prices at those times. Moreover, severe competition costs, environmental compliance of the refining industry and regulatory uncertainty have added to the decrease in profitability in certain periods. This long-lasting recession 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.

However co-operation in the form of partnerships, alliances, joint ventures or mergers between companies, governments and local communities, contractors and suppliers has led to significant cost reductions. This trend is also fuelled by increased environmental awareness in society at large and is supported by the current process of harmonisation of legislation, particularly within Europe. Examples of new forms of co-operation are the recent (mid-1998) downstream merger between BP and Mobil which started as a partnership in refining and marketing in 1996 and secured reportedly significant pre-tax cost savings. Recently a Total-Fina-Elf merger and an Esso-Mobil merger were concluded. A further recent example is the refining capacity exchange between Statoil (Mongstad-Norway) and Shell (Sola/Pernis-Netherlands).

Some European refineries have been closed in the last 20 years, but crude oil processing capacity has increased in recent years, mainly by ‘capacity creep’ (debottlenecking, improvement in equipment reliability and longer cycles between turnarounds) to cope with the low but steady increase in product demand of 1 - 2 % per year in Europe. Worldwide ‘capacity

creep' is estimated to be 'equivalent to six to ten additional world scale refineries going on stream every year'.

The crude oil refining industry is complex, with the following issues at stake in Europe:

Feed stock: steady production and a shift towards lighter (North Sea) crudes specifically in the North of Europe. World reserves 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.

RESERVES (Mt)	1990	1993	1996	1999
Europe	2400	2200	2500	2800
North America	5300	5000	11500	8700
South and Central America	17600	17350	11300	12200
USSR (former)	8200	8100	9100	8900
China	3200	3200	3300	3400
Middle East	89300	89600	91600	92000
Africa	7800	8430	9000	10200
Other Regions	3000	2790	2400	2600
Total	**136800**	**136670**	**140700**	**140800**
CONSUMPTION (Mt)				
Europe	217.5	256.6	328.1	755.2
North America	656.5	653.8	660.7	1047.1
South and Central America	229.8	257.0	313.9	218.8
USSR (former)	570.7	402.3	352.6	182.0
China	138.3	144.0	158.5	200.0
Middle East	861.9	945.8	983.3	215.0
Africa	320.7	332.2	359.6	115.6
Other Regions	184.7	190.8	204.9	728.7
Total	**3180.1**	**3182.5**	**3361.6**	**3462.4**

Table 1.1: Crude oil reserves and consumption per geographical region
Source: [247, UBA Austria, 1998], [246, BP-AMOCO, 2001]

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 around 1.0 and 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, of 1.2 % S in the Mediterranean and of 0.64 %S in the 'Others'. The availability of the type of crude oil to refineries is not the same. In Figure 1.1, the differences in average sulphur content of the crude feedstock of refineries in different regions/countries are stated.

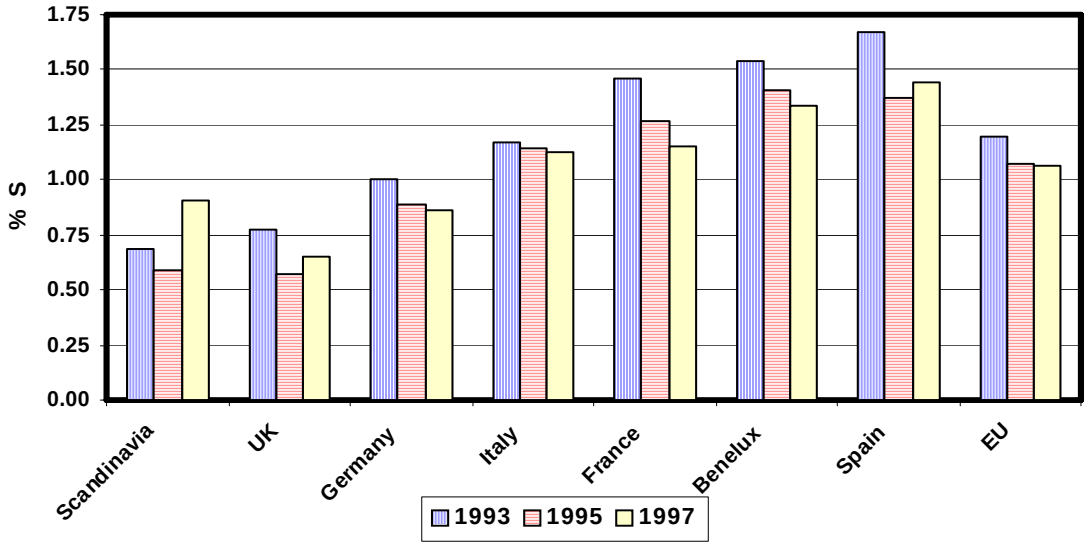


Figure 1.1: Percentage of sulphur in the crude used in each European Country
Source: [261, Canales, 2000]

Some local factors for those differences are the following:

- location close to oil fields where low-sulphur crudes are produced (freight for crude from the North Sea to Mediterranean costs up to 1 $/bbl, so low-sulphur crudes from the North Sea are rarely processed in the Mediterranean area.)
- refinery equipped with insufficient desulphurization / 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. luboil production).

Any refinery that is not influenced by local factors such as those mentioned above will try to process high-sulphur crudes to the maximum extent, as their prices are considerably lower. (e.g. in September 1999 Platt's quoted Arab heavy with sulphur content 2.8 % was 1.1 $/bbl cheaper than Arab Light with sulphur content 1.8 %). If the flexibility of refineries would be theorically high, the product slate would be altered to suit market requirements irrespective of the crude type by the inclusion of conversion units. As consequence of that all refineries would continuously be running on the cheapest crude available, which probably would be very heavy and high-sulphur [253, MWV, 2000] [310, Swain, 2000].

Refinery capacity: excess in primary processing capacity, some 'misfits' (incompatibility between production and market demand) and excess in conversion capacity. European downstream sectors show too many refineries producing too much gasoline. Table 1.2 shows the charge and production capacity of European oil refineries for European Union countries and Switzerland and Norway (hereafter called EU+ or European). The table also reflects capacities per type of process. The EU+ crude oil capacity in 1999 was around 700 million tonnes per year with Italy and Germany having the greatest capacity.

Charge capacity, Mm^3/yr

Country	Number of refineries	Crude	Vacuum distillation	Coking	Thermal operations	Catalytic cracking	Catalytic reforming	Catalytic hydrocracking	Catalytic hydrorefining	Catalytic hydrotreating
Austria	1	12.2	3.8		1.0	1.6	1.3	3.0	2.9	2.3
Belgium	5	41.7	15.8		3.7	6.5	6.0		13.4	16.2
Denmark	2	7.8	1.3		3.1		1.2		0.6	2.5
Finland	2	11.6	5.5		2.0	2.6	2.5	1.2	6.0	3.4
France	15	113.0	44.6		9.0	21.4	15.4	0.9	11.2	46.9
Germany	17	130.3	50.3	7.0	12.1	19.5	22.9	7.0	43.3	54.0
Greece	4	22.9	7.9		2.8	4.2	3.3	1.6	5.0	10.1
Ireland	1	3.9					0.6		0.8	0.6
Italy	17	141.9	44.6	2.6	24.2	17.4	16.4	11.4	20.3	42.6
Netherlands	6	69.0	25.0	2.1	7.0	6.1	10.0	6.2	5.0	32.5
Norway	2	15.0		1.5	1.8	3.1	2.2		2.0	6.2
Portugal	2	17.7	4.5		1.4	1.8	2.9	0.5	1.8	8.4
Spain	10	77.3	25.0	1.7	8.6	11.1	12.0	0.9	4.9	26.3
Sweden	5	24.8	7.8		3.6	1.7	4.1	2.8	4.1	11.0
Switzerland	2	7.7	1.4		1.2		1.6	0.4	1.6	4.3
UK	13	107.6	46.9	3.9	5.5	26.1	21.4	3.2	15.0	50.2
EU+	104	804.3	284.4	18.9	86.7	123.2	123.8	39.1	137.9	317.5

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, hydrorefining and hydrotreatment are included in hydrogen-consuming processes.
Catalytic hydrorefining: Includes processes where 10 % of the feed or less is reduced in molecular size. It includes desulphurisation of atmospheric residues and heavy fuel gas oil, catalytic cracker treatments and mid-distillates.
Catalytic hydrotreating: No reduction in molecular size of feed occurs. It includes pretreatment of catalytic reformer feed, naphtha desulphurisation, naphtha olefin/aromatic saturation, straight-run distillate, pretreating catalytic cracker feed, pretreatments of other distillates and polish of base oils.

Production capacity, Mm^3/yr

Country	Alkylation	Polymerisation Dimerisation	Aromatics	Isomerization	Base Oil production	Etherification	Hydrogen (MNm^3/d)	Coke (t/d)	Sulphur (t/d)	Bitumen
Austria				0.6		0.1			180	0.1
Belgium	0.8			0.1		0.3	4.4		1184	1.5
Denmark				0.3						0.5
Finland	0.2	0.02				0.2	0.6		156	0.7
France	1.1	0.35	0.3	4.0	2.3	0.2	1.3	701	850	2.6
Germany	1.4	0.14	3.8	3.4	1.5	0.9	35.5	3570	1982	5.2
Greece	0.1	0.51		1.2	0.2	0.1	0.5		186	0.3
Ireland									2	
Italy	2.1	0.18	1.3	5.2	1.6	0.3	6.5	2000	1410	1.3
Netherlands	0.7		1.5	0.8	0.7	0.2	4.1		823	0.8
Norway		0.67		0.2				610	24	
Portugal	0.3		1.0						180	
Spain	0.9		1.9	0.8	0.5	0.6	3.0	1250	703	2.8
Sweden		0.20		1.6	0.1		1.3		312	1.7
Switzerland				0.6						0.3
UK	5.4	0.97	0.9	5.6	1.4	0.2	2.7	2300	612	3.5
EU+	13.1	3.04	10.7	24.6	8.3	3.2	59.9	10431	8604	21.0

Aromatic production is included in the LVOC BREF, although some refineries have it.

Table 1.2: EU+ capacity for mineral oil refining
Source: Data from [73, Radler, 1998] reviewed by the TWG

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 the rebalance demand for lighter transport fuels. Official figures for nameplate capacity show small further capacity reductions to 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 in particular having a large supply deficit. 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 shows the Mediterranean region to be in line with the rest of Europe. Even in the most favourable scenario, European refining capacity will almost certainly exceed demand for at least the next decade. International trading opportunities will only have a limited impact on Europe's over-capacity. There is a refining capacity surplus of 70 - 100 million tonnes per year (equivalent to 9 to 13 refineries) in the EU.

Economics: low refinery margins and low return on investment stimulate refiners either to look at other products such as electricity, hydrogen and petrochemicals with higher margins or to shut down (e. g. Sola in Norway).

Political: the political pressures and the economic recession in some regions of the world will have a significant bearing on European economies and the pace at which upgrading of refineries or even new refinery projects will be undertaken world-wide.

Product market: growing demand for kerosene and diesel; a stable demand for gasoline; a declining demand for light heating oil and heavy fuel oil; and an increasing demand for petrochemicals. Competition is expected from refineries in the Russian Federation and the Middle East. A picture for the demand in Western Europe is presented in Table 1.3.

	Demand 1995		Average annual growth in %
Refinery products	**Mt**	**% of total**	**1995 - 2010**
Naphtha chemical feed stock	40	7	1.5
Gasoline	125	20	0.7
Jet fuel (kerosene)	40	7	2.7
Diesel	115	19	2.3
Fuel oil (Light inland)	110	18	-1.4
Heavy fuel oil for electricity	75	13	-2.6
Heavy fuel oils for bunker	30	5	0.7
Other products *	65	11	-
TOTAL	600	100	-

Notes:
- Values in the table corresponding to Austria, Belgium, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Ireland, Italy, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland, Turkey, United Kingdom together.
- * Other products (in 1995 at 65 Mt) include lubes and bitumen products and refinery fuel (estimated at 38.7 Mt/yr).

Table 1.3: Product demand development Western Europe
Source: [118, VROM, 1999]

Product quality: cleaner fuels. New specifications require reductions 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 phasing out of lead from gasoline will be further pursued. The trend is that environmental quality requirements will become more stringent for all refinery products. These requirements will be especially true for automotive fuels (Auto-Oil I and II) (see Table 1.4).

Refinery product	Unit	Product specification Before 2000	Auto-Oil I 2000	Auto-Oil II 2005
Gasoline				
Sulphur	ppm	500 max.	150 max.	50 max.
Aromatics	% v/v	no spec	42 max.	35 max.
Olefins	% v/v	no spec	18 max.	? max.
Benzene	% v/v	5 max.	1.0 max.	? max.
Evaporation at 100°C (summer)	%	65/70 max.	46 min.	? min.
Evaporation at 150°C (winter)	%	--	75 min.	? min.
RVP, summer	kPa	80	60 max.	?
Oxygen	%	2.5 max.	2.3 max.	? max.
Diesel				
Sulphur	ppm	500 max.	350 max.	50 max.
Cetane number		49 min.	51 min.	? min.
Density @ 15°C	kg/m^3	860 max.	845 max.	? max.
T95 %	°C	370 max.	360 max.	? max.
Polycyclic Aromatics	% w/w	none	11 max.	? max.
Heating gas oil				2008
Sulphur	(% w/w)			0.1 max
Inland heavy fuel oil				2003
Sulphur	(% w/w)			1
Bunker fuel oil in SO_x emission control zones				IMO-2003
Sulphur	(% w/w)			1.5

Table 1.4: Mineral oil product specifications
Sources: [118, VROM, 1999], [61, Decroocq, 1997] and EP decision of 29/6/98

Moreover, EU acidification will put 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 will require additional investments, particularly in desulphurisation capacity, adding more pressure to the restructuring process of the sector mentioned above.

Environmental: emission reduction from refineries is a major issue. As regards the future, refinery fuel consumption will be higher because of increased conversion (consumption at 49 Mt/yr at current energy efficiency). The composition of the refinery fuel will be adapted and cannot excluded that the use of the liquid refinery fuel component (estimated at 11 Mt/yr in 1995) may be phased out. Such a reduction of use of liquid refinery fuels, some of them residual components, leads further to more distillation residue upgrading investments (like coking, thermocracking or gasification) (on top of the reduced demand for HFO by some 25 Mt/yr by 2010) [118, VROM, 1999].

Automation: application of information techniques features such as enhanced process control and management's systems. These investments have enabled considerable cost/manpower savings and efficiency improvements.

1.3 European refineries

There are currently around hundred crude oil refineries spread around the EU+ countries. Of these refineries, 10 are specialist refineries producing mainly lubricating oil basestocks or bitumen. It is difficult to be precise about the actual numbers as there are several situations where, as a result of amalgamations, what were separate refineries are now managed as one, sharing some facilities, even though the component parts may be some kilometres apart. Germany and Italy are the countries with the most refineries in Europe. Luxembourg has none. Four on-shore natural gas plants have been identified in Europe. Table 1.2 above also shows the distribution of European refineries by country. As can be seen in the map at Figure 1.2, 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 Netherlands (5); Antwerp Belgium (5) and Sicily Italy (4).

As a result of over-capacity in the European refinery sector, very few new oil refineries have been built in the last twenty-five years. In fact, only nine percent of the existing refineries have been built in this period and only two percent in the last ten years, 95 % built before 1981 and 44 % before 1961 (see Table 1.5). 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.

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
Total	**103 ***		
* Refinery in Martinique not included within the table. Some refineries have been demolished recently.			

Table 1.5: Percentage of refineries built during different time periods
Source: CONCAWE

Four on-shore natural gas plants have been identified in Europe. Three have been identified in the Netherlands and one in Norway.

N	Country	Refinery location
1	Austria	Schwechat
2-6	Belgium	Antwerp
7	Denmark	Fredericia
8		Kalundborg
9	Finland	Naantali
10		Porvoo
11,12	France	Dunkirk
X		Martinique
13		Petit Couronne
14		Reichstett-Vendenheim
15		Donges
16		Feyzin
17		Grandpuits
18		Gonfrevill l'Orcher
19		Port Jerome
20		Notre Dame Gravenchon
21		La Mede
22		Berre l'Etang
23		Fos sur Mer
24		Lavera
25	Germany	*Hamburg Grasbrook*
26		*Hamburg-Neuhof*
27		Hamburg-Harburg
28		Hamburg-Wilhelmsburg
29		Godorf
30		Wesseling
31		Ingolstadt
32		Ingolstadt/Vohburg/Neustadt
33		Karlsruhe
34		Spergau/Leuna
35		Heide
36		Burghausen
37		Schwedt
38		*Salzbergen*
39		Gelsenkirchen
40		Wilhelmshaven
41		Lingen
42	Greece	Thessaloniki
43		Asprogyrgos
44		Elefsis
45		Aghii Theodori
46	Ireland	Whitegate
47	Italy	Livorno
48		Porto Marghera
49		Pavia
50		Taranto
51		Falconara Marittima
52		La Spezia
53		Augusta, Siracusa
54		Busalla
55		Priolo Gargallo

N	Country	Refinery location
56	Italy	Frassino, Mantova
57		Gela, Ragusa
58		Siracusa
59		Milazzo, Messina
60		Roma
61		Sarroch
62		S. Martino Di Trecate
63		Cremona
64	Netherlands	Rotterdam
65		Rotterdam
66		Europoort
67		Pernis
68		Vlissingen
69		*Amsterdam*
69.a		Den Helder/Emmen
69.b		Uithuizermeeden
70	Norway	Slagen
71		Kårstø
72		Mongstad
73	Portugal	Leca da Palmeira-Porto
74		Sines
75	Spain	Tarragona
76		Castellón de la Plana
77		Huelva
78		Algeciras-Cádiz
79		Tenerife
80		Somorrostro-Vizcaya
81		Cartagena-Murcia
82		La Coruña
83		Puertollano-Ciudad Real
84		*Tarragona*
85	Sweden	Gothenburg
86		Gothenburg
87		*Gothenburg*
88		*Nynashamn*
89		Brofjorden-Lysekil
90	Switzerland	Cressier
91		Collombey
92	U. Kingdom	South Killingholme
93		Killingholme S. Humberside
94		Fawley
95		Milford Haven
96		Coryton Essex
97		Port Clarence
98		*Ellesmere Port*
99		Stanlow
100		Grangemouth
101		*Dundee*
102		Pembroke, Dyfed
103		*Llandarcy, Neath*
104		*Shell Haven*

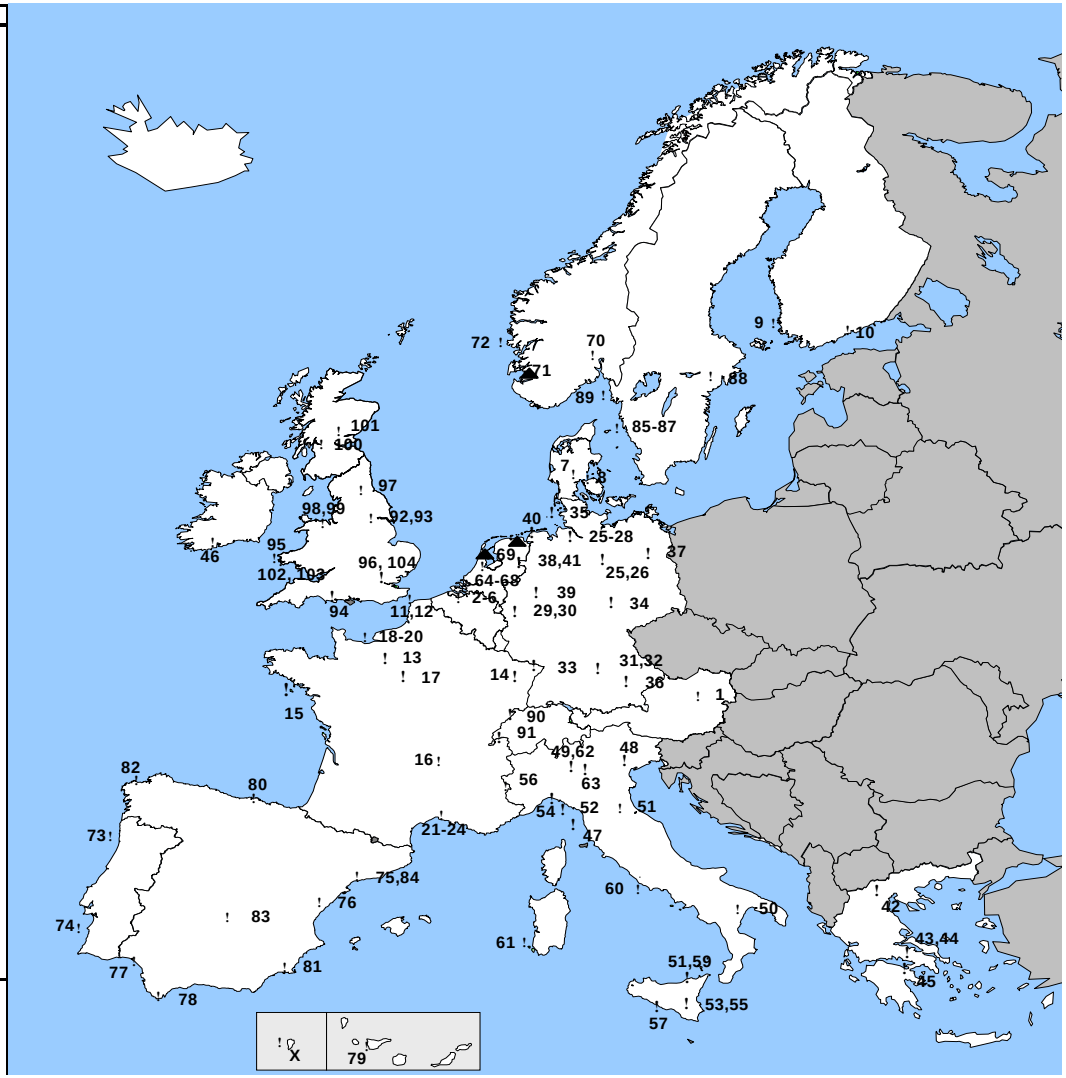


Figure 1.2: Geographical distribution of the European refineries
(■ Oil refineries (Italics: lubricant and bitumen refineries) ▲ Natural gas plants (underlined))

1.3.1 Technical characteristics of European refineries

Table 1.6 shows the number of processes currently operated 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.

Country	Number of refineries	Crude	Vacum distillation	Coking	Thermal operations	Catalytic cracking	Catalytic reforming	Catalytic hydrocraking	Catalytic hydrorefining	Catalytic hydrotreating
Austria	1	2	2		1	1	2	2	3	2
Belgium	5	5	4		2	2	4		3	5
Denmark	2	2	1		2		2		1	3
Finland	2	3	5		2	2	2	1	6	8
France	15	14	14		8	12	14	1	7	29
Germany	17	14	15	5	10	9	18	5	14	28
Greece	4	6	4		2	2	4	1	5	11
Ireland	1	1					1		1	1
Italy	17	17	15	1	15	7	18	6	13	26
Netherlands	6	6	6	1	4	2	5	3	1	15
Norway	2	2		1	1	1	3		2	5
Portugal	2	2	2		1	1	3	1	1	6
Spain	10	10	10	2	5	6	9	1	25	17
Sweden	5	5	4		2	1	3	1	3	7
Switzerland	2	2	1		2		2	1	1	4
UK	13	10	11	1	3	7	9	1	7	13
EU+	**104**	**101**	**94**	**11**	**60**	**53**	**99**	**24**	**93**	**180**

Country	Number of refineries	Alkylation	Polymerisation Dimerisation	Aromatics	Isomerization	Base Oil production	Etherification	Hydrogen	Coke	Sulphur	Bitumen
Austria	1				1		2			1	1
Belgium	5	2	1		1		1	2		4	3
Denmark	2				1						1
Finland	2	1	1	1		1	2	1		3	4
France	15	4	2	2	7	5	4	4	3	6	6
Germany	17	3	2	13	6	5	5		4	10	9
Greece	4	1	2		3	1	2	5		3	2
Ireland	1									1	
Italy	17	6	1	4	12	2	5	11	1	7	5
Netherlands	6	2		1	2	2	2	4		3	3
Norway	2		1		1				1	1	
Portugal	2	1		1						1	
Spain	10	3		5	2	4	5	7	2	18	7
Sweden	5		1		3	1		3		4	2
Switzerland	2				2						1
UK	13	6	3	3	4	4	2	2	1	4	7
EU+	**104**	**29**	**14**	**30**	**45**	**25**	**30**	**39**	**12**	**66**	**51**

For definitions of processes see bottom of Table 1.2 in pg. 4

Table 1.6: Number of type of processes per country
Source: Data from [73, Radler, 1998] reviewed by the TWG.

Some of these refining processes have been analysed in order to discover 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 (those cases are marked with an asterisk in Table 1.7). The percentage of techniques for each process is shown in Table 1.7, based on data in [73, Radler, 1998] reviewed by TWG members. As can be seen in that table, some techniques are really predominant in particular processes in European refineries. This category includes delayed coking, visbreaking, fluid catalytic cracking, hydrofluoric alkylation, C_5 and C_6 isomerisation, MTBE production and steam reforming for the production of hydrogen. Other processes where one technique is less predominant are catalytic reforming, catalytic hydrorefining, catalytic hydrotreating and hydrogen recovery process.

Process		Technique used	%
Coking		Delayed coking	82%
		Other	18%
		Fluid coking	0%
Thermal operations		Visbreaking	82%
		Thermal cracking	18%
Catalytic cracking		Fluid	94%
		Other	6%
Catalytic reforming		Semiregenerative	55%
		Continous regenerative	27%
		Cyclic	14%
		Other	4%
Catalytic hydrocracking	Used for	Distillate upgrading	68%
		Other	27%
		Residual upgrading	5%
		Lube oil manufacturing	0%
	Severity	*conventional*	64%
		mild to moderate hydrocracking	36%
Catalytic hydrorefining (*)		mid distillate	46%
		Heavy gas oil desulfurisation	32%
		catalytic cracker and cycle stock treatment	13%
		Residual desulfurization	6%
		Other	3%
Catalytic hydrotreating (*)		Naphtha desulfurizing	28%
		Straight-run distillate	24%
		Pretreatment cat reformer feeds	24%
		Lube oil "polishing"	7%
		Naphtha olefin or aromatic saturation	5%
		Other distillates	5%
		Other	5%
		Pretreating cat cracker feeds	3%
Alkylation		hydrofluoric acid	77%
		sulphuric acid	20%
		Other	3%
Polymerisation Dimerisation		Polymerisation	79%
		Dimerisation	21%
Aromatics (*)		BTX	59%
		Hydrodealkylation	28%
		Cyclohexane	10%
		Cumene	3%
Isomerization		C5 and C6 feed	80%
		C5 feed	11%
		C4 feed	9%
Etherification		MTBE	79%
		TAME	11%
		ETBE	7%
		Other	4%
Hydrogen	Production	Steam methane reforming	57%
		Steam naphtha reforming	32%
		Partial oxidation	11%
	Recovery	*Pressure swing adsorption*	52%
		Membrane	29%
		Cryogenic	19%

For definitions of processes see bottom of Table 1.2

Table 1.7: Percentage of EU+ refineries that have a certain process (per type of process)
Source: Data from [73, Radler, 1998] reviewed by the TWG.
Note: Total number of EU+ refineries that have a certain process are shown in previous table

Following the analysis of the type of processes, Table 1.8 shows the capacity ranges for the different processes found in EU+ refineries. As can be seen, the ranges are quite large, explaining again the diversity of type of refineries found in the EU+. 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.

Process	Maximum	Average	Minimum
	Charge capacity, Mm^3/yr		
Crude	23.21	7.96	0.46
Vacuum distillation	10.73	3.03	0.26
Coking	3.95	1.72	0.78
Thermal operations	3.50	1.45	0.39
Catalytic cracking	5.22	2.33	0.52
Catalytic reforming	3.08	1.26	0.08
Cat hydrocracking	3.77	1.63	0.05
Cat hydrorefining	6.96	1.48	0.23
Cat hydrotreating	8.01	1.78	0.02
	Production capacity, Mm^3/yr		
Alkylation	1.89	0.45	0.14
Pol./Dim.	0.67	0.22	0.02
Aromatics	1.49	0.36	0.04
Isomerization	1.18	0.55	0.11
Base Oil production	1.03	0.33	0.03
Etherification	0.50	0.11	0.01
Hydrogen (MNm^3/day)	3.23	1.54	0.003
Coke (t/d)	2300	869	173
Sulphur (t/d)	650	130	2
Bitumen	1.16	0.41	0.07
For definitions of processes see bottom of Table 1.2 in pg. 4			

Table 1.8: Capacity of the various processes in EU+ refineries
Source: [73, Radler, 1998] reviewed by the TWG members.

There are various approaches to defining refinery complexity [287, Johnston, 1996]. The Nelson refinery complexity index was used for the construction of Figure 1.3. In Dutch notes [118, VROM, 1999] EU refineries are grouped by configuration, as shown in Table 1.9. CONCAWE [115, CONCAWE, 1999] has grouped refineries by types (that differ in definition from the configurations of Table 1.9) in Figure 1.4 as they existed in the period 1969 - 1997. Other definitions are used in the industry, such as FCC equivalent (used by CEC DG Transport reports on the refining industry) or the Equivalent Distillation Capacity as used by Solomon Associates.

Figure 1.3 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 [287, Johnston, 1996][1]. The X axis represents the different EU+ countries. If we divide the Y gap of the EU+ refineries 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[2]), we see 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, 7 out of 10 refineries of the EU+ can be considered as refineries with medium complexity.

[1] 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.

[2] Limits of the categories calculated as average ± standard deviation

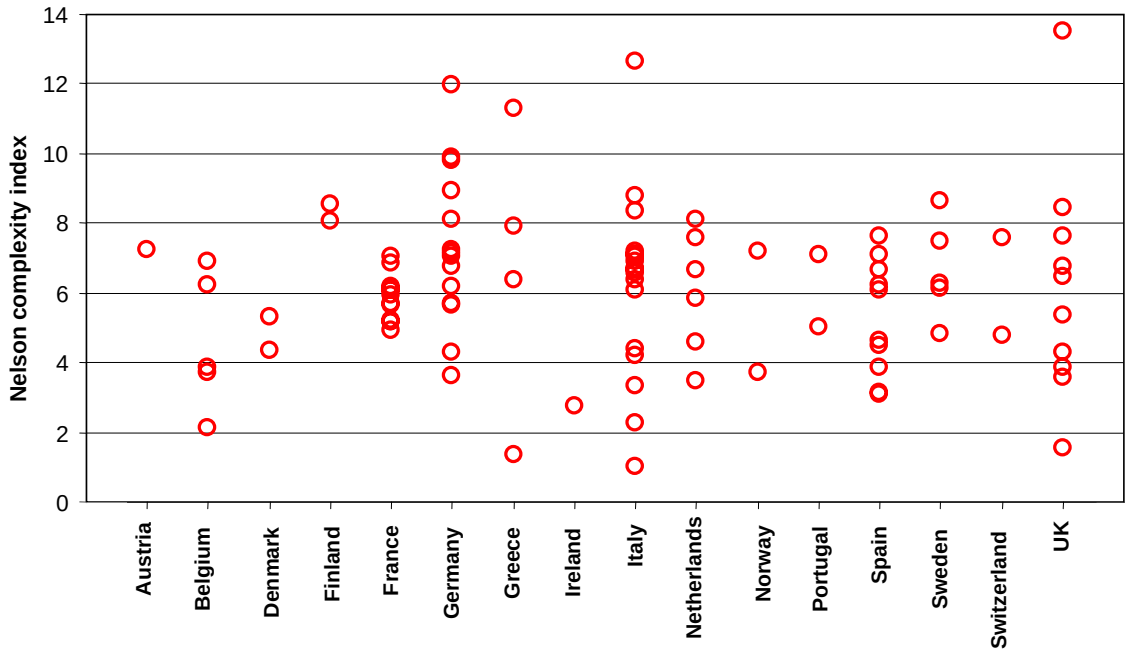


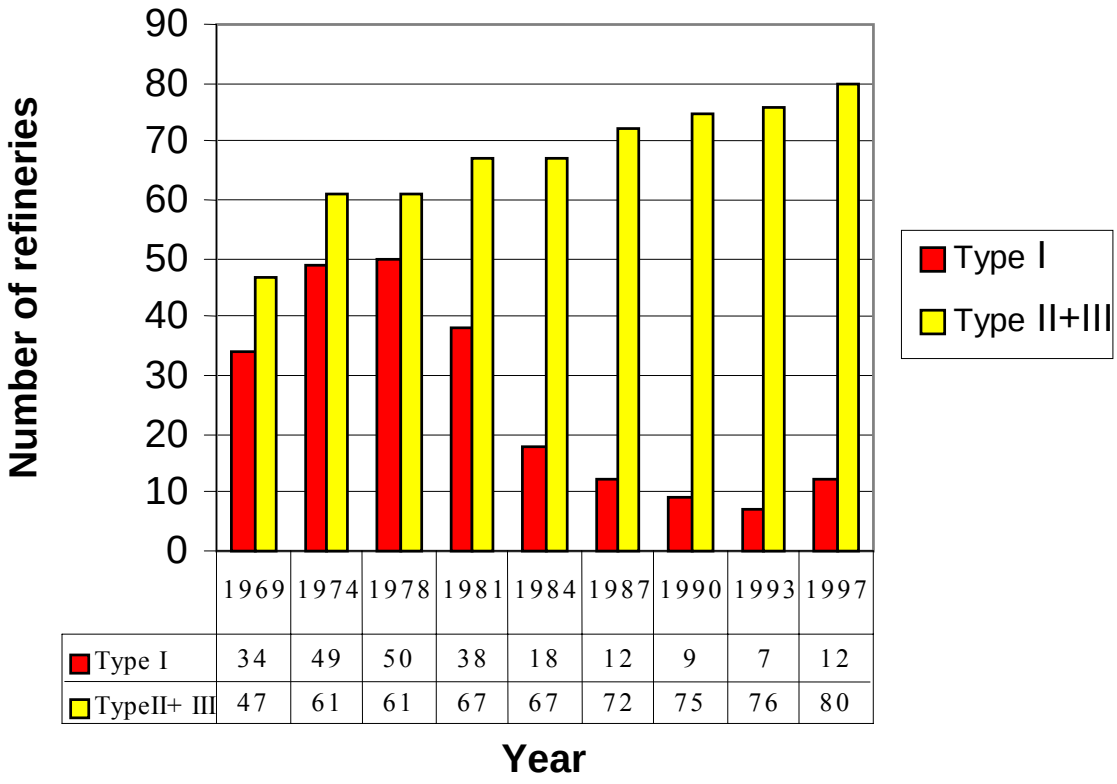
Figure 1.3: Nelson complexity index of European refineries per country (average 6.1)

In some studies it is common to distinguish between several types of refinery configuration according to complexity (For further information see Annex 10.2). One classification of refineries is to define five different types of configuration, as shown in Table 1.9. According to this classification, some 26 hydroskimmers (with or without thermal crackers) are still in operation in Europe. The most common configuration in EU+ refineries is the catalytic cracker configuration.

COUNTRY	No. refineries	Base oil and bitumen refineries	Configuration 1 hydroskimming + isomerisation Unit	Configuration 2 catcracker configuration	Configuration 3 hydrocracker configuration	Configuration 4 very complex refinery with catcracking
Austria	1			1		
Belgium	5		1	2	1	1
Denmark	2		2			
Finland	2			1		1
France	15		4	10		1
Germany	17	3	2	8	3	1
Greece	4		2	1		1
Ireland	1		1			
Italy	17		6	4	4	3
Netherlands	6	1	1	1	2	1
Norway	2		1	1		
Portugal	2		1		1	
Spain	10	1	2	6	1	
Sweden	5	2	2			1
Switzerland	2		1		1	
UK	13	3		7	1	2
TOTAL	104	10	26	42	14	12

Table 1.9: European refineries by configuration
Source: [118, VROM, 1999] reviewed by the TWG

Figure 1.4 shows the evolution of the complexity of EU+ refineries. It can be seen that the number of type I refineries has decreased over the years. To make more efficient use of the crude, increasingly deeper conversion units have been installed in European refineries.



	1969	1974	1978	1981	1984	1987	1990	1993	1997
Type I	34	49	50	38	18	12	9	7	12
TypeII+ III	47	61	61	67	67	72	75	76	80

Figure 1.4: Evolution of the complexity of European refineries
Source: [115, CONCAWE, 1999]
Notes:
Type I: Simple or non-conversion refinery. Composed of crude oil distillation, reforming, treatment of distillate products, including desulphurisation and/or other quality improvement processes (e.g. isomerisation or speciality manufacturing).
Type II: Mild conversion (Type I plus thermal cracking or visbreaking).
Type III: Complex (Type II plus fluidised catcracking and/or hydrocracking).
Any of above types may have bitumen or luboil production, which clearly increases the relative complexity. No lubricating or bitumen refinery is included in this figure

1.3.2 Employment in the European refinery sector

It has been estimated that in 1998, there were 55000 direct employees of the refinery operators and 35000 contract workers (based on the numbers of man-hours worked reported to CONCAWE for their annual safety statistics report). These figures were calculated by dividing the reported man-hours by 1840 to give man-years. For the contractors, some of these will be employed full time at refineries, others will have been working there only during the duration of the contract. The number of actual people will therefore be larger.

In order to gain a rough idea of the employment generated by a single refinery, the number of employees (annual average employment) for different EU+ refineries is shown as a function of the complexity of the refineries (Figure 1.5) and as a function of the crude capacity of the refineries (Figure 1.6). Indirect or induced employment has also been plotted in both graphs where the data is available. As can be seen, the employment generated increases as the complexity or the crude capacity increases.

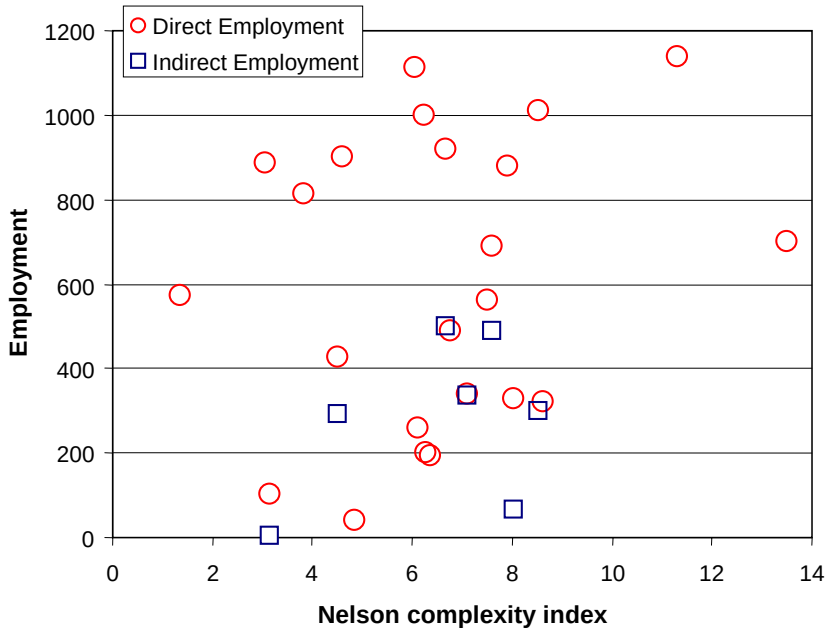


Figure 1.5: Employment in European refineries as a function of the complexity of the refinery

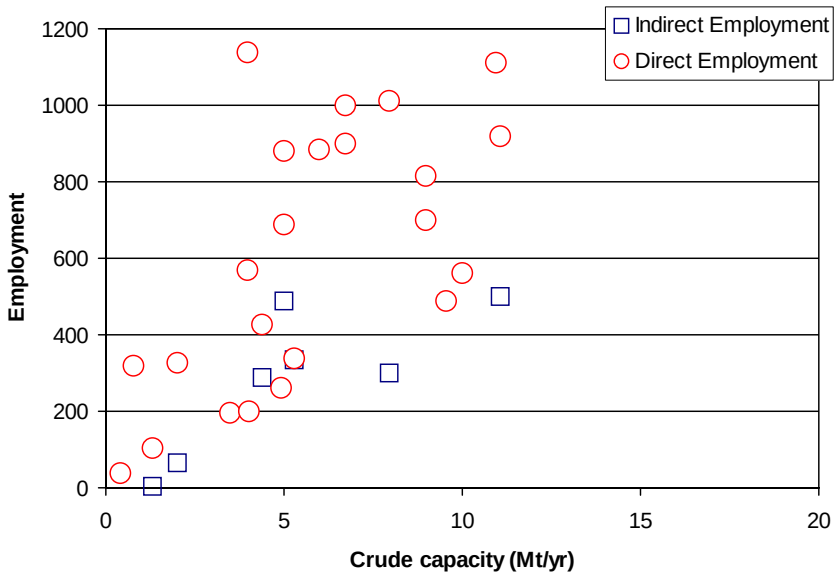


Figure 1.6: Employment in the European refineries as a function of the crude capacity

Big differences in employment are found for refineries with the same capacity or same complexity. For instance, employment at refineries with a capacity of 5 million of tonnes per year ranges from less than 300 to almost 900. Bigger differences can be found in the plot with the Nelson complexity index.

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 process. In their storage and refining processes, refineries generate emissions to the atmosphere, to the water and to the soil, to the extent that 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 extends. 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 certain 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 usually 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 aquatic emissions and to a lesser extent air emissions.

1.4.1 Emissions to the atmosphere

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 those 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 H_2S, NH_3, BTX, CS_2, COS, HF and metals as constituents of the particulates (V,Ni and others). Table 1.10 shows a very brief summary of the main pollutants emitted by a refinery, with their main sources.

Main air pollutants	Main sources
Carbon dioxide	Process furnaces, boilers, gas turbines Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Flare systems Incinerators
Carbon monoxide	Process furnaces and boilers Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Sulphur recovery units Flare systems Incinerators
Nitrogen oxides (N_2O, NO, NO_2)	Process furnaces, boilers, gas turbines Fluidised catalytic cracking regenerators CO boilers Coke calciners Incinerators Flare systems
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

Table 1.10: Main air pollutants emitted by refineries and their main sources

Carbon dioxide (CO_2) is the greenhouse gas which receives most attention in the debate about global climate change. The main source of CO_2 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.

Carbon monoxide (CO) always appears as an intermediate product of the combustion processes and in particular in understoichiometric combustion conditions. However, the relevance of CO releases from refineries is not very high compared to CO_2.

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 NO_2 and NO. Combustion conditions play an important role here. N_2O (laughing gas) is a powerful greenhouse gas that contributes to the stratospheric ozone depletion.

Particulate emissions have become a focus of attention because of their potential adverse health effects. Particulate emissions are caused by combustion of fuel oils, especially when there is sub-optimal combustion. Another source is the catcracker.

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 SO_2 and SO_3. 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 carbons (VOC), as mentioned above, can react with NO_x in the presence of sunlight to form low-level atmospheric ozone. Furthermore, emissions of VOC 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 during storage and distribution. Hydrocarbons may also be emitted during non-optimal combustion conditions, but these give only a small contribution.

Given the progress that refineries have made in the abatement of sulphur emissions to air, the focus has started to shift towards VOC (including odour), particulates (size and composition) and NO_x, as it has in the environmental debate generally. When the carbon dioxide emissions debate gathers momentum, it will also strongly affect refineries.

1.4.2 Emissions to water

Water is used intensively in a refinery as process water and for cooling purposes. Its use contaminates the water with oil products mainly increasing the oxygen demand of the effluent. Refineries discharge waste water which originates from:

- Process water, steam and wash water. These waters have been in contact with the process fluids, and apart from oil, will also have taken up hydrogen sulphide (H_2S), ammonia (NH_3) and phenols. The more severe the conversion processes, the more H_2S and NH_3 are taken up by the process water. The process water is treated in several, well-known steps before discharge to the environment.

- Cooling water, once-through or circulating systems. This stream is theoretically free of oil. However, leakage into once-through systems, even at low concentrations, can result in significant mass losses because of the large volume of water involved.
- Rainwater from process areas. This type of water has not been in contact with the process fluids, but it comes from rainfall on surfaces which are possibly oil-polluted. It is often referred to as 'accidentally oil-contaminated' water and is typically treated prior to discharge to the environment.
- Rainwater from non-process areas. This stream is oil-free.

Oil and hydrocarbons are the main pollutants found in waste water generated by refineries. Other pollutants found in waste water generated by refineries are hydrogen sulphide, ammonia, phenols, benzene, cyanides and suspended solids containing metals and inorganic compounds (e.g. halides, sulphates, phosphates, sulphides). Table 1.11 gives a summary of the main water pollutants as well as their main sources.

Water pollutant	Source
Oil	Distillation units, hydrotreatment, visbreaker, catalytic cracking, hydrocracking, lube oil, spent caustic, ballast water, utilities (rain)
H_2S (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/domestic
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/domestic
CN^-, (CNS^-)	Visbreaker, catalytic cracking, spent caustic, ballast water
TSS	Distillation units, visbreaker, catalytic cracking, spent caustic, ballast water, sanitary/domestic

Table 1.11: Main water pollutants (parameters) generated by refineries
Source: [115, CONCAWE, 1999]

Refinery waste water treatment techniques are mature techniques, and emphasis has now shifted to prevention and reduction. Reduction of water use and/or the concentration of pollutants in the water, can have effects in reducing the final emission of pollutants.

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. tanks 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 1.12 shows a summary of the main types of solid wastes generated in a refinery and their sources.

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/di-ethanol 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

Table 1.12: Main solid wastes generated by refineries
Source: [108, USAEPA, 1995]

Oil retained in sludges or other type of wastes 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 during the last ten years 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 catalysts 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 ground. In the past, the awareness of the potential risks of these contaminated areas was low. The two main topics here are prevention of new spills and remediation of historic contamination. As mentioned within the scope, soil remediation is not included in the scope of this document. Most oil fractions are biodegradable, given time. The thinking about the cleaning-up of those contaminated areas has changed over the years. Increased knowledge about soil sciences and the difficulty of soil remediation on a site that is still in operation, has lead to the pragmatic approach of managing the risks of these contaminated sites to ensure their fitness for use and ensuring that pollution does not spread beyond the site. There are a number of ongoing research initiatives for improving the performance of on-site remediation techniques.

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, nuisance has 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 and smoke emission (flaring) and smell 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.

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

Since the 1970s refineries have devoted considerable resources to increasing process safety, both in design and operation by training, procedures and personal protection equipment. Increased attention, training, safe design and adequate tools and personal protection equipment has resulted in a steady decrease in the number of unsafe acts, accidents, incidents and near misses [242, CONCAWE, 1998].

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 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 needs to include provisions for a safe shut-down 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, 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. These are directed to minimisation and containment of the spills, followed by rapid clean-up in order to minimise the environmental impact.

2 APPLIED PROCESSES AND TECHNIQUES

This section describes the major activities and processes that may be found within the natural gas plant sector and 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 inter-relationship between the industrial process and the topics described in subsequent chapters of this document - emission, consumption and best available techniques for the different processes. This section 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 involved at petroleum refineries are described briefly, in alphabetical order, in the current chapter. 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, it is not intended to discuss and describe all of the different processes currently in use. This chapter specifically contains the purpose and principle of the process, feed and product streams, a brief process description of commonly used production processes/activity and operability. This information, coupled with schematic drawings of the identified processes, provides a concise description of the process/activity.

The first section is dedicated to a general technical description of refineries and the following 22 sections cover all the processes and activities within the scope of the BREF. Natural gas plants processes are included in one independent section (Section 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 structure is considered a good way to tackle the BAT assessment for the mineral oil and gas refinery sectors. No pollution abatement technique is include 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. Discussion on good environmental practices (prevention techniques) of production techniques can be found in Chapter 4. As consequence of that, no information about emissions can be found in Chapter 2. Information on, for instance, flares, sulphur recovery units, waste water systems and waste management is not included in this chapter because they are not considered production activities. They are security or environmental techniques that are applied in both sectors.

2.1 General overview of the refinery processes

Crude oil and natural gas are mixtures of many different hydrocarbons and small amounts of impurities. The composition of those raw materials can vary significantly depending on its source (see Section 10.3 for type of crude oils). Petroleum refineries are complex plants, where the combination and sequence of processes is usually very specific to the characteristics of the raw materials (crude oil) 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 that can be seen in
Figure 2.1, which also shows that all refineries are different regarding their configuration, process integration, feedstock, feedstock flexibility, products, product mix, unit size and design and control systems. In addition, differences in owner's strategy, market situation, location and age of the refinery, historic development, available infrastructure and environmental regulation are amongst other reasons for the wide variety in refinery concepts, designs and modes of operation. 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 can 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 BREF. Other speciality products from a refinery include bitumen, lubricating oils, waxes and coke. In recent years the electricity boards in many countries have been liberalised allowing refineries to feed surplus electricity generated into the public grid.

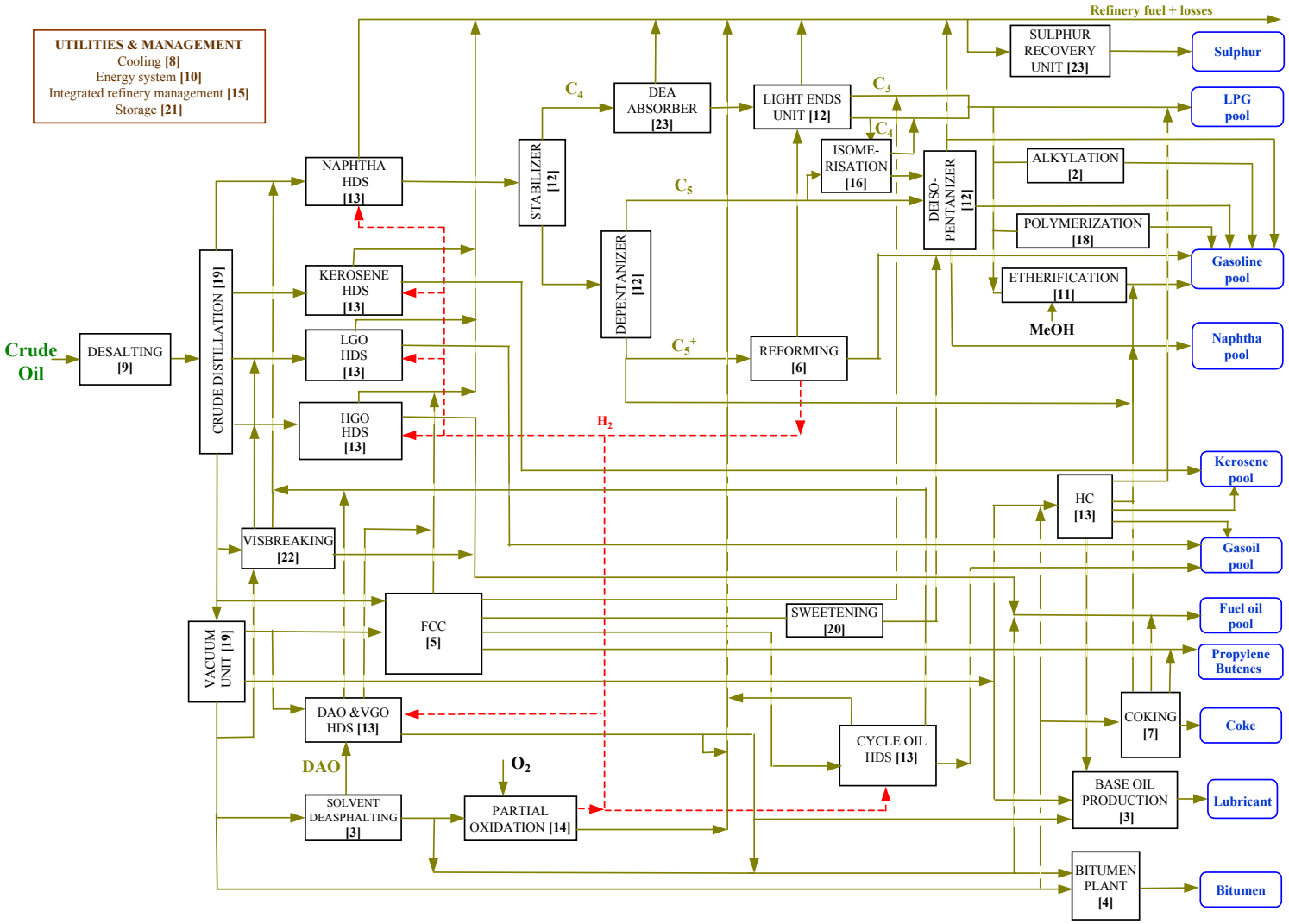
Refining crude oil into usable petroleum products can be separated into two phases and a number of supporting operations. The **first phase** is desalting of crude oil (Section 2.9) and the subsequent distillation into its various components or "fractions" (Section 2.19). A further distillation of the 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" processes: combining, breaking 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 those processes is to convert some of the distillation fractions into marketable petroleum products (see Section 10.3) through any combination of downstream processes. Those 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 have to be added to restore the balance.

The market demand has for many years obliged refineries to convert heavier fractions to lighter fractions with a higher value. These refineries separate the atmospheric residue into vacuum gasoil and vacuum residue fractions by distillation under high vacuum (Section 2.19), and then feed one or both of these cuts to the appropriate conversion units. Thus by 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 the residue is converted into distillates and a coke product. In order to increase the degree of conversion and 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 production of hydrogen, steam and electricity via combined cycle techniques.

Supporting operations are those not directly involved in the production of hydrocarbon fuels but serving in 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 storage of products.



DAO: Deasphalted oil **DEA:** Diethylamine **FCC:** fluid catalytic cracker **HC:** Hydrocracking **HDS:** Hydro desulphurisation **HGO:** Heavy gas oil **LGO:** Light gas oil **VGO:** Vacuum gas oil

Figure 2.1: General scheme of a complex oil refinery
Note: Numbers in the figure are the section numbers given to each type of process in this chapter.

As it has been mentioned in Section 1.3.1, there are various approaches to compare refineries due to the difference in complexity that they have. This can be done defining refinery complexity indexes as they have been explained in Section 1.3.1. The Nelson refinery complexity index was used for the construction of Figure 1.3 [287, Johnston, 1996]. In Dutch notes [118, VROM, 1999] EU refineries are grouped by configuration, as shown in Table 1.9. CONCAWE [115, CONCAWE, 1999] has grouped refineries by types (that differ in definition from the configurations of Table 1.9) in Figure 1.4 as they existed in the period 1969 - 1997. Other definitions are used in the industry, such as FCC equivalent (used by CEC DG Transport reports on the refining industry) or the Equivalent Distillation Capacity as used by Solomon Associates. Some of those parameters will be used in the document.

Table 2.1 summaries the main products obtained from the main refinery processes. As can be seen, many of the products are obtained from different units and consequently it gives an idea of the technical complexity and the modes of operation that may be found in a refinery.

PRODUCTS → REFINERY UNITS ↓ Carbon n° range	Section	LPG C_3-C_4	Gasoline C_4-C_{12}	Kero/ naphtha C_8-C_{17}	Heating oil/diesel C_8-C_{25}	HFO $>C_8$	Base Oil $>C_{15}$	Coke/ bitumen $>C_{30}$	Special
Alkylation	2		■						
Base Oil production	3						■	■	wax
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

Table 2.1: Refinery units and their main products

2.2 Alkylation

PURPOSE AND PRINCIPLE

The purpose of alkylation is to yield high-quality motor fuel 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 STREAMS

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, catcrackers, 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 polymerization products are removed from the acid as thick dark oil.

PROCESS DESCRIPTION

In the alkylation unit HF or H_2SO_4 is used as a catalyst. When the concentration of acid becomes low, some of the acid must be removed and replaced with fresh acid.

In the *hydrofluoric acid process*, the slipstream of acid 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 isobutane recycle and HF from the settler. Both the olefin and isobutane feeds are dehydrated first (not in Figure 2.2), as this is essential to minimise 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, where it is regenerated while the organic phase consisting of the alkylate and unreacted isobutane flow 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 with potassium hydroxide. The decomposition of any organic fluoride formed is promoted by the high tube wall temperatures. The butane feed (n and iso) is normally fed to the isostripper. 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 treating. From the unit feed stream, n-butanes are drawn off as a side-stream from the isostripper, treated with KOH and sent to storage.

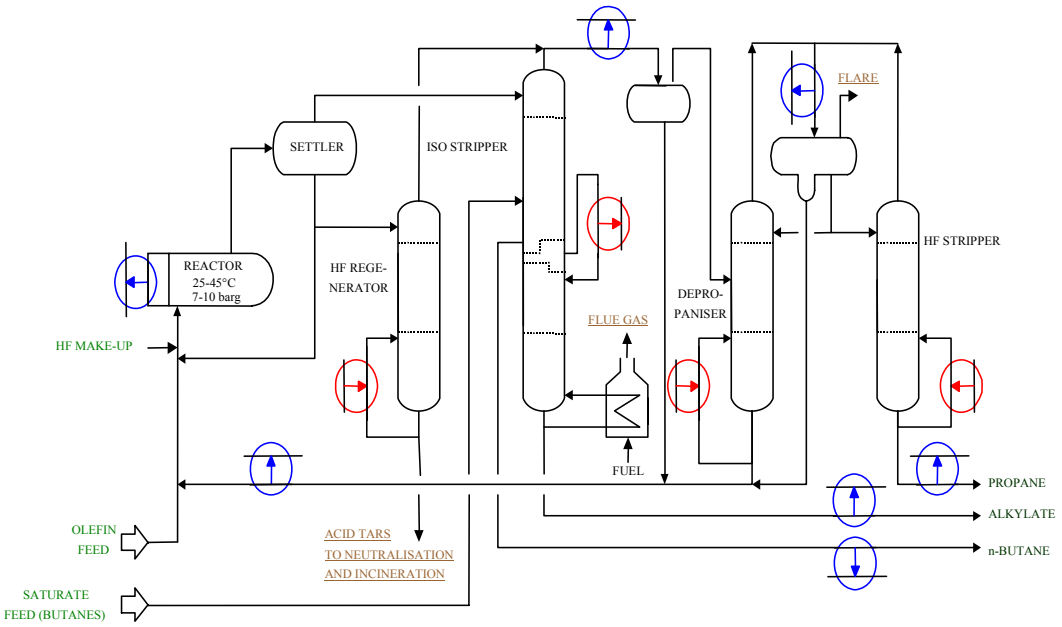


Figure 2.2: Simplified process flow scheme for HF alkylation unit

In the *sulphuric acid process*, units operate at 4 - 15 °C, which requires chilling. Spent sulphuric acid generation is substantial and the sulphuric acid removed must be regenerated in a sulphuric acid plant (not considered as part of the alkylation unit). In this process, the olefin feed and recycled isobutane are introduced into the stirred, autorefrigerated reactor. Mixers provide intimate contact between the reactants and the acid catalyst and the reaction heat is removed from the reactor. The hydrocarbons that are vaporised from the reactor are routed to the refrigeration compressor where they are compressed, condensed and returned to the reactor. A depropaniser, which is fed by a slipstream from the refrigeration section, is designed to remove any propane introduced to the plant with the feeds. The reactor product is sent to the settler where the hydrocarbons are separated from the acid that is recycled. The hydrocarbons that are sent to the deisobutaniser, together with make-up isobutane and the isobutane rich overhead, are recycled to the reactor. The bottoms are then sent to a debutaniser to produce alkylate product.

2.3 Base oil production

Although only 20 % of EU+ refineries produce base oil, some actually specialise in it. Figure 1.2 (Chapter 1) identifies the refineries specialised in production of lubricant and bitumen. More extensive information about the processes can be found in the general literature (e.g. [319, 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 (high V.I. means that the viscosity changes very little as temperature changes, and vice versa), high resistance to oxidation, low pour point and good dope susceptibility or compatibility. The principle of base oil production is to separate the desired boiling range components from the atmospheric residue by vacuum distillation (Section 2.19); unwanted components are subsequently removed by different processes and optional hydrofinishing. Base oil is a speciality product and consequently not all crudes are suitable. Heavy crudes are frequently used as feedstock to conventional base oil complexes.

FEED AND PRODUCT STREAMS

The feedstocks to a conventional base oil complex are waxy distillate side-streams from vacuum distillation units (Section 2.19) and the extract from deasphalting units. Atmospheric residue feedstock to the vacuum distillation unit consist of various types of hydrocarbon compounds with different suitability for base oils: a) **Aliphatic or paraffinic:** Normal (n-)paraffins and iso (i-)paraffins form this group. The n-paraffins have a high V.I. and melting points and at ambient conditions form crystals, which must be removed to reduce the pour point of lubricating. i-paraffins have lower melting points, very high V.I. but lower viscosity; b) **Naphthenic:** The naphthenic rings lend high viscosity, low melting point and a good V.I. (less than paraffins) to lubricant oils; c) **Aromatic:** The aromatic rings lend high viscosity and low melting point to compounds but a low V.I 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.

In the various processes of the base oil production, significant quantities of by-products such as bitumen, extracts and wax are produced. Based on a total feedstream to the vacuum distillation unit, on average some 20 - 25 % ends up as final base oil product.

PROCESS DESCRIPTION

A base oil complex consists typically of a vacuum distillation tower (Section 2.19), a deasphalting unit, an aromatic extraction unit, a dewaxing unit and optional high-pressure hydrogenation unit and hydrofinishing unit to improve colour and stability, meet product specifications and remove impurities. Figure 2.3 shows a simplified block diagram of a base oil manufacturing plant.

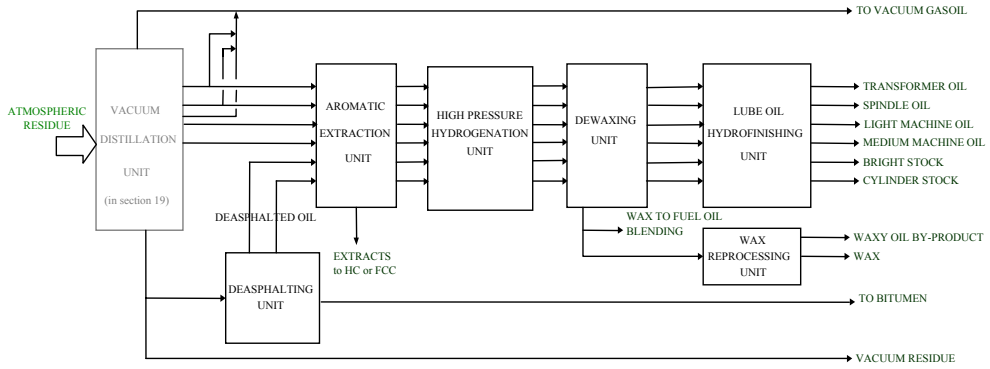


Figure 2.3: Block scheme of a lubricating oil manufacturing plant

A conventional base oil complex is very labour intensive mainly due to its batch operation, the many grades of base oil normally produced and the associated intensive product handling operations.

Deasphalting
Solvent deasphalting produces lubricating oil base stocks by extracting high-boiling lighter paraffinic and naphthenic hydrocarbons (asphaltenes and resins) from the vacuum residue of the vacuum distillation unit. This process makes the deasphalted oil extract light and paraffinic and the bitumen raffinate heavy and aromatic. Propane or propane-butane mixtures are usually used as solvents. At specific operating conditions, 37 - 40 bar and 40 - 70 °C, lower boiling paraffinic and naphthenic hydrocarbons are very soluble in propane. At higher temperatures (100 ºC) all hydrocarbons are almost insoluble in propane. The solvent deasphalting process is a typical extraction process consisting of an extractor and recovery sections, flash evaporation and stripping, to separate the propane solvent from the oil and bitumen phase. The deasphalted oil product stream is run down to intermediate storage; the bitumen product stream can be blended to heavy fuel, used as feedstock for the coker or used for the bitumen product.

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. This maximises the yield of valuable deasphalted oil and minimises the yield of hard bitumen with a softening point usually over 150 ºC.

Aromatic extraction
Aromatic extraction uses solvents to remove aromatics from base oil feedstocks, improving viscosity, oxidation resistance, colour and gum formation. A number of different solvents can be used (furfural, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), phenol 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 rundown 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 catcracker unit.

High pressure hydrogenation unit
Hydrogenation process is used to reduce aromatics and olephinic compounds found in the base oil streams.

Dewaxing
Dewaxing of lubricating oil base stocks is necessary to ensure that the oil will have the proper viscosity at lower ambient temperatures. This process is used when paraffinic-rich crudes are processed. *Solvent dewaxing* is more prevalent. In these units the high pour point constituents (mainly paraffins) are removed from the raffinate streams. The oil feed is diluted with solvent to lower the viscosity, chilled until the wax is crystallized, 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. 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. The wax is either used as feed to the catalytic cracker or is de-oiled and sold as industrial wax.

Hydrofinishing
In this unit the colour and colour stability is improved and the organic acid components are removed. The need for hydrofinishing depends on the crude oil processed and to a certain extent on the licensor and the design of the preceding units. The design and operation of this unit is similar to that of a normal hydrotreater unit (Section 2.13).

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 those components. Figure 1.2 (Chapter 1) identifies the lubricant and 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 giving 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 is 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.

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 more spread in refineries. A simplified process flow diagram of the BBU is shown in Figure 2.4 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 can be up to 550 ºC. With a batch-operated BBU, a feed buffer vessel is usually included to store the hot feedstream from the vacuum unit.

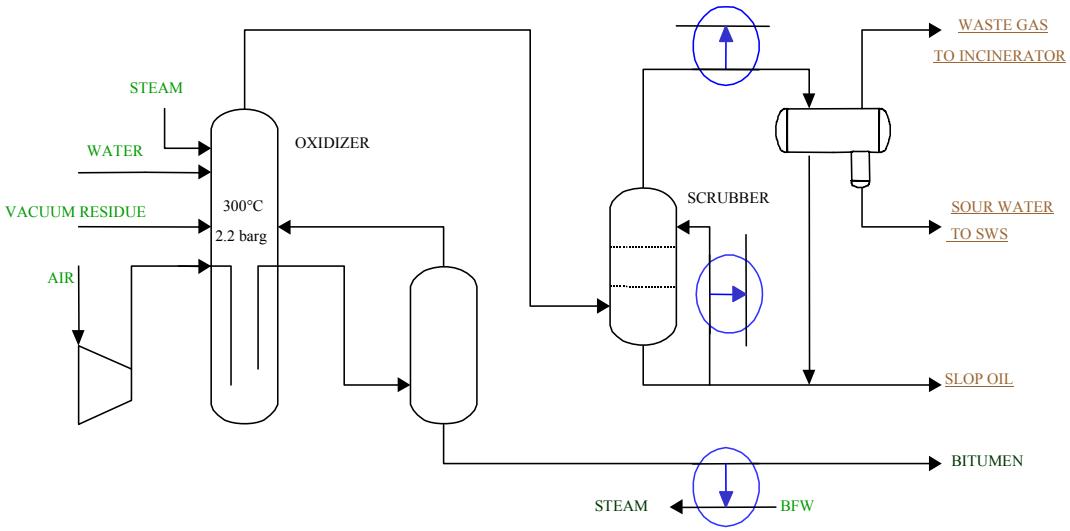


Figure 2.4: Simplified process flow scheme of a bitumen blowing unit

The residue feedstream is pumped into the top of the oxidation vessel. 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 – 300 °C. Different options are applied, taking in colder feed to the oxidation vessel, recirculation of cooled bitumen product from the bitumen rundown cooler, and in older units even direct water quenching is applied. The blown bitumen is removed from the bottom of the oxidation vessel and cooled by raising 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 % vol.). 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 that could 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 gasoil 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, N_2, O_2, CO_2 and SO_2, is incinerated at high temperature (~800 °C) to ensure complete destruction of minor components such as H_2S, complex aldehydes, organic acids and phenolics, 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. 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 FCC process is superior in being able to handle larger quantities of metals, sulphur and asphaltenes. One drawback is the minimal flexibility in changing the product yields.

FEED AND PRODUCT STREAMS

Normally the main feed stream to a catalytic cracking unit (catcracker) is the heavy vacuum distillate stream from the vacuum distillation unit. Other process streams may be blended into the catcracker feed such as heavy gasoil from the atmospheric distillation unit, coker or visbroken gasoil, deasphalted oil and extracts from lube oil units and sometimes a small quantity of atmospheric residue. Those streams may be hydrotreated to make them suitable for the catcracker. 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 ideal feedstreams for the alkylation, etherification and petrochemical industries. One drawback of the FCC process is the very low quality of the mid-distillate products in terms of sulphur, olefins, aromatics and cetane index. The *residue catalytic cracking (RCC)* unit is a catcracker unit used to upgrade heavier fractions such as atmospheric residue. The majority of products need further treatment prior to storage.

PROCESS DESCRIPTION

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

Fluid catalytic cracking (FCC) units are by far the most common catcracking units. The FCC unit consists of three distinct sections, the reactor-regenerator section including air blower and waste heat boiler, the main fractionator section including wet gas compressor and the unsaturated gas plant section. A simplified flow scheme is shown in Figure 2.5. In the FCC process, oil and oil vapour preheated to 250 to 425°C is contacted with hot catalyst (zeolite) 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 and 540°C and a pressure of 1.5 - 2.0 barg. Most catalysts used in catalytic cracking are zeolites (some 15% w/w) supported by amorphous synthetic silica-alumina with metals. The catalyst is in a fine, granular form which mixes intimately with the vaporised feed. The fluidised catalyst and the reacted hydrocarbon vapour separate mechanically in a (two-stage) cyclone system and any oil remaining on the catalyst is removed by steam stripping. The amount of lost catalyst as fines in the cyclone system 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 or periodically, 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 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 required for cracking reactions. The cracked oil 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 part of it is cooled with the reactor feed stream and steam generation and is 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 2.23).

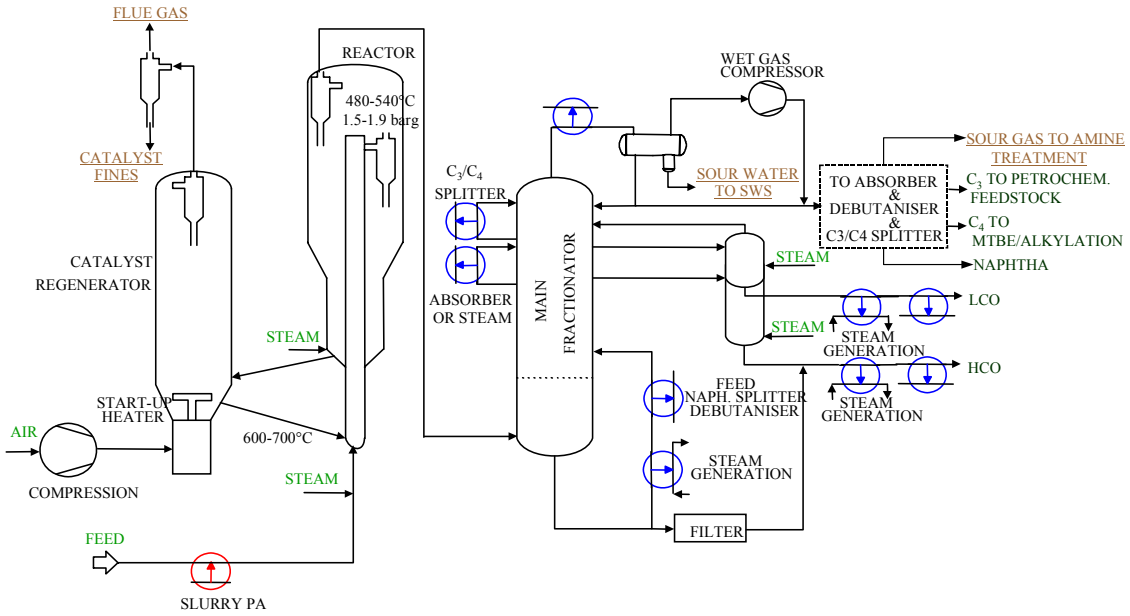


Figure 2.5: Simplified process flow scheme for fluid catalytic cracker

The flow sheet of a **residue catalytic cracker (RCC)** is basically the same as for a FCC with the difference that it often has a CO boiler and a catalyst cooler. Sometimes FCC units are equipped with both a CO boiler and a catalyst cooler and can consequently be used as RCC unit. Due to the higher coke lay-down on the catalyst as a result of the heavier feeds, the heat balance around the regenerator may require additional measures as catalyst coolers. 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.

In the **moving-bed process**, oil is heated to 400 - 700 ºC 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 remaining hydrocarbons and oxygen from the catalyst before catalyst is fed back to the oil stream. In recent years moving-bed reactors have largely been replaced by fluidized-bed reactors.

2.6 Catalytic reforming

PURPOSE AND PRINCIPLE

The heavy naphtha leaving hydrotreating units is a very poor gasoline blend component. So the purpose of a catalytic reformer is to upgrade 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, quite high for iso-paraffins and highest for aromatics. There are four major types of reactions which occur during the reforming processes: 1) dehydrogenation of naphthenes to aromatics; 2) dehydrocyclisation of paraffins to aromatics; 3) isomerisation; and 4) hydrocracking. Because the recently reformulated gasoline specifications have limited the allowable amount of benzene in gasoline (e.g. Auto-Oil I see Table 1.4), and possibly in the future the aromatics content, catalytic reformer operation may be driven by hydrogen production needs more than to produce additional aromatic which has been traditionally been the case.

FEED AND PRODUCT STREAMS

The typical feedstocks to catalytic reformer units are the hydrotreated straight-run heavy naphtha stream from the crude distillation unit and, if applicable, the hydrotreated heavy naphtha stream from the hydrocracker unit and medium catcracked naphtha stream. A catalytic reformer produces hydrogen, which is essential for use in hydrotreaters (Section 2.13) and may be used in the hydrocracking processes. Products from a reformer includes, additionally to the hydrogen, refinery fuel gas, LPG, isobutane, 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 increased aromatics content in the reformate product. Some catalytic reformers operate for the production of aromatics as a (chemical) product (see Large Volume Organic Chemical BREF).

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 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 in three categories: continuous, cyclic or semi-regenerative, depending upon the frequency of catalyst regeneration. The fixed-bed or moving-bed processes are used in a series of three to six reactors.

Continuous catalytic reformer (CCR)

In this process the catalyst can be regenerated continuously and maintained at a high activity. The ability to maintain high catalyst activities and selectivities by continuous catalyst regeneration is the major advantage of this type of unit. Figure 2.6 shows a simplified process flow diagram of a continuous catalytic reformer.

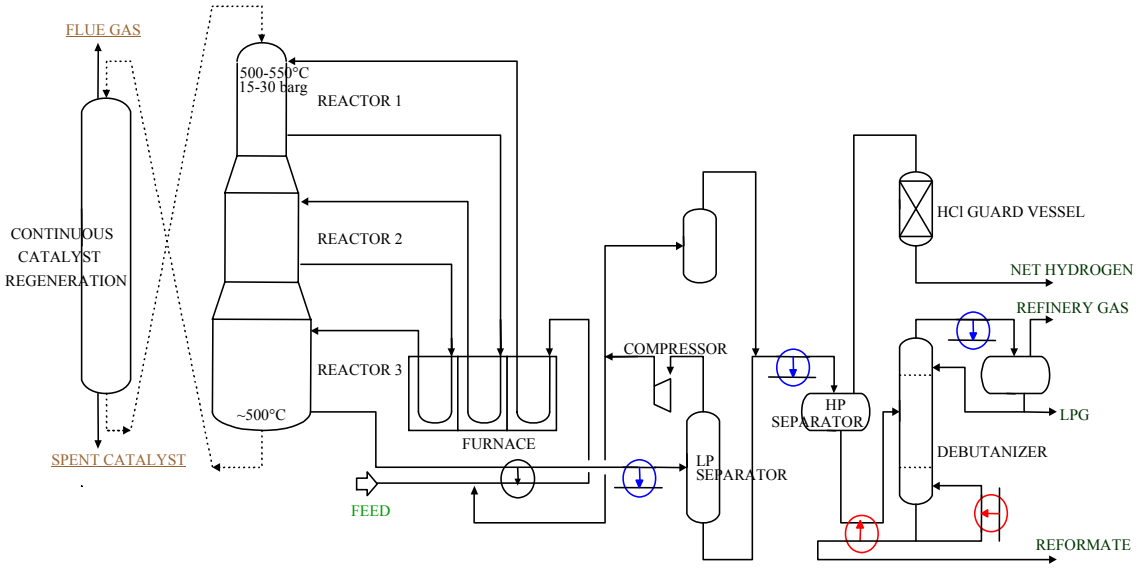


Figure 2.6: Simplified process flow scheme for a continuous catalytic reformer

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 becomes less. 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 burned from the catalyst. The catalyst is reduced and acidified before being returned to the upper 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 C_3/C_4 fraction from the hydrogen rich gas stream. Any excess of this hydrogen rich gas is bled to the refinery fuel gas grid. The selection of the reformer operating pressure and the hydrogen/feed ratio form a compromise between maximum yields and stable operation.

Cyclic process

The cyclic process is characterised by having a swing reactor in addition to those 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 admitting hot air into the reactor to burn the carbon from the catalyst. Typically, one reactor is always being regenerated.

Semi-regenerative process

In this process, 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. High hydrogen recycle rates and operating pressures are utilised to minimise coke laydown and the associated loss of catalyst activity.

2.7 Coking processes

PURPOSE AND PRINCIPLE

Coking is a severe thermal cracking process used primarily to reduce refinery production of low-value residual fuel oils and transform it 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.

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 gives 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 feed stocks for the production of needle coke and anode coke. The feed to a fluid coker is the vacuum residue, sometimes mixed with refinery sludges, tarsands, 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. More information about the properties of the coke can be found in Section 10.3.2.

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 2.7 shows a simplified process flow diagram of delayed coking unit.

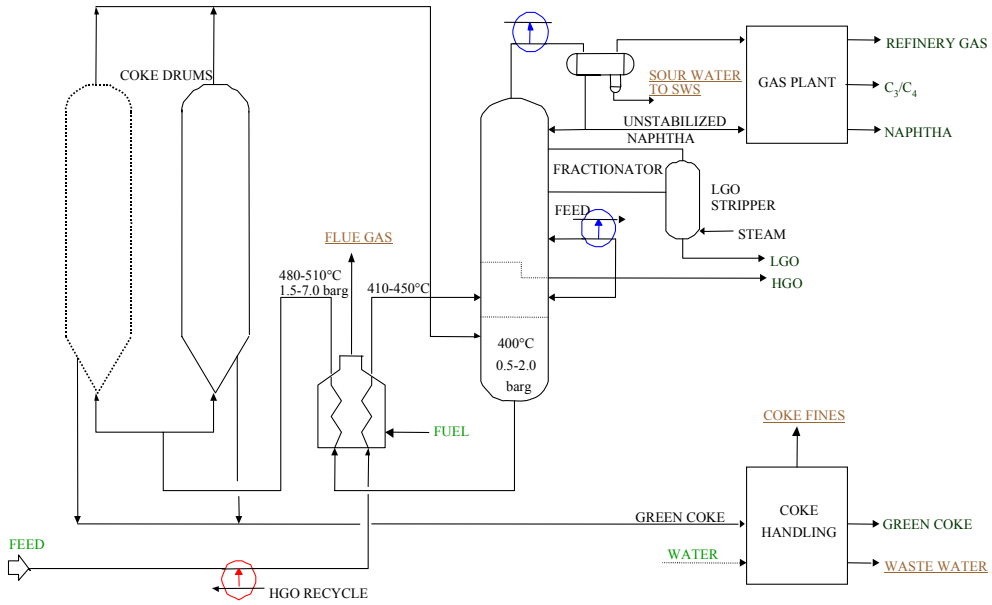


Figure 2.7: Simplified process flow scheme for delayed coking unit

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 2.7). 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 2.7).

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 re-cycled. The wet green coke is conveyed to designated open stock piles, 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 % conversion of feed to products. The production of petroleum coke is of the ratio of 0.13 tonnes of petroleum coke produced per each tonne of feedstock.

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 re-processed and collected water is re-used 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 gasoil blending pool. The heavy gasoil 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.

For certain applications, green coke should be *calcinated* before being used or sold. The incinerator kilns are direct fuel gas or coke fine fired at the discharge end and calcinate the coke at up to 1380 ºC, 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 water scrubber. Collected cyclone fines may be re-cycled 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 2 % solids purged from the process. 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.

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 fines removal system, a coke gas sulphur recovery unit and reactor overhead scrubber (Figure 2.8). 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 - 1000 °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 nitrogen inerts.

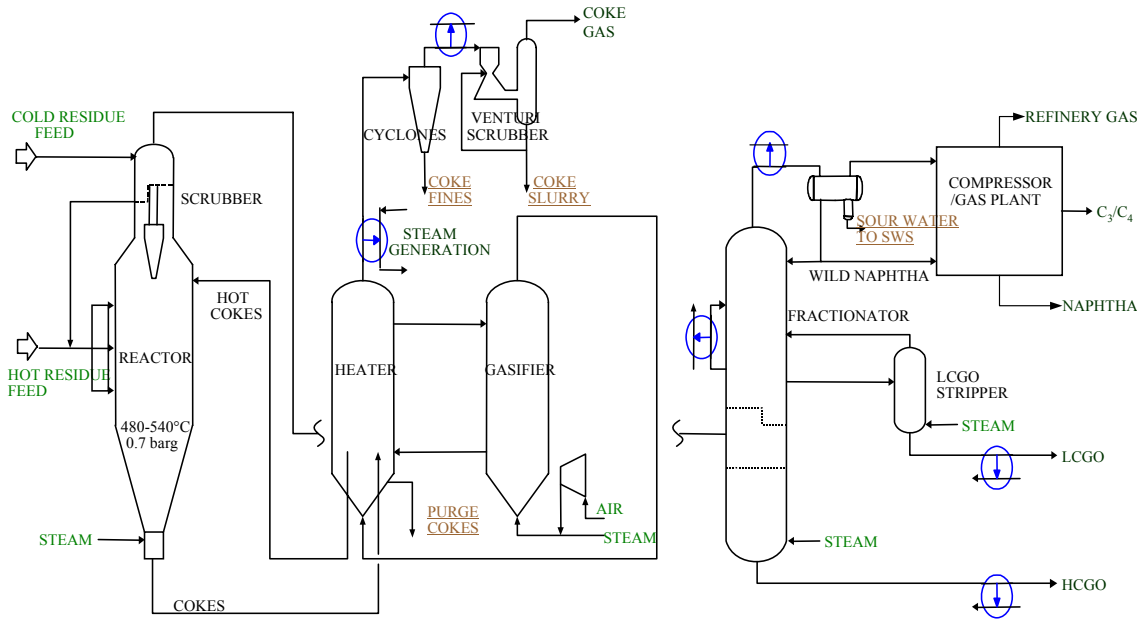


Figure 2.8: Simplified process flow scheme for a flexicoker

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 has been 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, 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 required cooling temperature, cooling capacity, contamination risk (primary or secondary cooling loop) and local circumstances. Simplified diagram of the cooling techniques are shown in Figure 2.9 and briefly described below:

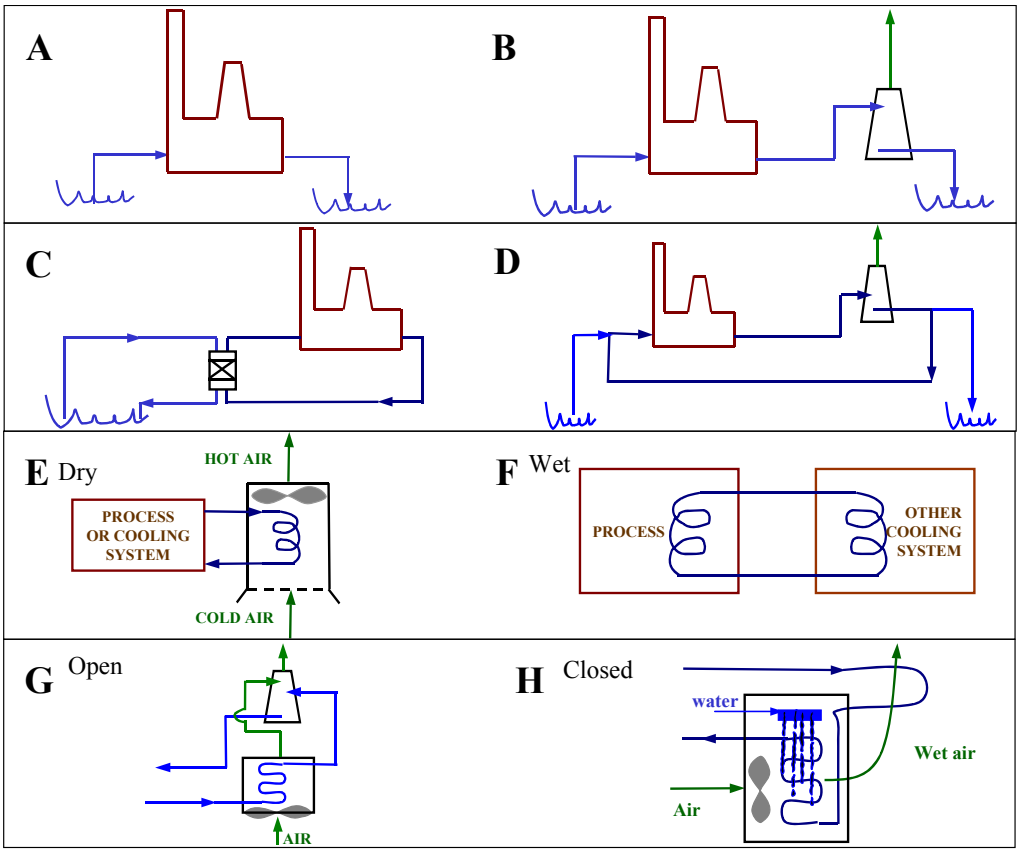


Figure 2.9: Simplified diagrams of the cooling systems used in refineries
A: Once-through cooling, B: Direct cooling with cooling of water cooling effluent, C: Indirect/Secondary system, D: Recirculating, E,F: Closed circuit, G,H: Hybrid system

Air cooling

In an air cooler (forced or induced draught), the process stream in the tubes is cooled against air delivered by a fan. An induced draught air cooler is illustrated in Figure 2.9E.

Water cooling

(1) *Direct cooling* (i.e. quenching)

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

(2) *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 discharged directly without treatment in the waste water treatment plant. There are several ways to use water for once-through cooling in refineries that carry a different risk of contamination by process streams:

- 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. Figure 2.9A&B
- Once-through cooling water used for heat exchange with a recirculating water system which then cools the process streams. Figure 2.9C.
- Once-through cooling water is used to cool process streams directly (via heat exchangers) Figure 2.9A&B.

(3) *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 2.9D

(4) *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, (see Figure 2.9F).

(5) Hybrid systems

In these cases, both air and water are used as 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 2.9G&H.

(6) Refrigeration systems

In specific cases when 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 2.9F) 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.Those impurities, especially salts, could 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 and sodium salts stimulate coke formation (e.g. in furnaces). Some inorganic impurities are chemically bound, such as vanadium and nickel, often referred to as oil-soluble salts. These cannot be eliminated in a desalter. Moreover, water should preferably be removed if the water content of the crude is relatively high. Therefore desalting of the incoming crude oil is generally applied before separation into fractions (in 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 solids.

FEED AND PRODUCT STREAMS

Crude oil and/or heavy residues (oily feedstock) and re-used and fresh water are the feedstreams to the desalter and washed crude oil and contaminated water are the outputs of desalting processes. The water phase from the overheads crude distillation unit and other used water streams are normally fed to the desalter as washwater. Efforts are made in the industry to minimise water content of the crude to less than 0.3 % and bottoms sediments to less then 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 the crude source.

PROCESS DESCRIPTION

After preheating to 115 - 150 °C, the oily feedstock is mixed with water (fresh and pre-used water) in order to dissolve and wash out the salts. Intimate mixing takes place by contacting the wash water 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 the emulsion and/or, more commonly, 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 the volume of wash water used per volume of crude. Either AC or DC fields may be used and potentials from 15 to 35 kV are used to promote coalescence. Many refineries have more than one desalter. Multiple stage desalters also exists. 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 2.10 shows a simplified process flow diagram of a modern design crude desalter.

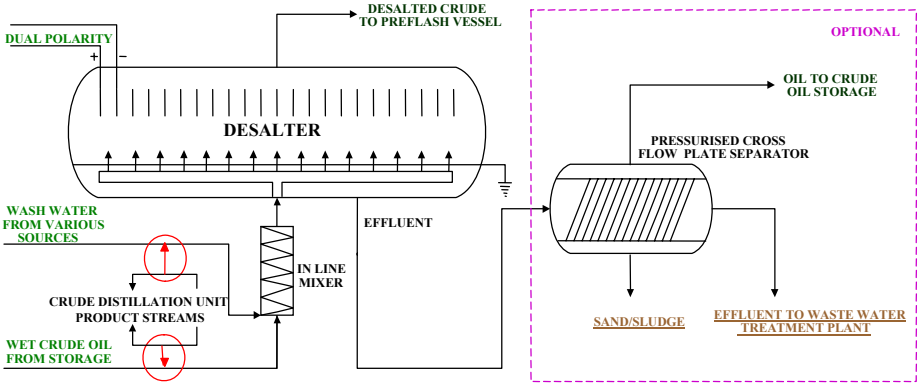


Figure 2.10: Simplified flow diagram of a crude desalter

2.10 Energy system

Although heat-producing plants are an essential and integral part of most refining processes/activities, the systems tend to be very similar and they are therefore dealt within this horizontal section. As consequence of that, energy management issues, fuel management, energy production techniques (e.g. boilers, furnaces, gas turbines) and steam management are included in this section.

PURPOSE AND PRINCIPLE
Heat and electricity are needed to run a refinery. The fairly extensive heat requirement is generally satisfied by fuel combustion. Heat can be provided to process streams and unit operations directly (by heaters) or indirectly (e.g. steam). Electricity can be generated in the refinery (e.g. CHP, gas/steam turbines, IGCC) and it can be bought from the grid. Moreover, energy (steam and power) is recognised by refiners as another output that can be produced in-house and be sold.

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 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. Generally speaking, 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 gas (methane, ethane and ethylene in combination with excess hydrogen) which is internally generated in the different refinery processes and collected in the refinery gas system, but has to be used quickly and cannot normally be sold as a valuable product. RFG, if properly treated, is a low-polluting fuel. Most of the refinery fuel gas systems have two or three alternative sources of supply: refinery gas, imported gas (normally natural gas) and liquified petroleum gas (LPG). 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 H_2S before being released to the refinery fuel gas system and dust removal and COS conversion if necessary (Section 4.23). Coke gas forms a main refinery gas source if coking takes place in the refinery. Sulphur content in the form of H_2S is normally below 100 mg/Nm^3, but levels of 20 - 30 mg/Nm^3 are possible for gas treated at high pressure (20 bars). The nitrogen content is negligible.

Fuel gas system
Figure 2.11 shows a schematic diagram of a typical fuel gas system. The fuel gas is supplied from the different refinery units. In this diagram, back-up 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 knock-out 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 knock-out drum are drained to a closed slops system.

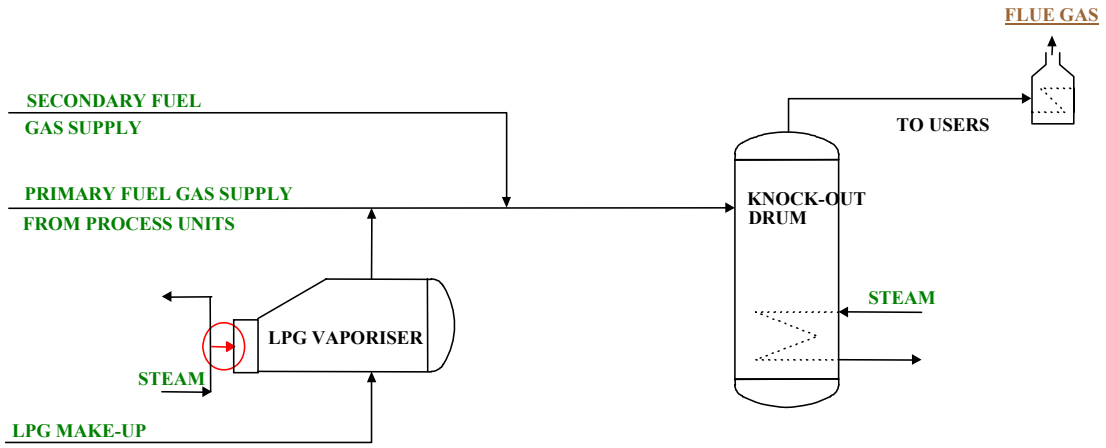


Figure 2.11: Simplified flow diagram of a fuel gas system

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 - 7%), particle promoters (eg. 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 IGCC plant where virtually any refinery residue (visbroken or thermal tars, etc.) can be converted to heat and power.

Provided that the crude oil is properly desalted, 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 and 600 ppm for HFO from a North Sea crude and Arabian Heavy crude respectively, generating particulate concentration in the flue gas of 150 - 500 mg/Nm^3. The most prominent metals indigenous to the crude are vanadium and nickel. Other metals as cadmium, zinc, copper, arsenic and chromium have been detected [43, Dekkers and Daane, 1999]. Next table shows the metal content of residual fuel oil typically used in refineries.

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

Table 2.2: Metal content of residual oil
Source: [322, 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 2.12) includes a dedicated mixing tank (normally off-site), a circulation pump and heater (when required). The system discharges fuel oil at a constant pressure and at the required condition of temperature and viscosity, so that atomisation and efficient combustion are possible. If the fuel consumption is low, the cost of installing heated storage, preheat, etc., may not be justified for the use of heavy fuels and then a light fuel oil will be used. Liquid refinery fuels are normally used for process start-ups.

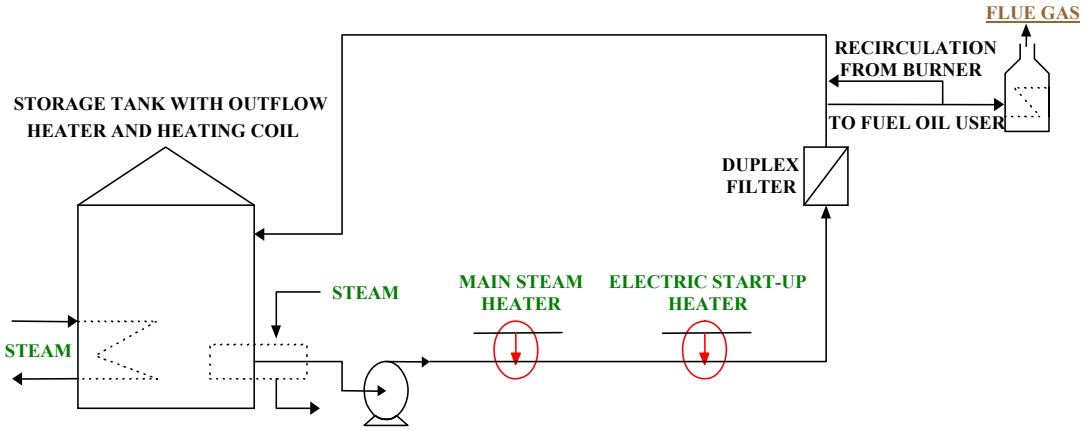


Figure 2.12: Simplified flow diagram of a heavy fuel oil system

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 coking process (Section 2.7) and represents a heat production source in the refinery. Coal, as imported fuel, is not applied in European refineries.

ENERGY PRODUCTION TECHNIQUES

It is not the intention of this section to include a detailed description of energy production techniques (steam and power), since one can be found in the Large Combustion Plant BREF [317, EIPPCB, 2002].

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 dedicated 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. Direct-fired heaters and boilers normally 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 burned at 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.

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 electric 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 produced that it is lately used 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 under-stoichiometric amounts of oxygen (partial oxidation) to produce syngas ($CO+H_2$). After the combustion chamber the system contains a number of sophisticated energy recovery systems to produce steam and electricity. Figure 2.13 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.

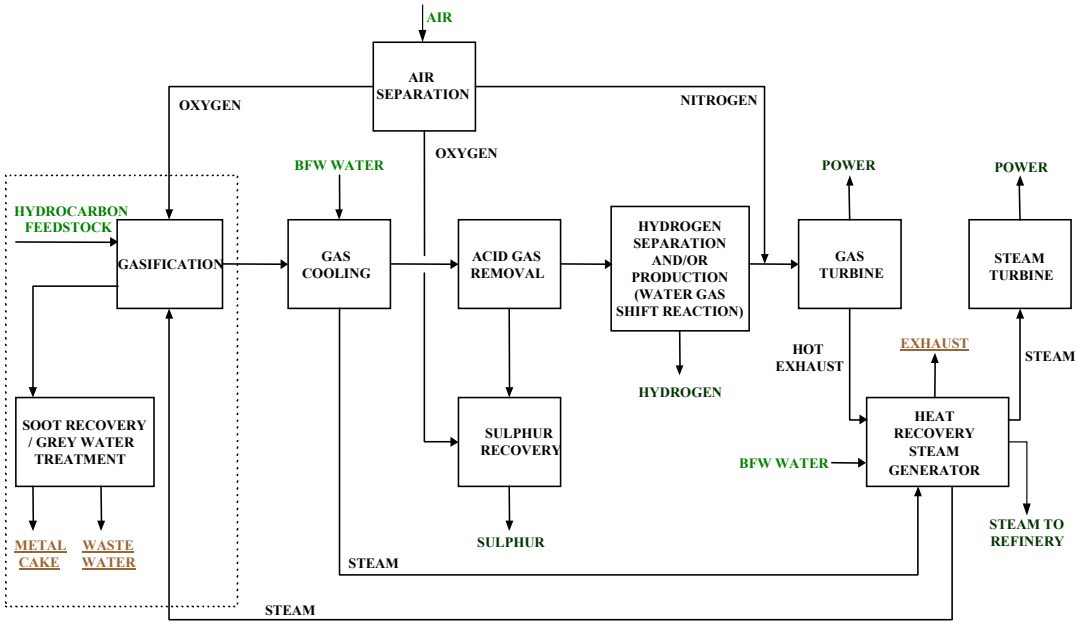


Figure 2.13: Block flow scheme for IGCC

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, the combined cycle power plants, the syngas is fed to a combined cycle thermoelectric unit. The SMPP includes the following two sections:

- *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 high temperature (about 1300 °C) and pressure (about 65 bar).

- *Gas cooling and purification:* In the gas-cooling section the waste heat from syngas is recovered by 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 H_2S. 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*. In this unit, a circulating amine stream is used to selectively absorb the H_2S formed in the gasifier and in 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 contains a *sulphur recovery unit*. Claus units recover elemental sulphur from the H_2S recovered in the acid gas removal section and a tail gas treatment section, that maximise the overall sulphur recovery.

After the cooling and purification sections, the purified syngas is sent to the *combined cycle power plant*, for power generation. It 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 (or any other industrial complex) is there to provide the heat and power necessary to carry out the process. A short description of the types of products (steam and power) produced by the energy system of a refinery is given below.

Steam

The different steam qualities generated in the boilers of the refinery have the following general characteristics (the heat content ranges from about 2700 MJ/t for low pressure steam to 3200 MJ/t for super heated high pressure steam at 50 bar):

- High pressure (HP) steam net (>30 bar, 350 – 500 °C), generated in waste heat boilers (cooling of hot off-gases and/or hot products at catalytic processes and hydrocrackers) and in fired boilers. HP-steam is mainly used in turbines to produce electrical power (and MP steam);
- Medium pressure (MP) steam net (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 net (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, so called 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 2.14 and to the LCP BREF [317, EIPPCB, 2002]).

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 bought in but can also be prepared at the refinery using drinking water, filtered ground water, seawater distillation, surface water or even treated effluent by using a combination of treatment operations, such as sandfiltration or microfiltration (to remove suspended solids) and demineralisation which is accomplished by subsequent cation and anion exchange (see dotted area in Figure 2.14). 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 de-aerators, 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 in countercurrent; 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 blown down of 1 - 2 % is normally required.

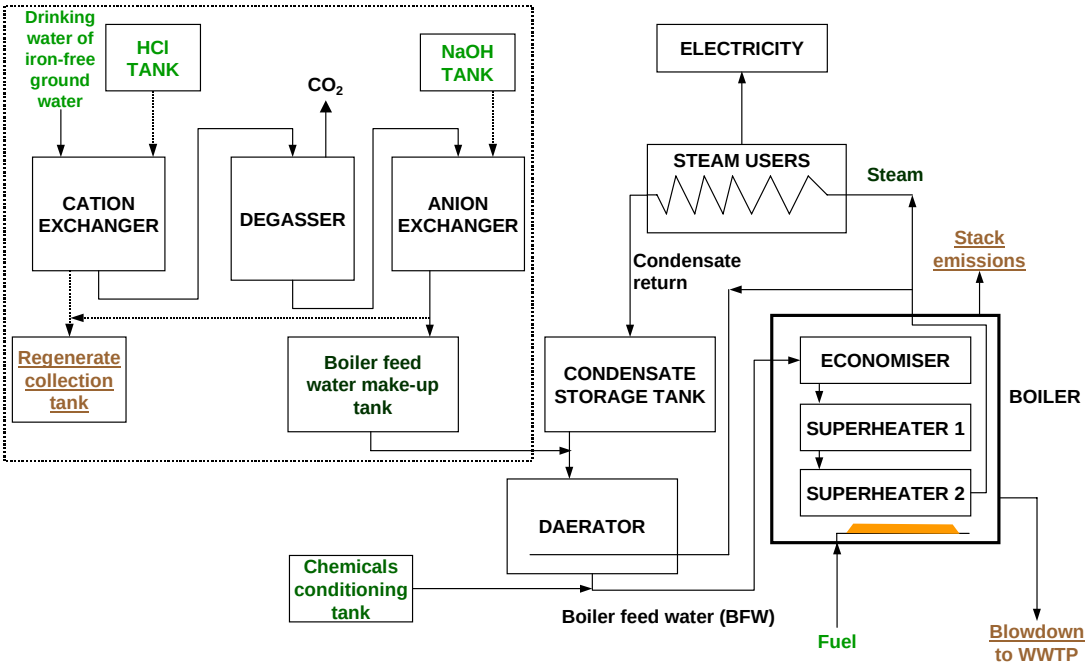


Figure 2.14: Typical layout of a boiler feed water preparation unit and a steam boiler

Electrical power is mainly generated in turbines with high-pressure steam but can be also be produced in gas turbines. 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 match continuously 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 in Section 2.15 the integration of all the techniques that may be used in a refinery is examinated. 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 or EMAS can provide an appropiate framework to develop suitable energy management system and can increase the energy efficiency of the refinery as a whole. Energy conservation techniques such as reporting and incentivating the energy savings, carrying out combustion improvements or reviewing the energy integration of the refinery are some of the techniques that may have a big impact in reducing energy consumption and consequently in increasing the energy efficiency of a refinery. Other technical tools to increase that 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. These additives replaced the lead additives which were being phased out as required by the Auto-Oil I. 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 (~30% of EU+ refineries) manufacture their own supplies of those 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 described in LVOC) or light hydrocarbons during the production of ethylene and propylene (also in LVOC); catalytic dehydrogenation of isobutane (also in LVOC) and conversion of tertiary butyl alcohol recovered as a by-product in the manufacture of propylene oxides (within LVOC). Methanol (ethanol) is bought in.

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 reactions and catalyst deactivation. The reaction is usually carried out in two stages with a small excess of alcohol to achieve isoolefin 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 2.15 shows an example of a simplified process flow diagram of a 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 isoolefin 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 isoolefin 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.

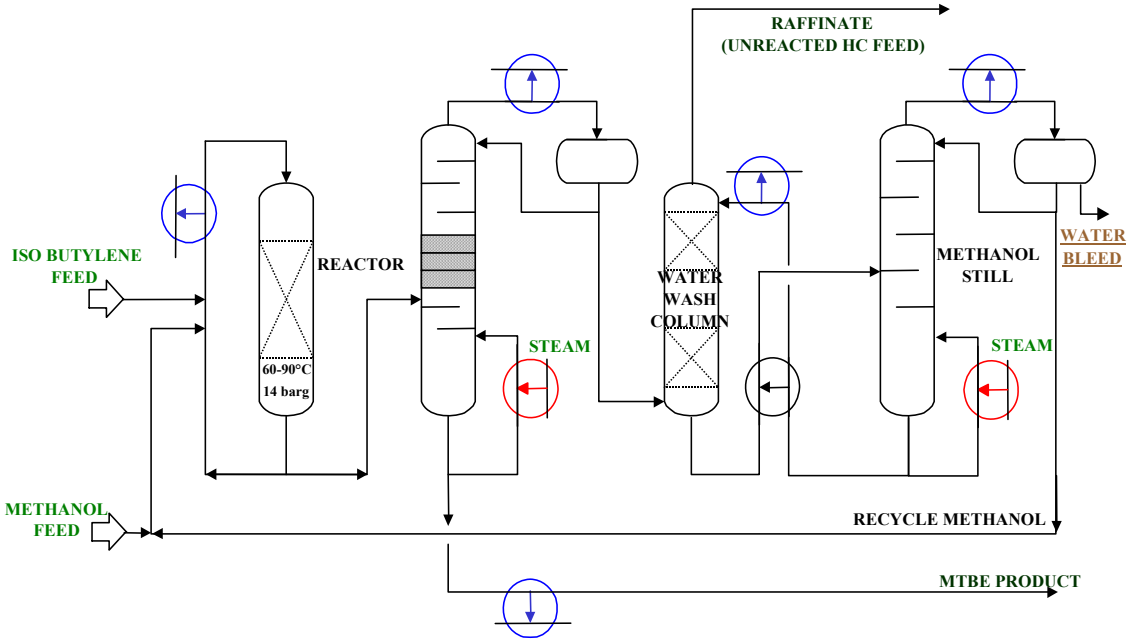


Figure 2.15: Simplified process flow scheme for a MTBE production process

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 2.16 shows a simplified scheme for the TAME production.

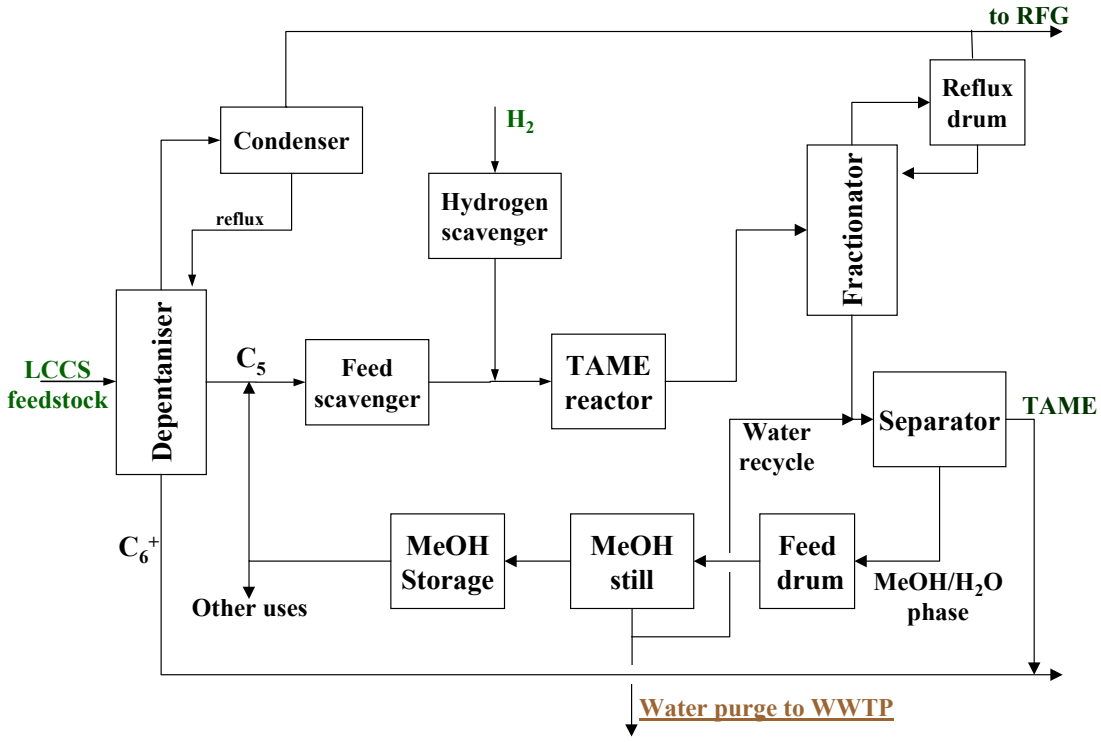


Figure 2.16: Simplified process flow scheme for TAME production

C_5 removal is achieved by distillation (dependentaniser) 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, eg. ammonia, and any metallic contamination. A hydrogen feeds 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 di-enes into monoolefins 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 gas phase of low boiling hydrocarbons (C_1, C_2, C_4, etc.) plus unreacted hydrogen 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 dependentaniser 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 overheads 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 but with a purge to effluent treatment to avoid formic acid build up.

2.12 Gas separation processes

PURPOSE AND PRINCIPLE

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. (eg. cat reformers, catcrackers, distillation units). Those systems 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.

FEED AND PRODUCT STREAMS

The feed of the gas plant consists of gas and liquid streams from crude distillation, catcrackers, catalytic reformer, 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.

PROCESS DESCRIPTION

As a minimum, the gas plant consists of two columns, an absorber/stripper column (de-ethaniser) to strip all light C_2-minus components and to maximise recovery of C_3-plus components from the feed streams. Figure 2.17 shows a simplified process flow diagram of a gas plant.

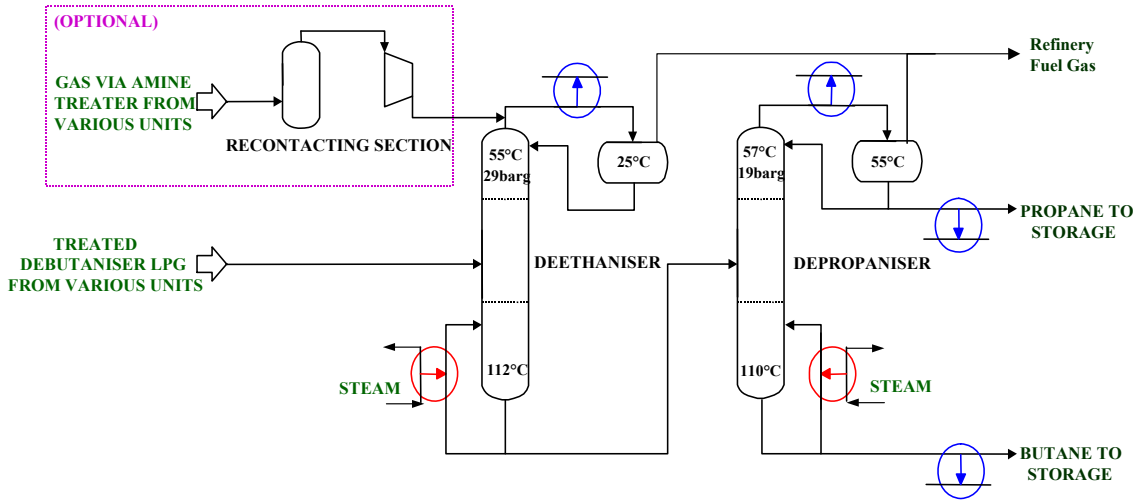


Figure 2.17: Simplified process flow scheme for a part of a gas plant

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 re-cycled light gasoline absorbent. Absorber overhead is the C_1, C_2 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 C_2-ethane) are combined with the absorber overheads while the bottoms pass to the second fractionator to produce a C_3/C_4 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-ethanizer 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 bottoms stream passes to a fourth fractionator to produce a depentanised fraction for use as chilled, recycle gasoline on the absorber. The net output is blended to form the gasoline product. A drying step before sending to storage can 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 depropaniser 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 iso-butane 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 process are included in this section: hydrocracking and hydrotreatments. Both processes take place over a metal catalyst in a hydrogen atmosphere. Many of those processes are found in a refinery, normally named according to the type of feed to treat and the reaction conditions. The common denominator to those processes is that all rely on hydrogenation processes and consequently consume hydrogen. Isomerisation processes of alkanes or olefins also consume some hydrogen, but those processes are included in a separate section (Section 2.16).

PURPOSE AND PRINCIPLE

Hydrotreating and hydroprocessing

They 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 those 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.

The hydrotreating process 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:

- 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 distillate processed.
- 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 reduction of the N-content. The saturation of aromatics may be required to saturated in 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. Other reasons are to improve colour and sediment stability.
- *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 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

It is one of the most versatile of all refining processes, capable of converting any fraction from atmospheric gasoils 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 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 produce mid-distillates with outstanding burning and cold flow properties as follow:

- 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 content before the hydrocracking reaction is produced. Residue hydroconversion is type of hydrocracking applied to convert low-value vacuum residue and other heavy residue streams to 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 residue and mixture thereof. Table 2.3 summarises the feeds, products and process objectives for each type of hydrotreatment.

Feedstocks	Desired products	Process aim: Removal or concentration decrease 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 fueloil	S
	Lube oil base stock	aromatics
Atmospheric residue	FCC feedstock	S, N, CCR, and metals
	Low-sulphur fueloil	S
	Coker feedstock	S, CCR, and metals
	RCC feedstock	CCR, and metals
CCR=Conradson carbon residue		

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

Hydrocracking
Hydrogen in substantial quantities is consumed in those processes, making the hydrogen manufacturing unit mandatory (Section 2.14) in those refineries that contain hydrocracking. In addition to the treated products, those 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 unit. Those feedstocks are fractions very difficult to crack and cannot be cracked effectively in catalytic cracking units. Other process streams such as heavy cycle oil from the catcracker unit, heavy gasoils 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 %.

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
	Gasoil
	Fuel oil
Tars and derived bitumens (metal content <500 ppm)	Diesel

Table 2.4: Feedstocks and desired products of hydrocracking processes

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 in 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 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 withdraw 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 to 40 bar and 320 to 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 hydroconversion process.

*Distillate hydrodesulphurisation***.** Figure 2.18 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. Further it is normal practice that wash water is injected in the reactor effluent stream when nitrogen-rich feedstocks are desulphurised. Solid deposits like $(NH_4)_2S$ and 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, 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.

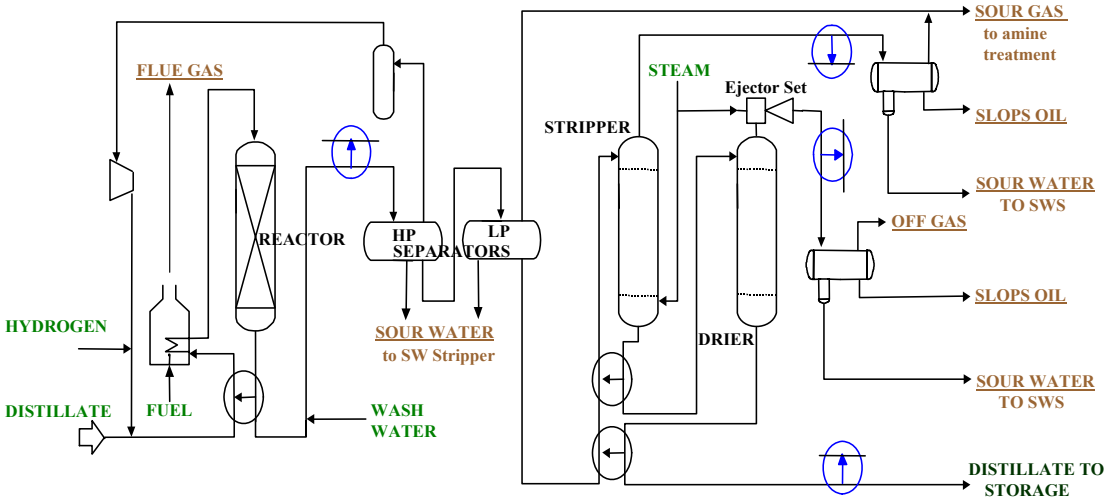


Figure 2.18: Simplified process flow scheme of a distillate hydrodesulphurisation unit

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 operate at 45 bars and consumes very low amounts of hydrogen. Gasoline deep desulphurisation techniques with a comparatively low hydrogen consumption are currently under development.

The principle process scheme for *residue hydrotreating* is the same as normal distillate. The main difference is the reactor systems 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 H_2S and NH_3 rich environment the Nickel/Molybdenum or Nickel/Tungsten catalysts are usually applied in the tail reactors.

Next table shows the typical hydrotreatment operating conditions for the different feedstocks:

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, ºC	260 - 380	300 - 400	300 - 400	350 - 425	350 - 425

Table 2.5: Typical hydrotreating operating conditions
Source: [166, Meyers, 1997]

Hydrogenation of light dienes. This process is a highly selective catalytic process that can hydrogenate acetylenes and dienes to the corresponding monoolefin without affecting the valuable olefin content of the feedstock. In addition, those processes can be designed to provide hydroisomerization 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 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 ºC) and pressures (3500 to 8275 kPa) over a fixed catalyst bed in which aromatics are saturated and in which hydrogenation of olefins, naphthenic ring opening and removal of sulphur and nitrogen occur.

Hydrocracking

Hydrocracking normally use a fixed-bed catalytic reactor with cracking occurring under substantial pressure (35 to 200 kg/cm^2) in the presence of hydrogen at temperatures between 280 and 475 ºC. 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 (H_2S, NH_3, H_2O) 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 multi-stage reactor processes. Hydrocrackers can be classified in three categories, single-stage once-through, single-stage recycle and two-stage recycle:

- Only fresh feed is processed in the single-stage once-through hydrocracker. The conversions achieved are around 80 - 90 % depending on catalyst and reactor conditions. The heavy residue is either sent to the fuel oil pool or further processed in a catcracker 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 2.19 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 following 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 2.19. 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, the unconverted oil, is recycled to the reactor section.

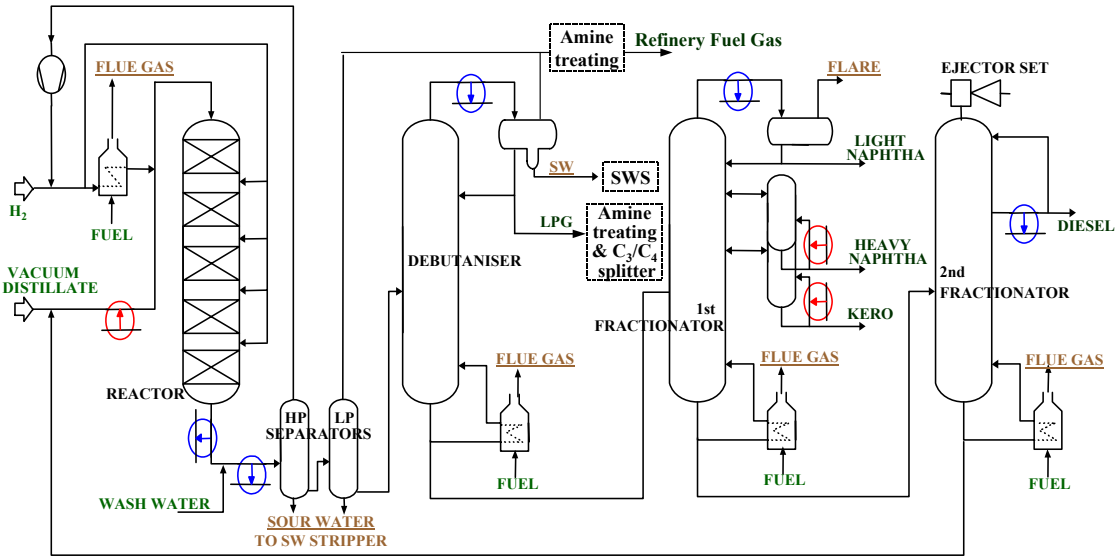


Figure 2.19: Simplified process flow scheme for hydrocracker (single stage with recycle)

- 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 feed stock such as deasphalted oil is processed.

Next table shows the typical operating conditions of hydrocrackers

	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 ºC	340 - 425	340 - 425
Hydrogen circulation, Nm^3/m^3	650 - 1700	350 - 1200

Table 2.6: Typical hydrocracker operating conditions
Source: [166, Meyers, 1997]

Hydroconversion

In principle, three reactions are taking place: hydro-demetallisation, hydrotreating/ hydrogenation and hydrocracking. Removal of the metals from the residue feed predominantly occurs in the first reactor(s) and uses a low activity Co/Mo catalyst. Hydrotreating, hydrogenation and hydrocracking occur in the following reactor(s) where the quality is mainly improved by increasing the hydrogen-to-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 2.20 shows a simplified process flow diagram of a moving bed process. The process comprises 5 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 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 percent. 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 top and 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 back mixing of the unconverted liquid and the catalyst.

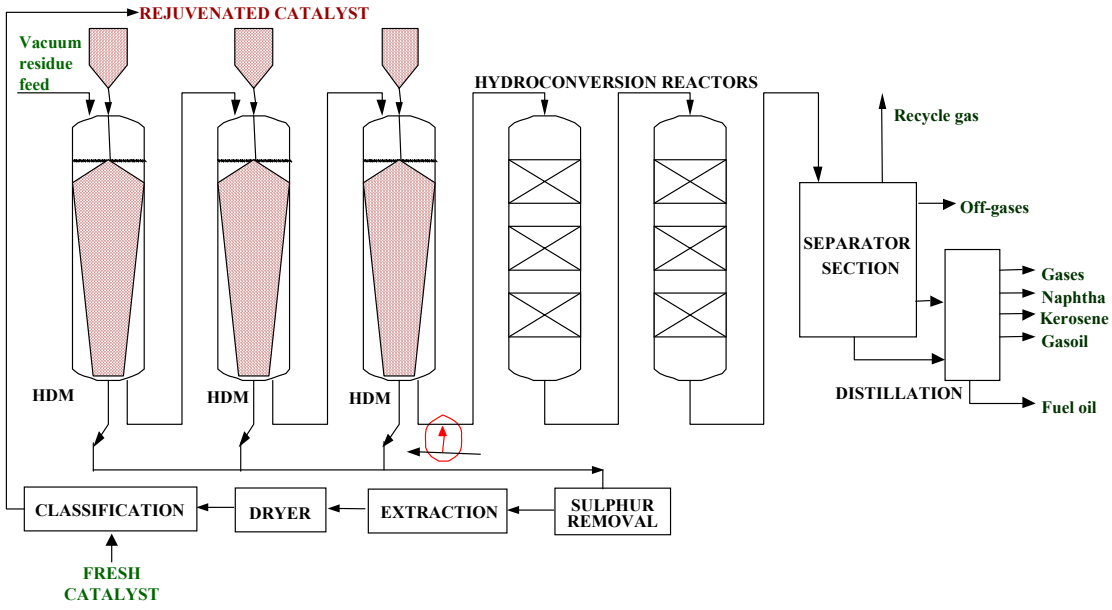


Figure 2.20: Sample of simplified process flow scheme for hydroconversion process (moving bed)

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 gasoil, 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 gasoil products are normally fed to a hydrotreater for further purification. The vacuum distillate is converted further in a hydrocracker or FCC unit. The bottoms stream is normally blended into the heavy fuel oil pool or used as delayed coker feedstock.

2.14 Hydrogen production

PURPOSE AND PRINCIPLE

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). Many refineries produce sufficient quantities of hydrogen at reforming operations (Section 2.6) for hydrotreating. More complex plants with extensive hydrotreating and hydrocracking operations however require more hydrogen than is produced by their catalytic reforming units. This extra hydrogen can be provided by one of the following processes: partial oxidation (gasification) of heavy oil fractions (IGCC in Section 2.10) to produce syngas where hydrogen can be separated; steam reforming of light ends or natural gas. The reliable operation of a hydrogen plant is critical for the hydrogen consuming processes. In those processes the following reactions occur:

Steam Reforming Process

$C_nH_m + n\ H_2O \ ===> \ n\ CO + (n+m)/2\ H_2$	Steam reforming (endothermic)
$CO + H_2O <===> CO_2 + H_2$	Shift (Exothermic)
$CO + 3\ H_2 <===> CH_4 + H_2O$	Methanation (Exothermic)
$CO_2 + 4\ H_2 <===> CH_4 + 2\ H_2O$	

Partial oxidation

$C_xH_y + O_2 \rightarrow CO + H_2$

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

Gasification

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

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 maximum 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.

In steam reforming, light hydrocarbons are reacted with steam to form hydrogen. In principle, all products of a refinery could be used for hydrogen production by partial oxidation. However 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.

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. This is usually combined with a hydrogen purification process to produce very pure hydrogen (>99 % v/v). A simplified scheme of a steam reforming process is shown in Figure 2.21. The process is carried out in the presence of a catalyst which is very sensitive to poisoning. Desulphurisation of the feedstock is required in order to protect the catalyst in the reformer furnace against poisoning and deactivation. The reaction is typically carried out at 760 - 840°C and a pressure of 20 - 30 barg over a fixed catalyst bed. 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 raising steam. After reforming, the CO in the gas is reacted with steam to form additional hydrogen (shift reaction). The oxidation of the CO to CO_2 is done in a two-step shift converter, reducing the CO content to less than 0.4 %. The product gas passes to a CO_2 absorber after being cooled, where the CO_2 concentration is reduce to 0.1 % v/v by a suitable regenerable liquid absorbent (e.g. MEA, hot potassium carbonate or sulfinol). The solvent, enriched with CO_2, is stripped in a solvent regenerator. Residual CO and CO_2 in the absorber overhead gas is

methanated, reducing the CO and CO_2 content to about 5 - 10 ppm. Unlike CO, a small amount of CH_4 is usually not objectionable in hydrocracking units and other hydrotreating.

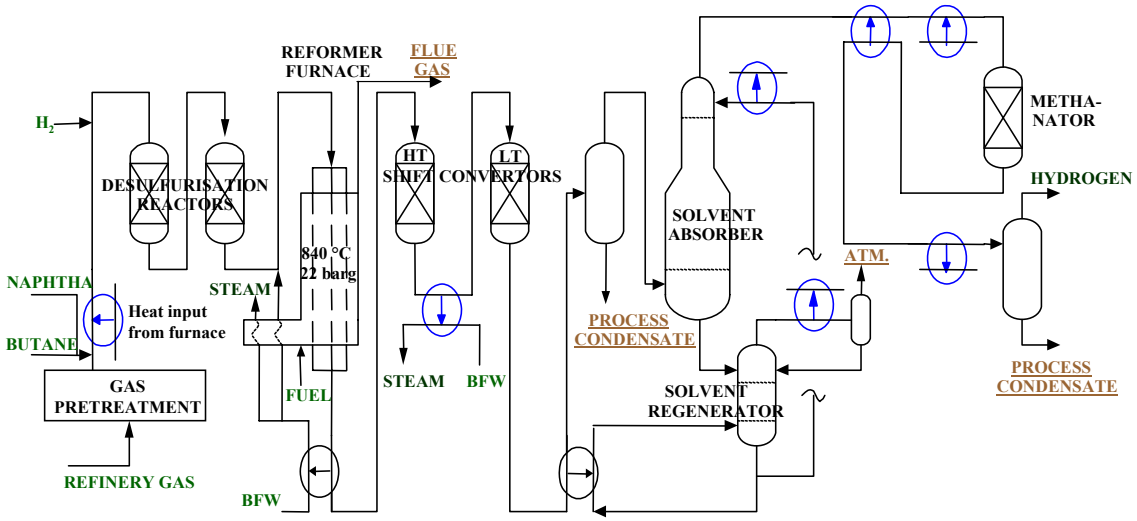


Figure 2.21: Hydrogen production by steam reforming and pressure-swing recovery

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 (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, H_2, CO_2, CH_4 and H_2O) after it has passed the cyclones, contains hydrogen sulphide (H_2S) and carbonyl sulphide (COS). With a sulphur adsorbent such as limestone ($CaCO_3$) or dolomite (Mg, $CaCO_3$) 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 burned 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.

Analysis of petroleum coke used in gasification		**Composition of gas produced by gasification at 980 - 1135 °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_2S	0.3 - 0.6
Volatiles	9.0 – 9.7		
Moisture	0.9 – 10.2		
Ash	0.2 – 0.4		

Table 2.7: Example of composition of petroleum coke used as well as the composition of the syngas produced in a oxygen-blown fluidised bed gasification process
Source: [166, 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 are 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. An adsorbent (molecular sieves) removes 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. Hydrogen purity is 99.9 - 99.999 % v/v after the PSA unit. The residual constituents of the product gas are mainly methane and 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 normally accumulated in a vessel and used as fuel at a convenient location.

2.15 Integrated refinery management

Refineries contain processes and activities that are integrated in different ways. Because this integration, this section tries to analyse the following groups of activities:

- Process/activities that are so common in all parts of the refinery that has no sense to deal it in each single process/activity section. Some of those issues are already treated in other sections as for example energy issues (including management), cooling systems, storage and handling of materials and sulphur management (Section 4.23.5). So, no mention to those activities is done in this section.
- Evaluate the implications for the environment of the process integration. All refinery process units, systems and activities are typically operated in an integrated way, aimed to optimize the 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. This aspect has a great implications in the impact of the refinery into the environment.

Techniques to prevent air emissions, such as fugitive emissions, odour and noise that are relevant to the whole refinery are included in Sections 23. Soil contamination prevention techniques are also included in Sections 25.

Sections 15 within Chapters 2 to 4 have been structured according to two categories:

1. Refinery management activities including environmental management tools and good housekeeping techniques.Within this section activities 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.
2. 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

1. Environmental management tools

An Environmental Management System is a system for managing all activities (including energy) in a refinery that lays down the purpose of the refinery as a whole, the responsibilities of employees/management and procedures to be followed. An intrinsic aim of many systems is to achieve continuous improvement, with a refinery learning, in particular, from its own operationed experience as well as that of others.

The development of Environmental Management Systems (EMS) started by building upon the experience gained with other business parameters. Quite often, management responsibility for Safety is combined in one person with responsibility for the Environment (and 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, Product Quality. Environmental Management Systems have also been developed for the improvement of refinery performance in environmental matters.

2. Good housekeeping activities

Good housekeeping techniques refers to the proper handling of the day-to-day aspects of running a refinery. Numerous examples of this nature can be given for refinery activities that have an impact on its performance. Other activities that may have an impact on the environmental performance of a refinery can be the maintenance, cleaning, good design, production planning (including start-ups, shut downs), information system process supervision/control systems, training and safety systems. The Council Directive on the control of major-accident hazards (Directive 96/82/EC) plays an important role in the safety management of refineries.

Heat exchanger cleaning

Heat exchangers are 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.

UTILITIES MANAGEMENT

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

1.- Water management

Water is used within a refinery as process water and cooling water. Rainwater (clean or contaminated) is another type of water that should be also considered. Sanitary waste water, ballast water and blowdown water are other sources of waste water. Water masterplans 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 re-use. 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. Sewerage systems also play an important role in the water management system within refineries.

Ballast water is relevant to those 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 heavily polluted with oil. However, volumes of ballast water to be treated are declining with the gradual introduction of segregated ballast tankers.

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

2.- Purge/vents systems

Most refinery process units and equipment are manifolded into a collection unit, called the purge/vent system. Those systems provide for the safe handling and disposal of liquid and gases as well as for shutdown, cleaning and emergency situations. Purge/vents 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/vents systems use a series of flash drums and condensers to separate the blowdown into its vapour and liquid components.

3.- Compressed air generation

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

4.- 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 having a much higher octane index. Isomerisation of olefins is also included in this section.

FEED AND PRODUCT STREAMS

Typical feedstocks to isomerisation units are any butane- or a pentane- and hexane-rich feedstream. Those 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 feedstream to 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 2.22 shows a simplified process flow diagram of a low temperature isomerisation unit. 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 hydrogen consumption low.

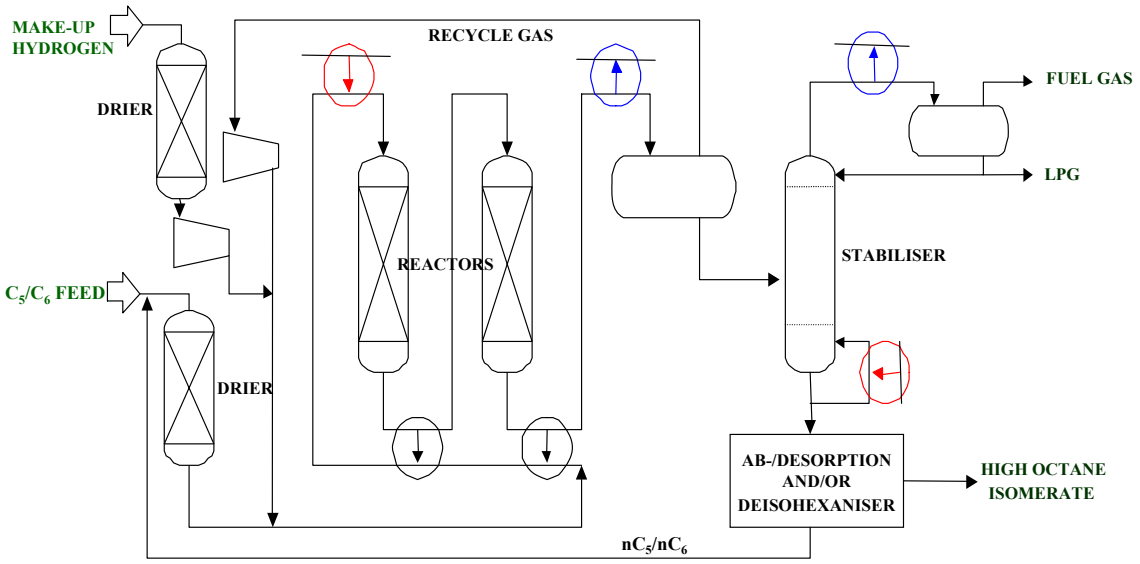


Figure 2.22: Simplified process flow scheme for an isomerisation unit

The reactions normally take place in two reactors in series. This allows replacement of the catalyst during operation. A further 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. There are several isomerisation processes in use today. In general they can be classified in two categories, 'once-through' or recycled.

- In 'once-through' isomerisation, 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 recycle isomerisation, 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 isomerate is around 95 to 98 % depending on the targeted octane number of the final stream.

There are three distinctly different types of catalysts currently in use: chloride promoted, zeolitic, and sulphated zirconia catalysts. The zeolite catalyst operates at significant higher temperatures (250 – 275 °C and 28 barg) and is more tolerant to contaminants though resulting octane improvements is 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 chlorided alumina catalyst or is a better match for a retrofit unit. The highly active chloride promoted catalyst, operates at a relatively low temperature (190 – 210 °C and 20 barg) and gives the highest octane improvement.This type of catalyst requires the addition of small amounts of organic chlorides 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 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 stripped from the product stream leaving the reactor and are then sent to the sour gas treatment unit. In a once-through isomerisation unit the bottom stream from the stabiliser is, after product cooling, sent to the gasoline pool. In a recycle stream, the bottom stream from the stabiliser is fed to a separation unit, which is either a de-isohexaniser column or an adsorption system.

In the de-isohexaniser column, a split can be made between the higher octane dimethylbutanes and the lower octane methylpentanes. The dimethylbutanes and lower boiling C_5 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 reactor. The bottom stream from the de-isohexaniser 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 iso-paraffins 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.

2.17 Natural gas plants

Gas in Europe has been typically found in the North Sea. Natural gas is also obtained from a small number of on-shore oil fields, where it is co-produced with crude oil and separated at local facilities before being treated, brought up to specification and exported. The off-shore gas production consists of a number of central platforms with satellite platforms. The satelite platforms deliver gas to the central platform, where gas is dried (removal of water). Also condensates are partially removed, but these are re-injected again in the produced gas. Chemicals are added to the gas stream either at the well-head or prior to transmission to prevent solid hydrate formation and to limit corrosion in the underwater pipeline. Off-shore platforms are not included in the scope of this document. Subsequently, the central platforms deliver through one main gas pipeline to the on-shore natural gas plants for the final treatment.

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 well-head
- gases: acid gases, carbon dioxide, hydrogen sulphide, nitrogen, mercury and other gases (e.g. mercaptans).

FEED AND PRODUCT STREAMS

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

PROCESS DESCRIPTION

As it is shown in Figure 2.23, the purification plant consists on a gas sweetening plant where acid gases as CO_2, H_2S, SO_2 are separated. Natural gas is considered "sour" when contains significantly greater amounts of hydrogen sulphide than those quoted for pipeline quality or when 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 utilized. 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. Other methods, such as carbonate processes, solid bed absorbents, and physical absorption, are employed in the other sweetening plants.

Natural gasoline, butane and propane are usually present in the gas, and gas processing plants are required for the recovery of these liquefiable constituents (see Figure 2.23). The type of processes found are very similar to those described in Section 2.12. As summary, they are physical separations at very low temperatures (typically distillation).

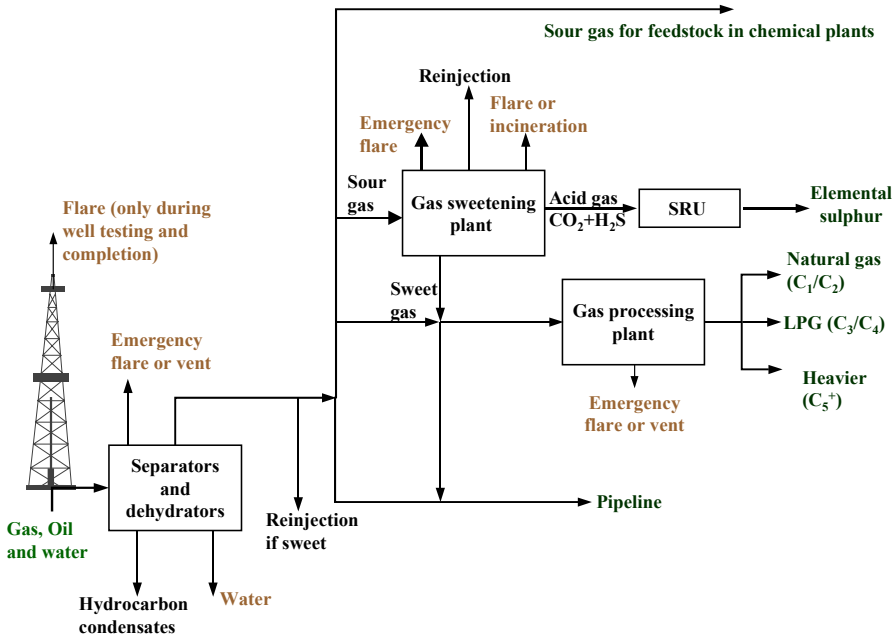


Figure 2.23: General flow diagram of the natural gas industry

2.18 Polymerisation

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

PURPOSE AND PRINCIPLE

Polymerization 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 C_3H_6	→	C_6H_{12}	Dimerisation
2 C_4H_8	→	C_8H_{16}	Dimerisation
$C_3H_6 + C_4H_8$	→	C_7H_{14}	Condensation
3 C_3H_6	→	C_9H_{18}	Polymerisation

FEED AND PRODUCT STREAMS

Propene and butene contained in the LPG stream from the FCC are the most used feedstreams 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 small cylinder form. 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 neutralize 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 2.24.

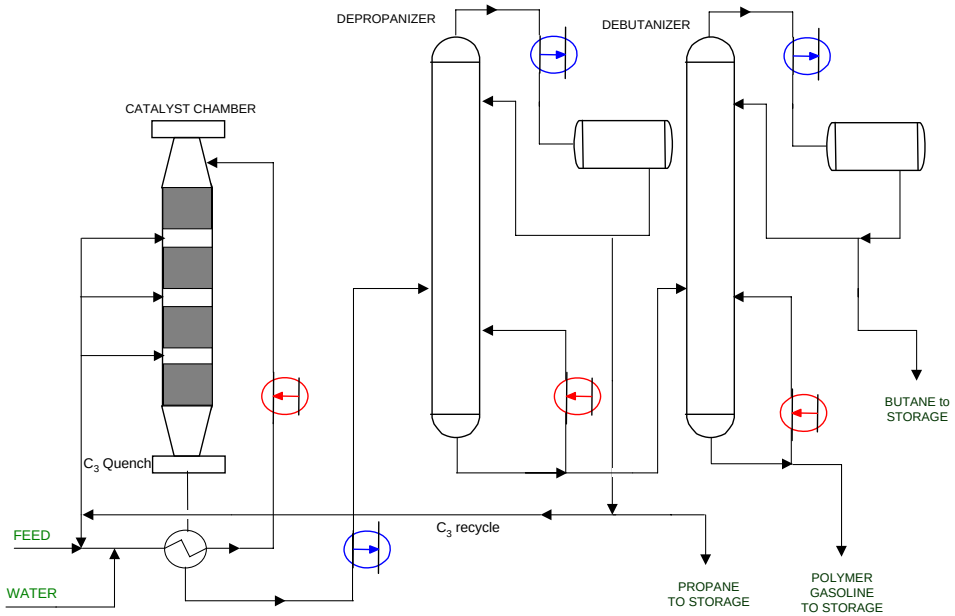


Figure 2.24: Simplified scheme of a polymerisation unit

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. Those 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 slighly 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 in more valuable lower boiling fractions such as naphtha, kerosene and middle distillates. Vacuum distillation is simply the distillation of petroleum fractions at a very low pressure to increase volatilization 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. 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 to that, 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 °C / C_1-C_{12}- lights, naphtha and gasoline), kerosene (boiling range 180 - 240 °C - C_8-C_{17}), light gasoil (boiling range approximately 240 - 300 °C / C_8-C_{25}), heavy gasoil (boiling range approximately 300 - 360 °C / C_{20} - C_{25}) and atmospheric residue (boiling >360 °C / >C_{22}). The overhead of this column is the light fraction, noncondensable 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 gasoil, heavy vacuum gasoil and vacuum residue. Light vacuum gasoil is normally routed to the gasoil hydrotreater(s), heavy gasoil is normally routed to a fluid catcracker 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 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 ºC 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 so-called 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 injected 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 2.25 a simplified process flow diagram of a crude distillation unit is shown. Many refineries have more than one atmospheric distillation unit.

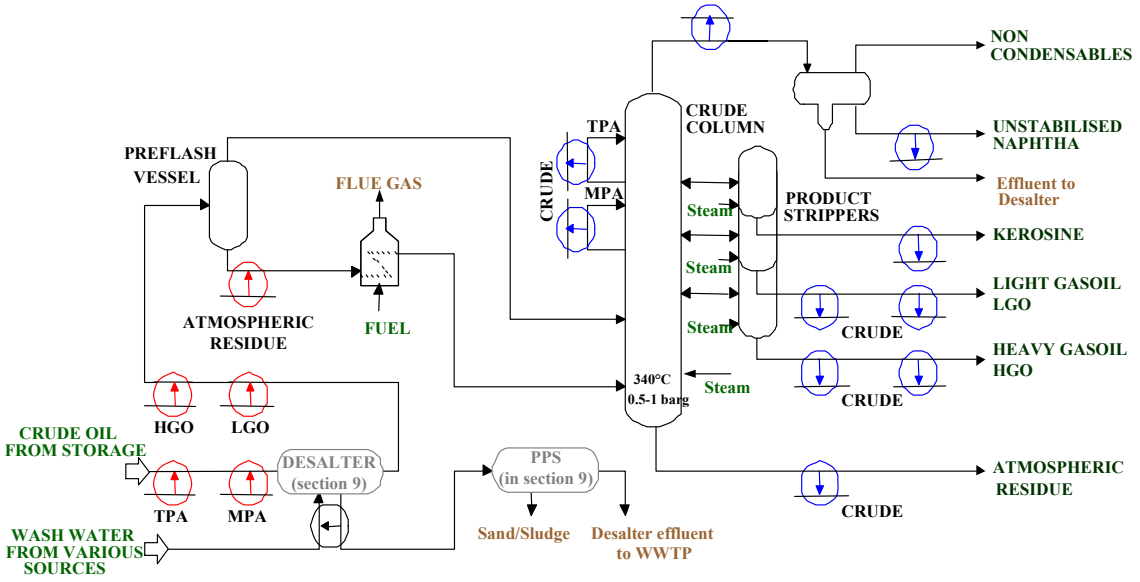


Figure 2.25: Simplified process flow diagram for a crude distillation unit

The operating conditions of the tower are based on the properties of the crude oil and the desired products yield 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 2.26 shows a simplified process flow diagram of the high vacuum unit. Atmospheric residue is heated up to 400 °C, partially vaporised (30 - 70 % by weight) and flashed into the base of the vacuum column at a pressure between 40 and 100 mbar (0.04 to 0.1 kg/cm^2). 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 gasoil 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 gasoil and the water phase. Figure 2.26 shows a simplified process flow diagram of a crude distillation unit. The most important operational aspect of a vacuum unit is the quality of the heavy vacuum gasoil, especially when this is fed to a hydrocracker unit. The

Concarbon level and/or metal content is very critical for a hydrocracker unit and depends very much on the operation and performance of, especially, the wash oil section in the vacuum distillation unit as well as the desalter in the crude distillation unit.

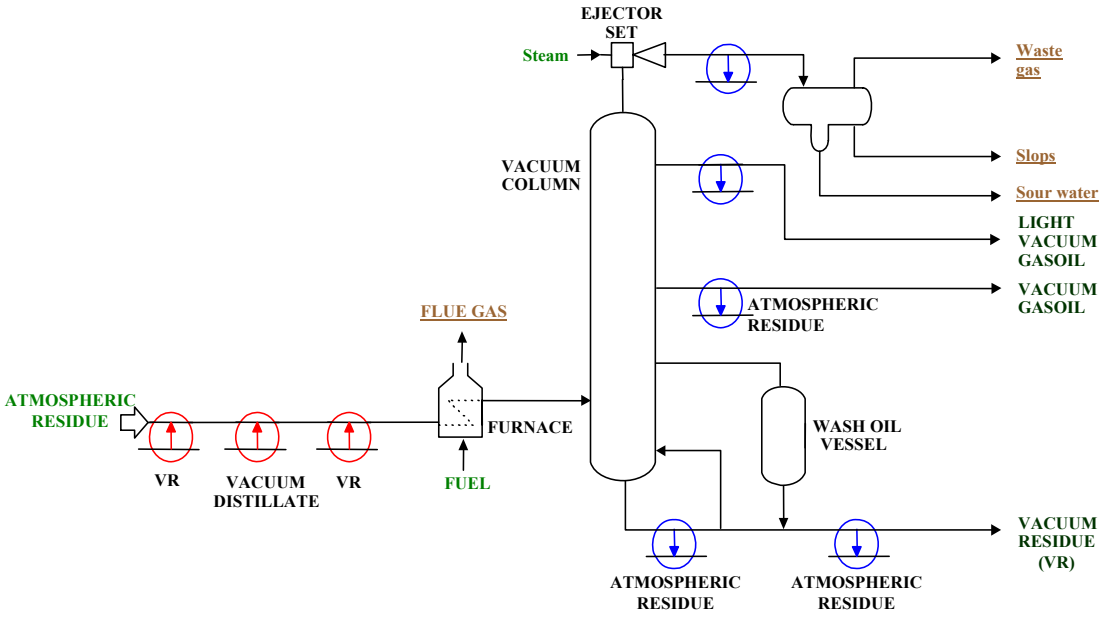


Figure 2.26: Simplified process flow scheme for high-vacuum distillation unit

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 removal of carbon dioxide, water, hydrogen sulphide or mercaptans (Section 4.23.5.3), amine scrubbing for removal of hydrogen sulphide (included in Section 4.23.5.1) or caustic washing for the removal of acids or mercaptans. The second group is composed of those systems where the chemical to be treated is not removed from the stream to be treated.

PURPOSE AND PRINCIPLE

In petroleum refining, chemical treating is used to remove or change the undesirable properties associated with sulphur, nitrogen, or oxygen compound contaminants in petroleum products. Some of those systems (so called mercaptan oxidation) are designed to reduce the mercaptan content (organic sulphur compounds) of hydrocarbon streams to improve product odour and to reduce corrosivity. Those 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:

$$R\text{-}SH + NaOH \rightleftharpoons NaSR + H_2O$$

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:

$$NaSR + \tfrac{1}{4}\,O_2 + \tfrac{1}{2}\,H_2O \rightleftharpoons NaOH + \tfrac{1}{2}\,RSSR$$

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

FEED AND PRODUCT STREAMS

The mercaptan oxidation-extraction process entails the removal of mercaptans from LPG, naphtha and gasoline and kerosene streams. Oxidation or *"sweetening"* is used on gasoline and distillate fractions. It should also 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 H_2S 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 2.27 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 regenerated. As the hydrocarbon passes through the mercaptan oxidation catalyst bed, sulphur mercaptans are oxidized to disulphide.

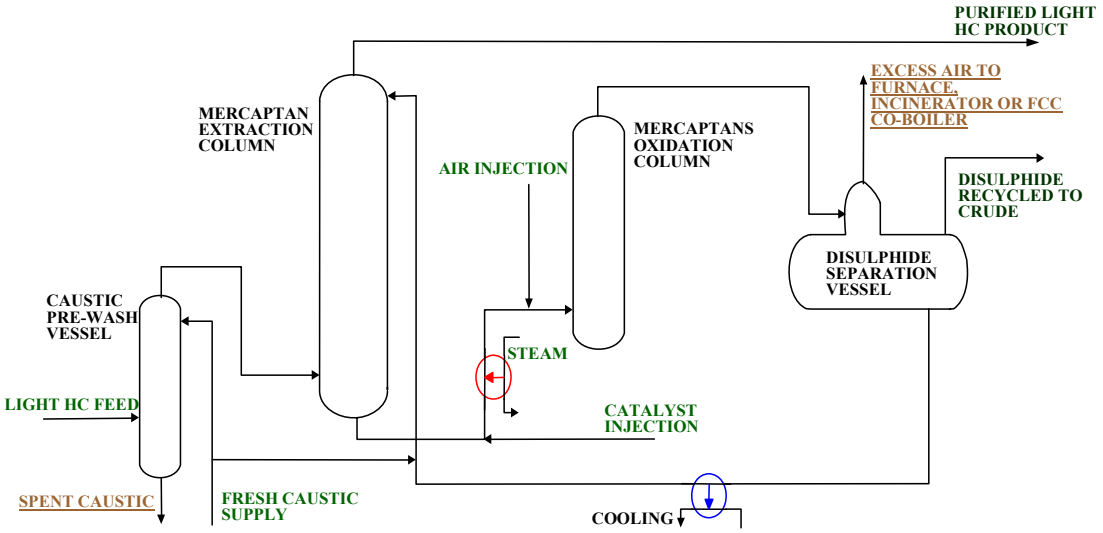


Figure 2.27: Simplified process flow diagram of the mercaptan oxidation extraction process

Both processes can be integrated in a so-called caustic cascading system to achieve the desired product quality improvements at minimum caustic make up and spent caustic disposal costs. Figure 2.28 shows a simplified process flow diagram of the mercaptan oxidation extraction process.

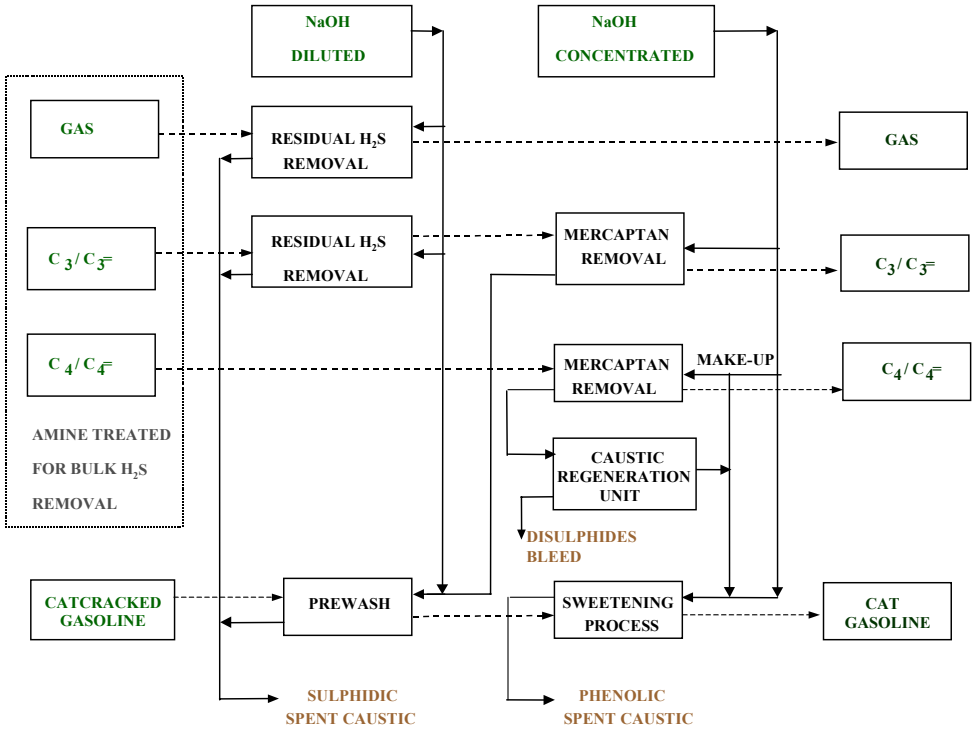


Figure 2.28: Simplified process flow diagram of the caustic cascading system (mercaptan oxidation extraction and mercaptan oxidation sweetening)

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 middle-distillate components that may be blended into products for extreme winter conditions. A variation of this is the use of *isodewaxing* catalyst that isomerizes the n-paraffin wax to desirable isoparaffin lube molecules, while co-producing low quality middle-distillate transportation fuels. The design and operation of this unit is similar to that of a normal hydrotreater unit (Section 2.13).

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, 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 their 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 blocked-out operation of processing units, 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 his 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, it also happens that the different quality crudes are processed separately for a short period (a few days) in so-called “blocked-out” operations.

Product blending is applied to produce the optimum mix of finished refinery products. The majority of the product streams as 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 the 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. 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 cover and floating roof tanks. Figure 2.29 shows a drawing of the different types of storage systems found in a refinery.

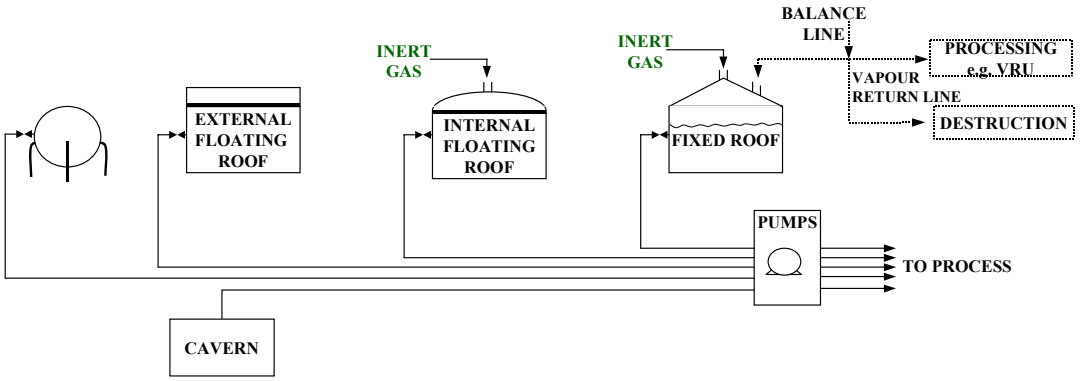


Figure 2.29: Different type of storage tanks

Pressure vessels are normally used to store gases at high pressures (>91 kPa, e.g. LPG). *Fixed roof tanks* can be open to atmosphere, or designed as a pressure tank, with several classes of allowed pressure build-up, from 20 mbarg (low pressure) to 60 mbarg (high pressure). The pressure tanks are provided with Pressure/Vacuum Relief Valves to prevent explosions and implosions, the vacuum setting being -6 mbarg. *Floating roof tanks* are constructed in such way that the roof floats on the liquid, and moves with the liquid level (>14kPa to < 91 kPa).

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 onsite boilers and vehicles, or for capturing liquids at low level drain points. 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, from 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.

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 overground but some pipes are underground.

2.22 Visbreaking

PURPOSE AND PRINCIPLE

Visbreaking is a well-established noncatalytic 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 to the heavy fuel oil pool, significant quantities of cutter stock (normally high-value gasoil) 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, heavy gas oils or vacuum gasoils 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 2.30 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 conversion is 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.

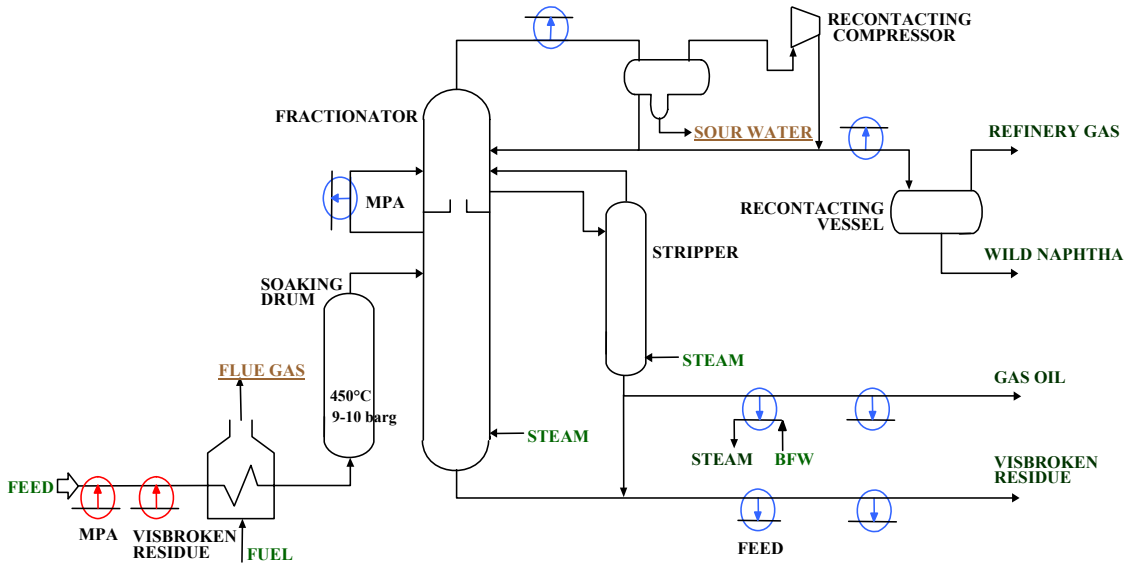


Figure 2.30: Simplified process flow scheme for visbreaking unit

The feedstock is heated above 500 ºC 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 3 - 6 months are common for furnace visbreakers and 6 - 18 months for soaker visbreakers.

2.23 Techniques for the abatement of emissions

There are many non-production techniques in use in a refinery. In particular, for this document are relevant those techniques used to control and abate emissions to air, water and soil. Descriptions of many of those techniques can be found in the BREF on Waste Gas and Waste Water in the Chemical Industry and in Chapter 4 (Section 4.23 to 4.25). Those techniques are not described in this chapter because they are typically techniques that might be considered in the determination of BAT and consequently are going to be described and analysed in Chapter 4, Sections 23-25.

Pollutants such as NO_x, particulates, H_2S, SO_2, other sulphur compounds and VOC, among others, are typically abated by end-of-pipe techniques. One of the largest systems within a refinery is the abatement of H_2S produced across the refinery. These systems typically contain an amine scrubbing system and a sulphur recovery unit to convert H_2S into sulphur, a by-product produced within refineries. Flares are also another technique used within the refinery for safety and environmental reasons. Techniques for the abatement of odour and noise are also relevant for refineries.

Refineries also contain waste water plants with different unit operations. Oil separators, flotation, floculation and biological treatment are typical within refineries. Biological treatment is required when biodegradation of some organic chemicals that may be present within the waste water stream is necessary. Final water cleaning systems can also be present.

Refineries also generate solid wastes. Some of them are recycled within the refinery, others are recycled by specialist companies (e.g. catalysts) and others are disposed of. Soil contamination prevention techniques that 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. Because it covers many types and sizes of refinery, the data are very wide-ranging. The goal of the chapter is to bring together, as far as possible, the emission and consumption levels of the refinery as a whole and for each specific process. The data quoted 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 consumptions of European refineries as a whole. It is not a simple aggregation of the emissions and consumptions in the other sections: most of them cannot be aggregated because of the integration of processes in refineries.

Section 2 to 22 cover the emissions and consumptions from the various processes/activities covered by this document. Sections 23-25 covers 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 they are also intensive consumers of energy and water. From storage and from the refining process, they generate emissions to the atmosphere, to the water and to the soil.

This chapter addresses those three media in turn, 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, they use and generate an enormous number of chemicals, some of which leave the facilities as discharges of air emissions, waste water or solid waste. Pollutants generated typically include ammonia (NH_3), carbon dioxide (CO_2), carbon monoxide (CO), hydrogen sulphide (H_2S), metals, nitrogen oxides (NO_x), particulates, spent acids (e.g. HF, H_2SO_4), sulphur oxides (SO_x), volatile organic compounds (VOC) and numerous organic compounds (some very toxic). Figure 3.1 shows a simplified example of what it is consumed and emitted by a refinery.

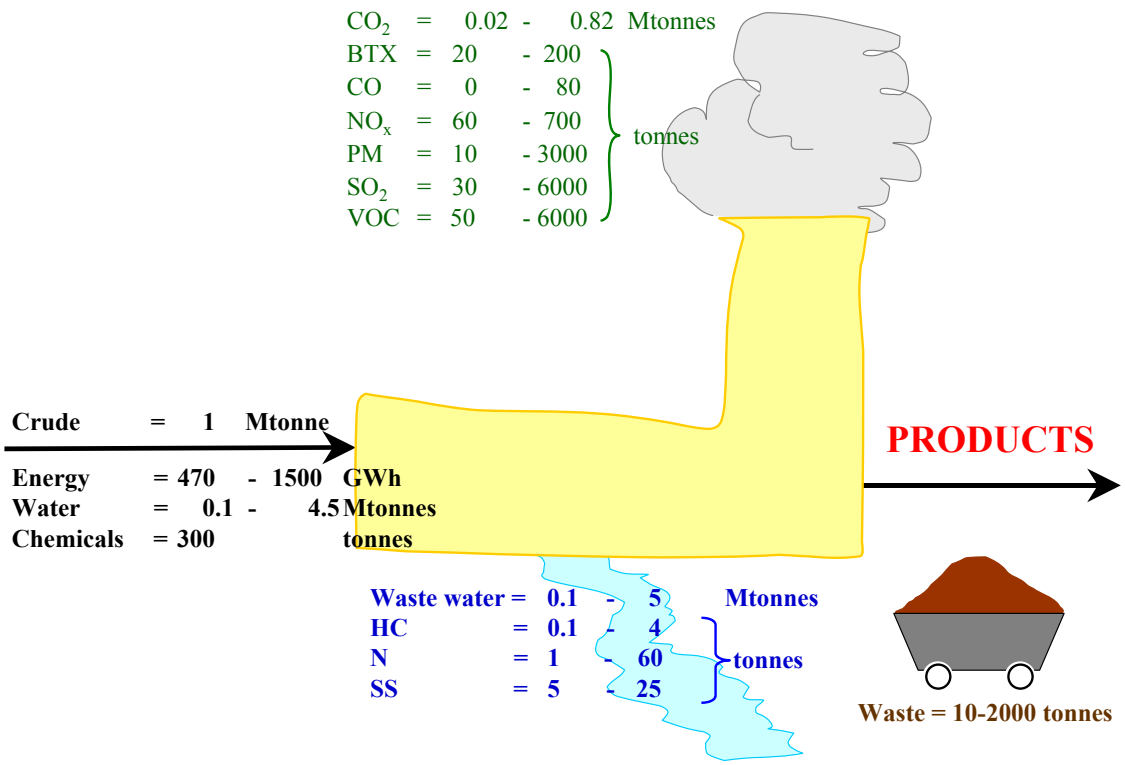


Figure 3.1: Example of specific emissions and consumptions found in European refineries
Note: European refineries range from 20 to less than 0.5 Mt of crude oil per year. Low values in the ranges normally correspond to refineries with abatement techniques and good environmental performance, whereas high values typically correspond to refineries without abatement techniques.

Figure 3.1 shows only the main pollutants generated by refineries, but more than 90 specific compounds have been identified [108, USAEPA, 1995]. The great majority are pollutants to air. The next table shows the environmental account of refinery processes. Next table shows a summary of the impact on the different media from the different activities found within refineries.

Process/Functional unit	Environmental compartment						
	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	0	X
Separation processes							
Crude oil atmospheric distillation unit	X	X	0	X	X	0	X
Vaccum 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							
Hydrodesulphurisation	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
X: high account		0: small account		—: very small or no account			

Table 3.1: Environmental account of refinery processes
Source: [302, UBA Germany, 2000]

3.1.1 Present consumption levels in refineries

The capacity of the combustion plants in a refinery varies widely from less than 10 to up to 200 megawatts thermal input (MW_{th}). The total installed capacity ranges from several hundred to more than 1500 MWh_{th} in the largest refineries (equals 1.7 to 5.4 GJ per tonne crude processed). This capacity equals to an overall power installation from 20 to 1000 MW. These ranges depend strongly on the degree of energy integration of the refinery, its complexity and the integration of units such as cogeneration and petrochemical and lubricant oil plant.

Water and steam are used in the various refinery processes, e.g. to assist the distillation process or the cracking of hydrocarbons and in scrubbing, quenching or (steam) stripping. Petroleum refineries use relatively large volumes of water: in the processes; in steam generation and, especially, in cooling systems. Wash water is used in a number of processes, of which the desalter is the biggest user and therefore also the main producer of waste water in oil refineries

(exceptions are base oil refineries). Wash water is also used in the overhead systems of many processes. Tank and flare seal drains and cleaning water all contribute to the amount and quality of process water streams. The amount of water used depends on the type of refinery and the cooling system used. It ranges from 0.01 up to 5 tonnes per tonne of crude oil processed.

The amount of chemicals used in a refinery is around 300 tonnes per each million of tonnes of crude oil processed.

3.1.2 Emissions to air

The main air emissions from a refinery are CO_2, SO_x, NO_x, VOC and particulates (dust, soot and associated heavy metals (mainly V and Ni)). However, noise, odour, H_2S, NH_3, CO, CS_2, 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 have already been published that establish emissions factors for the calculation of air emissions from refineries [208, USAEPA, 1996] [136, MRI, 1997].

Carbon dioxide emissions
Almost all the carbon present in crude oil, once produced from the oil well, will be converted into CO_2 sooner or later. A small portion (< 3 - 10 %) of the CO_2 will be converted in the refinery during the processing of crude oil into marketable products. The remainder will be converted into CO_2 once the refined oil products are sold and subsequently consumed by the various sectors of industry and private consumers. The main emission sources for CO_2 are the process furnaces and boilers, gas turbines, FCC regenerators, flare system and incinerators. The range of CO_2 emissions is very wide (28500 - 1120000 t/yr for a single refinery) and specific emissions range from 0.02 to 0.82 tonnes of CO_2 per tonne of crude processed. Next figure gives the plot of the specific CO_2 emissions from some European refineries as a function of the Nelson complexity index. As it can be seen, the figure shows that specific emissions of CO_2 depend on the refinery complexity. More complex refineries tend to consume more energy and consequently emit more CO_2.

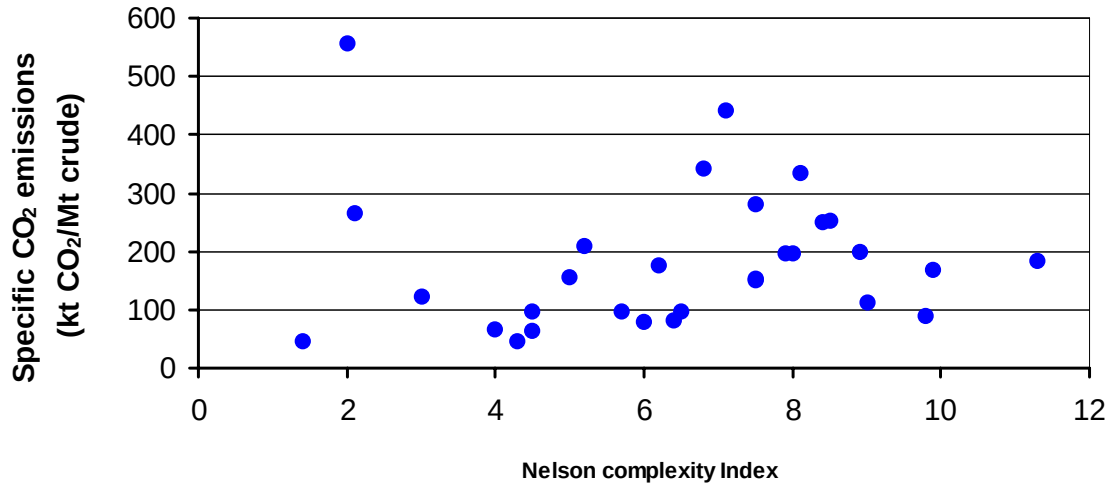


Figure 3.2: Specific CO_2 emissions from some European refineries as function of the Nelson complexity index
Source: [268, TWG, 2001]

Nitrogen oxides emissions

The term NO_x - by convention - only refers to NO (nitric oxide) and NO_2 (nitrogen oxide). N_2O can be also found in flue gases from FCCs and some SCR. In most combustion processes NO contributes over 90 % of the total NO_x. It is rapidly oxidised to NO_2 in the atmosphere. Hence, emissions of NO are expressed as NO_2.

Combustion processes are the main source of NO_x. The main emission sources for NO_x are process furnaces/ boilers, gas turbines, FCC regenerators, incinerators, gas turbine and the flare system. Roughly 60 - 70 % of the NO_x of a refinery derives from the use of fuels in furnaces, boilers and gas turbines. 16 % relates to the FCC, 11 % to engines and the rest to gas turbines and combined cycle systems. NO_x emissions from refineries depend on the fuel type, fuel nitrogen or hydrogen content, combustor equipment design, and operating conditions. 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. The range of NO_x emissions in refineries is from 50 to 5000 tonnes per year. The specific emission range of NO_x varies from 60 to 500 tonnes of NO_x per million tonnes of crude oil processed [101, World Bank, 1998]. Next figure gives the plot of the specific NO_x emissions from some European refineries as a function of the Nelson complexity index. As it can be seen, the figure does not show that specific emissions of NO_x depends on the refinery complexity.

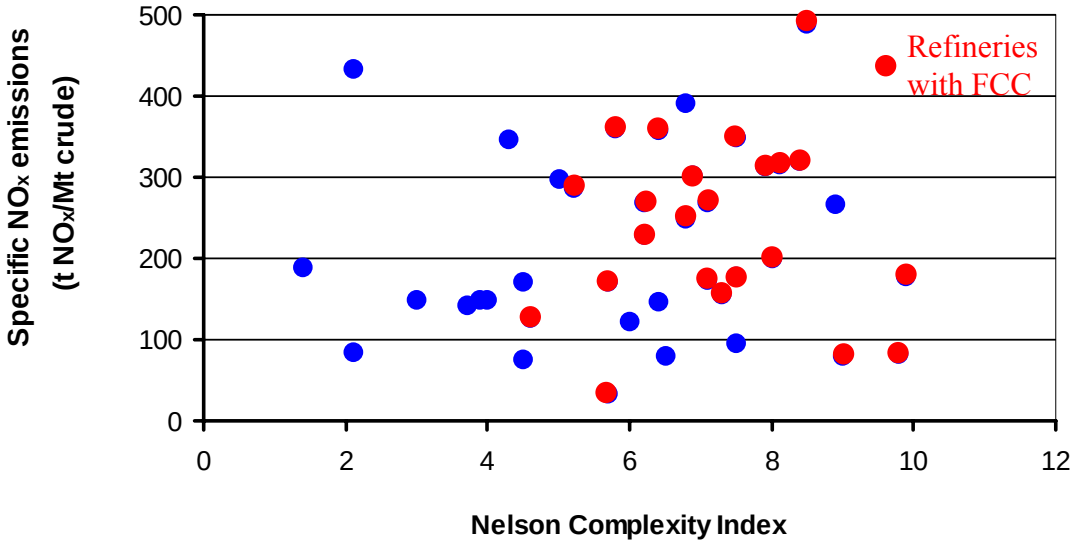


Figure 3.3: Specific NO_x emissions from some European refineries as function of the Nelson complexity index
Source: [268, TWG, 2001]

As it has been mentioned above, FCC generates NO_x emissions and they represent around 16% of the NO_x emissions in refineries. As consequence, it is possible that FCC refineries may emit more NO_x than the ones that they do not have. In the graph, refineries with FCC have been plotted with red points. As it can be seen, the figure does not show that specific emissions of NO_x depends on having or not having a FCC.

Specific emissions may be transformed to concentrations if a factor is calculated. Data from some European refineries have been compiled with the idea to analyse the factor between specific emission with concentration values. The data compiled is summarised in the next table:

Refinery capacity (Mt)	Total flue gas volume (10^9 Nm^3/yr)	Specific volume of flue gas (10^9 Nm^3/yr per Mt)	
15	22.173	1.48	
12.4	10.171	0.82	
10	11.9	0.84	gas fired refinery
9.6*	6.2	1.55	More liquid fuel
9.6*	6.6	1.46	
9.6*	7.4	1.30	
9.6*	9.9	0.97	Less liquid fuel
9	8.28	0.92	
9.0	9.2	0.98	
5	5.098	1.02	
4.5	5.535	1.23	
4.2	1.996	0.48	
2.5	0.866	0.35	
1.2	0.288	0.24	
Range in a EU+ country		1 – 1.5	
* Values that correspond to the same refinery but for different years. The proportion of RFG increases as you go down in the table.			

Table 3.2: Volume of flue gas generated by EU refineries
Source: [268, TWG, 2001]

As it can be shown in this table, the specific volume of flue gas is very variable. However, it has been found a correlation that speciality refineries (last two raws in the table) tend to give lower values. The average for other nine refineries is around 1 and it varies between 0.48 and 1.55. This factor depends on fuel distribution (gas/liquid ratio as shown in the asterisk example within the table), fuel composition, oxygen content of the flue gas, etc. and consequently the range is wide. However, it may be calculated, considering those values, that a refinery emitting 200 tonnes of NO_x/Mt of crude processes may emit flue gases with a NO_x concentration of 130-420 mg/Nm^3 (average: 200 mg/Nm^3).

Particulate emissions

The concern with particulate emissions (including of 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 & sootblowing of furnaces and the flare. The range of emissions found in European refineries is from 100 to 20000 tonnes of particulates emitted per year. The specific emission range found is from 10 to 3000 tonnes of particulates per million tonnes of crude oil processed. The lower emission value can be achieved in simple refineries burning substantial amounts of gas or when effective dedusting devices (ESP, bag filters) are installed.

Important heavy metals in crude oils are arsenic, mercury, nickel and vanadium (See Section 10.3). Nickel and vanadiun are enriched in the residues during distillation and are removed with the particulate matter by ESP or fabric filters after combustion in the furnaces or after regeneration of catalysts by burning off. Next table shows data on air emissions of Nickel and Vanadium from two EU+ refineries:

	Nickel		Vanadium	
Refinery capacity (Mt)	Specific load (t/Mt)	Range of concentration (mg/Nm^3)	Specific load (t/Mt)	Range concentration (mg/Nm^3)
15.3	0.196	0.2 – 1.2	0.327	0.3 – 2.1
12.3	0.772	0.02 – 2.35	1.666	0.05 – 5.1

Sulphur oxides emissions

Sulphur emission to the atmosphere has long been an issue for refineries. All crude oils contain sulphur compounds. Consequently, when firing refinery fuels, SO_2 and SO_3 will be 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 1700 mg/Nm^3). The sulphur, which is not extracted from the products in the refinery, will remain in the various products and will be combusted to SO_x by the various end-users. The refinery as consumer of fuel for its energy use, similarly emits SO_x. Natural gas normally contains only traces of sulphur compounds.

There are both continuous and non-continuous sources of SO_x emissions. The number of sources may vary from refinery to refinery. The main emission sources of SO_2 are the process furnaces/ boilers, gas turbines, sulphur recovery units, FCC regenerators, flare system, incinerators, decoking operations and the treating units. CONCAWE [49, CONCAWE, 1998] gives an average distribution of the SO_x emissions of some 70 refineries studied. Mainly as a result of the use of liquid refinery fuels in boilers and furnaces, 59.4 % of refinery SO_x emissions stem from combustion processes. FCC units account for 13.5 %, sulphur recovery units for 10.7 % and other miscellaneous sources for 11.4 %. Next table shows the ranges found for those refineries.

	SO_2 discharged expressed as sulphur (kt/yr)	**Percentage of refinery SO_2 emissions (%)**
Fuel fired in furnaces/boilers	257	59 - 69
FCC units	58	7 - 14
Sulphur recovery units	46	10 - 11
Flares	22	5 - 9
Miscellaneous	49	5 - 12
TOTAL	432	

Table 3.3: SO_2 discharged to atmosphere as an average from 70 European refineries and a split of total refinery emissions as an example for SO_2 emissions.
Sources: Corinair W-Europe and CONCAWE report 3/98

The same report mentioned above shows that, in 1995 the average SO_2 concentration in European refineries amounted to 1350 mg/Nm^3; concentrations ranged from 226 – 2064 mg/Nm^3 flue gas. Some data on average bubble calculations have been included in Section 3.15. The range of annual emissions is from 49 to 10000 tonnes per year and specific emissions range from 30 - 6000 tonnes of SO_2 per million of tonne of crude processed. That report also shows that, despite similar sulphur levels in the crude oil, major differences exist between average refinery SO_x emissions. In order to complement this information the next three figures relating SO_x emissions from EU+ refineries are plot. Next figure gives the plot of the SO_2 emissions from some European refineries as a function of the crude capacity. Figure shows that bigger refineries tend to emit more SO_2.

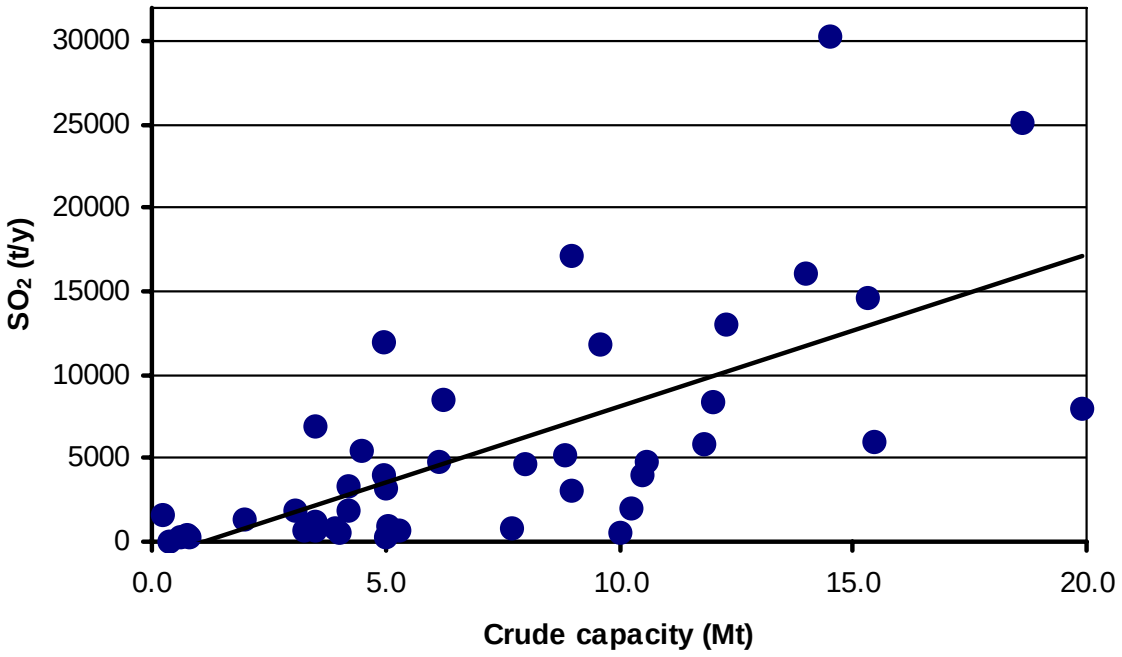


Figure 3.4: SO_2 emissions from some European refineries as function of the crude capacity
Source: [268, TWG, 2001]

However, if the emissions of SO_2 are divided by the capacity of the refinery, the figure does not show that specific emissions of SO_2 depends on the crude capacity. The following figure shows the results for the same refineries of the picture above.

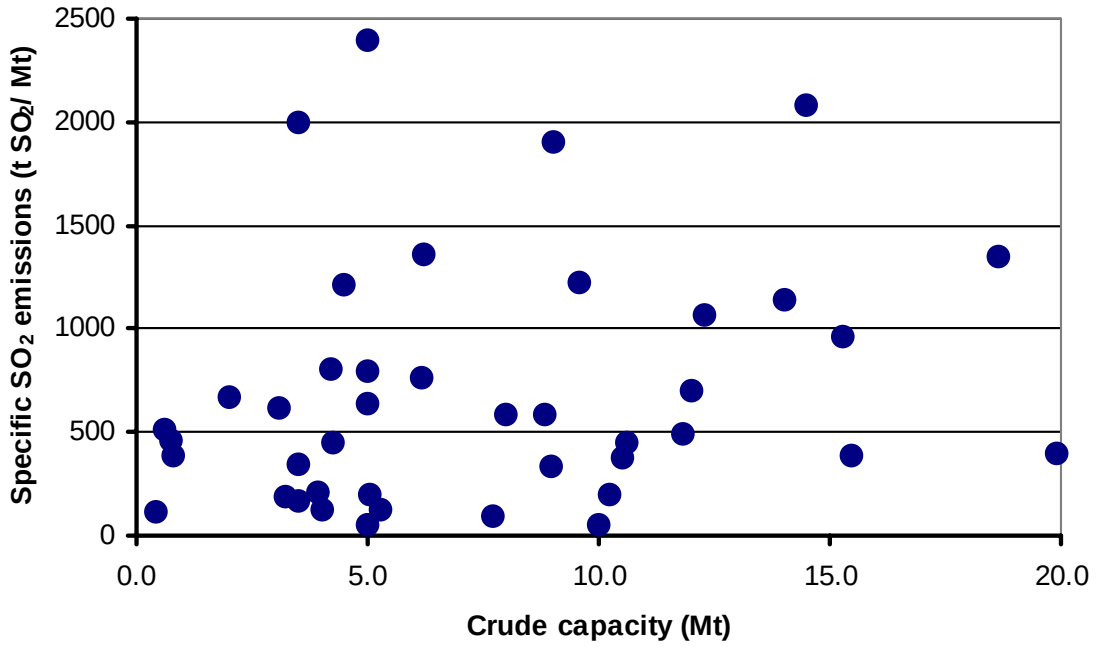


Figure 3.5: Specific SO_2 emissions from some European refineries as function of the crude capacity
Source: [268, TWG, 2001]

No correlation is also found when the specific SO_2 emissions are plotted against Nelson complexity index. As it can be seen, the figure does not show that specific emissions of SO_2 depend on the refinery complexity.

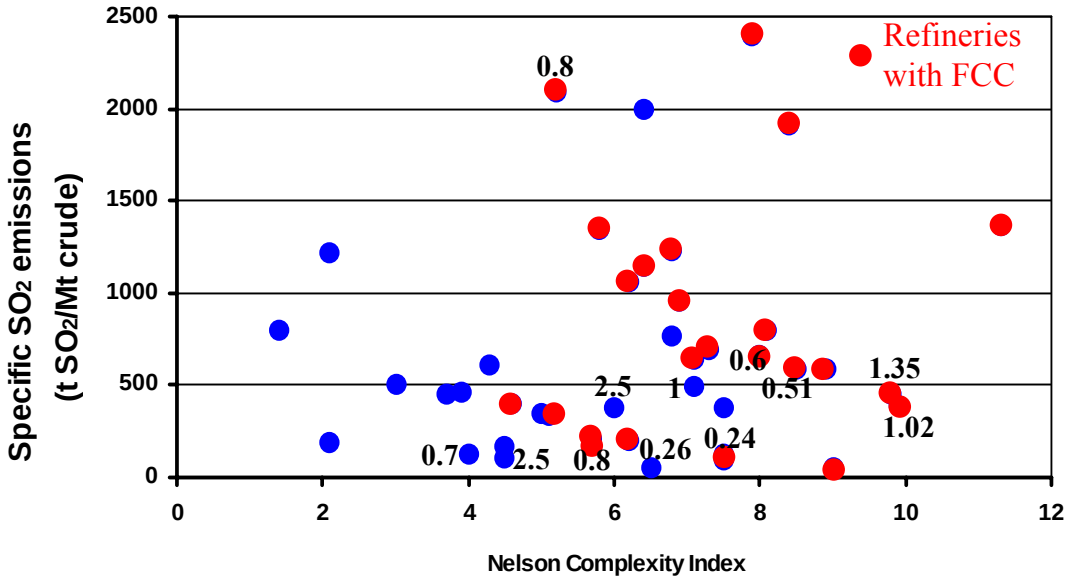


Figure 3.6: Specific SO_2 emissions from some European refineries against the Nelson complexity index
Source: [268, TWG, 2001]

As it was mentioned in the beginning of this section FCC contribute between 7 to 14 % of the SO_2 emissions within a refinery. Then possibly, refineries with FCC may tend to emit more SO_2 than refineries without FCC. However, red points in the above graph do not show that refineries with FCC tend to emit more SO_2. Another variable that typically is refer to to explain behaviour of SO_2 emissions in refineries is the content of sulphur in the crude oil processed. Figures in the above figure, show that refineries with similar sulphur content in the crude oil that they process (e.g. 0.8 %) can have very high differences in specific emissions. Moreover, it is shown in the figure that no correlation is demonstrated with this figure. This also reinforces the conclusion of the Concawe report that shows that, despite similar sulphur levels in the crude oil, major differences exist between average refinery SO_x emissions.

Table 3.4 shows the historic development in the distribution of sulphur output in European refineries. It also presents the average sulphur recovery percentage in the western European refineries that has grown from about 10 % in the late 70's to more than 36 % now. This table also shows that the sulphur reductions achieved in the oil products (so called S in fuels) sold to customers are not mirrored in direct sulphur emissions from the refineries, which have remained static.

Year	1979	1982	1985	1989	1992	1995
Crude throughput	680000	494000	479000	527000	624000	637000
S in crude % w/w	1.45	1.28	0.98	1.10	1.06	1.03
S in crude	9860	6323	4694	5797	6615	6561
S recovered	1023	1108	1090	1767	1782	2370
S recovered % w/w	10.4	17.5	23.2	30.5	26.9	36.1
SO_x emitted by refineries as S	884	772	526	525	523	563
S in fuels	8945	4786	3439	3380	3364	2625

Table 3.4: Trends of sulphur distribution in western European refineries (data in kt/yr)
Source: [49, CONCAWE, 1998]

Table 3.5 shows that since 1985 the sulphur recovered in refineries has increased, which reflects the steady increase in sulphur recovery capacity of European refineries. This is also demonstrated in the decrease in the sulphur content of the oil products leaving the refineries. However, Table 3.5 also shows that since 1985 direct SO_x emissions from European refineries have been stable. It demonstrates that on average the reductions in SO_2 emissions have clearly lagged behind the sulphur reductions achieved in the oil products sold to the customers of the refineries.

Sulphur output category	% S intake 1979	% S intake 1982	% S intake 1985	% S intake 1989	% S intake 1992	% S intake 1995
S emitted by refinery as SO_2	9 [1)]	12.2	9.1	8.0	7.9	8.6
S in distillate S in fuel oil S in BFO	} } 75 [1)] }	} } 63.5 }	9.9 } 41.5 } 60.0 8.6 }	10.7 } 30.3 } 51.5 10.5 }	14.2 } 25.8 } 51.1 11.1 }	11.5 } 16.8 } 40.1 11.8 }
S emitted as SO_2	**84 [1)]**	**75.7**	**69.1**	**59.5**	**59.0**	**48.7**
S fixed in special products [2)]	6 [1)]	10 [1)]	11.9	13.2	13.5	14.6
S recovered	10	14.7	19.0	26.9	27.1	36.3
S retained	**16**	**24.7**	**30.9**	**40.1**	**40.6**	**50.9**
TOTAL	100.0	100.0	100.0	99.6	99.6	99.6

Notes: (%w/w of total)
[1)]: Figures for the year 1979 from the first CONCAWE report (1979) are not accurate
[2)]: Chemical feedstock (naphtha), bitumen, coke, lube oil
Total sulphur intake in 1995 was 6.56 Mt.

Table 3.5: Historical trend sulphur output distribution European refining industry
Source: [115, CONCAWE, 1999]

Table 3.5 depicts the development of the sulphur balance in European refineries from 1979 to 1995. It shows that in 1995 36.3 % of the 6.56 million tonnes of sulphur intake is recovered as elementary sulphur and 8.6 % is emitted as SO_2 by the refinery. About 50 % w/w is emitted as SO_2 via the combustion of the oil products, while 14.6 % w/w is accumulated in non-fuel products, such as bitumen, lube oils, coke and chemical feed stocks. Those last compounds may be burnt to some extent or can finish their life as solid or liquid waste and consequently might contribute to emissions to the air, water and soil. The historic trend is clearly one of a steady decrease in the sulphur levels in oil products and an equally steady increase in the sulphur recovered in the refinery. The decrease of sulphur levels in oil products is partly the result of tighter European and national legislation, especially with respect to middle distillates. A major part of the decrease is the result of changes in the demand for fuel oil.

Volatile organic compounds emissions

Volatile organic compounds (VOC) is the generic term applied to all compounds containing organic carbon, which evaporate at ambient temperature and contribute to the formation of 'summer smog' and odour nuisance. VOC losses can be calculated or directly measured (discrepancies in the emission numbers from both methods are found in many cases. Some data on that can be found in the Monitoring Section, 3.26). The main sources of VOCs from refineries are vents, flares, air blowing, blowdown systems, fugitive emissions from piping systems, waste water systems, storage tanks (tank breathing), loading and unloading systems, storage & handling. Diffuse (fugitive) VOC emission sources such as (single) seals from pumps, compressors, valves and flanges and leaks in pipelines and equipment may contribute 20 - 50 % to the total VOC emissions. The range of emissions found in European refineries (including storage farms) is from 600 to 10000 tonnes of VOC emitted per year. The specific emission range found is from 50 to 6000 tonnes of VOC per million tonnes of crude oil processed.

Some accidental spillages can be of a continuous nature, such as leaking pump seals, leaking valve glands and leaks from pipework or 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. Fugitive emissions from process equipment are the largest single source of VOCs emitted to the atmosphere in a refinery and can frequently 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, the 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 more quickly and will allow emission paths to develop. However, newer, low-leak control valves provide 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. Poorer designs (with wider tolerances), poor sealing systems (e.g. leak-prone valve packings) and limited maintenance will lead to higher emissions. Those emissions can be estimated using the factors in Table 3.6.

For example it can be estimated, using the USAEPA method, that a pump for light liquid that has an emission measured in the range of 1001 - 10000 ppm, has an emission factor of 33.5 g/h. Other methods have been applied to calculate the fugitive emissions from refineries. They are the adsorption method and DIAL method (see Section 3.26). Emission factors measured with the latest method are presented in Table 3.7.

Emission Source	**Emission factor in (g/(h.source)) for measured values in ppm v/v in the following three ranges**		
Emission range (ppm v/v)	0 - 1000	1001 - 10000	> 10000
Valves for gas or vapour	0.14	1.65	45.1
Valves for liquids with Vp>0.3 kPa (light liquid)	0.28	9.63	85.2
Valves for liquids with Vp< 0.3 kPa (heavy liquid)	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	1608
Safety valves for gases	11.4	279	1691
Flanges	0.02	8.75	37.5
Open-end valves	0.13	8.76	12.0

Table 3.6: Emission factors according to stratified USAEPA-method for the assessment of fugitive emissions

Process	VOC emissions (t/yr)
Crude oil harbour	260
Waste water treatment plant	400
Product harbour	815
Process area	1000
Tank area	1820
TOTAL	4295

Table 3.7 VOC emissions from a refinery with a capacity of 10Mt/yr
Source: [107, Janson, 1999]

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

The 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.

Odours in a refinery are mainly created by sulphur compounds as H_2S, mercaptanes but also by some hydrocarbons (e.g. aromatics). The main focus of odour in refineries are storage (e.g. sour crudes), bitumen production, desalter water, sewers, dissolved air flotation and biotreatment and flaring.

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. Waste waters are treated in on-site waste water treatment facilities and then discharged. The water and blowdown streams from refinery operations can become contaminated with dissolved gases, dissolved and suspended solids and hydrocarbons. Water can also become contaminated with dissolved gases in the process, compounds that could be toxic and/or could give to water an unpleasant smell. 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 re-use as wash water.

Depending on the prevailing climate, storm or rainwater can also generate a significant effluent stream in refineries. Rainwater may come into contact with potentially oil-polluted surfaces (‘surface water run-off’). 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. Occasionally, ballast water from crude carriers and from other seagoing vessels or barges transporting oil products is also treated in refineries. Furthermore, sanitary waste water and fire-fighting water are waste water sources which all need attention and quality control prior to deciding on treatment, direct discharge and/or potential re-use.

Some water emission parameters are the pH, dissolved solids, suspended solids, total organic carbon, total nitrogen, total phosphorous, COD, BOD, H_2S, NH_3, oil, aromatics (BTEX), phenols, salt, AOX, mercaptans, cyanides, MTBE, fluoride, PAH, heavy metals, temperature,

conductivity, bacteria and fish toxicity. As a general guide, approximately 0.1 - 5 m^3 of waste water (process waste water, cooling water and sanitary waste water) per tonne of crude is generated when cooling water is recycled.

The resulting discharge of the aforementioned substances depends on the 'in-process' preventive measures (good housekeeping, re-use) and the presence and technical standards of waste water treatment facilities. The main typical process water pollutants and/or waste water parameters relevant to the overall refining process and prior to any purification step are as stated in Table 3.8.

	Oil	**H_2S (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							

Table 3.8: Representative concentrations of pollutants in typical refinery effluents before treatment
Source: [115, CONCAWE, 1999]

Table 3.9 shows the composition and annual averages of the water effluents from European refineries.

	Composition after pretreatment by API, CPI, SWS		Annual average effluent composition	Specific load
Parameter (in mg/l)	Average	Maximum	of waste water plants	(t/Mt feedstock)
pH-range (pH unit)	7	10	6 - 9	
Temperature range (°C)	25	45	10 – 35	
Oil	40	100	0.05 – 9.8	0.01 – 4.5
COD	300	700	30 – 225	3 - 125
BOD_5	150	400	2 - 50	0.5 - 25
Suspended solids	10 - 20	75	2 – 80	1 - 50
Phenols	12	40	0.03 - 1.0	0.01 - 0.25
Sulphide	5	15	0.01 - 1.0	
Kjendahl nitrogen	25	50	5 - 35	
Total N	25	50	1.5 - 100	1 - 100
Phosphate	5	20	0.1 - 1.5	
MTBE [1)]	0 - 3	15	< 1	
Fluoride [1)2)]	0 - 30	60	1 - 20	
Cyanide [1)]	0 - 3	5	0.03 - 1.0	
PAH (Borneff)	0.1	0.5	0.005 - 0.05	
Benzo-pyrene		0.01 - 0.1	<0.05	
BTEX	5	10	<0.001 - 3	
Benzene		10	<0.001 - 1	
Heavy metals	1	2	0.1 - 1.0	
Chromium		100	0.1 – 0.5	
Lead		10	0.2 – 0.5	

Notes:
[1)] dependent on whether or not relevant units are part of the refinery
[2)] discharge measured at one refinery

Table 3.9: Typical refinery influent/effluent annual average composition and load
Sources: [118, VROM, 1999], [261, Canales, 2000], [101, World Bank, 1998], [293, France, 2000]

The amount of oil discharged is usually expressed in grams of oil per tonne of refinery throughput. Most of the European refineries already meet the standard of the Oslo/Paris Commission of 3 grams oil/tonne of refinery throughput.

3.1.4 Waste generation

Refineries also generate solid wastes and sludges with a range of 0.01 - 2 kg per tonne of crude processed (before waste treatment). According to the World Bank, 80 % of those solid wastes may be considered hazardous because of the presence of toxic organics and heavy metals [101, World Bank, 1998]

The refinery waste generation was covered in a report [82, CONCAWE, 1995] representing the 1993 European refinery waste situation (see Table 3.10). A summary of the waste generated in a refinery is 45 % sludge, 35 % non-refining wastes and 20 % other refining wastes. From the one million tonnes of wastes identified in Europe in 1993, 39.9 % was placed in landfills, 21.4 % was recycled or re-used, 14.9 % was incinerated with energy recovery, 8.4 % was incinerated

without energy recovery, 4.9 % was landfarmed, 1.7 % was used as alternative fuel and the rest (0.6 %) was sent to unidentified disposal routes [82, CONCAWE, 1995].

Sludges originate from various sources such as crude and product tanks bottoms, desalters, alkylation units, boiler feed water preparation, biotreaters, the cleaning of heat exchanger bundles and equipment, oil spills and soil remediation. In terms of volume oily sludges represent the largest waste category from refineries. Partly this is due to the presence of basic sediment and water in the crude, which can vary from crude to crude. Bio-sludge production takes place only if a refinery operates a biotreater.

Other wastes are generated from many of the refining processes, petroleum handling operations and waste water treatment. Both hazardous and non-hazardous wastes are generated. Spent catalysts originate from reformers, catalytic crackers, hydrocrackers, hydrodemetallisation, hydrodesulphurisation and hydrotreating units. The regeneration of catalysts is a well-established technique.

Table 3.10 shows the percentage of wastes categorised in each group.

Type of Waste	Percentage (% w/w)
Sludges	
API/DAF/IAF sludges	41.8
WWTP biosludge	30.2
Boiling fresh water preparation sludge	13.0
Tank bottom sludge	7.1
Miscellaneous sludge	6.7
Desalter sludge	0.8
Acid alkylation sludge	0.3
Non-refining wastes (Construction/Demolition and Domestic Wastes)	
Domestic	43.8
Rubble	41.9
Scrap metal	14.3
Other refining wastes production	
Contaminated soil	26.3
FCCU catalyst	19.4
Other wastes	15.5
Miscellaneous oily wastes	8.9
Incinerator ash	6.0
Spent caustic	6.0
Other catalysts	4.7
Desulphurisation catalyst	3.2
Spent clay	2.7
Tank scales	2.4
Sorbents	1.9
Flue gas desulphurisation	1.3
Spent chemicals	1.2
Reformer catalyst	0.4
Acid tar	0.2

Table 3.10: Percentage of each type of waste in a refinery
Source: CONCAWE

3.2 Alkylation

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

Consumptions

Table 3.11 gives a summary of the utility and chemical consumptions in the two techniques currently used in the alkylation processes.

	Alkylation technique	
Values per tonne of alkylate produced	**Sulphuric acid**	**Hydrofluoric**
Utilities		
Electricity (kWh)	4	20 - 65
Fuel (MJ)	n.a.	1000 - 3000
Steam (kg)	830	100 - 1000
Cooling water (m^3) (ΔT = 11 ºC)	72	62
Industrial water (m^3)	0.08	
Chemicals		
Fresh acid (kg)	78 - 120	1.15
Caustic (as 100 % NaOH) (kg)	0.41	0.57
Lime	n/a	n.a.
Note: $AlCl_3$ and water-free $CaCl_2$ consumption depend on operating conditions (water content of feed- and side-reactions)		

Table 3.11: Estimated utilities and chemical consumption for the various alkylation techniques
Sources: [166, Meyers, 1997], [118, VROM, 1999], [261, Canales, 2000]

Emissions

Emissions generated by the alkylation processes are summarised in next tables. [108, USAEPA, 1995]

Air pollutant	Sulphuric acid	Hydrofluoric
CO_2, SO_2, NO_x and other pollutants arise from the furnaces *	From column heating furnaces	From column heating furnaces
Hydrocarbons	May be released from pressure reliefs, storage, handling operations, spillages and fugitive emissions and water and waste discharges	May be released from pressure reliefs, storage, handling operations, spillages and fugitive emissions and water and waste discharges
Halogens	n/a	Fluoride compounds may be released from pressure reliefs, vent gas and spillages
Odours	n.a.	Acid-soluble oil may be released from process shut-down ponds during maintenance work, particularly the de-scaling of pipes coveying hydrogen fluoride. This may be odorous
*Emissions from these combustion processes are addressed in an integrated way in Section 3.10.		

Table 3.12: Air emissions generated by the alkylation processes

Water parameter	Sulphuric	Hydrofluoric
Waste water	Waste water produced in the alkylation processes has low pH, suspended solids, dissolved solids, COD, H_2S, and spent acid.	
Hydrocarbons	n.a.	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 compositions min/max of 1000 - 10000 ppm F; after lime treatment 10 - 40 ppm F.

Table 3.13: Waste water generated by alkylation processes

Solid waste	Sulphuric	Hydrofluoric
Sludge	n.a.	The flow 7 - 70 kg sludge per kg used HF (dry solids content 3 - 30 %)
Hydrocarbons	Sludge generated in the neutralisation process contains hydrocarbons. Dissolved polymerization 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 polymerization products are removed from the acid as a thick dark oil.
Acid 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.
Halides	n/a	Composition of sludge is 10 - 40 ppm F^- after lime treatment

Table 3.14: Solid waste generated by the alkylation techniques

3.3 Base oil production

This section gives the consumption and emission values that can be found in European refineries. Those values are given for each base oil production process identified.

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. As an example, the figures below give the utility requirements of a solvent deasphalting absorption (SDA) unit.

	Data corresponding to 1000 tonnes of feedstock
Fuel	136 - 150 MWh
Power	12.2 - 21 MW
Steam	166 - 900 tonnes
Cooling water	Nil (maximum air cooling)

Table 3.15: Consumption data of deasphalting units
Sources: [166, Meyers, 1997], [261, Canales, 2000]

Emissions

Air	*Waste water*	*Solid waste*
Air emissions may arise from fugitive solvent emissions and process vents. Heater stack gas (in Section 3.10).	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.

Aromatic extraction

Consumptions

Utilities, typical per m^3 feedstock		
Fuel absorbed	862	MJ
Electricity	5	kWh
Steam	8	m^3
Water cooling (ΔT = 14 °C)	12.5	m^3

Table 3.16: Consumption data of aromatic extraction units
Source: [212, Hydrocarbon processing, 1998]

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 (in Section 3.10).	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: [118, VROM, 1999]

High pressure hydrogenation unit

Utilities, typical per kt of feedstock		
Fuel	11.5	t
Electricity	26	kWh
Net steam consumption*	200	t
Water cooling (ΔT = 14 °C)	110	m^3
*(50 % is recovered as condensate)		

Table 3.17: Typical utility consumption of high pressure hydrogenation unit

Solvent dewaxing

Consumptions

The utility requirements in this process together with the aromatic extractions are:

Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=10°C)
1000 - 1300	60 - 160	300 - 800	10 - 20

Table 3.18: Typical utility consumption of solvent dewaxing and aromatic extraction units together
Sources: [118, VROM, 1999], [261, Canales, 2000]

Emissions

Air	*Waste water*	*Solid wastes*
VOC 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 its storage tanks. Flue gas from fired heater (in Section 3.10).	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 of organic compounds from process waters from solvent recovery operations. Waste water contains 1 - 3 ppm MEK/toluene.	Little or no solid wastes generated.

Hydrofinishing

Consumptions

The utility needs for a hydrofinishing unit are:

Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=10 °C)
300 - 550	25 - 40	100 - 150	5 - 15

Table 3.19: Typical utility consumption of hydrofinishing units
Source: [118, VROM, 1999]

Emissions

Air	*Waste water*	*Solid wastes*
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.	n.a.

3.4 Bitumen production

Consumptions

Bitumen blowing is a very low energy consumer. Some electricity is required for the air blower, product rundown pump and 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 aircooler is used as a condenser. If a direct water quench is applied instead of scrubbing, more water is normally used.

Emissions

To air	Flue gas from fired heater (see Section 3.10). Flue gas from 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_2S, CO, complex aldehydes, organic acids, PAHs and phenolics, 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 nuisance 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 on 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_2S, oil, aromatics, PAHs, 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

Consumptions
The next table shows the energy and process materials usage in the catcrackers.

	FCC	RCC
Fuel (MJ/t)	120 - 2000	120 - 2000
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, ΔT=17 °C)	5 - 20	10 - 20
Catalyst make-up (kg/t)	0.4 - 2.5	2 - 4

Table 3.20: Typical utility consumption of catcrackers
Sources: [261, Canales, 2000], [212, Hydrocarbon processing, 1998], [118, VROM, 1999], [166, Meyers, 1997], [268, TWG, 2001]

Virtually all the heat required in a FCC unit is generated in the regenerator. The catalyst used depends greatly on the type of product required and can be silica-alumina substrate carrying rare earth and/or precious metals or can be based on zeolites.

Emissions

Air emissions
Within a refining complex, one of the sources with major potential for atmospheric emissions is the catalytic cracking unit. Air emissions come principally from the regenerator and are mainly CO, CO_2, NO_x, particulates (mainly catalyst fines) and SO_2. The emissions from catalytic crackers are very variable. The wide variation reflects both the wide variations of feedstocks used in the catcracker units (nitrogen, sulphur, metals contents), and the regenerator and waste heat boiler operating conditions. Emissions from an FCC can be 20 - 30 % of total refinery SO_2 emissions, 15 - 30 % for NO_x and 30 - 40 % of particulates. However, these figures can be subject to wider variation [112, Foster Wheeler Energy, 1999]. Air emissions generated by the combustion of fuels in the FCC furnaces are treated in Section 3.10.

The next table shows a summary of the emission factors and emissions from FCCs

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) @ 3% O_2	10 - 1000	10 - 4000	<50 - 900	n.a.	30 - 2000	n.a.	n.a.
Values attainable in continuous operation. Emissions values as half hourly mean values Note: Lower levels in the range are catcrackers with abatement techniques.							

Table 3.21: Emission data and factors found in catcrackers
Sources: [136, MRI, 1997], [297, Italy, 2000], [261, Canales, 2000], [117, VDI, 2000], [250, Winter, 2000], [269, Confuorto, 2000]

Residue catalytic crackers (RCC) use mainly as feedstock atmospheric residue. Hence the Conradson carbon, sulphur content and nitrogen content is higher. Therefore, RCC are potentially a stronger source of SO_x and NO_x, and contaminated catalyst than normal FCC. As consequence of the type of feedstock used in the RCC, RCC produces more coke and hence more heat should be removed from the regenerators.

Because the catcracker 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.

Throughputs (kt/yr)	%S in feed	Flue gas flow (Nm^3/h at 3 % O_2)	CO_2 emissions load (t/yr)	Specific CO_2 emissions (kg/t)
1314	< 0.5	110000	272243	207
2350	0.35	200000	498006	212
Range of emissions			130000 - 600000	160 - 220

Table 3.22: Range and examples of emissions of CO_2 from catcrackers
Sources: [250, Winter, 2000], [136, MRI, 1997]

Carbon monoxide

Relatively high concentrations of carbon monoxide can be produced during regeneration of the catalyst and it is typically converted to carbon dioxide either in the regenerator (total combustion) or further downstream in a carbon monoxide boiler (partial combustion). Incomplete combustion may lead to releases of carbon monoxide in the total combustion. CO ex full burn units ranges typically between 50 and 1200 mg/Nm^3 (depending on temperature, CO promoter level, size of unit). In 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 %. Levels of CO in the exhaust from the CO boiler can be maintained to less than 100 mg/Nm^3 depending on the type of CO boiler used [80, March Consulting Group, 1991].

Throughputs (kt/yr)	%S in feed	Flue gas flow (Nm^3/h at 3 % O_2)	CO concentration (mg/Nm^3)	CO emissions load (t/yr)	Specific CO emissions (kg/t)
1314	0.5	110000	215 - 814	558	0.43
2350	0.5	200000	125	194	0.08
remark: data are related to yearly average, 3 % O_2, dry conditions					

Table 3.23: Examples of CO from catcrackers running
Source: [250, Winter, 2000]

Nitrogen oxides

The wide range in NO_x emissions (levels) from catcracker regenerators (gases) reflects the main effects of different combustion conditions from FCC regenerators or FCC CO-boilers, the spread in unit capacities and the coke (feed) nitrogen contents; these latter depend on crude type and upstream process configuration. Lower emission values can be found when deNO_x treatments are applied. Some examples of NO_x emissions from catcrackers as well as the ranges found are shown in the next table.

Throughputs (kt/yr)	%S in feed	Flue gas flow (Nm^3/h at 3 % O_2)	NO_x concentration (mg/Nm^3)	NO_x emission load (t/yr)	Specific NO_x emissions (kg/t)
1314	0.5	110000	409	280	0.21
2350	0.5	200000	500	775	0.33
1750				45	0.03
Range			30 – 2000 (average continuous monitoring)	56 - 1000	22 – 100 mg/MJ (related to throughput)
remark: data are related to yearly average, 3 % O_2, dry conditions					

Table 3.24: Range and examples of nitrogen oxide emissions from catcrackers
Sources: [250, Winter, 2000], [136, MRI, 1997], [268, TWG, 2001]

Particulates

Generally a FCCU 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 catcracker 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.

Throughputs (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)
1314	110000	0.5	17	11.6	0.009
2350	200000	0.5	50	44.5	0.033
1750			47	33.8	0.019
Ranges found in European crackers			10 – 500	10 - 50	0.009 - 0.040

Table 3.25: Examples of particulate emissions from catcrackers (lower values correspond to FCC with abatement techniques)
Sources: [250, Winter, 2000] [136, MRI, 1997], [268, TWG, 2001]

Particulates emitted by the catcracker regenerator consist predominantly of catalyst particles with a typical size of 10 µm max. The particle size distribution shows that almost up to 90 % by weight is smaller than 10 µm. Much of this dust consist of silica/alumina and the 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 small as shown in next table.

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

Table 3.26: Example of composition of particulate matter generated by catcrackers when feedstock is hydrotreated
Source: [250, Winter, 2000]

Sulphur oxides

The sulphur in the feed to the catcracker is split between liquid product streams, H_2S in the gaseous products and SO_2 emission from the regenerator in the approximate ratio of 50/45/5. 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 catcracker stack plume opacity.

The next table shows some examples of yearly averages of SO_2 emissions from catcrackers.

Throughputs (kt/yr)	Flow (Nm^3/h at 3 % O_2)	%S in feed	SO_2 concentration (mg/Nm^3)	SO_2 load (t/yr)	Specific SO_2 emissions (kg/t)
1750				268	0.15
1300	110000	0.5	360	247	0.19
2300	200000	1.7	700	840	0.36
750	65000	0.5	150	350	0.47
1700	150000	2.0	900	810	0.48
1500	130000	2.5	4000	3100	0.48
800	70000	3.0	1100	470	0.59
2350	200000	0.5	1200	1860	0.79
750	62500		1960	1110	1.48

Table 3.27: Sulphur oxide emissions from catcrackers (with and without abatement techniques) Sources: [261, Canales, 2000], [250, Winter, 2000], [107, Janson, 1999], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [268, TWG, 2001]

Other compounds

Hydrogen sulphide, mercaptans and ammonia may arise from sour waters from reflux condensers. Hydrocarbons (typically 80 % alkanes and typically 15 % of olefins) may be released from pressure reliefs, storage and handling operations, spillages and water discharges. Measured dioxin emission values in two European FCC reported levels of < 0.016 ng TEQ/Nm³ after CO - combustion. [268, TWG, 2001]

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 BOD, COD), suspended solids, sulphur compounds (H_2S), phenols, cyanides, ammonia and high pH. The next table shows the loads and composition of waste water generated in the catcrackers.

Source of waste water	Parameter	Value	Units
Steam used to purge and regenerate catalysts	Metal impurities from the feed oil	n.a.	ppm
Fractionator overhead reflux drum	Percentage of feed intake	7 - 10	% v/v
	Flow	20 – 40	m^3/h
	H_2S	10 – 200	ppm
	HCN	1 - 300	ppm
	COD	500 - 2000	ppm
	N-Kj	15 - 50	ppm
	Phenols	5 - 30	ppm
	Free oil	50 - 100	ppm
Caustic washing of hydrocarbons	Flow	128	m^3/h
	Phenolic caustic	n.a.	
	Cresylic acids	n.a.	

Table 3.28: Waste water emissions generated by catcrackers

Solid wastes

Potential releases into land are of catalyst in the form of fines from particulate matter arrestment equipment and intermittent spent catalyst discharge. Those solid residues are enriched in the heavy cycle oil and clarified oil (distillate of FCCU) fractions.

	Source	Flow	Composition min/max
Replacement of old catalyst during turnaround maintenance	Regenerator	50 tonnes/4 yr	Spent Catalyst: Gray, solid powder consisting of Al_2O_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

Table 3.29: Solid wastes generated in the catcracking

Catalyst addition rates for resid operation depend on feed metal levels. Addition rates shown are typical values covering a feed metal range of 10 - 20 ppm Ni+V+Na.

3.6 Catalytic reforming

Consumptions

Table 3.30 shows a summary of the utilities and catalyst requirements for the catalytic reforming.

	Reforming	Semi-regenerative process	Continuous regeneration process
Electric power, kWh Specific consumption (kWh/t)	- 25 - 50	246* 55	6142* -
Fuel fired, GJ Specific fuel consumption (MJ/t)	- 1400 - 2900	185* 71.5 t/kt	232*
Cooling water, (m^3/t, ΔT=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 Specific value (t/kt)		88 20	113 -
Catalyst(containing Pt) t/(Mt/yr)	1.35		
* Values related to a capacity of 2351 t/d. Specific values related to capacity values Note: First column gives ranges for all types of reformers			

Table 3.30: Typical utilities requirements for catalytic reforming
Sources: [118, VROM, 1999], [166, Meyers, 1997], [261, Canales, 2000]

Emissions

Emissions to the air

Air emissions from catalytic reforming arise from the process heater gas (addressed in Section 3.10), 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. The next table shows an example of emissions to the air generated by reformers in two European refineries. The table also shows the emissions generated by the heaters.

Installation	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)		SO_2	NO_x	CO	CO_2	Particulates
Platformer			mg/m^3	35	100	100		5
Mider (1)	753.4	1000000	t/yr	24.1	68.7	68.7	146152	3.4
		Naphtha	kg/t feed	0.024	0.069	0.069	146	0.003
Platformer			mg/m^3	18	170	5		1
OMV	494.1	728000	t/yr	8.8	83	2.4	95848	0.5
		Naphtha	kg/t feed	0.012	0.114	0.003	132	0.001
Notes: Data are related to yearly average, 3 % O_2, dry conditions. (1) Emissions from the Mider refinery, only limit values are given. Loads and specific emissions were calculated.								

Table 3.31: Examples of emission to air generated by catalytic reforming
Source: [250, Winter, 2000]

In the regeneration process of the catalyst in a continuous reforming unit, a slipstream of catalyst is withdrawn, the coke (60 - 80 kg coke/tonne feed) is burned off with hot air/steam, trace quantities of a promoter, normally an organic form of chlorine (such as tri- or per-chloroethylene) are added to retain catalyst activity, moisture is removed and the regenerated catalyst is returned to the reformer. In the cyclic or semi-regenerative units, the regeneration of catalyst and the resulting emissions are discontinuous. The off-gas from the regenerator contains steam, air, hydrocarbons, CO_2, HCl, H_2S a small quantity of catalyst fines, traces of Cl_2, CO

(well below 10 mg/Nm^3 [117, VDI, 2000]), SO_2 and dioxins and furans (113 ng/Nm^3 TCDD-eq EADON, 131 ng/Nm^3 TCDD-eq I-TEF [215, Jansson, 1999]). A study from USAEPA [315, USAEPA, 2000] shows that the CDD/CDF emission factors from petroleum catalytic reforming units are 0.196 ng/t for semi-regenerative units and 1172 ng/t for continuous regeneration units. Dioxin emissions measured in four Belgian refineries are <0.1-0.13; 3.3-6.7; <0.01 and <0.01 ng TEQ/Nm^3 (higher values are derived from an installation with a flow of 2000Nm^3/h (ca 1800 h/yr) [268, TWG, 2001]. The regenerator gas is normally treated in a water scrubber to remove dust, chlorine compounds and SO_2 prior to release to atmosphere. The storage and handling of organic chlorides used during the regeneration may also lead to releases.

Waste water

The amount of waste water generated in the catalytic reforming is around 1 - 3 litres per tonne of feedstock. The waste water contains high-levels oils, suspended solids, COD and relatively low levels of H_2S(sulphides), chloride, ammonia and mercaptans. Those compounds may also be found in the stripping tower used to remove light ends from the reactor effluent. Hydrocarbons from spillages and leaks may occur. A study shows that the untreated waste waters and spent caustics from the reformers contain a wide range of CDD/CDF concentrations of 0.1 pg I-TEQ_{DF}/l to 57.2 ng I-TEQ_{DF}/l [315, USAEPA, 2000].

Solid wastes generated

Spent catalyst fines (alumina silicate and metals) may be generated from the particulate abatement techniques. For process units using expensive catalysts, such as catalytic reformers (Pt), contracts with the supplier exist for taking the spent catalyst back for regeneration and/or recycling. Spent catalyst generated is around 20 to 25 tonnes per year for a 5 Mtonnes per year refinery. Table 3.32 gives the typical composition of the sludge generated in the catalytic reformers.

SPECIES	Concentration (ppm)	SPECIES	Concentration (ppm)
Oil	2.4 %	Ethylbenzene	215.8
Solids	97.6 %	Lead	108.6
Carbon	7.7 %	Benzene	92.5
Hydrogen	6.5 %	Naphthalene	79.1
Nitrogen	0.4 %	Chromium	75.1
Carbonate	0.3 %	Sulphate	72.4
Iron	38070	Phenan	40.2
Sulphur	18901	Vanadium	19
Aluminium	6836	Antimony	19
Calcium	6166	Fluorine	17.1
Sulphide	4658	Phenol	13.4
Magnesium	3405	Pyrene	9.4
Sodium	1059	Benzo(A)Pyrene	6.7
Xylene	1056.3	Arsenic	4.8
Nickel	898.1	Selenium	1.9
Nitrate	683	Cyanide	0.6
Toluene	667.6	Mercury	0.02
Note: Figures quoted on a moisture-free basis			

Table 3.32: Example of composition of the sludges generated in the unit separator sludge of an ultraformer
Source: [80, March Consulting Group, 1991]

3.7 Coking processes

Consumptions

Delayed coking
Table 3.33 shows the energy and process materials usage in the delayed coking.

Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=17 °C)
800 - 1200	20 - 30	50 - 60	50 - 125	6 - 10
Note: Electricity including the electric motor drives for the hydraulic decoking pump.				

Table 3.33: Utility requirements of a 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 is highly contaminated with (un)saturated hydrocarbons and coke particles.

Flexicoking
Table 3.34 shows the energy and process materials usage in flexicoking.

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=10 °C)
60 - 140	300 - 500 (MP)	500 - 600 (HP)	20 - 40

Table 3.34: Utility requirements in the flexicoking process

Calcinator
The calciner specific energy consumption figures are given per tonne of calcined coke produced.

Electricity (kWh/t)	Refinery fuel gas (kg/t)	Steam produced (kg/t)	Steam consumed (kg/t)
13.2	0.03	0.1	2.4

Table 3.35: Typical utility requirements in the calcinating unit

Emissions

The most important 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 (see Section 3.10, where emissions from heaters are included) 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 cooker gas cleaning system, coke handling and storage, loading operations and from the calcinator 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/Nm^3 are currently being achieved [80, March

Consulting Group, 1991] [251, Krause, 2000]. Storage, crushing and handling of green coke takes 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 is:

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 25 litres per tonne of feedstock. It contains H_2S, NH_3, 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 3.36 shows a typical analysis of those sludges.

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		
Figures quoted on a moisture-free basis.			

Table 3.36: Typical chemical characterisation of the sludge generated in the coker
Source: [80, March Consulting Group, 1991]

3.8 Cooling systems

Under the IPPC process, a horizontal BREF on industrial cooling systems has been produced. The information given in this section should be read in conjunction with that BREF, 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 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. The next table shows a typical split of the cooling needs in a refinery (Hydrocracking refinery with a throughput of 7 Mt/yr)

	Cooling capacity	
Application	MW	%
Process streams	400	94
Pumps, compressors	10	2
Vacuum systems	15	4
TOTAL	425	100

Table 3.37: Cooling needs in a refinery
Source: [119, Bloemkolk and van der Schaaf, 1996]

The next table gives a distribution of the cooling capacity according to temperature range within a typical refinery. (Hydrocracking refinery with a throughput of 7 Mt/yr)

	Cooling duty	
End temperature (T) process fluid (ºC)	MW	%
T> 43	380	95
43>T>38	15	4
38>T>30	0	0
30>T	5	1
Total	400	100

Table 3.38: Typical cooling duty according to temperature range
Source: [119, Bloemkolk and van der Schaaf, 1996]

Consumptions

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 IPPC BREF on cooling which can be regarded as the state-of-the-art document on cooling systems. 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 anti-fouling 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, mist droplets and as bleed or blowdown to the waste water treatment system. Therefore, make-up water in the range of about five percent of the circulation rate is required, a figure equivalent to the use of 0.23 m^3 of cooling water per tonne of crude oil processed.

Emissions

The main "contamination" generated by 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 ºC.

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 chlorinated and/or brominated antifouling additives, and anticorrosion additives containing zinc, chromium, molybdenum etc. Special attention has to 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 they 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 and 1 mg/l oil. Hydrocarbon emissions to the air from cooling towers (as a result of leakages and stripping) may occur. The emissions to the air were reported to vary between 0.5 and 85 g hydrocarbons per m^3 cooling water recirculating over the cooling tower [119, Bloemkolk and van der Schaaf, 1996]. Cooling by quenching (only used in delayed cokers within refineries) results in high vapour emissions, significant energy losses, large water use and severe water pollution.

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[a] (kg/h)	2.6	2.6	3 - 25	3 - 25		
water blow-down discharge (m^3/h)	26000	26000	156	156		
Air						
Visible plume			+[c]	+[c]		
Water vapour (kg/h)			468000	468000		
Hydrocarbons (kg/h)			13	(+)[e]		
Energy consumption[d] (kW)	3500	5500	5600	7000	2000	8700
Fresh water consumption (m^3/h)		in closed circuit	624	624		
Noise[b]	+	+	+	+	+	+
Other	entrainment of fish in intake	entrainment of fish in intake				

[a] Hypochlorite in once-through cooling water; anti-corrosives, hypochlorite and anti-scalants in cooling tower make-up water
[b] See text
[c] Suppression of plume possible at extra cost
[d] Process energy losses not included
[e] 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

Table 3.39: Environmental impact of different cooling systems for a typical refinery
Source: [119, Bloemkolk and van der Schaaf, 1996]

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.

Consumptions
The water used in crude desalting is often untreated or partially treated water from other refining process water sources. Table 3.40 shows the typical operating conditions and water consumptions in the desalters, depending on the type of crude oil used.

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

Table 3.40: Typical operating conditions of desalting process

For desalting long CDU 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 by adding demulsifier chemicals (5 - 10 ppm) to assist in breaking the emulsion and/or, more commonly, 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 to 0.15 kWh per tonne of crude oil.

Emissions

Air emissions
No major emissions to the air are produced during the desalting processes. Air emissions from the heating processes are expected (in Section 3.10), and fugitive emissions (hydrocarbons) may be expected.

Waste water
The desalter is a big contributor of process waste water (30 - 100 litres / tonne feedstock desalted). The desalting process creates an oily desalter sludge and a high-temperature salt water waste stream (possible the most polluted in the refinery) which is typically added to refinery waste water treatment facilities. The waste water generated is highly contaminated. Table 3.41 shows the ranges to be expected from waste waters from desalters.

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 - 2000
Ammonia	50 - 100
Nitrogen compounds (N-Kj)	15 - 20
Sulphides (as H_2S)	10

Table 3.41: Composition of the waste water generated in the desalting process
Source: [181, HP, 1998], [101, World Bank, 1998]

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 - 1500 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 %), emulsified oil and wax (20 - 50 % w/w) and metals.

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 are provided by the combustion of hydrocarbon fractions that generates mainly emissions to the air. As it was mentioned in Section 2.10, this section contains the emissions generated by the energy system as a whole. As consequence of this, the emissions generated by furnaces or boiler of specific processes are integrated here and they are not considered in each of the other Sections.

3.10.1 Energy management

Energy efficiency in refineries
As the name indicates, energy efficiency is an index for calculating a refinery's energy efficiency. There are currently three methodologies in use in refineries briefly described below:

- *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. The specific energy consumption of European refineries ranges from 1 to more than 4 GJ per tonne of throughput. 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).

- *products method.* [318, Phylipsen, 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 those specific energy consumptions by the amount produced within the refinery and adding all those totals gives an energy consumption benchmark for that refinery. Some calculations indicate that the best specific energy consumption figures are between 2.4 and 2.9 GJ/tonnes whereas actual values are from 1 to 4.8. That means that some European refineries are doing better than figures that are considered a good benchmark.

- *energy intensity index (EII)* is a measure used to compare energy consumption in refineries. The standard energy use is based on the energy consumption at about 300 refineries worldwide. The average EII obtained in a worldwide market survey (Solomon study, 1994) was 92, with a range from 62 to 165. [107, Janson, 1999]. More energy efficient refineries correspond to the lower values of EII. So, some refineries are almost three times as energy efficient as others. This index does reflect the types of processes and throughput of each process in the refinery. This data is not available for all refineries and typically is considered confidential by refineries. 10 refineries have reported its figure and the values have been plotted against the complexity index. Lowest EII values are typically achievable under local circumstances where low grade heat can be externally exchanged.

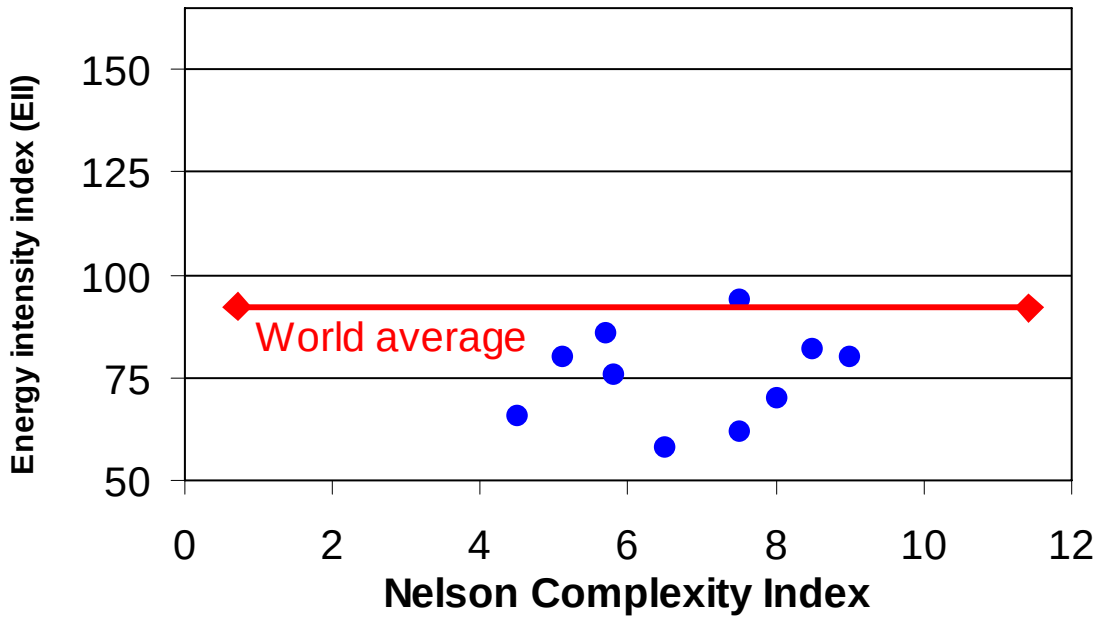


Figure 3.7: Energy intensity index vs. Nelson complexity index for some EU+ refineries
Source: TWG

3.10.2 Energy capacity and consumptions

Capacity of the refinery energy system
The capacity of the individual combustion plants in a refinery varies widely from less than 10 up to 200 Megawatts thermal input (MW_{th}); and the total installed capacity ranges from several hundred to more than 1500 MWh_{th} in the largest refineries. The energy consumed at the combustion plants of the refineries ranges from 200 to more than 17000 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 %) [101, World Bank, 1998].

Gasification plant
An example of IGCC units produces 130 t/h of syngas mainly composed of CO and H_2 in the ratio 1:1 (calorific values of 9600-10000 kcal/kg) starting from 58 t/h of feedstock (calorific value of the heavy residue varies between 8800 and 9200 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 the recovery of the metals. Two Claus units recover 4 t/h of elemental sulphur from the H_2S recovered in the acid gas removal section. A tail gas treatment section, that permits an overall sulphur recovery of 99.9 %, follows the units [297, 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) on a stand-alone, moderately complex refinery to 40/60 on 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.

Next table illustrates the calorific value and the sulphur content of the different fuels as well as its calorific value.

Type of fuel	Calorific value (MJ/kg)	Sulphur content
Refinery gas	29 - 49	20 - 1700 mg H_2S/Nm^3
Hydrogen gas	15	20 - 1200 mg H_2S/Nm^3
Catalyst coke from FCC		0.11-0.3 % S
Liquid refinery fuel	40	<0.1 – 7 % S

Table 3.42: Properties of the fuels used within a refinery

There are great differences in the characteristics of the liquid refinery fuel used in European refineries. The data from a CONCAWE report show that in 1995 some 20 % of the total liquid refinery fuel used in the refineries had a sulphur level between 3 and 4 %, another 20 % a sulphur level of 2 to 3 %, some 40 % a sulphur level between 1 and 2 %, and 20 % a sulphur level below 1 %. However, it is worth to mention that some European refineries use heavier liquid refinery fuels (up to 7%). Next table shows the chemical characteristics of three different liquid fuels.

Property	High sulphur	Intermediate sulphur	Low sulphur
Sulphur % by weight	2.2	0.96	0.50
Carbon % by weight	86.25	87.11	87.94
Hydrogen % by weight	11.03	10.23	11.85
Nitrogen % by weight	0.41	0.26	0.16
Ash %	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

Table 3.43: Chemical properties of several typical heavy liquid oils
Source: [345, Molero de Blas, 2000]

The nitrogen and sulphur contents are two of the most important chemical parameters and responsible amongs other to the emissions of NO_x and SO_x. The following graph shows the distribution of nitrogen and sulphur contents in various types of vacuum residues according to their geographical origin.

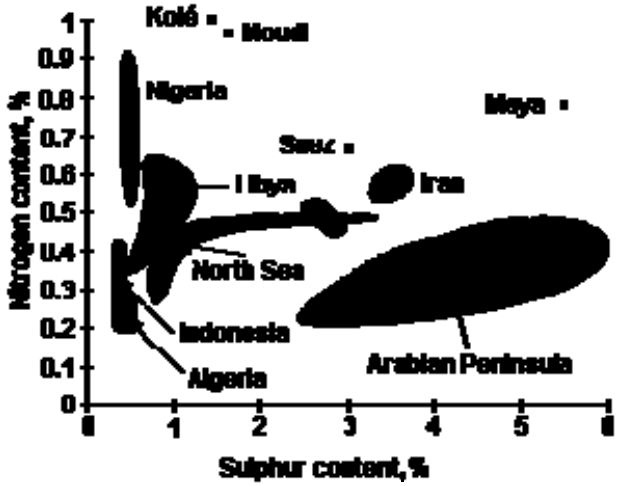


Figure 3.8: Sulphur and nitrogen contents in HFO (vacuum residues) according to their geographical origin
Source: [345, Molero de Blas, 2000]

Steam generation
Steam generation requires a energy input of 2700 - 3200 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. Those conditioning chemicals 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 agent*, in general intermittently dosed, to combat foaming in case the condensate contains oil or organics.

3.10.3 Emissions

Emissions to the air
Since emissions to water are minimal and very little is generated in the way of solid waste, emissions to air are the major ones, both from the energy system and from a refinery as a whole. The flue gas flows generated from combustion processes in a refinery range from 100000 to more than 700000 Nm^3/h at 3 % O_2.

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 PM_{10} 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 of that, 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 SO_2 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, tables 3.44 to 3.46 show, respectively, the air emissions generated by gas and liquid refinery fuels in two power plants used in European refineries.

Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	CO_2	CO	NO_x	Particulates	SO_2
		mg/m^3		42	135	1	132
561.4	41000	t/yr	108917	23.6	75.7	0.6	74
		kg/t feed	2657	0.58	1.85	0.014	1.81
Data in table yearly average, 3 % O_2, dry							

Table 3.44: Air emissions from a power plant fired with refinery fuel gas
Source: [247, UBA Austria, 1998]

Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	CO_2	CO	NO_x	Particulates	SO_2
		mg/m^3		20	551	20	700 (1)
3741.4	323841	t/yr	1036439	76.2	2099	76.2	2666
	RFG. Residues	kg/t feed	3200	0.24	6.5	0.24	8.2
Data in table yearly average, 3 % O_2, dry. Flue gas is treated in a FGD unit (Wellman Lord)							

Table 3.45: Air emissions from a power plant fired with heavy fuel oil (primarily visbreaker residue, up to 7 % S)
Source: [247, UBA Austria, 1998]

	Raw gas	Clean gas
Volume, wet (m^3/h, 7 % O_2)	171690	188249
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)	6500	
SO_3 (mg/m^3, 3 % O_2)	650	< 10
SO_x as SO_2 (mg/m^3, 3 % O_2)		< 400
Note: It includes a FGD process. Liquid refinery fuel contains 7 % of sulphur.		

Table 3.46: Air emissions from the power plant of the Mider refinery buring refinery liquid residue
Source: [247, UBA Austria, 1998].

These follows an analysis of the air emissions produced by the energy system, pollutant per pollutant.

CO_2
Combustion processes of fossil fuels produce CO_2 as a result of the combustion of hydrocarbons. The amount of CO_2 emitted to the atmosphere by European refineries varies from 20000 to 20 Mtonnes per year (range depending on the type of refinery and the energy integration). The specific CO_2 emissions range from 0.02 to 0.82 tonnes of CO_2 per tonne of crude oil processed. CO_2 emissions from power plants in the refineries correspond to around 42 % of the CO_2 emitted by the refinery. The use of liquid fuels results in lower thermal efficiencies and higher CO_2 emissions than the use of gaseous fuels.
Table 3.47 shows the sources (type of fuels) of the CO_2-emissions of the refining industry. The table also includes the calculated emission factors for CO_2 for various refinery fuels

Fuel Type	Typical Composition (% w/w)	kg CO_2 / kg fuel	kg CO_2 / GJ
Refinery fuel gas	30 H_2/ 35 C_1/ 35 C_2 % v/v	2.83	43
Natural gas	100 % methane	2.75	56
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
(abbreviations: Carbon, Hydrogen, Paraffins, Olefins, Aromatics)			

Table 3.47: CO_2 emission factors for different types of fuels
Sources: [115, CONCAWE, 1999] [259, Dekkers, 2000]

CO

One of the products of partial combustion processes is carbon monoxide. The CO emissions, which range from 20 - 42 mg/Nm^3 @ 3 % O_2, 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. [247, UBA Austria, 1998]

NO_x

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 to liquid fuels, especially liquid refinery fuels. Oil burning normally leads to higher levels of NO_x releases for several reasons, especially the problem of fuel NO_x arising from the nitrogen content (0.03 - 1 %), the way in which plant is often operatied 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 refiners to report NO_x emissions, indicate NO_x from oil firing to be 2 to 3 times that from gas firing. However data from other refiners, particularly those based on stack monitoring, indicate that NO_x from oil can be as much as 5 or 6 times that from gas (e.g. see Table 3.44 and Table 3.45)

	Gas*	**Liquid refinery fuel (HFO)**
Process furnaces	70 - 1300	280 - 1000
Boilers	100 - 1100	300 - 1000
Turbines (@15 % O_2)	15 - 1050	200-450[#]
All figures are NO_x as NO_2 (@ 3 % O_2, mg/Nm^3) *The lower range relates to natural gas firing [#] for gasoil/jet oil		

Table 3.48: NO_x emissions ranges for existing installations
Source: [45, Sema and Sofres, 1991], [115, CONCAWE, 1999]

The fired heaters, boilers and gas turbines running on refinery blend gas produce lower NO_x emissions than FCCs. Specific NO_x emissions related to energy consumption range from 15 - 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 2000 tonnes per year.

Particulates

Under normal 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 emission 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; the particle size is below 1 µm-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 °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 °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, and 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 500 – 1500 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 burners applied nowadays (steam atomization 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 directly related to the ash content of the fuel. For older furnaces, liquid refinery fuel-fired flue gas levels may range from 500 to 1000 mg/Nm^3. For boilers, all these 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 3.45 shows the particulate emission range found in current European refineries.

	Refinery fuel gas	Liquid refinery fuel
Process furnaces	< 5	5 – 1000
Boilers	< 5	5 – 500
Turbines (@15 % O_2)	n.a.	n.a.
All figures in mg/Nm^3 @ 3 % O_2		

Table 3.49: Particulate emissions ranges for existing installations
Sources: [45, Sema and Sofres, 1991], [247, UBA Austria, 1998]

Sootblowing 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 2000 mg/Nm^3.Abatement techniques installed for normal operations will be effective to reduce the PM emissions from this operation.

SO_x

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 CONCAWE show that the average SO_2 content in the flue gas of refineries (from oil/gas firing) is 1350 mg/Nm^3. 55 % of the flue gas from oil/gas that is burnt, is at less than 1000 mg/Nm^3.

SO_x (mg/Nm^3) @ 3 % O_2	Refinery fuel gas (*)	Liquid fuel oil (#)
Process furnaces	3 - 1700	50 - 7000

Boilers	3 - 1700	50 - 7000
Turbines (@15 % O_2)	3 - 1700	n.a.
* The lower range relates to natural gas firing. Higher value corresponds to untreated refinery fuel gas without sulphur abatement. # The lower range relates to combustion process of very low sulphur liquid refinery fuel with abatement technique. Higher value corresponds to liquid sulphur fuel (4.1 %) without abatement.		

Table 3.50: Sulphur dioxide emissions ranges for existing European refineries
Sources: [45, Sema and Sofres, 1991], [247, UBA Austria, 1998], [198, (Hellas), 1999; 197, Hellenic Petroleum, 1999; 199, Petrola Hellas, 1999]

In air-blown gasification of coke, the sulphur content will be about 4000 mg/Nm^3 per percent sulphur in the feed.

VOC
Fugitive VOC emissions may occur from storage of fuels as well as uncombusted fuels. No data have been made available on that.

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. The main streams are the boiler blowdown (1 to 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 PO_4; 0 - 10 mg/l. The BFW preparation regeneration stream is combined with NaOH/HCl for pH neutralisation. Normally no biotreatment is required.

Solid wastes generated
Releases to land may result from 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 and bundle cleaning sludge are generated in the storage tanks. The flow depends on the liquid refinery fuel quality and the presence of fuel tank mixers. Dependending on the mode of draining, 20 - 80 % is oil.

3.11 Etherification

Consumptions

The etherification reaction is exothermic and cooling to the proper reaction temperature is critical in obtaining optimal conversion efficiency. Methanol is needed for the production of those ethers. The utility consumptions in Table 3.51 are specified per tonne of MTBE processed in an oxygenate unit.

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=10°C)
12 - 20	1000 - 2000	2 - 8

Table 3.51: Utility requirements in the etherification processes

Emissions

Air emissions

Potential releases into air are of hydrocarbons 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 into water are of hydrocarbons, methanol and ethers from spillages and water bleed from methanol recovery. The water bleed is generated at a flow of 1 - 2 m^3/t and with a composition of COD: 50 - 200 mg/l and a N-Kj: 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 2 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 successful.

3.12 Gas separation processes

Consumptions
The electricity demand of a gas separation process varies from 15 to 20 kWh per tonne of feedstock processed. Those processes also consume between 300 and 400 kg of steam per tonne of feedstock and between 1 and 2 m^3/t of cooling water ($\Delta T=10°C$).

Emissions
Air emissions
Potential releases into air are of hydrocarbons from pressure reliefs on vessels, regeneration vent gas from molecular sieves, C_1/C_2 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 that contaminated equipment may give mercury emissions to atmosphere. Upon opening equipment for inspection and maintenance mercury is sometimes found.

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. Also the products of incinerating or flaring displaced vapours if these techniques use used, including a small release of sulphur dioxide from combustion of the odorant.

Waste water
Potential releases into water are spillages of hydrocarbons, H_2S, NH_3 and amines.

Solid wastes generated
Potential releases into land are of 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

Consumptions

In this section, two groups of processes have been included: hydrocracking and hydrotreatments. Both types of processes are catalytic and consume hydrogen. Table 3.52 shows approximate hydrogen consumption for hydrotreatment and hydrocracking of various feedstocks.

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	

Table 3.52: Hydrogen consumption data
Source: [166, Meyers, 1997], [118, VROM, 1999]

HYDROTREATMENTS

Consumptions of hydrotreatment units

The H_2 consumption, and consequently the energy requirement, significantly increase in the order naphtha (0.05 % H_2), distillate (0.3 % H_2) and residue hydrotreating (1.8 % H_2). Next table shows the 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
Hydroconversion	600 - 1000	50 - 110	200 – 300 (steam produced)	2 - 10	-	-
Note: Hydroconversion is an exothermic reaction and the heat generated in the reactor system is partially recovered in the feed product exchanger.						

Table 3.53: Utility requirements for different hydrotreatments
Sources: [45, Sema and Sofres, 1991], [118, VROM, 1999]

Process	Composition	Cycle lengths / average consumption (t/Mt feedstock)
Hydrodesulphurisation	$CoO/MoO_3/Al_2O_3$	1 year / 46
Denitrification	Ni/Mo catalyst	1 year / 46
Demethalisation	n.a.	< 1 year / n.a.
Saturation of olefins and aromatics	Ni/Mo catalyst	1 year / n.a.
Hydrogenation of light dienes	n.a.	2 years / n.a.

Table 3.54: Catalysts used in hydrotreatments

Emissions from hydrotreatment units

Emissions 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 (CO_2, 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 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. The following tables show two examples of emissions from hydrotreating processes. These air emissions include the emissions generated by the combustion of fuel required in those processes.

Installation *OMV Schwechat*	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO_2	NO_x	CO	CO_2	Particulates
Naphtha		1160000	mg/m^3	700 (1)	74	10		20
Hydrotreater	205.9	Naphtha	t/yr	142	15	2	40152	4.1
			kg/t feed	0.13	0.013	0.002	36	0.004
Middle		1780000	mg/m^3	59	242	5		1
distillate	135.8	Kerosene. GO	t/yr	8.1	33	0.7	26341	0.1
			kg/t feed	0.005	0.019	0	15	0
Vacuum		1820000	mg/m^3	700 (1)	442	10		20
distillate	72.4	VGO	t/yr	51.6	32.6	0.7	19466	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 % O_2, dry conditions.

Installation Mider	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO_2	NO_x	CO	CO_2	Particulates
Naphtha		1500000	mg/m^3	35	100	100		5
Hydrotreater	205.9	Naphtha	t/yr	7.1	20.3	20.3	39937	1
			kg/t feed	0.005	0.014	0.014	27	0.001
Middle		3000000	mg/m^3	35	100	100		5
distillate	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		2600000	mg/m^3	35	100	100		5
distillate	578.2	VGO	t/yr	18.6	53.2	53.2	164776	2.7
			kg/t feed	0.007	0.02	0.02	63	0.001

Emissions are only limit values. Loads and specific emissions were calculated.
Data are related to yearly average, 3 % O_2, dry conditions.

Table 3.55: Examples of air emission generated by hydrotreatment units
Source: [250, Winter, 2000]

Waste water generated by hydrotreatments

Hydrotreating and hydroprocessing generate a flow of waste water of 30 - 55 l/tonne. It contains H_2S, NH_3, high pH, phenols, hydrocarbons, suspended solids, BOD and COD. This process sour water 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 $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4Cl are formed in the cooler parts of the unit and must be removed by water wash.

Solid wastes generated by hydrotreatments
Those processes generate spent catalyst fines (aluminium silicate and metals Co/Mo and Ni/Mo 50 - 200 t/yr for 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. During the last 20 years 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).

HYDROCRACKING

Consumptions 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 the following:

	Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=17°C (*ΔT=10°C))
Hydrocracking	400 - 1200	20 - 150	30 - 300	10 - 300
Hydroconversion	600 - 1000	50 - 110	200 - 300	2 - 10*

Table 3.56: Utility consumption of hydrocracking units
Source: [45, Sema and Sofres, 1991], [118, 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 (CO_2, CO, NO_x, SO_x, and catalyst dust). Fuel gas and bleed stream will contain H_2S and should be further treated. VOCs are generated by the non-condensable from vacuum ejectors set condenser.

Waste water
Hydrocracking generates a flow of waste water of 50 - 110 l per tonne processed. It contains high COD, suspended solids, H_2S, NH_3 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 contain occasionally metals (Ni/V).

Solid wastes
Hydrocracking also generates spent catalysts fines (metals from crude oil, and hydrocarbons). Catalyst should be replaced once per <1 - 3 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

Consumptions

Steam reforming

The steam reformer has to supply a large amount of heat at high temperature for the steam reforming reaction by burning fuel, with the result that a large amount of heat is lost in the flue gas. Hydrogen plants are one of the most extensive users of catalysts in the refinery. Typical utility requirements for steam reforming plant feeding natural gas are as follows (no compression is required)

Fuel ($MJ/t\ H_2$)	Electricity (kWh/t)	Steam produced (kg/t)	Cooling water (m^3/t, $\Delta T=10°C$)
35000 - 80000	200 - 800	2000 - 8000	50 - 300

Table 3.57: Utility requirements for steam reforming
Source: [45, Sema and Sofres, 1991]

and on average those processes produce 2600 Nm^3 of hydrogen (210 kg) per tonne of feedstock. 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. A refinery with a capacity of five million tonnes of crude per year will consume 50 tonnes per year.

The composition of the product depends on the purification technique, as shown in Table 3.58.

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

Table 3.58: Composition of product hydrogen in steam reforming
Source: [166, Meyers, 1997]

Coke gasification

Coke gasification produces between 2600 and 3500 Nm^3 of hydrogen (210 - 300 kg) per tonne of coke gasified. Figure 3.9 shows a scheme of the hydrogen production from a coke gasifier and the amount of hydrogen produced per tonne of petroleum coke.

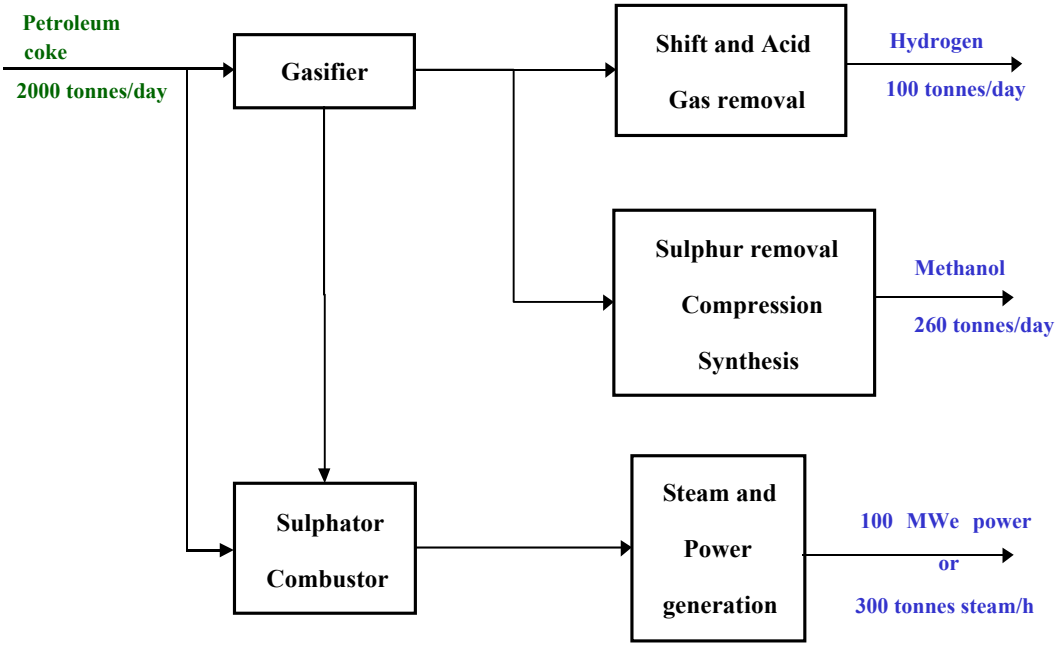


Figure 3.9: Petroleum coke commercial process
Source: [166, Meyers, 1997]

Heavy fuel gasification

Bitumen and heavy fuel can be gasified. Bitumen characteristics that have been used in the gasification are shown in next table

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
V	600	ppm
Ni	200	ppm

Table 3.59: Bitumen characteristics that can be used as partial oxidation feedstock
Source: [166, Meyers, 1997]

Emissions

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/Nm^3, 3 % O_2) [107, Janson, 1999]. Other emissions, such as CO_2, originate from carbon in the feed.

Coke gasification

Sulphur sorbents, such as limestone ($CaCO_3$) or dolomite (Mg, Ca carbonate), are normally used in the gasifier, reducing drastically the sulphur content. Sulphur composition in the exhaust gas ranges from 600 to 1200 mg/Nm^3 of H_2S 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 10000 mg/Nm^3 per percent sulphur in the feed. Ammonia is formed in the gasifier from the fuel-bound nitrogen. Ammonia in the product gas typically contained less than 5 % of the fuel-bound nitrogen when limestone was present in the gasifier.

Heavy fuel gasification

For the Mider Refinery, data are available concerning air emissions of the partial oxidation unit:

Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO_2	NO_x	CO	CO_2	Particulates
		mg/m^3	35	158	100		5
2452.8	670000	t/yr	243.4	1099	695.5	475843	34.8
		kg/t feed	0.363	1.64	1.038	710	0.052

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

Table 3.60: Example of air emissions generated by heavy fuel gasification
Source: [247, UBA Austria, 1998]

Solid waste

Coke gasification

The solid waste from the process consists mainly of spent limestone and metals from the petcoke. 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 burned 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. The solid waste from the process consists mainly of spent limestone and metals from the petcoke. After processing in the combustor/sulphator, this material is send 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.

Hydrogen purification

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 normally accumulated in a vessel and used as fuel at a convenient location.

3.15 Integrated refinery management

Emissions from European Refineries as a whole

Next calculations are based on SO_2 emissions from 76 European refineries (annual figures) in 1998 (CONCAWE). The refinery emissions of 387 ktonnes comprise 7.4 % of the global sulphur intake from feedstock (ranging from 2% to 10 %).

The breakdown of these annual emissions globally for the Western European sites is about:

- 65 % from the combustion, representing a consumption of 28.5 % liquid fuel of 1.7 %S content and 65 % of fuel gas
- 13 % from the FCC units
- 11 % from the sulphur recovery units
- and the 11 complementary % from flare and miscellaneous sources.

Bubble values are based on calculated (*) yearly averages for all refineries participating: total emissions divided by total (calculated stoichiometric required) flue gas emitted. Thus $\sum(S_{unit1} + S_{unit\,2} + S_{FCC} + S_{SRU} + S_{FLARE})$ divided by $\sum$(Volume flue gas resulting from burning different types of fuels). The results are shown in next table:

Bubble values (mg/Nm^3)	European	ATL area	MED area	NWE area	OTH area
Global average	1600	> 2000	> 2200	< 700	< 400
Combustion weighted average	1000	1290	1540	570	310
Geographical contribution of the areas [3](% FOE)	100 %	26 %	25 %	39 %	10 %
Expressed in term of "Global Average Bubble", the mass of sulphur emitted per volume of flue gas calculated for the reporting sites represents an annual Western European average concentration of 1600 mg/Nm^3, all units of the refineries included for all types of refineries. Expressed in term of "Combustion Bubble" - only due to fuels burned within the refinery site, thus excluding FCC and SRU - the distribution of calculated annual value of each individual site is reported in a graph according to their respective and cumulative contribution to the total fuel use in Europe.					

The geographical splitting in the three major zones confirms variation between areas, representative of these different operational conditions through Europe.

The results of last three surveys from years 1992, 1995 and 1998 are given in Figure 3.10 a weighted average for the annual bubble of 1000 mg/Nm^3 is calculated representing a significant decreases from previous surveys for which the average combustion bubble was 1350 mg/Nm^3.

[3] The four areas are :
- NWE - Northwest Europe (mainland France, United Kingdom, Belgium, the Netherlands, Germany and Denmark)
- ATL - Atlantic (Ireland, Portugal and the Atlantic coasts of France and Spain)
- MED - Mediterranean (Spain, the med coast of France, Italy and Greece)
- OTH - "Others" (Norway, Sweden, Finland, Austria, Hungary and Switzerland).

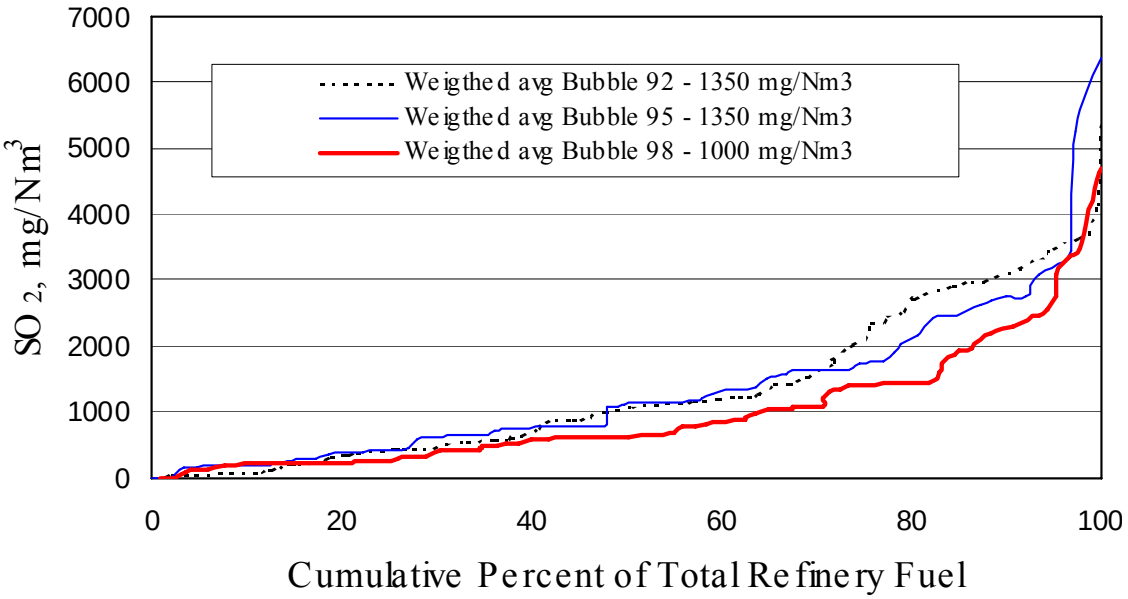


Figure 3.10: Historical and distribution trend of calculated annual SO_2 combustion bubble for EU refineries
Source: CONCAWE surveys

The lower part of the curves represents sites which are combining:
- burning more gas than liquid fuels
- lower sulphur content in liquid fuel used
- high sulphur content marketed products
- and/or control techniques of SO_2 emissions.

Then it is a combination of what kind of operating window they have been running in (crude/feedstock, supply and demand situation, plant design limitations, etc.) and the local availability of refinery fuels and natural gas for burning in the refinery. It is only in this complex context that any reference to "good" performance should be seen.

REFINERY MANAGEMENT ACTIVITIES

Emission integrated management
Some of the air emissions issues are by its nature refer to many processes or activities than consequently can be considered as a refinery as a whole issue. Under those issues, we can include sulphur emissions and VOC emissions.

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, SO_2, CO_2 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 own personnel but also contractors have to adhere to these procedures. Nevertheless, occasional accidents take place and safety precautions have to be practised regularly. Shut-down 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 those processes.

UTILITIES MANAGEMENT

1.- 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 those refineries that have crude receipt facilities or handle big 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 highly contaminated.

The water usage depends both on purpose and complexity of the refinery. While there are usually opportunities to economise on waster use, the scope for major reductions in existing refineries is sometimes limited. Data from 63 European refineries gave the following data on water usage (data in annual averages).

Annual average fresh water usage:	4.2	million tonnes/year
Range	0.7 to 28	million tonnes/year
Average refinery throughput:	6.9	million tonnes/year
Average water usage per tonne throughput	0.62	tonne/tonne throughput
Range	0.01 to 2.2	tonne/tonne throughput

The fresh water consumption recorded 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
- Ship's ballast water
- Waste water from adjoining facilities
- Seawater

2.- Blowdown system

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.

Seal drum blowdown generates an effluent of 1 - 2 m^3/h and 10 times as much in case of emergency, with a composition of: COD, 500 - 2000 mg/l, H_2S, 10 - 100mg/l, phenol, 5 - 30 mg/l, NH_3, oil and suspended solids, 50 - 100 mg/l

3.16 Isomerisation

The main environmental problems, for this process, apart from the energy consumption are the catalyst promotion and the reduction of side-effects.

Consumptions
The total energy requirement depends mainly on the configuration (recycle operation 2 - 2.5 times higher than once-through), and the facilities to separate the n- from the iso-paraffins; absorption/desorption process or a de-isohexaniser column. The isomerisation processes require an atmosphere of hydrogen to minimize coke deposits but the consumption of hydrogen is negligible. The utilities requirements for an isomerisation process are:

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=10°C)
20 - 30	300 - 600	10 - 15

Table 3.61: Utility requirements in the isomerisation processes

Catalyst life can range from 2 to 10+ 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 activities, to avoid catalyst deactivation and potential corrosion problems. See Section 2.16 for further information about the type of catalysts used.

The next table shows the utility and chemical requirements for the adsorption process for a feed rate of 600 tonnes per day.

Utilities & chemical requirements of the adsorption process	
Fuel consumed (90 % furnace efficiency) MW	9
Water (ΔT = 17 ºC), m^3/day	2159
Power, kWh	1455
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

Table 3.62: Utilities and chemical requirements of an adsorption process
Source: [166, Meyers, 1997], [337, Journal, 2000]

Emissions
Air emissions
Air emissions may arise from the process heater, vents and fugitive emissions. Emissions from process heaters are analysed in Section 3.10. Other emissions are HCl (potentially in light ends from organic chloride added to increase catalyst activity), vents and fugitive emissions, pressure reliefs on surge drum, separators and column reflux drum, regeneration vent gas from dryers, storage and handling operations, spillage (hydrocarbons). Releases of hydrogen may occur from pressure relief on the hydrogen system. Product stabilisation, however, does result in small amounts of LPG (C_3+C_4, rich in i-C_4) and in stabilizer vent (H_2+C_1+C_2) products. The stabilizer vent products are usually used as fuel. Fuel gas is normally caustic-treated to remove HCl.

Process waste water
Potential releases into water are of hydrocarbons from reflux drum boot drain and spillages and of spent sodium hydroxide from the scrubber system. The process waste water contains chloride salts, caustic wash, relatively low H_2S and NH_3 and has high pH. Brine from 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 into land are of hydrocarbons from spillages/contaminated molecular sieves and catalyst. Calcium chloride sludge (or other desiccants) is the waste generated in this process. Catalyst used in these processes normally is regenerated by the catalyst manufacturers. 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

Consumptions

Water and energy consumption within a natural gas plant is shown in the following table:

Water and Energy consumption	Existing plant (Statpipe and Sleipner Plant)	New plant (Åsgard Plant)
Capacity	22 MSm^3/day of rich gas	39 MNm^3/day of rich gas
Fuel gas	29 tonnes/h	14 tonnes/h (design)
Power (gas power))	30 MW	16 MW (design)
Water (steam production)	30 m^3/h	15 m^3/h
Seewater cooling	22400 m^3/h (average energy flux 274 MW)	14000 m^3/h (including the Ethane Plant) (energy flux 200 MW)

Table 3.63: Example of utility consumption in natural gas plants
Source: [290, Statoil, 2000]

Emissions

Emissions to the 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 3.64.

	H_2S	SO_2	NO_x	CO, CO_2	Organic compounds	Oily waters	N_2	Spent catalysts/ adsorbents	Sand/ corrosion products	Acids/ alkalis/salts, etc.
On-shore 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 Source releases: A: air, W: water, L: land										

Table 3.64: Releases to the environment commonly associated with the natural gas processes
Source: [144, HMIP UK, 1997]

Emissions of SO_2 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 SO_2. Most plants employ elevated smokeless flares or tail gas incinerators for complete combustion of all waste gas constituents,

including virtually 100 percent conversion of H_2S to SO_2. Little results from these devices in the way of particulates smoke or hydrocarbons and, because gas temperatures do not usually exceed 650 ºC, no significant quantity of nitrogen oxides is formed. Emission factors for gas sweetening plants with smokeless flares or incinerators are presented in Table 3.65. Factors are expressed in units of kilograms per 1000 cubic meters. Emission data for sweetening processes other than amine types are very meagre, but a sulphur mass balance will give accurate estimates for sulphur dioxide (SO_2)

Amine Process	**kg/10^3 Nm^3 gas processed**	
Particulate	Negligible	
SO_x (as SO_2)	26.98	Assumes that 100 % of the H_2S in the acid gas stream is converted to SO_2 during flaring or incineration and that the sweetening process removes 100 % of the H_2S in the feedstock.
CO	Negligible	
Hydrocarbons	-	Flares or incinerator stack gases are expected to have negligible hydrocarbon emissions.
NO_x	Negligible	

Table 3.65: Emission factors for gas sweetening plants
Source: [136, MRI, 1997]

Emissions to water
Routine process-derived liquid effluent produced by natural gas plants is normally derived mainly from formation 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 which may include 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 natural gas containing mercury can generate waste water containing 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 cartidges, separator dusts, etc.; 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 off. For every 1000 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/year with a maximum of 400 tonnes/year. This corresponds to 3-5 tonnes of mercury annualy.

3.18 Polymerisation

Consumptions

The reactions typically take place under high pressure in the presence of a phosphoric acid catalyst. Typically 0.2 gr. 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 to 3 to 6 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, then 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.

Next table shows the typical utility consumption of polymerisation process

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

Table 3.66: Utility consumption in polymerisation process
Source: [166, Meyers, 1997]

Emissions

Emissions to air

Potential releases into air are of hydrocarbons from pressure reliefs, storage and handling operations, spillages and water and waste discharges, and of particulate matter from catalyst fine from handling and disposal of spent catalysts. Sulphur dioxide and H_2S may arise during the caustic washing operation.

Process waste water

Potential releases into water are of hydrocarbons from sour water purge from the washtower, 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. Its more important parameters are H_2S, NH_3, 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 are of acids in solid form and hydrocarbons from spent catalyst. Typically, 0.4 grams of used silica is disposed of per tonne of polymer gasoline produced.

3.19 Primary distillation units

Consumptions

Despite the high level of heat integration and heat recovery that is normally applied, crude distillation units 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 ºC. The overall energy consumption of a refinery is normally dominated by a few processes. Atmospheric and vacuum distillation accounts for 35 - 40 % of the total process energy consumption followed by hydrotreating with approx. 18 - 20 % [195, The world refining association, 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:

	Fuel (MJ/t)	Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Cooling water (m^3/t, ΔT=17 °C)
Atmospheric	400 - 680	4 - 6	25 - 30	4.0
Vacuum	400 - 800	1.5 - 4.5	20 - 60	3 - 5
Note: Replacement of the steam ejectors by vacuum pumps will reduce steam consumption and waste water generation but increase the electricity consumption.				

Table 3.67: Utility requirements for atmospheric and vacuum distillation units
Sources: [118, VROM, 1999], [261, Canales, 2000], [268, 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. Those emissions are treated in Section 3.10.
- Pressure relief valves on column overheads; relief from overhead accumulator 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.
- De-coking vents from process heaters. During furnace decoking (once or twice a year) some emission of soot can occur if 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 condensor are between 50 and 200 kg/h, depending on furnace design and type of crude and throughput. They are hydrocarbons and H_2S.
- 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 [79, API, 1993].

The following table gives some examples of the air emissions generated by the atmospheric and vacuum distillation units by two European refineries. Those tables include the emissions from combustion of fuels in the furnaces.

Installation	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO_2	NO_x	CO	CO_2	Particulates
CDU		8200000	mg/m^3	46	107	6		1
OMV Schwechat	1536.9	Crude oil	t/yr	71	165	9.3	298149	1.5
			kg/t feed	0.009	0.02	0.001	36	0
CDU		8500000	mg/m^3	35	100	100		5
Mider	1138.8	Crude oil	t/yr	35.2	100.4	100.4	220927	5
			kg/t feed	0.004	0.012	0.012	26	0.001
Vacuum		2485000	mg/m^3	700[1)]	264	10		20
distillation	289.9	Atm. Res.	t/y	205	78	2.9	76170	5.9
OMV Schwechat			kg/t feed	0.083	0.031	0.001	31	0.002
Vacuum		4500000	mg/m^3	35	100	100		5
distillation	639.5	Atm. Res.	t/yr	19.8	56.6	56.6	182252	2.8
Mider			kg/t feed	0.004	0.013	0.013	41	0.001

(1) Raw gas was treated in a flue gas desulphurisation (Wellman Lord)
Note: Data are related to yearly average, 3 % O_2, dry conditions
For the emissions from the Mider refinery, only limit values are given. Loads and specific emissions are calculated.

Table 3.68: Examples of air emissions generated by crude oil and vacuum distillation units
Source: [250, Winter, 2000]

Process waste water

Process waste water generated in the atmospheric distillation units is 0.08 - 0.75 m^3 per tonne of crude oil processed. It contains oil, H_2S, suspended solids, chlorides, mercaptans, phenol, an elevated pH, and ammonia and 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 overheads reflux drum (gasoil dryer condensator) generates 0.5 % water on crude + 1.5 % steam on feed with a composition of H_2S 10 - 200 mg/l and NH_3 10 - 300 mg/l. 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 furnace and vacuum tower. It contains H_2S, NH_3 and dissolved hydrocarbons. If steam ejectors and barometric condensers are used in vacuum distillation, significant amounts of oily waste water can be generated (± 10 m^3/h) containing also H_2S, NH_3.

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

Consumptions
Utility requirements in the gasoline sweetening process are:

Electricity (kWh/t)	Steam consumed (kg/t)	Caustic (kg/t)
1 - 10	10 - 25	0.02 - 0.15

Sources: [261, Canales, 2000], [118, VROM, 1999]

Catalytic dewaxing
Catalytic dewaxing catalysts typically last 6 to 8 years. During that time, they are regenerated as needed. Typical cycles last 2 to 4 years between regenerations. Utilities needed in the catalytic dewaxing process are summarised in the following table.

Utilities for a feed capacity of 3500 tonnes per stream day	
Power, kW	5100
Steam (tracing only)	Minimal
Cooling water, m^3/h	80
Condensate, m^3/h	4
Fuel absorbed, MW	23084

Table 3.69: Typical utility consumption of catalytic dewaxing units
Source: [166, Meyers, 1997]

Emissions
Air emissions
Potential releases into air from oxidation-extraction processes are of 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
Those treating processes does 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, a waste oily disulphide 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 pre-wash 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 re-used elsewhere. From the extraction process, the disulphide recovered can be sold as product, or be recycled to a hydrotreater or incinerator. The amount of spent caustic generated varies between 0.05 - 1.0 kg/tonne feed and contains sulphides and phenols. Concentration of organic compounds in spent caustic solutions is typically higher than 50 g/l.

Catalytic dewaxing processes

Air	*Waste water*	*Solid wastes*
Flue gas from fired heater (in Section 3.10). VOC 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 50000 t/yr hydrofining process). Spent Ni-W catalysts containing sulphur and carbon sent to specialised off-site regeneration companies. After 2 - 3 regenerations catalyst is disposed of and subjected to metal reclaiming.

3.21 Storage and handling of refinery materials

Consumptions
No energy or process material is required for balancing lines, double seals, floating roofs on tanks. However, some tanks need mixers (a heavy user of power) and some need heating too. Handling refinery materials also needs 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 activities 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 from tank fittings. A study of petroleum refinery emissions found that the majority of tank losses occurred through tank seals on gasoline storage tanks [108, USAEPA, 1995]. However, it is generally the case that the amount of emissions depends much more on the vapour pressure of the product (higher vapour pressure tend to produce higher VOC emissions) than on the type of tank.

VOC emissions from storage represent more than 40 % of the total VOC emissions and are normally the biggest emitter in a refinery. The emissions from tanks have been estimated by using API estimations [245, API, 1983/1989/1990]. These estimations suggests an annual emission of 320 tonnes per year from the storage systems, a much lower figure than the one calculated from the DIAL measurements: 1900 tonnes per year for a refinery processing 11 million tonnes per year [107, Janson, 1999]. However, API methods have been updated and storage losses can be predicted with acceptable accuracy [259, Dekkers, 2000]. A CONCAWE study [229, Smithers, 1995] which was the only trial of DIAL where measurements were conducted over a reasonably long period showed that there was good agreement between DIAL and the latest API estimation methods when the test times were long enough.

When transferring liquids to vessels at atmospheric pressure, the vapour phase (often air, but also inerts) in the receiving vessel is often emitted to atmosphere. Such loading operations are recognised as having an impact on the environment due to the presence of VOC. 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 loading of tanker barges. It has been estimated that during loading of products with high partial pressure, 0.05 % of the throughput can be emitted to the air.

VOC emissions to the air from cavern storage of hydrocarbon materials can be prevented connecting the gas spaces of several caverns. So the breathing gases when filling one cavern are leaded to the other caverns. In case of only one cavern the breathing gases must be leaded to the air. However the VOC-emissions in this case are low because the temperature of storage is low (5 - 10 ºC).

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 up to 5g/l in tank water bottoms can be found [101, World Bank, 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.

The 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 the water depends on the solidity of the rock and how carefully the fractures in the rock are sealed by injection of concrete [256, Lameranta, 2000]. The quality of waste water depends on the product (or crude) wich 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 is given in the next table:

Cavern	Volume of the cavern (m^3)	Product	Seeping water removed (m^3/yr)	Amout of hydrocarbons discharged after oil separation (kg/yr)
A	40000	light fuel oil	22300	49
B	2x75000	heavy fuel oil	25800	104
C	50000	light fuel oil	36900	40
D	105000	light condensate	140	n.a.
E	52000	propane/butane	80	n.a.
F	150000	propane/butane	150	n.a.
G	430000	heavy fuel oil	50000	76
H	100000	car fuel (diesel)	5000	n.a.
I	100000	car fuel (petrol)	3000	n.a.

Table 3.70: Examples of waste water generated by caverns
Source: [256, Lameranta, 2000]

Wastes 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 contamination soil from handling processes, especially in loading processes, mainly due to human errors. Storage tank bottom sludge contains iron rust, clay, sand, water, emulsified oil and wax, phenols and metals (lead for leaded gasoline storage tanks). Table 3.71 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.

SPECIES	TANK FIELD SEWERS (two different sources)		GASOLINE TANK FIELD SEWERS	DISTILLATE TANK FIELD SEWERS
	1	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
Nephthalene	130.4	27.6	-	25.8
Benzene	80.7	< 4.2*	35.6	4.0
Phenan	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
Phenol	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 Shown
** Estimated Value Below Detection Limit
Note: Figures quoted on a moisture free basis, all units mg/kg unless otherwise stated. Figures do not sum to 100 % because of double counting.

Table 3.71: Composition of the sludge taken from four different sewer systems close to the storage tanks
Source: [80, March Consulting Group, 1991]

3.22 Visbreaking

Consumptions
The following represents typical utility consumptions for a visbreaker:

Fuel (MJ/t)	400 - 800
Electricity (kWh/t)	10 - 15
Steam consumed (kg/t)	5 - 30
Cooling water (m^3/t, ΔT=10°C)	2 - 10
Note: the power consumption given is for "furnace" cracking.	

Table 3.72: Utility consumptions fo a visbreaker
Sources: [118, VROM, 1999], [261, 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 (discussed in Section 3.10), vents and fugitive emissions. A sour water stream is generated in the fractionator. The gas produced contains H_2S 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.

The next table shows the air emissions from visbreaking processes in two European refineries.

Installation	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (Mt/yr)	Units	SO_2	NO_x	CO	CO_2	Particulates
OMV Schwechat	87.9	1.02 Atm. Res.	mg/m^3	47	183	5		1
			t/yr	4.2	16.5	0.5	17057	0.1
			kg/t feed	0.004	0.016	00	16.7	00
Mider refinery	306.6	1.20	mg/m^3	35	100	100		5
			t/yr	13	50.6	1.4	59480	0.3
			kg/t feed	0.011	0.042	0.001	50	0
For the emissions from the Mider refinery, only limit values are given. Loads and specific emissions were calculated. Data are related to yearly average, 3 % O_2, dry conditions.								

Table 3.73: Example of air emissions generated by visbreaking processes
Source: [247, 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 percent volume on feed intake. Table 3.74 shows the range of composition of the visbreaker waste water.

Substance or parameter	Concentration (mg/l)
PH	high
Free oil	50 - 100
COD	500 - 2000
H_2S	10 - 200
NH_3 (N-Kj)	15 - 50
Phenols	5 - 30
HCN	10 - 300

Table 3.74: Composition of the waste water produced in visbreaking

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 to 25 tonnes per year for a 5 million tonnes per year refinery. It contains between 0 and 30 % of oil/sludge.

Next sections cover the emissions arising from refinery processes that are used for the treatment of waste gas, waste water and solid waste. Those techniques are described in Chapter 4 (Sections 4.23 to 4.25). The main objective of those processes is to reduce the concentration of pollutants in the effluents. Obviously the loads and concentrations of pollutants in those streams will be reduced by those processes, but some pollutants will remain in the streams and other may be generated. That is the purpose of the following next three sections. Emissions from the refinery as a whole are included in Section 3.1.

3.23 Emissions from waste gas treatment techniques

Under this section, end-of-pipe or abatement techniques of CO, CO_2, NO_x, particulates, sulphur compounds, VOC, combined techniques for the abatement of air pollutants, odour and noise are included.

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 H_2S, possibly by inadvertent leakages.

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. All that sulphur is recovered in those units socalled sulphur recovery units, extensively described in Section 4.23.5. They represent around the 10% of the SO_2 emissions from refineries (see Section 3.1.2). The fuel gas from SRU represent around 1.5 % of the total flue gas emitted by a refinery. The sulphur recovery of SRUs is in the range of 95 to 99.99 %. SO_2 emissions ranges from 40 – 25000 mg/Nm^3. Emissions from those 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 two examples of emissions from European refineries.

Installation	Fuel consumption (GWh/yr)	Throughput (t/yr)	Units	SO_2	NO_x	CO	CO_2	Particulates
SRU			mg/m^3	700[1)]	70	100		20
OMV	27.2	63900	t/yr	92.9	9.3	13.3	5268	2.7
Schwechat		Sulphur	kg/t feed	1.5	0.15	0.21	82.4	0.042
SRU			mg/m^3	4322	200	100		50
Mider	131.4	90000	t/yr	1125.6	52.1	26.0	25492	13
Refinery		Sulphur	kg/t feed	12.5	0.58	0.29	283.2	0.15

(1) Raw gas was treated in a flue gas desulphurisation (Wellman Lord)
Data are related to yearly average, 3 % O_2, dry conditions.
For the emissions from the Mider refinery, only limit values are given. Loads and specific emissions were calculated.

Table 3.75: Examples of air emissions generated by sulphur recovery units
Source: [247, UBA Austria, 1998]

Flares

Consumptions

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

They emit CO, CO_2, SO_2 and NO_x. The composition depends on the system being relieved 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, larger emissions of hydrocarbons and particulate, as well as H_2S, can occur. No data are available to estimate the magnitude of these emissions. Emissions of VOC and soot are also present and they depend on the system being relieved and combustion efficiency at the flare tip.

3.24 Emissions from waste water treatment techniques

Large volumes of waste water are produced by the petroleum refining industry. Waste water treatment plants are advanced environmental protection systems for the control of surface water pollution. Waste water treatment plants are a significant source of refinery air emissions, water emissions and solid wastes. Sources of contamination of water with hydrocarbons are desalters (40 %), storage tanks (20 %), slop systems (15 %) and other processes (25 %).

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. On the other hand, some water will evaporate, be used in chemical reactions, etc. Figures for effluent for 63 European refineries are (all in annual averages):

▪ Annual average effluent volume	3.6	million m^3/year
▪ Range	0.07 to 21	million m^3/year
▪ Average effluent per tonne throughput	0.53	m^3/tonne throughput
▪ Range	0.09 to 1.6	m^3/tonne throughput

Emissions

Air emissions

The air emissions from waste water treatment plants stem from evaporation (hydrocarbons, benzene, H_2S, NH_3, mercaptans) from the numerous tanks, ponds and sewerage system drains that exposes its surfaces into air. The sewerage 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 [117, VDI, 2000]:

- 20 g/m^2 per hour for open oil separator
- 2 g/m^2 per hour for covered oil separator
- 2 g/m^2 per hour for flotation
- 0.2 g/m^2 per hour for biological treatments

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 include hydrocarbons (dissolved and suspended), organic compounds (notably phenols), sulphur compounds (notably sulphides), ammonia/ammoniacal compounds and their derivatives after treatment. Traces of heavy metals are also likely to be present, arising from the desalting of crude oil feedstock and from caustic soda if this contains trace contaminants, notably mercury. More information in this subject is included in Section 3.1.3.

Solid wastes generated

Solid wastes are generated in the form of sludges from a number of the treatment units. Primary treatments generate API separator sludge (phenols, metals and up to 10 % oil), chemical precipitation sludge (chemical coagulants, oil), DAF floats (up to 30 % oil), biological sludges (metals, < 0.5 % oil, suspended solids) and spent lime. Secondary treatment generates biomass waste which is typically treated anaerobically and then dewatered. Flotation units and biotreaters generate the largest quantities of sludges in the waste water treatment plants. DAF units produce significant quantities of sludges. The limited information reported in the survey (for three units [115, CONCAWE, 1999]) indicated an annual sludge production of about 2400 tonnes per year for a throughput of 600 m^3/h. The induced air flotation generates 600 tonnes per year

with a unit operating at 600 m^3/h. Table 3.76 shows the composition of the different sludges generated in the waste water treatment plants.

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	40733	9479.0	4214.0
Carbonate	0.3 %	0.2 %	0.1 %
Iron	48269.0	10900.0	7131.0
Aluminium	43177.0	2322.0	4878.0
Calcium	11609.0	4692.0	8104.0
Sulphide	6180.2	2165.9	103.7
Magnesium	4878.0	1351.0	1767.0
Sodium	1711.0	3981.0	3971.0
Xylene	469.5	9.5	3.2
Naphthalene	288.2	46.9	16.0
Lead	279.0	49.3	15.2
Phenan	265.0	46.9	16.0
Nickel	252.5	37.9	8.8
Nitrate	228.1	2066.4	194.5
Toluene	138.5	9.5	32
Flyrene	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	2767.8	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 Shown
Figures do not sum to 100 % because of double counting.
Figures quoted on a moisture-free basis, all units mg/kg unless otherwise stated.

Table 3.76: Examples of analysis of refinery sludges
Source: [80, March Consulting Group, 1991]

3.25 Waste generation

An important issue when considering refinery wastes is that there are still many differing definitions between countries, which makes comparisons of waste difficult.

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 is less than 0.3 %. Annual sludge generation was 1250 kt per year (in 1993), some 0.2 % of refinery intake.

In 1993, CONCAWE carried out a survey of waste in Western European refineries [82, CONCAWE, 1995]. In this survey 89 refineries reported their sludge production from all sources as one million tonnes. That means an average of 11000 t per year per refinery. This figure represents a 0.20 % of the crude oil processed by those 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, etc.) produced in 1993 by the 89 European refineries reporting was 201983 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 4200 t/Mt of crude. Next table shows an example of the waste production of a refinery.

	Non-hazardous waste 1997 (t)	Hazardous waste 1997 (t)	Sum 1997 (t)
Landfill	7362	1109	8471
Material recycling and thermal treatment	202	2401	2603
Biological treatment	1003	57	1060
Chem./phys. treatment	21	13	34
Total	8588	3580	12168
Note: Waste includes waste generated by storage tanks			

Table 3.77: Waste generation of an European refinery
Source: [250, Winter, 2000]

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 from hydrodesulphurisation, hydrocracking, hydrotreating. For a 5 Mt/yr refinery spent catalyst amounts can vary from 50 - 200 t/yr.

Ni/Mo catalysts are typically used in hydrotreaters and hydrocracking units. A 5 Mt/yr refinery generates typically 20 - 100 t/yr spent Ni/Mo catalyst.

Ni/W catalysts are used in lube oil hydrofinishing. This category experiences limitations to dispose off in view of the high Tungsten content (24 % w/w). A 50000 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 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 5 - 10 higher, depending on the 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 life-time 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 - 1000 t/yr for Hycon (Shell Pernis NL) dependent on the feed quality.

Zn containing beds from H_2 plants are typically recycled to the Zn-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) has grown in the last 10 years considerably and is estimated at 100 kt/yr (1998). Current regeneration capacity is estimated at 125 kt/yr. It is estimated that 5 - 10 % of this category of spent catalysts is still being landfilled.

Process	S	C	Mo	V	Ni	Co	Al	Other
FCC, RCC	< 1	< 1		4 - 8000 *	2 - 3000 *		30	
Cat.Reforming & 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	
Hydrofinish	5	1 - 2			2 - 4		30	24 W
Hydrogen	5 - 15						0	30 Zn
Hydrodemetal.	5 - 15	10 - 30		10 - 20	2 - 5		30	
(*: ppm)								

Table 3.78: Composition of spent catalysts from various sources in % w/w

3.26 Monitoring

There is an IPPC BREF and an expanding series of literature (e.g. HMIP Technical Guidance Notes) on monitoring, containing information on theory and methodology, and providing technical information on monitoring techniques. It should be considered that the requirements and frequency of sampling, analysis and type of monitoring requirements are site and/or process specific, influenced by consideration of the anticipated volume and composition of the waste streams and normally are included in the permits. Monitoring BREF includes guidances to permit writters as compliance assessment and environmental reporting. That document also encorage the comparability and reliability of monitoring data across Europe.

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. Some elements of a monitoring system could include:

- continuous monitoring of pollutants for high volume flows with a high variability in pollutant concentrations
- periodic monitoring or the use of emission relevant parameters for flows with a low variability
- 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 to the refinery and permit writter the possibility to know where the actions to reduce a certain pollutant may be more economical. Typically higher emissions at high concentrations are more economic to be abate that lower emissions at low concentrations. As 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 outpus (e.g. products).

Monitoring air emissions

In many refineries the bubble concept is applied for some air pollutants. The concept is to consider the refinery as a whole and to sum up concentrations and volumes of all the emission sources. From this is calculated the average concentration of the pollutants regardless of the source or stack. This type of concept is applied to sulphur dioxide and other air pollutants in some European countries and in the EU Large Combustion Plant Directive. More information can be found in 4.15.2.

SO_2, NO_x, particulate matter, and CO are typically monitored in continuous (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. Following table shows the locations where the main air pollutants are typically continuous monitored in a refinery.

Parameter	Location where normally is measured
Particulate matter	Combustion processes burning fuel oil
	FCCU regenerators
	Coking processes and petroleum coke calciners and coolers
	Gasification units
	Catalyst regeneration (e.g. reforming)
Sulphur dioxide	FCCU 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	Combustion processes
	FCCU regenerators
	Gasification units
	Coking processes
Carbon monoxide	FCCU regenerators (for partial combustion type units if CO release is significant).
	Combustion processes

Next information gives some good monitoring practices that have been found in European refineries.

Sulphur monitoring
It can be expected from the operators to compute site sulphur balances over appropriate time periods as a part of monitoring their operations; the time period may vary with the circumstances (e.g. how often feedstocks change) but could typically be quarterly. In the case of SO_x, the amount of SO_x emitted by combustion processes may be calculated from the analysis of the fuel being burnt.

Gases coming from combustion processes
Wherever a combustion process (other than flaring) is used for the destruction of hydrogen sulphide or hydrocarbons, its effectiveness can be demonstrated indirectly by continuously monitoring the temperature and oxygen content of the exhaust gas. Visual and olfactory assessments of releases from incinerators, flares, furnaces and other sources liable to cause a nuisance emission can be made when appropriate, particularly during upset/start-up/shut-down conditions.

Additionally, flare systems can be equipped with adequate monitoring and control systems necessary to operate smokelessly and should be observed at all times under non emergency conditions. Such systems can include flow measurement, for which proven non-intrusive systems at the flare base are available, with automatic steam control, luminosity measurement with automatic steam control, remote visual observation using colour TV monitors in relevant plant control rooms with access to steam control, pilot flame detection, etc.

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 measure or otherwise determine the gas flow. Additionally, in order to relate measurements to reference conditions, temperature will need to be determined. Determination of oxygen or water vapour content may also be required.

VOC monitoring

VOC emissions come mainly from fugitive emissions. The site may be equipped to monitor all process vents and possible sources of fugitive losses. A Leak Detection and Repair (LDAR) programme can be implemented (see Section 4.23.6.1) in order to prevent those. An assessment of the total hydrocarbon emissions from the site on a regular basis can be made. Records can be kept of the individual contributions to each total.

VOC emissions can be estimated by USAEPA Method 21 (emission factors for different type of equipment) or by mass balance (feedstock – products). Perhaps one should add that another way of monitoring HC emissions from all sources is through the mass balance between feed stock and products.Other methods have been developed and proven in recent years for the monitoring of VOC emissions as well as locating sources of VOC emissions, typically using laser absorption techniques (DIAL) of considerable sophistication. Mobile versions are available which can be used to plot pollutant concentration plumes and calculate pollutant flux, including three-dimensional resolution. Whilst having recognised limitations, they have been used successfully in the oil and gas industries. In most of this monitoring campaigns the measurements have been divided into four areas: Process area, product tank farm, crude oil tank farm and water treatment plant. DIAL method has been used in a number of refineries and in many cases, the results appear to be higher than those derived from the API estimations. However, in these trials, the sampling period was very short. In the only trial where a long-term survey was conducted, the results gave reasonable agreement with the API estimations [229, Smithers, 1995]. Next paragraph gives an example of monitoring of VOC within a refinery as well as the discrepancies that they have found using estimation method and DIAL measurement.

Before the measurements, it was estimated a VOC emissions of about 200 tonnes per year at a certain European refinery. The DIAL measurements and annualisation of the results suggested a yearly emission exceeding 1000 tonnes. Especially emissions from tanks were higher than expected. In all cases, emissions estimates using API methods gave lower emissions than estimates based on the DIAL monitoring. In some cases, the discrepancies are very large. By using the method for estimating fugitive emissions proposed by USAEPA [244, USAEPA, 1992] *the emissions from the process area 1Mtonnes per year refinery have been estimated to 125 tonnes per year. Extrapolations of the DIAL measurements to a yearly emission give emissions of 500 - 600 tonnes per year* [107, Janson, 1999]. *For the total emission from the refinery, the use of estimation methods suggests that the emissions are 600 - 1100 tonnes per year. Extrapolations of DIAL measurements indicate a yearly emission of 1600 - 2600 tonnes for medium refineries. During the same exercise of measurements it was also found that the dominating fraction of fugitive emissions was alkanes within interval* C_8 - C_{10}. *Aromatics contributed to about 9 - 15 % of the total emission* [107, Janson, 1999]. *However, it is important to notice that the composition of the vapour will depend heavily on refinery configuration and what happens to be leaking at the time of the measurement of the VOC.*

Monitoring 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 litter per second) may be acceptable.

Monitoring of process effluents released to controlled waters and sewers will commonly be made for the following: flow rate, pH, temperature, TOC (surrogate for COD/BOD). Samples are also being monitored for appropriate other parameters such as COD, BOD, hydrocarbon oil, ammoniacal and total nitrogen, suspended solids, phenols, sulphides, dissolved oxygen, phosphates, nitrates, nitrites, metals (typically Cd, Hg, Cr, Ni, Zn, Cu, As). The periodicity can be typically daily, weekly or monthly depending on risk assessment and on local circumstances.

4 BEI DER BESTIMMUNG DER BVT ZU BERÜCKSICHTIGENDE TECHNIKEN

Das vorliegende Kapitel enthält eine detaillierte Beschreibung der wichtigsten Maßnahmen und Verfahren, die für die Bestimmung der BVT in Betracht kommen, und bildet die Grundlage für die Festlegung der besten verfügbaren Techniken für den Raffineriesektor (Kapitel 5). Verfahren, die allgemein als veraltet gelten, wurden nicht berücksichtigt. Die Betrachtung beschränkt sich auf Techniken mit einer guten Umweltschutzleistung und enthält somit nicht alle der in Kapitel 2 beschriebenen und im Raffineriesektor angewandten Verfahren/Technologien.

Betrachtet werden Produktionsverfahren sowie Maßnahmen zur Vermeidung, Verringerung und Minimierung von umweltschädlichen 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, Verfahrensänderung im Hinblick auf die Verwertung von Nebenprodukten, verbesserte Managementpraktiken oder die Substitution toxischer Chemikalien. Weiterhin 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 Abschnitt jeweils ein Raffinerieprozess bzw. eine Aktivität behandelt zusammen mit den bei der Bestimmung der BVT zu berücksichtigenden Verfahren und Minderungstechniken. Sofern verschiedene Verfahren für einen Prozess/eine Aktivität in Betracht kommen, werden diese aufgeführt. Die Abschnitte 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 Verfahren/Maßnahmen 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 Abschnitte 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 Sekundär-maßnahmen. Die in diesem Kapitel berücksichtigten Sekundärmaßnahmen erscheinen daher nicht in den Ausführungen zu den jeweiligen Aktivitäten/Prozessen, sondern unter Abschnitt 4.23, 4.24 und 4.25.

Die einzelnen Verfahren (Vermeidungs- (einschließlich Verfahrenstechnologien) und Minderungstechniken) werden ausführlich beschrieben mit Angaben zu den jeweils erreichbaren Verbrauchs- und Emissionswerten, ungefähren Kosten, medienübergreifenden Auswirkungen und zur Anwendbarkeit auf Anlagen, die einer IVU-Genehmigung unterliegen, wie z.B. Neuanlagen, Altanlagen, Großraffinerien und kleinere Raffinerien. Jede in diesem Kapitel berücksichtigte Technik wird auf die gleiche Weise analysiert, um eine einheitliche Grundlage für die Bestimmung der BVT für den Raffineriesektor zu gewährleisten. Die Festlegung der BVT ist Gegenstand von Kapitel 5. Zur besseren Übersicht ist in Tabelle 4.1 eine Gliederung der Informationen zu jedem/jeder in diesem Kapitel behandelten Verfahren dargestellt.

Soweit möglich werden im vorliegenden Kapitel Praxisbeispiele für die einzelnen Aktivitäten beschrieben, die in der Raffineriebranche angewandt werden oder anwendbar sind, einschließlich der damit verbundenen Kosten und den Randbedingungen für deren effektiven Einsatz.

Überschrift	Art der Informationen
Beschreibung	Technische Beschreibung des Verfahrens/der Technologie
Ökologischer Nutzen	Hauptumweltauswirkung(en), die mit dem Verfahren (Primär- oder Sekundärmaßnahme vermindert bzw. vermieden werden sollen einschließlich erreichbarer Emissionswerte (i.d.R. als Emissionsbereich angegeben) und Wirkungsgrad. Umweltvorteile gegenüber anderen Verfahren.
Medienübergreifende Auswirkungen	Mit der Anwendung des Verfahrens/der Maßnahme verbundene Nebeneffekte und nachteilige Auswirkungen auf andere Medien. Mit dem Verfahren verbundene Umweltprobleme im Vergleich zu anderen Verfahren und wie diese verhindert oder gelöst werden können.
Betriebsdaten	Daten zu Emissionen/Abfallmengen und Verbrauchszahlen (Rohstoffe, Wasser und Energie). Weitere nützliche Hinweise zum Betrieb, zur Wartung und Steuerung des Verfahrens einschließlich Sicherheitsaspekte und Betriebseinschränkungen.
Anwendbarkeit	Berücksichtigung des Alters der Anlage (Neuanlage oder bestehende Anlage), der Anlagenkapazität (groß oder klein) und Einflussfaktoren auf Nachrüstungen (z.B. Platzbedarf).
Wirtschaftlichkeit	Angaben zu Kosten (Investitions- und Betriebskosten) einschließlich Einsparpotenzial (z.B. Rohstoffeinsparungen, Kosten für die Abfallentsorgung) bezogen auf die Kapazität der Anlage. Kostenangaben in anderen Währungen wurden auf Basis der EU-Umrechnungsfaktoren von 1999 in EUR umgerechnet. Informationen zur Kostenwirksamkeit sind in Anhang IV zu finden.
Treibende Kraft für die Anwendung	Standortspezifische Bedingungen oder Anforderungen, die zur Anwendung des Verfahrens geführt haben. Grund für die Anwendung des Verfahrens, sofern Umweltschutzgründe nicht ausschlaggebend für die Anwendung waren (z.B. Verbesserung der Produktqualität, höhere Ausbeute).
Anwendungsbeispiele	Angabe der Anzahl der Anlagen in Europa und weltweit, in denen das Verfahren angewendet wird. Für den Fall, dass das Verfahren bislang nicht in der Branche oder in Europa angewendet wird, werden die Gründe hierfür kurz erläutert.
Literatur	Fachliteratur, in der das Verfahren eingehender behandelt wird.

Tabelle 4.1: Aufbau der einzelnen Verfahrens-/Maßnahmenbeschreibungen in Kapitel 4

4.1 Allgemeiner Überblick über die in diesem Kapitel behandelten Aktivitäten

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die Anzahl der in diesem Dokument für die einzelnen Aktivitäten berücksichtigten Verfahren, aufgeteilt in vier Kategorien. Bei den Zahlenangaben handelt es sich nicht um eine einfache Addition der Unterabschnitte des jeweiligen Abschnitts sondern um überschlägige Angaben, da in einigen Unterabschnitten mehr als ein Verfahren behandelt wird. Die Tabelle soll lediglich einen Überblick über die in den einzelnen Abschnitten dieses Dokuments berücksichtigten Verfahren/Maßnahmen geben. Diese Zahlenangaben können als ein erster Anhaltspunkt dafür dienen, welche Aktivitäten/Prozesse unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes die wichtigsten sind (z.B. Energiesystem, Lagerung und Umschlag, integrierte Managementsysteme, katalytisches Kracken, Verkokung). Wie aus dieser Übersicht deutlich wird, machen Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Luftemissionen den größten Teil der für die Bestimmung der BVT zu berücksichtigenden Techniken aus.

		Verfahren für				
Ab-schnitt	**Aktivität/Prozess**	**Produktion und Ver-meidung**	**Gase und Abgas**	**Abwasser**	**Feste Abfall-stoffe**	**Insge-samt**
2	Alkylierung	3	0	0	0	3
3	Grundölherstellung	14	4	2	1	21
4	Bitumenherstellung	2	5	1	2	10
5	Katalytisches Kracken	17	13	2	5	37
6	Katalytisches Reformieren	3	3	0	0	6
7	Verkokung	9	19	8	3	39
8	Kühlsysteme	3	-	-	-	3
9	Entsalzung	13	0	4	1	18
10	Energiesystem	56	22	2	0	80
11	Veretherung	1	0	1	1	3
12	Gastrennverfahren	3	2	0	0	5
13	Wasserstoff verbrauchende Verfahren	8	0	0	2	10
14	Wasserstoffherstellung	6	0	0	0	6
15	Integriertes Raffineriemanagement	33	0	24	6	63
16	Isomerisation	3	0	0	0	3
17	Erdgasanlagen	0	12	5	3	20
18	Polymerisation	1	0	0	2	3
19	Primärdestillations-anlagen	3	2	3	3	11
20	Produktraffination	5	2	4	0	11
21	Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen	21	19	2	12	54
22	Visbreaking	3	1	1	1	6
23	Abgasreinigung	-	76	-	1	77
24	Abwasserbehandlung	-	-	41	-	41
25	Abfallentsorgung	-	-	-	58	58
	INSGESAMT	207	180	100	101	588

4.2 Alkylierung

Für die Alkylierung kommen folgende Verfahren zur Bestimmung der BVT in Betracht:

4.2.1 HF-Alkylierung

Beschreibung
Eine kurze Beschreibung des Verfahrens ist unter Abschnitt **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 Säurekatalysator-verbrauch, 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. Die erreichbaren Emissionswerte liegen bei <1mg HF/Nm^3. 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. Darüber hinaus entstehen bei diesem Verfahren diffuse Emissionen.

HF ist wegen seiner stark ätzenden Eigenschaften als Gefahrenstoff eingestuft. Sowohl flüssiges als auch gasförmiges HF verursachen schwere Verätzungen der Haut, Augen und Schleimhäute. Daher sind für den Umschlag und die Lagerung dieses Gefahrenstoffs strenge Sicherheitsvorschriften einzuhalten.

Bei der Alkalilaugewäsche entsteht KF (oder NaF). Die beladene Waschlösung wird zwischengelagert und anschließend mit Kalk (oder Aluminiumoxid) regeneriert. Die regenerierte KOH- (oder NaOH-) Lösung wird wieder in den Prozess zurückgeführt. CaF_2 wird regelmäßig abgetrennt und in der Regel auf einer Deponie entsorgt. Wird Aluminiumoxid statt Kalk als Neutralisationsmittel eingesetzt, so kann das Reaktionsprodukt zur Aluminiumrückgewinnung an die Aluminiumindustrie weitergeleitet werden. Im Neutralisationsbecken der Anlage können Dämpfe entstehen. 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.

Abwasser: Da die Abwässser der HF-Alkylieranlage zu unzulässigen pH-Wert-Änderungen im Raffinerieabwassersystem führen können, sollten an die Überwachung der Neutralisationseinrichtungen hohe Anforderungen gestellt werden, z.B. online pH-Wert-Überwachung. Das fluorsäurehaltige Abwasser kann mit Kalk ($CaO\text{-}Ca(OH)_2$), $AlCl_3$ oder $CaCl_2$ behandelt oder indirekt in einem KOH-System neutralisiert werden, wobei (unlösliches) CaF_2 bzw. AlF_3 gebildet wird, das in einem nachgeschalteten Absetzbecken abgetrennt wird. Das aus dem Absetzbecken ablaufende Klarwasser enthält noch 10 – 40 ppm Fluor sowie Restkohlenwasserstoffe und wird in die zentrale Abwasserbehandlungsanlage geleitet. Das KOH kann aus der wässrigen Lösung regeneriert und wiederverwendet werden.

Abfallstoffe: Darüber hinaus fallen beim HF-Verfahren Teere (Polymere) an, die jedoch weitgehend frei von HF sind. HF-haltige Teere werden neutralisiert (mittels Kalk oder Aluminiumoxid) und thermisch entsorgt oder in kleinen Mengen als Heizölkomponente eingesetzt. Eine Verwendung als Heizölkomponente in größeren Mengen ist aufgrund der Geruchsintensität dieser Teere nicht möglich. Dank verfahrenstechnischer Verbesserungen und optimierter Betriebsweise, wie z.B. integrierte Säureregeneration, fällt dieser flüssige Abfallstrom in heutigen Anlagen kaum noch an.

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-Alkylierverfahren Spezialeinrichtungen, Spezialausführungen für Komponenten, Spezialwerkstoffe, moderne Prozesssteuerungen sowie die Einhaltung strenger Sicherheits- und Arbeitsschutzvorschriften, und stellt hohe Ansprüche an die Wartung, wie zum Beispiel:

a) Spezialdichtungen für säureführende Ausrüstungen, wie z.B. Pumpen und Ventilspindeln
b) säurebeständige Schutzkleidung für Personal, das im Bereich säureführender Ausrüstungen arbeitet
c) gründliche Schulung des Betriebspersonals
d) Spezialeinrichtungen (z.B. Sprinkleranlagen, Reduzierung der bevorrateten Säuremengen, HF-Überwachungseinrichtungen, 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 von HF-Emissionen in die Atmosphäre wurde 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
In der nachfolgenden Tabelle sind die Investitions- und Betriebskosten einer HF-Alkylieranlage zusammengestellt. Entsorgungskosten wurden nicht berücksichtigt.

	Geschätzte Investitionskosten (3. Quartal 1995)	**Neue HF-Anlage (1999)**
Kapazität (kt Alkylat/a)	348	160
Investitionskosten (in Mio. EUR)	25,6	35
Betriebskosten (EUR/t Alkylat)		
Personalkosten	0,016	
Betriebsmittel	0,066	
Chemikalienverbrauch, anteilige Laborkosten, Wartung, Steuern und Versicherung	0,056	
Direkte Betriebskosten insgesamt	0,138	

Treibende Kraft für die Anwendung
Alkylieranlagen werden in Raffinerien zur Herstellung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten eingesetzt.

Anwendungsbeispiele
Etabliertes Verfahren.

Literatur
[166, Meyers, 1997], [113, Noyes, 1993], [261, Canales, 2000], [330, Hommeltoft, 2000], [268, TWG, 2001]

4.2.2 Schwefelsäure-Alkylierung

Beschreibung
Eine Beschreibung des Verfahrens ist in Abschnitt **2.2** zu finden.

Ökologischer Nutzen

Eine Alternative zur HF-Aklylierung ist das Schwefelsäureverfahren. Gegenüber dem HF-Verfahren fallen bei der Schwefelsäurealkylierung jedoch größere Mengen an verbrauchter Säure an, die entsorgt oder extern verwertet werden müssen. Weitere Nachteile des Schwefelsäureverfahrens gegenüber der HF-Alkylierung sind der niedrigere Wirkungsgrad sowie der höhere Kühlwasserverbrauch.

Medienübergreifende Auswirkungen

Beim Schwefelsäure-Alkylierverfahren 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 Alkylieranlagen 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.

Säurelösliches Öl sollte in den Prozess zurückgeführt werden. Die bei dem H_2SO_4-Verfahren anfallenden Teere enthalten Schwefelsäure und diverse Sulfonsäuren, die zu Entsorgungsproblemen führen können. Darüber hinaus fällt bei diesem Verfahren Abwasser an, das vor Weiterleitung in die zentrale Abwasserbehandlungsanlage neutralisiert werden sollte. Weitere mit dem Verfahren verbundene Abfallstoffe bzw. Emissionen sind Gum, verbrauchte Säure, verbrauchte Laugen aus der Regenerierung sowie diffuse Emissionen.

Betriebsdaten

Bei Einsatz von Butylen und Propylen (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-Alkylierverfahren mit dem gleichen Energieeinsatz betrieben werden wie das Schwefelsäureverfahren. Vom sicherheitstechnischen Standpunkt her ist die Schwefelsäure-Alkylierung der HF-Alkylierung überlegen.

Betriebsmittel- und Chemikalienverbräuche (Basis: Anlage mit einer Leistung von 716 m^3/d Alkylat)	
Elektrischer Strom, kW	1779
Kompressor	1235
Pumpen	303
Mischer	240
Kühlwasser, m^3/h (1)	835
Brauchwasser, t/d	39
Dampf, kg/h	
3,45 bar(Ü)	13
10,3 bar(Ü)	3
Chemikalien	
Frischsäure, t/d (2)	40
NaOH (15 Baume), t/d	1,7
Anmerkungen: (1) Kühlwasservorlauftemperatur 26 ºC; durchschnittliches ΔT 15 ºC (2) Unter Berücksichtigung von Verunreinigungen im Einsatzgut	

Die ausgeschleuste Schwefelsäure muss in einer Schwefelsäureanlage regeneriert werden, die sich in der Regel außerhalb der Raffinerie befindet und nicht in die Aklkylieranlage integriert ist.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Für die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist die Nähe einer Schwefelsäureregenerieranlage in unmittelbarer Nähe der Raffinerie ausschlaggebend.

Wirtschaftlichkeit

Kapazität	Kostenabschätzung	Einheit
290 kt/a	*Material* $12,0 Mio. *Personalkosten* $1,7 Mio.	USA Gulf Coast, 2. Quartal 1993. Die Betriebsdaten beziehen sich auf diese Anlage.
28300 m^3/d	$ 14,49 Mio.	
1590 m^3/d	$22.000 pro m^3/d	USA Gulf Coast, 4. Quartal 1998

Treibende Kraft für die Anwendung
Alkylieranlagen werden in Raffinerien zur Herstellung hochoktaniger Kraftstoffkomponenten eingesetzt.

Anwendungsbeispiele
Etabliertes Verfahren

Literatur
[166, Meyers, 1997], [212, Hydrocarbon processing, 1998], [330, Hommeltoft, 2000], [268, TWG, 2001]

4.2.3 Vorbehandlung des Einsatzguts durch selektive Hydrierung oder Isomerisierung

Beschreibung
Weitere Informationen zu den einzelnen Verfahren sind den Abschnitten **2.13**, 4.13.5, **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) können Säureverluste und somit der Abfallanfall in Alkylieranlagen reduziert werden. Dies bedeutet gleichzeitig auch eine Reduzierung des Laugenverbrauchs. Der Säure- und Laugenbedarf ist abhängig vom Diengehalt 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 Abschnitt 4.13 und 4.16 beschrieben.

Betriebsdaten
Das Verfahren benötigt Wasserstoff und verbraucht Energie.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.13 und 4.16.

Treibende Kraft für die Anwendung
Der gestiegene Bedarf an hochoktanigem Benzin sowie die zunehmende Konversion von Schwerölen zu leichteren Produkten haben in der gesamten Branche zu einer Verschlechterung der Qualität des Einsatzprodukts für die Alkylierung geführt.

Literatur
[113, Noyes, 1993], [268, TWG, 2001]

4.3 Grundölherstellung

Wie bereits in Abschnitt **2.3** ausgeführt, besteht eine Anlage zur Grundölherstellung aus den Prozessschritten Entasphaltierung, Aromatenextraktion, Hochdruckhydrierung, Entparaffinierung, katalytische Wasserstoffnachbehandlung (Hydrofinishing) und Paraffinnachbehandlung. Die einzelnen Prozesse werden im Folgenden zusammen mit den in Betracht kommenden Umweltschutzmaßnahmen beschrieben. Darüber hinaus wird auf Maßnahmen für die Lagerung der bei der Grundölherstellung eingesetzten Lösungsmittel (z.B. Furfural, NMP, MEK, MIBK) eingegangen, ebenso auf Maßnahmen für die Lagerung der erzeugten Fertig- und Zwischenprodukte.

4.3.1 Mehrstufiges Extraktionsverfahren

Beschreibung
Verfahren auf Lösungsmittelbasis zur Herstellung von Grundölen sind energieaufwändig, da große Lösungsmittelmengen durch Flash-Destillation zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt werden müssen. Die Energiekosten dieser Verfahren werden maßgeblich durch die Anzahl der Lösungsmitteleindampfstufen bestimmt. Die ersten mit SO_2 betriebenen Extraktionsanlagen in Europa waren teilweise mit bis zu fünf Verdampferstufen ausgeführt.

Ökologischer Nutzen
Zur Verbesserung der Wärmeeffizienz können sogenannte zwei- oder dreistufige Anlagen-schaltungen 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 %.

Betriebsdaten
Die für das Verfahren erforderlichen Betriebsmittel sind unter der Überschrift "Wirtschaftlichkeit" aufgeführt. 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 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 Restlösungsmittelgehalt aufweist.

Dreistufige Verdampfersysteme werden aufgrund des größeren Verstopfungsrisikos nur für Einsatzstoffe eingesetzt, die nicht zur Bildung von Ablagerungen neigen (z.B. Paraffin). Somit unterliegt ihre Anwendung gewissen Einschränkungen.

Wirtschaftlichkeit
Investitionskosten (Basis: 318 - 6360 m^3/d, 4. Quartal 1998, US Gulf): $ 5000 - 18900 pro m^3/d.

	Einstufig	Zweistufig	Dreistufig
Investitionskosten für die Umrüstung ($) [1]	0	1.300.000	1.900.000
Betriebskosten pro Jahr ($) [2]			
Mitteldruckdampf, $8,1/t	91.100	91.100	91.100
Niederdruckdampf, $6,8/t	931.600	465.200	377.500
Elektrischer Strom, $0,04/kWh	218.400	218.400	218.400
Kühlwasser, $0,018/m^3	87.200	47.600	39.200
Brennstoff, $1,92/netto GJ	44.100	44.100	44.100
Gesamtbetriebsmittelkosten pro Jahr	1.372.400	866.400	770.300
Betriebsmitteleinsparungen pro Jahr	0	506.000	602.100

Anmerkung:
1. Schätzung auf Basis: USA Gulf Coast, 3. Quartal 1995
2. Basierend auf Kostenangaben pro Einheit von SRI International, Menlo Park, Kalifornien, 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.

Tabelle 4.2: Entasphaltierung – Erreichbare Energieeinsparungen

Treibende Kraft für die Anwendung
Die Umrüstung auf mehrstufige Verdampfung ermöglicht Einsparungen bei den Betriebsmittelkosten.

Anwendungsbeispiele
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
[166, Meyers, 1997], [212, Hydrocarbon processing, 1998], [319, Sequeira, 1998]

4.3.2 Lösungsmittelauswahl für die Aromatenextraktion

Beschreibung
Die Auswahl des Lösungsmittels für die Aromatenextraktion hat einen Einfluss auf den Energieverbrauch der Anlage. Anstelle der toxischeren selektiven Lösungsmittel (Phenol und Schwefeldioxid) sollten bevorzugt weniger toxische Lösungsmittel (Furfural und n-Methylpyrrolidon (NMP)) eingesetzt werden.

Ökologischer Nutzen
Durch Einsatz weniger umweltschädlicher Lösungsmittel (z.B. NMP oder Furfural) kann der Eintrag von Phenolen und Schwefeldioxid in die Raffinerieabwässer gesenkt werden.

NMP bietet gegenüber Furfural den Vorteil einer höheren Selektivität und ermöglicht somit eine höhere Raffinatausbeute bei einem niedrigeren Lösungsmittelverhältnis, wodurch sich insgesamt Energieeinsparungen zwischen 30 - 40 % erzielen lassen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Um eine Verunreinigung der Prozessabwässer mit Lösungsmitteln zu vermeiden, sollten effiziente Verfahren zur Lösungsmittelrückgewinnung eingesetzt werden. Da nicht ausgeschlossenen werden kann, dass kleinere Lösungsmittelmengen 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, jedoch auch ätzender.

Betriebsdaten
NMP und Furfural sind gleichwertige Lösungsmittel. Gut gewartete und betriebene Extraktionsanlagen auf Basis Furfural sind in ihrer Leistung vergleichbar mit Anlagen auf NMP-Basis.

Anwendbarkeit
Für die Anwendbarkeit eines Lösungsmittels oder eine Lösungsmittelumstellung sind folgende technischen Einschränkungen zu beachten:

- Phenol ist leichter zurückzugewinnen als Furfural. Da Furfural mit Wasser ein anderes Azeotrop-verhältnis bildet, ist eine direkte Umstellung auf Furfural in einer Anlage auf Phenolbasis nicht ohne weiteres möglich. Außerdem werden bei Einsatz von Furfural wesentlich größere Lösungsmittelmengen pro Einheit Durchsatz benötigt.
- Ein Wechsel von Phenol zu NMP gestaltet sich gleichermaßen schwierig. NMP hat einen (um 22 ºC) höheren Siedepunkt, einen (um 64 ºC) niedrigeren Schmelzpunkt und kein Azeotrop. Aus diesem Grund wird Furfural in der Regel zur Herstellung niedrig siedender Grundöle (z.B. Transformatoröldestillate) eingesetzt.

Eine Umstellung von Furfural auf NMP in bestehenden Anlagen ist aufgrund der unterschiedlichen Verfahrensparameter mit erheblichen Umbauten verbunden (Austausch der Heißölwärmetauscher durch einen Prozessofen, um die erforderlichen Temperaturen in der Lösungsmittelrückgewinnung zu erreichen).

Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen
Während die Umstellung auf ein anderes Lösungsmittel 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 SO_2 zu einem anderen Lösungsmittel. In der nachfolgenden Tabelle sind die Kosten der wichtigsten Grundölraffinationsverfahren gegenübergestellt.

	Furfural	NMP	Phenol
Lösungsmittel, relativ	1,0	2,3	0,60
Investitionskosten	mittel	niedrig	hoch
Wartungsaufwand	mittel	niedrig	hoch
Energie	hoch	niedrig	mittel

Da für die Umstellung von Furfural auf NMP größere Umbaumaßnahmen erforderlich werden können, sollte die Wirtschaftlichkeit einer solchen Maßnahme zunächst überprüft werden. Eine solche Wirtschaftlichkeits-studie 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 (277 m^3/d) auf NMP (563 m^3/d) werden auf EUR 0,9 Mio. veranschlagt (einschließlich Slopbehälter und Lösungsmittel-lagertanks). Andere Kostenschätzungen für eine Umrüstung von Phenol auf NMP gehen von etwa 70 % der Kosten für eine Neuanlage aus.

Treibende Kraft für die Anwendung
Reduzierung des Energieverbrauchs und Verringerung des Phenol- und SO_2-Ausstoßes der Raffinerie.

Anwendungsbeispiele:
Gängige Technologien

Literatur
[110, HMIP UK, 1993], [319, Sequeira, 1998], [268, TWG, 2001]

4.3.3 Rückgewinnung der Lösungsmittel aus der Entparaffinierung

Beschreibung
Eine Beschreibung des Verfahrens ist unter Abschnitt **2.3** zu finden. Für die Entparaffinierung kommen verschiedene Umweltschutzmaßnahmen in Betracht:

- Die Dämpfe aus den Paraffinfiltern werden im Inertgassystem zurückgehalten. Bei diesem Verfahren wird das Inertgas im Kreislauf geführt und die Lösungsmitteldämpfe mittels einer prozessintegrierten Kälteabsorptionsanlage zurückgewonnen. Die thermische Entsorgung von Lösungsmitteln in Verbrennungsöfen sollte auf ein Minimum beschränkt werden. Eine Alternative zur

Lösungsmittelrückgewinnung durch Kälteabsoprtion ist die Druckabsorption unter Verwendung von Öl als Absorbens (z.B. frischer Einsatz oder Fertigprodukt)

- Als Lösungsmittel werden bei diesem Verfahren Propan oder Gemische von Methylethylketon (MEK) und Methylisobutylketon (MIBK) eingesetzt. Toluol oder chlorierte Kohlenwasserstoffe sollten vermieden werden.
- In der Lösungsmittelrückgewinnungsstufe fällt ein lösungsmittelbeladener Abwasserstrom an, der zur Abwasserbehandlungsanlage geführt werden sollte.
- Einsatz von Inertgas anstelle von Dampf zum Ausstrippen von Lösungsmittelspuren aus dem entparaffinierten Öl und den Paraffinen. Inertgasstrippen wird in der Regel bei Einsatz von chlorierten Lösungsmitteln angewendet.

Ökologischer Nutzen
Maximierung der Rückgewinnung der bei der Entparaffinierung eingesetzten Lösungsmittel und Verringerung des Eintrags von Toluol und chlorierten Kohlenwasserstoffen ins Abwasser. Strippen des entparaffinierten Öls mit Inertgas anstelle von Dampf bietet folgende Vorteile: geringerer Energiebedarf der Solventraffinationsanlagen, höhere Ausbeuten an entparaffiniertem Öl, niedrigere Verdünnungsverhältnisse, Reduzierung der Lösungsmittelverluste, niedrigeres „dewaxing differential“ und geringere Wartungskosten.

Medienübergreifende Auswirkungen
Da das Verfahren mit großen Kälteanlagen arbeitet, ist darauf zu achten, dass Kältemittelverluste aus den Systemen vermieden werden. Das Verfahren benötigt Kälte-, Druck- und Wärmeenergie. Besondere Vorsicht ist geboten, dass keine Lösungsmittel in die Prozessabwässer gelangen, da die meisten bei der Entparaffinierung eingesetzten Lösungsmittel schädlich für Wassermikroorganismen sind und den Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage beeinträchtigen können. Bei dem Verfahren können diffuse Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen entstehen.

Betriebsdaten

Betriebsmittelverbräuche pro m^3 Einsatzgut		**Einheit**
Brennstoff	1856	MJ
Elektrische Energie	290	kW
Dampf	171	kg
Kühlwasser (ΔT = 25 ºC)	36	m^3
Frischlösungsmittel	1,7	kg

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für eine neue Lösungsmittelrückgewinnungsanlage liegen bei US$ 66.000 pro m^3/d. (Basis: Durchsatzleistung 44.000 m^3/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 Anwendung
Diese Verfahren können in Schmierölraffinerien mit Entparaffinieranlagen zwecks Verringerung von Lösungsmittelverlusten eingesetzt werden.

Anwendungsbeispiele:
Diese Verfahren werden in einer Vielzahl von Raffinerien mit integrierter Schmierstoffproduktion angewendet.

Literatur:
[212, Hydrocarbon processing, 1998], [19, Irish EPA, 1993], [319, Sequeira, 1998], [268, TWG, 2001]

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 Aspekte
Bei Einsatz von Hydrofinishing-Verfahren wird Energie und Wasserstoff verbraucht. Daneben erfordern diese Verfahren einen Nickel-, Wolfram- oder sogar einen Platinkatalysator. Die Entsorgung der verbrauchten Bleicherde ist problematisch.

Betriebsdaten
Beim Hydrofinishing werden Ausbeuten nahe 100 % erreicht im Vergleich zu 75 bis 90 % für mikrokristalline Paraffine und 97 % für leichte Paraffinwachse bei der Bleicherdebehandlung. Der Wasserstoffverbrauch liegt bei etwa 15 Nm^3/m^3 produziertes Wachs, 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 diesem Verfahren unter Umständen nicht möglich.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für eine Hydrofinishing-Anlage zur Nachbehandlung von Paraffinen liegen bei EUR 1 Mio. bezogen auf eine Durchsatzleistung von 20,000 t/a.

Treibende Kraft für die Anwendung
Hydrofinishing ermöglicht Einsparungen bei den Betriebskosten.

Anwendungsbeispiele
Hydrofinishing-Verfahren werden in vielen Schmierölraffinerien eingesetzt.

Literatur
[319, Sequeira, 1998], [268, TWG, 2001]

4.3.5 Abschließende Schmierölraffination

Beschreibung
Eine kurze Beschreibung des Verfahrens ist unter Abschnitt **2.3** zu finden. Die abschließende Schmierölraffination erfolgt entweder durch katalytische Wasserstoffbehandlung (Hydrofinishing), Schwefelsäure- oder Bleicherdebehandlung.

Ökologischer Nutzen
Hydrofinishing bietet gegenüber der Schwefelsäure- oder Bleicherderaffination den Vorteil, dass weniger Abfallstoffe anfallen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Hydrotreatment-Verfahren erfordern Energie, Wasserstoff sowie einen Nickel-, Wolfram- oder sogar einen Platinkatalysator.

Betriebsdaten
In separaten Schmierölraffinerien wird das beim Hydrofinishing anfallende H_2S in der Regel thermisch entsorgt. In Anbetracht der kleinen H_2S-Gasmengen ist die Installation einer Claus-Anlage hier wirtschaftlich nicht gerechtfertigt.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar. Bei sehr speziellen Produktqualitäten ist die Einhaltung der gewünschten Produktspezifikationen mit Hydrofinishing-Verfahren unter Umständen nicht möglich.

Treibende Kraft für die Anwendung
Diese Technologie kann in Raffinerien mit Schmierölproduktion zur Erzeugung von Schmierstoffen höherer Reinheit eingesetzt werden.

Anwendungsbeispiele
Die Behandlung mit Schwefelsäure und Bleicherde wird in der Regel in Altanlagen eingesetzt.

Literatur
[19, Irish EPA, 1993], [268, TWG, 2001]

4.3.6 Lagerung von Zwischen- und Endprodukten aus der Grundölherstellung

Beschreibung
Die Zwischen- und Endprodukte aus der Grundölherstellung werden in der Regel in den Grundölherstellungsanlagen gelagert.

Ökologischer Nutzen
Verringerung des Leckagerisikos und der VOC-Emissionen.

4.3.7 Lösungsmittellagerung und -benchmarking

Beschreibung
Die in der Aromatenextraktion eingesetzten Lösungsmittel sollten in stickstoffbeschleierten Tanks gelagert werden, um diffuse Emissionen von Furfural, NMP und MEK/Toluol zu minimieren. Ein internes und/oder externes Benchmarking-Programm kann zur Reduzierung des Lösungsmittelverbrauchs beitragen.

Ökologischer Nutzen
Verringerung von VOC-Emissionen, Vermeidung von Leckagen und Senkung des Lösungsmittelverbrauchs. Verringerung der Boden- und Grundwasserverschmutzung durch austretende wasserlösliche Lösungsmittel.

Anwendbarkeit
Diese Maßnahmen können Bestandteil der Maßnahmenpakete zur Minderung von VOC-Emissionen (4.23.6) oder der Maßnahmen zur Vermeidung von Bodenverschmutzung (4.25.1) sein.

Treibende Kraft für die Anwendung
Toluol- und MEK-Lagertanks sollten routinemäßig mit Stickstoff beschleiert werden, weniger zur Vermeidung von VOC-Emissionen sondern hauptsächlich zur Verringerung der Brandgefahr. Bei Lösungsmitteln mit höherem Siedebereich, wie z.B. Furfural und NMP, ist die Wahrscheinlichkeit von VOC-Emissionen geringer. Hier kann eine Stickstoffbeschleierung in erster Linie eingesetzt werden, um eine Oxidation des Lösungsmittels (Furfural) zu verhindern oder Geruchsbelästigungen zu vermindern.

Anwendungsbeispiele
Benchmarking-Programme zur Reduzierung des Lösungsmittelverbrauchs und Leckvorsorgeprogramme sind in vielen Raffinerien eingeführt.

Literatur
[297, Italy, 2000], [268, TWG, 2001]

4.3.8 Behandlung des schwefelhaltigen Abgases aus der Hydrierung

Beschreibung
Bei der Hydrierung entsteht ein H_2S-haltiges Abgas, das entweder zur Weiterverarbeitung in die Schwefelrückgewinnungsanlagen (siehe Abschnitt 4.23.5) oder zur Verbrennung geleitet werden muss.

Ökologischer Nutzen
Verringerung von Schwefel- und H_2S-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Für die H_2S-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 anfallende H_2S-haltige Abgas wegen der kleinen Mengen in der Regel in einer Verbrennungseinrichtung entsorgt. Schwefelrückgewinnungsanlagen sind in diesen spezialisierten Raffinerien eher selten.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.23.5. Untersuchungen in EU-Raffinerien haben gezeigt, dass sich Schwefelrückgewinnungsanlagen ab einer Kapazität von 2 t/d Schwefel in separaten Schmierölraffinerien rechnen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Schwefeloxid- und H_2S-Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Mindestens eine spezialisierte europäische Raffinerie betreibt eine Schwefelrückgewinnungsanlage, in der 99,1 % des im Sauergas enthaltenen Schwefels zurückgewonnen werden.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995], [268, TWG, 2001]

4.3.9 Strippen des Abwassers aus der Aromatenextraktion

Beschreibung
Behandlung des Abwassers aus der Aromatenextraktion in einem Stripper vor Weiterleitung in die Abwasserbehandlungsanlage. Als weiteres Verfahren kommt die Wasserabtrennung/ Schwerkraftabscheidung in Betracht.

Ökologischer Nutzen
Reduzierung der Kohlenstoff- und Schwefelfracht des in der Aromatenextraktion anfallenden Abwassers. Als weitere Vorteile sind Energieeinsparungen, eine höhere Ausbeute an entparaffiniertem Öl, niedrigeres „dewaxing differential“, niedrigere Verdünnungsverhältnisse, weniger Lösungsmittelverluste und niedrigere Wartungskosten zu nennen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Für die Abwasserstrippung muss Energie aufgewendet werden.

Betriebsdaten
Für die Abwasserstrippung wird Energie benötigt.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Reduzierung des Energieverbrauchs und der Lösungsmittelverluste.
Anwendungsbeispiele
Das Verfahren wird in einigen Raffinerien eingesetzt.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995], [319, Sequeira, 1998], [268, TWG, 2001]

4.3.10 Heißölsystem

Beschreibung
Ein zentrales Energiesystem zur Versorgung der Teilanlagen der Schmierölraffinerie ermöglicht eine kostengünstigere Realisierung für Rauchgasreinigungsanlagen.

Ökologischer Nutzen
Verringerung der SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen aus dem Energiesystem.

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe verschiedene medienübergreifende Auswirkungen der Abgasreinigungsverfahren zur Minderung von SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen in Abschnitt 4.23

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.23

Anwendbarkeit
In bestehenden Raffinerien kann sich die Anwendung dieser Maßnahme als schwierig erweisen.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.23

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der SO_x-, NO_x- und Staubemissionen aus dem Energiesystem.

Anwendungsbeispiele
In einigen separaten Schmierölraffinerien wird dieses Konzept angewendet, um Emissionen aus der Verbrennung flüssiger Brennstoffe zu verringern.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.4 Bitumenherstellung

4.4.1 Lagerung von Bitumenprodukten

Beschreibung
Bitumen wird in geeigneten Lagertanks gelagert, die in der Regel beheizt und wärmegedämmt sind. Da Bitumen in fester Form schwierig zu handhaben ist und einen hohen Personalaufwand erfordern würde, erfolgt die Lagerung im pumpfähigen Zustand. 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.

Ökologischer Nutzen
Aus Sicherheitsgründen werden Bitumenlagertanks mit einer Stickstoffbeschleierung und Druck-/Vakuumentlastungsventilen ausgestattet. Diese Ventile versotten und müssen regelmäßig gewartet werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Kohlenwasserstoffe und Schwefelverbindungen können durch Leckstellen (insbesondere in den Überkopfsystemen) und Druckentlastungsventilen freigesetzt werden sowie auch in Form von aerosolhaltigen Flüssigkeitströpfchen durch verdrängte Dämpfe bei der Obenbefüllung 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 der Temperaturanstieg nicht zu hoch sein.

Anwendbarkeit
Bitumenprodukte werden in Raffinerien mit integrierter Bitumenproduktion gelagert. Zur Vermeidung umweltschädlicher Auswirkungen werden in der Regel die vorgenannten Verfahren und Maßnahmen angewandt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Eine Stickstoffbeschleierung sowie Druck-/Vakuumentlastungsventile sind für Bitumenlager-tanks aus Sicherheitsgründen erforderlich.

Anwendungsbeispiele
Die hier beschriebenen Maßnahem werden in einigen europäischen Raffinerien angewendet.

Literatur
[268, 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 Wasserquenche in einem Nasswäscher von Schadstoffen befreit werden, bevor sie der Verbrennung zugeführt werden.

Ökologischer Nutzen
Verringerung von H_2S-, SO_2-, SO_3-, CO-, VOC-, Staub-, Rauch- und Geruchsemissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen

Zusätzliches schadstoffbelastetes Wasser. Der Wäscherabstoß enthält Öl und Feststoffe, die vor einer Wiederverwendung dieses Abwasserstroms zur Rohölentsalzung bzw. vor der biologischen Reinigung entfernt werden müssen. Das Sauerwasser aus dem Wäscher wird dem Sauerwasserstripper zugeführt und dort gestrippt, bevor es wiederverwendet und/oder zur Abwasserbehandlungsanlage geleitet werden kann.

Anwendbarkeit
Dieses Verfahren wird in der Regel zur Reinigung der Kopfdämpfe aus der Bitumenblasanlage eingesetzt.

Literatur
[147, 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. Anfall zusätzlicher verschmutzter Abwasserströme. In einer gut betriebenen Anlage sind bei der Verbrennung der unkondensierbaren Gase aus dem Bitumenblasprozess keine Probleme mit Geruchs- oder SO_2-Emissionen zu erwarten.

Betriebsdaten
Die Nachverbrennungseinrichtung sollte bei einer Temperatur von mindestens 800 ºC und einer Verweilzeit der Gase in der Brennkammer von mindestens 0,5 Sekunden betrieben werden. Der Sauerstoffgehalt am Brennkammeraustritt sollte über 3 Vol.-% liegen. Nachverbrennungseinrichtungen können mit NO_x-armen 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 in einem Wäscher entfernt werden.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Geruchsemissionen sowie der anfallenden Schlamm- und ölhaltigen Abfallmengen.

Anwendungsbeispiele
Einrichtungen zur Abgasreinigung und Behandlung flüssiger Abfallströme sind in vielen Blasbitumenanlagen installiert.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995]

4.4.2.3 Behandlung von Abgasen aus der Lagerung und dem Umschlag von Bitumenprodukten

Beschreibungen
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 Flüssigaerosole haben sich Elektrofilter in kompakter Bauform bewährt.

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, angegeben als Gesamtkohlenstoff, 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 Anwendung
Verringerung von Emissionen und Geruchsbelästigungen.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995], [117, VDI, 2000]

4.4.2.4 Schwefeldioxidminderung und Schwefelrückgewinnungsanlagen

Beschreibung
Schwefeloxidemissionen können durch Abgasentschwefelung und Schwefelrückgewinnung in einer Schwefelrückgewinnungsanlage verringert werden. Eine ausführliche Beschreibung der einzelnen Verfahren ist in 4.23.5 zu finden.

Ökologischer Nutzen
Verringerung von Schwefelemissionen

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe Ausführungen zu den einzelnen Verfahren in Abschnitt 4.23.5.

Betriebsdaten
Siehe Ausführungen zu den einzelnen Verfahren in Abschnitt 4.23.5.

Anwendbarkeit
Die Anwendung dieser Verfahren ist in hohem Maße vom Rest der Raffinerie abhängig. In separaten Bitumenraffinerien bestehen größere Einschränkungen bezüglich der Anwendbarkeit.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Ausführungen zu den entsprechenden Verfahren in Abschnitt 4.23.5.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Schwefelemissionen

Anwendungsbeispiele
Diese Verfahren werden in vielen Raffinerien eingesetzt, sind jedoch in separaten Bitumenraffinerien weniger verbreitet.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.4.3 Maßnahmen zur Minderung von Einleitungen in Gewässer

Beschreibung
Abwasser aus dem Überkopfsystem des Oxidationsreaktors wird im Kondensatsammelbehälter gesammelt und kann vor Weiterleitung in die Abwasserbehandlungsanlage in einem Sauerwasserstripper behandelt werden.

Ökologischer Nutzen
Durch die Behandlung im Sauerwasserstripper werden die Schadstofffrachten, wie z.B. H_2S, Öl, Aromaten, flüchtige PAKs, Schwefelsäure und geruchsintensive Oxidationsprodukte (Ketone, Aldehyde, Fettsäuren), dieses Abwasserstroms gesenkt und somit die zentrale Abwasserbehandlungsanlage der Raffinerie entlastet.

Medienübergreifende Auswirkungen
Erhöhter Öl- und Feststoffeintrag in den Sauerwasserstripper.

Anwendbarkeit
Typisches Verfahren zur Behandlung von Abwasser aus der Bitumenblasanlage.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der zur zentralen Abwasserbehandlungsanlage geleiteten Schadstofffrachten.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995], [268, TWG, 2001]

4.4.4 Maßnahmen zur Abfallvermeidung

Beschreibung
In Bitumenherstellungsanlagen wie auch in Bitumenlägern können Leckagen entstehen. Beim Aufnehmen ausgetretener Stoffe mit Sand oder anderen Mitteln entsteht ein fester Abfall.

Ökologischer Nutzen
Verringerung des Abfallanfalls

Betriebsdaten
Diese Maßnahme kann Bestandteil des unter Abschnitt 4.25.1 beschriebenen Abfallmanagementprogramms sein.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Abfallmengen und des Reinigungsaufwands.

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahmen werden in vielen Raffinerien eingesetzt.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.4.5 Heißölsystem

Beschreibung
Ein zentrales Energiesystem zur Versorgung der Teilanlagen der Bitumenherstellungsanlage ermöglicht eine kostengünstigere Realisierung einer Rauchgasreinigung.

Ökologischer Nutzen
Verringerung von SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen aus dem Energiesystem.

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe Ausführungen zu den jeweiligen Verfahren zur Minderung von SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen in Abschnitt 4.23.

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.23

Anwendbarkeit
In bestehenden Raffinerien ist diese Maßnahme unter Umständen schwierig umzusetzen.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.23

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von SO_x-, NO_x- und staubförmigen Emissionen aus dem Energiesystem.

Anwendungsbeispiele
In einigen separaten Bitumenraffinerien wird dieses Konzept angewendet, um Emissionen aus der Verbrennung flüssiger Brennstoffe zu verringern.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.5 Katalytisches Kracken (FCC)

Der vorliegende Abschnitt behandelt die verschiedenen Verfahrensvarianten der katalytischen Spaltung und die in Betracht kommenden Minderungsmaßnahmen. In den Abschnitten 4.5.1 bis 4.5.3 werden die jeweils ohne Einsatz von Sekundärmaßnahmen erreichbaren Emissionswerte (soweit Daten zur Verfügung stehen) für die verschiedenen Verfahrensvarianten der katalytischen Spaltung beschrieben. Die übrigen Abschnitte sind Sekundärmaßnahmen für FCC-Anlagen gewidmet.

4.5.1 Regeneratorbetrieb mit vollständiger Verbrennung

Beschreibung
In diesem Abschnitt werden die unter günstigen Betriebsbedingungen der FCC-Anlage und Fahrweise des Regenerators mit Vollverbrennung erreichbaren Emissionswerte dargestellt und Betriebsweisen, die das Emissionsverhalten der FCC-Anlage beeinflussen, erörtert. Eine Beschreibung des Verfahrens ist in Abschnitt **2.5** zu finden.

Ökologischer Nutzen
Schadstoffemissionen aus FCC-Anlagen können durch folgende betriebsbezogene Maßnahmen verringert werden:

- Bei Betrieb der FCC-Anlage mit Vollverbrennung und einem Sauerstoffüberschuss über 2 % liegen die CO-Emissionen im Bereich von 35 bis 250 mg/Nm^3 (im Dauerbetrieb erreichbare Werte; Emissionswerte angegeben als Halbstundenmittelwerte).
- Bei Fahrweise mit Vollverbrennung kann dem Regenerator ein CO-Oxidationspromotor zur Katalyse der CO-Oxidation zugegeben werden. Allerdings katalysiert der Promotor auch die Oxidation von Brennstoffstickstoff im Koks und führt somit zu einem Anstieg der NO_x–Emissionen (insbesondere NO). Platinkatalysatoren können die Bildung von N_2O begünstigen. Folglich verändert die Zugabe von CO-Promotoren das Verhältnis von NO_x- zu CO-Emissionen. NO_x-Emissionswerte im Bereich von 300 - 700 mg/Nm^3 (3 % O_2) sind jedoch erreichbar.
- Eine Verringerung der Luft- und Dampfzugabemengen wirkt sich in einer deutlichen Reduzierung der staubförmigen Emissionen aus. Luft-/Dampfzugabemengen sind so zu wählen, dass ein stabiler Katalysatorkreislauf in den Katalysatorleitungen zwischen dem Reaktor und dem Regenerator gewährleistet ist.
- Sachgemäßes Einfüllen und Beschwefeln des Katalysators, gute Reaktortemperaturführung und gute Strömungsverteilung zur Reduzierung von Katalysatorverlusten
- Strippen des Katalysators vor dem Reaktor oder vor dem Regenerator zur Reduzierung der Koksbildung
- Temperatureinstellung im Steigrohr durch Zugabe von Kreislaufdampf über der Aufgabestelle für frisches Einsatzgut.
- Änderung der Auslegungs- und Betriebsparameter, um der Bildung von Hot Spots (örtlichen Überhitzungen) und somit einer verstärkten NO_x-Bildung vorzubeugen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Wie unter Abschnitt **3.5** beschrieben, entstehen beim katalytischen Spalten SO_2-, NO_x-, CO_2-, CO-, Staub-(Partikel-), N_2O-, SO_3- Metall-, Kohlenwasserstoff- (z.B. Aldehyde) und Ammoniakemissionen. In der Standardausführung ist ein zweistufiger Zyklonabscheider im Regenerator der FCC-Anlage integriert, der den Großteil des Katalysators im System zurückhält. Feine Katalysatorpartikel, die teilweise mit dem frischen Katalysator eingetragen werden, teilweise durch Abrieb im Katalysatorkreislauf entstehen, werden dagegen nur ungenügend in dem zweistufigen Zyklon abgeschieden. In vielen Fällen besteht die Möglichkeit, außer den hier beschriebenen prozessintegrierten andere ergänzende Minderungsmaßnahmen zur Begrenzung der staubförmigen Emissionen einzusetzen. In der nachfolgenden Tabelle sind die im Regeneratorrauchgas einer FCC-Anlage (ohne nachgeschaltete Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen) erreichbaren niedrigsten Konzentrationen für die einzelnen Emissionskomponenten zusammengestellt.
Eine Senkung der Regenerationstemperaturen unter den üblichen Temperaturbereich (700-750 °C) hat keinen wesentlichen Einfluss auf die NO_x-Emissionen, könnte jedoch einen CO-Boiler erforderlich machen

und führt zu vermehrter Koksbildung. Eine Änderung der Auslegungs- oder Betriebsparameter könnte zu höheren CO-Emissionen führen.

Staub	SO_x (angegeben als SO_2)	CO	KW	NO_x (angegeben als NO_2)	Aldehyde	NH_3
0,267 – 0,976	0,286 – 1,505	39,2	0,630	0,107 – 0,416	0,054	0,155

Emissionsfaktoren in kg/1000 l frisches Einsatzgut

Betriebsdaten

Betriebsdaten für das katalytische Spaltverfahren sind unter Abschnitt **2.5** und 3.5 aufgeführt. Weitergehende Informationen zum Betrieb von FCC-Anlagen sind in [325, Gary and Handwerk; 326, Nelson] zu finden. Das katalytische Kracken unter harten Bedingungen ermöglicht eine höhere Ausbeute an niederen Olefinen (C_3, C_4), die als Ausgangsstoffe für die Alkylierung sowie zur Erzeugung von Oxygenaten eingesetzt oder auch direkt vermarktet werden können. Hierzu werden die Temperatur des Krackprozesses erhöht und die Verweilzeit reduziert.

Anwendbarkeit

Die Fahrweise mit Vollverbrennung wird in der Regel zum Kracken von Vakuumdestillat angewendet. In FCC-Anlagen werden im Allgemeinen nur Einsatzstoffe mit niedriger Conradson-Zahl verarbeitet.

Wirtschaftlichkeit

Investitionskosten für FCC-Anlagen in EUR/(t/a)	Berechnungsbasis	
48 – 64	Kapazität: 1,5 Mt/a frisches Einsatzgut; bestehend aus Reaktor-/Regeneratorsystem und Fraktionierturm. Nicht berücksichtigt in diesen Kosten sind Nebenanlagen, Energierückgewinnung und Rauchgaswäsche (1998).	
45 – 50	Kapazität: 2,4 Mt/a frisches Einsatzgut; bestehend aus Reaktor, Fraktionierkolonne, Dämpferückgewinnung und Aminwäsche, ohne Energierückgewinnung und Nebenanlagen; einschließlich Ausrüstungs- und Personalkosten (1994)	
Instandhaltung	2 – 3	% der Investitionskosten pro Jahr

Für eine FCC-Anlage mit einer Durchsatzleistung von 1,5 Mt/a belaufen sich die Betriebskosten für die CO-Promotorzugabe bei einem Wirkungsgrad von ca. 30 % (700 mg/Nm^3) auf EUR 0,5 Mio. pro Jahr (bei einer Rauchgasmenge von ca. 10^9 Nm^3/a). Eine umfassende Ertüchtigung einer FCC-Anlage zum Zwecke der Änderung der Auslegungs- und/oder Betriebsparameter ist mit hohen Kosten verbunden und aus Umweltschutzgründen alleine im Allgemeinen nicht gerechtfertigt.

Treibende Kraft für die Anwendung

Es handelt sich um ein Produktionsverfahren.

Anwendungsbeispiel(e)

Gängiges Verfahren. In Europa sind etwa 50 FCC-Anlagen installiert. Aufgrund der höheren Ausbeute an hochoktanigem Benzin und des geringeren Anfalls von schweren Heizölen und leichten Gase haben katalytische Spaltverfahren die thermischen Spaltverfahren weitgehend ersetzt. FCC-Anlagen gehören zwar zu den Standardverarbeitungsanlagen von Raffinerien mittlerer Komplexität, werden jedoch zunehmend von Anlagen zum katalytischen Kracken von Rückständen, sogenannten RCC-Anlagen, verdrängt.

Literatur

[212, Hydrocarbon processing, 1998], [113, Noyes, 1993], [117, VDI, 2000], [297, Italy, 2000] [136, MRI, 1997], [247, UBA Austria, 1998], [45, Sema and Sofres, 1991], [268, TWG, 2001]

4.5.2 Katalytisches Kracken von Rückständen (RCC)

Beschreibung

Im vorliegenden Abschnitt werden die bei Betrieb der RCC-Anlage unter günstigen Bedingungen und Regeneratorbetrieb mit partieller Verbrennung erreichbaren Emissionswerte aufgeführt. Darüber hinaus wird auf betriebsbezogene Maßnahmen eingegangen, die einen Einfluss auf das Emissionsverhalten der RCC-Anlage haben. Eine Verfahrensbeschreibung ist unter Abschnitt **2.5** zu finden.

Ökologischer Nutzen
Im Gegensatz zum FCC-Verfahren können mit diesem Verfahren schwerere Rückstände (z.B. Vakuumrückstand oder minderwertige Rückstände) verarbeitet werden. Das RCC-Verfahren verringert den Anteil an Rückständen, die dem Bunkeröl oder anderen schweren Brennstoffen zugeführt werden müssen, und leistet somit einen positiven Beitrag zum Umweltschutz. Andernfalls würden diese Rückstände letztendlich in Verbrennungsprozessen eingesetzt und dort zu SO_2-, NO_x- und Metallemissionen führen. Als weitere Vorteile des RCC-Verfahrens gegenüber dem FCC-Verfahren aus der Sicht des Umweltschutzes sind zu nennen:

- Der Einsatz einer zweistufigen Katalysatorregeneration anstelle eines Katalysatorkühlers ermöglicht die Kontrolle der beim Koksabbrennen freigesetzten Wärme, so dass Einsatzstoffe mit Conradson-Zahlen von bis zu 10 Gew.-% verarbeitet werden können.
- Verminderung der Koksbildung durch Strippen des Katalysators vor Eintritt in den Reaktor oder Regenerator
- Temperatureinstellung im Steigrohr durch Zugabe von Kreislaufdampf in die Zone oberhalb der Aufgabestelle für frischen Einsatz
- Auf die Vorteile der Einbindung eines CO-Boilers und Expanders in die RCC-Anlage wird in Abschnitt 4.5.5 eingegangen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Einige Einsatzstoffe müssen eventuell vor Verarbeitung einem Hydrotreatment unterzogen werden.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar. Bestehende FCC-Anlagen können für die Verarbeitung von Rückständen umgerüstet werden. Bei Einsatzstoffen mit mittlerer Conradson-Zahl wird ein CO-Boiler, bei höheren Conradson-Zahlen ein Katalysatorkühler erforderlich. Der Metallgehalt (Ni, V) des Einsatzguts sollte beschränkt werden; durch katalytische Entmetallisierung/ Hydrotreating kann die Palette der einsetzbaren Rückstände erweitert werden. Das RCC-Verfahren eignet sich für Rückstände mit Conradson-Zahlen unter 6 - 8 % und einem Gesamtmetallgehalt von weniger als 20 ppm.

Anwendungsbeispiele
Mehrere Anlagen dieser Art werden in Europa betrieben.

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 1998]

4.5.3 Regeneratorbetrieb mit partieller Verbrennung

Beschreibung
FCC-Regeneratoren werden entweder mit Vollverbrennung (im vorliegenden Dokument als Standardfahrweise angesehen) oder mit partieller Verbrennung betrieben. Die Fahrweise mit partieller Verbrennung führt zu hohen CO-Konzentrationen im Rauchgas. Das Kohlenmonoxid wird zwecks Energierückgewinnung und Einhaltung der Umweltschutzauflagen in einem nachgeschalteten CO-Boiler verbrannt. Im Vergleich zur Fahrweise mit Vollverbrennung, bei der die Katalysatorregenerierung in einem Schritt erfolgt, ist die Fahrweise mit partieller Verbrennung durch eine zweistufige Katalysatorregenerierung gekennzeichnet. Zur Vermeidung von örtlichen Überhitzungen (Hot Spots), die die Bildung von NO_x begünstigen, kommt als weitere Maßnahme eine Änderung der Regeneratorauslegungs- und Betriebsparameter in Betracht.

Ökologischer Nutzen

Die Regeneratorfahrweise mit partieller Verbrennung in Kombination mit einem CO-Boiler führt gegenüber der vollständigen Verbrennung zu niedrigeren CO- und NO_x-Emissionen. Der Einsatz eines CO-Boilers oder eines Hochtemperatur-Regenerierverfahrens führt zu einer wesentlichen Verringerung der CO-Emissionen. CO-Emissionswerte von unter 50 bis 400 mg/Nm^3 (3 % O_2, Tagesmittelwert) wurden erreicht. Für die CO-Umsetzung im CO-Boiler (~900 °C) ist eine Stützfeuerung mit Raffinerieheizgas erforderlich. Vorteile der partiellen Verbrennung in Kombination mit einem CO-Boiler sind niedrigere NO_x-Emissionen (100 - 500 mg/Nm^3 (3 % O_2, Tagesmittelwert, Normbedingungen)) sowie niedrigere Ammoniak- und Kohlenwasserstoffemissionen. Auf die SO_x- und Staubemissionen hat diese Fahrweise keinen Einfluss.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Emissionsfaktoren für eine FCC-Aanlage mit Elektrofilter und CO-Boiler aufgeführt.

Prozess	Staub	SO_x (angegeben als SO_2)	CO	KW	NO_x (angegeben als NO_2)	Aldehyde	NH_3
FCC-Anlage mit Elektrofilter und CO-Boiler	0,020 – 0,428	0,286 – 1,505	vern.	vern.	0,107 – 0,416	vern.	vern.
vern.: vernachlässigbar							

Tabelle 4.3: Emissionsfaktoren für FCC-Anlagen (in kg/1000 l frisches Einsatzgut)

Medienübergreifende Auswirkungen
Für die CO-Verbrennung wird Heizgas benötigt. Bei Einsatz von schwefelhaltigen Brennstoffen können SO_2-Emissionen entstehen. Als Vorteile sind höhere Durchsatzleistungen und Wärme-/Energierückgewinnung zu nennen.

Betriebsdaten
Ist in der Anlage ein CO-Boiler installiert, so ist dieser im Hinblick auf die Minimierung von CO- und NO_x-Emissionen auszulegen und zu betreiben.

Anwendbarkeit
Die Fahrweise mit partieller Verbrennung ist uneingeschränkt anwendbar. Prinzipiell können Einsatzstoffe mit Conradson-Zahlen bis zu 2 - 3 % in einer „Standard"-FCC-Anlage ohne CO-Boiler oder in einer FCC-Anlage mit partieller Verbrennung verarbeitet werden. Bei Conradson-Zahlen zwischen 2 - 5 % wird ein CO-Boiler, bei Conradson-Zahlen zwischen
5 - 10 % ein Katalysatorkühler erforderlich. Diese Angaben sind als Orientierungswerte zu verstehen und unter anderem auch von der Crackschärfe abhängig.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für die Umrüstung einer FCC-Anlage von Vollverbrennungs- auf partiellen Verbrennungsbetrieb liegen bei etwa EUR 2,5 - 4 Mio. Eine umfassende Ertüchtigung einer FCC-Anlage zum Zweck der Änderung der Auslegungsparameter und/oder Betriebsparameter ist mit hohen Kosten verbunden und aus Umweltschutzgründen allein in der Regel nicht gerechtfertigt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele
In den USA gehören CO-Boiler zur Standardausrüstung einer FCC-Anlage. In Europa und weltweit gibt es eine Vielzahl von Anwendungsbeispielen.

Literatur
[297, Italy, 2000], [316, TWG, 2000], [268, TWG, 2001]

4.5.4 Hydrotreatment des FCC-Einsatzguts

Beschreibung
Die katalytische Hydrierung (Hydrotreatment) von FCC-Einsatzgut verläuft nach dem gleichen

Verfahrensprinzip wie das Hydrotreatment von Gasöl und atmosphärischem Rückstand (siehe Abschnitt **2.13** und 4.13).

Ökologischer Nutzen

Durch Hydrotreatment kann der Schwefelgehalt des FCC-Einsatzguts auf <0,1 – 0,5 Gew.-% (je nach Ausgangsmaterial) abgesenkt werden. Als Folge verringern sich die SO_2-Emissionen aus dem Regenerator um bis zu 90 % (Konzentrationen von 200 - 600 mg/Nm^3 im Rauchgas (3 % O_2), je nach Ausgangsmaterial) und die NO_x-Emissionen um bis zu 75 – 85 % (geringerer Prozentsatz bei Fahrweise mit partieller Oxidation). Dabei ist zu beachten, dass die prozentuale Verringerung von Stickstoffverbindungen nicht zwangsläufig zu einer Verringerung der NO_x–Emissionen in der gleichen Größenordnung führt. Gleichzeitig werden mit diesem Verfahren Metallemissionen (z.B. Ni, V) in die Atmosphäre verringert und die Katalysatorstandzeit verlängert. Als weiterer Vorteil kann auf eine Merkaptanumwandlung (Süßung) verzichtet werden. Dadurch reduzieren sich der Anfall an verbrauchter Lauge und die Emissionen in das Abwasser.

Medienübergreifende Auswirkungen

Als medienübergreifende Auswirkungen sind die Erhöhung des Energieverbrauchs und folglich höhere CO_2-Emissionen zu nennen, hauptsächlich bedingt durch den für das Verfahren benötigten Wasserstoff, wie in Abschnitt **3.14** beschrieben. Wie in Abschnitt 4.13 näher ausgeführt, 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).

Betriebsdaten

Die vorgeschaltete katalytische Hydrierung des FCC-Einsatzguts ermöglicht eine Senkung des Schwefelgehalts und eine Verbesserung der Qualität der FCC-Produkte, so dass weniger Nachbehandlungsschritte erforderlich sind. Das Verfahren benötigt Wasserstoff und Energie. Aufgrund des in den verschiedenen Katalysatorstufen eingesetzten Wassers fallen 20 - 40 m^3/h Sauerwasser an. Der mit diesem Verfahren erzielbare Entschwefelungsgrad ist abhängig vom Siedebereich des FCC-Einsatzes. Je schwerer das Einsatzgut, umso mehr Energie muss aufgewendet werden, um denselben Entschwefelungsgrad zu erzielen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Die Kostenwirksamkeit dieses Verfahren verbessert sich, wenn in der Raffinerie Wasserstoff und ausreichend freie Sauerwasserstripper- und Schwefelrückgewinnungskapazität vorhanden ist.

Wirtschaftlichkeit

Größe/Kapazität kt/a	**Typische Investitionskosten (in Mio. EUR)** Kosten einschließlich Einbindung in bestehende Anlagen.	**Betriebskosten in Mio. EUR/a**
1250	65	k.A.
2500	106	18
3750	150	k.A.
Anmerkung: Die angegebenen Kosten beruhen auf der Annahme, dass ausreichend Platz zur Installation der Anlage sowie ausreichend Schwefelrückgewinnungs- und Sauerwasserstripperkapazität vorhanden ist. Muss eine neue Wasserstoffanlage gebaut werden, ist hierfür bei einem FCC-Einsatz-Hydrotreater mit einer Leistung von 2500 kt/a mit Investitionskosten in der Größenordnung von EUR 60 - 75 Mio. zu rechnen.		

Tabelle 4.4: Hydrotreating von FCC-Einsatzgut (typische Einsatzstoffe sind atmosphärischer Rückstand und Vakuumgasöl)
Quelle: [112, Foster Wheeler Energy, 1999]

	Entschwefelung von Destillaten	Entschwefelung von schwerem Rückstand	Hydrotreating von FCC-Einsatzgut zur NO_x-Minderung
Kapazität	1,5 Mt/a	1,5 Mt/a	1,5 Mt/a FCC-Anlage mit CO-Boiler
Investitionskosten (in Mio. EUR)	80 - 100 [3] 45 - 50 [1,2]	200 - 300 [2,3]	80 - 100
Betriebskosten (in Mio. EUR/a)	4 - 9	15 - 25 [3] 30 - 50 [2]	4 - 9
1 ohne H_2-Erzeugung und H_2S-Verarbeitung **2 [45, Sema and Sofres, 1991]** **3 [115, CONCAWE, 1999]**			

Treibende Kraft für die Anwendung
Hauptgrund für die Anwendung dieses Verfahrens ist das Erzielen höherer Produktqualitäten, da sich mit hydriertem Einsatzgut höhere Konversionsraten erreichen lassen. Ohne vorgeschaltetes Hydrotreating des FCC-Einsatzguts 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 Hydrokracken des Einsatzgutes unter schonenden Bedingungen bietet eine Möglichkeit zur Reduzierung dieser Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Es gibt eine Vielzahl von Beispielen.

Literatur
[296, IFP, 2000], [115, CONCAWE, 1999], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [247, UBA Austria, 1998], [297, Italy, 2000], [268, TWG, 2001]

4.5.5 Abhitzekessel und Expander zur Energierückgewinnung aus dem FCC-Regeneratorrauchgas

Beschreibung
Die Wärmerückgewinnung aus dem Regeneratorrauchgas erfolgt in einem Abhitzekessel oder CO-Boiler. Der Wärmeinhalt der Reaktordämpfe wird im Hauptfraktionierturm durch Wärmeintegration mit der Gastrennungsanlage zurückgewonnen, während die Restwärme von Produkt- und Kreislaufströmen 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 Abhitzekessels in einer FCC-Anlage ist in Abb. 4.1 dargestellt.

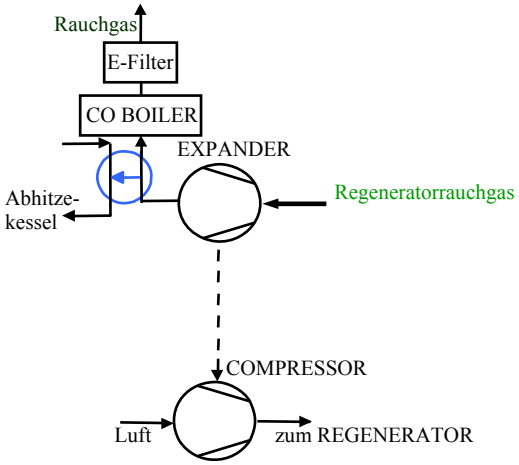


Abb. 4.1: Abhitzekessel für eine FCC-Anlage
Anmerkung: CO-Boiler und Elektrofilter sind in diesem Schema nicht dargestellt.

Ökologischer Nutzen
Im Abhitzekessel 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 Leistung von 5Mt/a durch Anwendung eines Expanders zur Rückgewinnung von Druckenergie aus dem Regeneratorrauchgas eine Energieeinsparung von 15MW_e erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen
Im Abhitzekessel werden große Mengen an Katalysatorstaub abgeschieden. Die neueren Abhitzekessel sind mit kontinuierlichen Staubaustragseinrichtungen ausgestattet, während ältere Abhitzekessel in der Regel einmal pro Schicht mittels Rußbläsern gereinigt werden. Sofern der Abhitzekessel nicht mit einer nachgeschalteten Entstaubungseinrichtung ausgestattet ist, kommt es während des Rußblasens zu Staubemissionsspitzen.

Betriebsdaten
Die Energierückgewinnung aus dem Regeneratorrauchgas entlastet den CO-Boiler.

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
Für die 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 Abhitzekessel sind teuer in der Anschaffung.

Treibende Kraft für die Anwendung
Energierückgewinnung

Anwendungsbeispiel(e)
Expander zur Rückgewinnung von Druckenergie aus dem Rauchgas werden ausschließlich in neueren großen FCC-Anlagen eingesetzt.

Literatur
[136, MRI, 1997], [268, TWG, 2001]

4.5.6 Katalysatorauswahl

Beschreibung
Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:
a) Einsatz eines qualitativ hochwertigeren FCC-Katalysators zur Steigerung des verfahrenstechnischen Wirkungsgrads, Reduzierung des Katalysatorabfalls und der Katalysatoraustauschhäufigkeit.
b) Einsatz eines abriebfesten Katalysators zur Reduzierung der Katalysatoraustauschhäufigkeit und der Staubemissionen aus dem Regenerator.

Ökologischer Nutzen
Die Auswahl eines optimalen Katalysators für das FCC-Verfahren ermöglicht:
- eine Steigerung des Wirkungsgrad der FCC-Anlage um bis zu 20 % und somit eine Verringerung der Koksbildung und des Katalysatorabfalls,
- eine Erhöhung der Katalysatorrecyclingrate,
- eine Verringerung des Rauchgasstaubgehalts vor der Rauchgasreinigung auf 300 mg/Nm^3.

Anwendbarkeit
Ein Wechsel des Katalysators kann sich nachteilig auf die Leistung der FCC-Anlage auswirken.

Wirtschaftlichkeit
Investitionskosten: keine
Betriebskosen: vernachlässigbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Verfahrenstechnische Anforderungen

Literatur
[80, March Consulting Group, 1991], [115, CONCAWE, 1999]

4.5.7 Abwassermanagement innerhalb der FCC-Anlage

Beschreibung
Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:
a) In einigen FCC-Anlagen wird das Waschwasser des Überkopfsystems zwecks Senkung des Wasserverbrauchs in Kaskade geführt.
b) Wiederverwendung des in der FCC-Anlage anfallenden Abwassers innerhalb der Raffinerie (z.B. in den Entsalzern) oder Entsorgung über die zentrale Abwasserbehandlungsanlage.

Ökologischer Nutzen
Senkung des Wasserverbrauchs und Wiederverwendung des Abwassers innerhalb der Raffinerie.
Anwendbarkeit
Beide Maßnahmen sind ohne Einschränkungen in FCC-Anlagen anwendbar.

Treibende Kraft für die Anwendung
Senkung des Wasserverbrauchs

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahmen werden in einigen FCC-Anlagen angewendet.

Literatur
[80, March Consulting Group, 1991]

4.5.8 Sekundärmaßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen

Dieser Abschnitt behandelt die für FCC-Anlagen in Betracht kommenden Verfahren zur Rauchgasentstickung.

4.5.8.1 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beschreibung
Siehe Abschnitt 4.23.3.

Ökologischer Nutzen
Je nach Art der FCC-Anlage (vollständige oder partielle Verbrennung in Verbindung mit einem CO-Boiler) und Einsatzgut liegt die NO_x-Konzentration am Eintritt des SCR-Reaktors zwischen 200 - 2000 mg/Nm^3@ 3 % O_2. Bei schwererem Einsatzgut entstehen tendenziell höhere NO_x-Emissionen. Abhängig von der Eintrittskonzentration sind NO_x-Minderungsgrade von 85 - 90 % bzw. Reingaswerte von 30 - 250 mg NO_x/Nm^3@ 3 % O_2 erreichbar. Diese Minderungsgrade entsprechen einer Verringerung der NO_x-Emissionen aus FCC-Anlagen von 300 t/a bei einer FCC-Durchsatzleistung von 1,65 Mt/a. Zusätzlich wird beim SCR-Verfahren auch ein Teil des CO oxidiert (etwa 40%).

Medienübergreifende Auswirkungen

Einsatz von NH_3 als Reduktionsmittel (Lagerung/Handhabung), Risiko von NH_3-Schlupf bei überstöchiometrischer NH_3-Dosierung und gegen Ende der Katalysatorstandzeit (<2 - 10 mg/Nm^3) sowie Regenerierung und Entsorgung des SCR-Katalysators. Das für das Verfahren benötigte Ammoniak kann in zweistufigen Sauerwasserstrippern erzeugt werden (siehe Abschnitt 4.24.2). Da am DeNOx-Katalysator in geringerem Umfang auch eine Umsetzung von SO_2 zu SO_3 stattfindet, kann eine sichtbare Abgasfahne entstehen.

Betriebsdaten

Aufgrund von Staub- und Sulfatablagerungen auf dem Katalysator ist im Laufe des Betriebs mit einem Rückgang der Katalysatoraktivität zu rechnen. Mit neueren Katalysatoren konnten jedoch beträchtlich längere Standzeiten als die üblichen 6 Jahre erreicht werden. Dem halten Anlagenbetreiber entgegen, dass die SCR-Reaktoren zum Teil unter ihrer Auslegungslast betrieben wurden und die längeren Katalysatorstandzeiten auf diese Tatsache zurückzuführen seien. Auch bestehen auf Betreiberseite Bedenken bezüglich einer Katalysatorverschmutzung durch den vom Rauchgas mitgeführten Staub. Allgemeine Betriebsdaten für SCR-Anlagen sind unter Abschnitt 4.23.3 aufgeführt.

Anwendbarkeit

Aufgrund des breiten Temperaturfensters (300 - 400 ºC) bietet dieses Verfahren die nötige Flexibilität für Nachrüstungen. Nachteilig ist jedoch der beträchtliche Platzbedarf. 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. Da das SCR-Verfahren unter oxidierenden Bedingungen arbeitet, kann es nicht dem CO-Boiler vorgeschaltet werden (partielle Verbrennung).

Wirtschaftlichkeit

In Tabelle 4.5 sind einige Kostenbeispiele für SCR-Anlagen in FCC-Anwendungen aufgeführt.

Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	**Minderungsgrad (%)**	**Reingaswerte (mg NO_x/Nm^3)**	**Investitionskosten (Mio. EUR)**	**Betriebs- und Instandhaltungskosten (Mio. EUR/a)**	**Spez. Kosten (4) (in EUR/ t NO_x-Minderung**
1,65	90	40	3,8 (1)	0,24 (SEK 2 Mio.) (2)	2103
1,5	85	120	6,3 - 13 (3)	0,4 – 0,8	2023
1,5	85	37,5	1,2 – 3,6 (5)	0,12 – 0,48	2042

1. Kosten in Originalwährung in Klammern
2. Einschließlich SCR-Reaktor, Einrichtungen zur Ammoniaklagerung und Dosierung sowie Erstkatalysatorfüllung
3. Betriebs- und Instandhaltungskosten einschließlich Kosten für Ammoniak, Dampf und Katalysatoraustausch
4. Einschließlich CO-Boiler
5. Unter Zugrundelegung der gleichen Wirtschaftlichkeitsberechnung wie in den nachfolgenden Tabellen

Kosten für eine Neuanlage

Tabelle 4.5: Kostenbetrachtung für das SCR-Verfahrens bei Anwendung in FCC-Anlagen

Tabelle 4.6 zeigt eine detaillierte Kostenbetrachtung für das SCR-Verfahren in FCC-Anlagen.

		EUR/Einheit	EUR/a
Jährliche Betriebsstunden (h/a)	8.000		
Investitionskosten (in Mio. EUR)	1,45		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung:			
Anzahl der Jahre	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung einschl. Zinsen (EUR/a)	15.000		
Anteilige Investitionskosten einschl. Zinsen			**150.000**
Katalysatorvolumen (m^3)	20		
Standzeit (Jahre)	8		
Katalysatoraustausch (m^3/a)	2,5	15000 €/m^3	

Durchschnittliche Kosten für den Katalysatoraustausch (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	3,6 €/GJ	0
Elektrische Energie (kWh/h)	88	0,065 €/kWh	46.000
Ammoniakwasser (kg/h)	36,96	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 - 2000 mg/Nm^3 @ 3 % O_2 schwanken. Mit dem SCR-Verfahren werden Reingaswerte von 80 - 120 mg/Nm^3 erreicht.

Tabelle 4.6: Hauptkostenfaktoren für das SCR-Verfahren (Rohgasschaltung) bei Anwendung in FCC-Anlagen

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der NO_x-Emissionen. Bei einem NO_x-Minderungsgrad von 90% kann in einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1,65 Mt/a eine Verringerung der NO_x-Emissionen um 300 t/a erreicht werden.

Anwendungsbeispiele
Das SCR-Verfahren wird in mindestens sechs FCC-Anlagen weltweit und zwei FCC-Anlagen in Europa (Scanraff, Schweden und Pernis, Niederlande) eingesetzt.

Literatur
[107, Janson, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [254, UKPIA, 2000] [247, UBA Austria, 1998], [115, CONCAWE, 1999], [316, TWG, 2000], [136, MRI, 1997], [348, Ashworth Leininger Group, 2001]

4.5.8.2 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Beschreibung
Siehe Abschnitt 4.23.3.

Ökologischer Nutzen
Mit diesem Verfahren lassen sich NO_x-Minderungsgrade von 40 - 80 % erzielen. Abhängig vom Stickstoffgehalt des FCC-Einsatzguts sind Reingaskonzentrationen zwischen <200 und 400 mg/Nm^3@ 3 % O_2 erreichbar. Als Alternative zu Ammoniak kann Harnstoff als Reduktionsmittel eingesetzt werden. Da Harnstoff eine höhere Löslichkeit in Wasser besitzt, sind die Handhabung und der Aufwand bei der Lagerung vergleichsweise günstiger.

Medienübergreifende Auswirkungen
Einsatz von NH_3 (Lagerung/Handhabung), Risiko von NH_3-Emissionen bei überstöchiometrischer Dosierung. Das für das Verfahren benötigte Ammoniak kann in zweistufigen Sauerwasserstrippern erzeugt werden (siehe Abschnitt 4.24.2). Der Einsatz von Harnstoff führt zu einem höheren Ammoniakschlupf (bedingt durch das im Harnstoff enthaltene Ammoniak) und begünstigt die Bildung von N_2O.

Betriebsdaten
Das Verfahren erfordert hohe Rauchgastemperaturen (800 - 900 ºC).

Anwendbarkeit
In FCC-Anlagen mit partieller Verbrennung und CO-Boiler ist eine Nachrüstung des bestehenden CO-Boilers mit SNCR relativ einfach durchzuführen. Das Verfahren eignet sich ebenfalls für eine Nachrüstung

von FCC-Anlagen mit vollständiger Verbrennung. Der Platzbedarf beschränkt sich im Großen und Ganzen auf die Einrichtungen zur NH_3-Lagerung.

Wirtschaftlichkeit

Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	Minderungs-grad (%)	Roh-/Reingas-konzentration (mg NO_x/Nm^3 @ 3 % O_2	Investitions-kosten (Mio. EUR)	Betriebs-kosten (Mio. EUR/a)	Spez. Kosten(4) (EUR/ t NO_x-Minderung)
1,5	60	800 / >320	5,4 0.6 (1)	0,1 – 0,4	1300
1,5	60 - 80	200 / 40-80	0,35 – 1,5(1)	0,05 – 0,4	1700
1. In den oben genannten Kostenangaben ist der CO-Boiler nicht berücksichtigt.					

Tabelle 4.7: Kostenbetrachtung für das SNCR-Verfahren bei Anwendung in FCC-Anlagen

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der NO_x-Emissionen

Anwendungsbeispiel(e)
Das Verfahren wurde in einer FCC-Anlage in Japan realisiert, in der das erforderliche Temperaturfenster durch den vorgeschalteten CO-Boiler gewährleistet ist.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [316, TWG, 2000]

4.5.9 Sekundärmaßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen

Die Katalysatorauswahl kann als Maßnahme zur Minderung staubförmiger Emissionen gesehen werden. Diese Maßnahme ist unter 4.5.6 näher ausgeführt zusammen mit möglichen Auswirkungen eines Katalysatorwechsels.

4.5.9.1 Zusätzliche Zyklonabscheider

Beschreibung
In FCC-Anlagen werden hochspezialisierte Zyklonabscheider (dritte Zyklonstufe und Multizyklone) eingesetzt, die speziell für die Partikelgröße und -form, Strömungsgeschwindigkeit, Drücke und Staubeladung des zu reinigenden Rauchgasstroms ausgelegt sind. Zyklonabscheider sind der bevorzugte Staubabscheidertyp für die nachgeschaltete Rauchgasentstaubung in FCC-Anlagen. Es handelt sich dabei um konventionelle Zyklonabscheider, die außerhalb des Regenerators installiert werden und nach dem gleichen einfachen Abscheideprinzip arbeiten wie die im Regenerator installierten Primär- und Sekundärzyklone. Zyklonabscheider arbeiten mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Der abgeschiedene Katalysator wird in einem Staubbunker gesammelt.
Ökologischer Nutzen
Da die Metalle staubgebunden vorliegen, hat eine Verringerung der Staubemissionen gleichzeitig den Effekt geringerer Metallemissionen. Abhängig von den spezifischen Betriebsbedingung erreichen Zyklonabscheider gute Abscheidegrade für Partikel im Korngrößenbereich von 10 bis 40 µ und größer. Die erzielbaren Abscheidegrade liegen im Bereich von 30 bis 90 %. Bei ausschließlichem Einsatz von Zyklonabscheidern sind im Durchschnitt Reingasstaubgehalte von 100 - 400 mg/Nm^3 (bei Eintrittskonzentrationen zwischen 400 - 1000 mg/Nm^3) erzielbar. Niedrigere Reingaswerte sind nicht erreichbar, da bedingt durch Attrition infolge der hohen Gasgeschwindigkeit am Zykloneintritt zusätzlicher Feinstaub entsteht, der im Zyklon nicht zurückgehalten wird. Bei diesem Verfahren fallen 300 – 400 t/a Katalysatorstaub zur Entsorgung an. Zyklone eignen sich zur effektiven Abscheidung von Grobstäuben und wurden primär zur Abscheidung von Partikeln >10 µ entwickelt, um nachgeschaltete Ausrüstungen gegen Verschleiß und Ablagerungen zu schützen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Der abgeschiedene Katalysatorstaub ist ein Abfallstoff (300 – 400 t/a pro Anlage), der entsorgt werden muss. Folglich findet eine Verlagerung der Umweltverschmutzung von der Luft in den Boden statt.

Betriebsdaten
Der Zyklonabscheider führt zu einem Rauchgasdruckverlust. Gute Abscheideleistung und Betriebssicherheit in vielen FCC-Anlagen.

Anwendbarkeit
In allen FCC-Anlagen anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	Minderungsgrad (%)	Reingasstaubgehalt (mg/Nm^3)	Investitionskosten (in Mio. EUR)	Betriebskosten (in Mio. EUR /a)
1.5	30 - 40	40 - 250	1 – 2,5	0,7
1.5	30 - 90	60 - 150 *	0,5 – 1,5	0,1
1.2	75	50 - 100 #	1,5 – 2,5	
Anmerkung: Die angegebenen Betriebskosten beziehen sich ausschließlich auf die direkten Betriebsaufwendungen d.h. keine Abschreibung und Kapitalkosten. Die Investitionskosten beziehen sich auf eine Neuanlage. Die Kosten für die Entsorgung des anfallenden Abfalls wurden in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nicht berücksichtigt. * Rohgaskonzentration: 450 mg/Nm^3 (300 - 600 mg/Nm^3 Bereich) # Rohgaskonzentration: 200 - 1000 mg/Nm^3				

Tabelle 4.8: Kostenbetrachtung für eine dritte Zyklonstufe in FCC-Anlagen

Die Kosten für die Entsorgung des Katalysatorstaubs liegen im Bereich von ca. EUR 120 – 300 pro Tonne einschließlich Transport.

Treibende Kraft für die Anwendung
Weitere Senkung des Staubgehalts der Regeneratorrauchgase. Tertiärzyklone können ebenfalls zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen wie z.B. Wärme- und Energierückgewinnungssysteme (z.B. Expanderleitschaufeln) eingesetzt werden.

Anwendungsbeispiele
Die hier beschriebenen Abscheider werden in zahlreichen FFC-Anlagen eingesetzt.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [80, March Consulting Group, 1991], [297, Italy, 2000], [115, CONCAWE, 1999]

4.5.9.2 Elektrofilter

Beschreibung
Die Aufbau und die Funktionsweise von Elektrofiltern sind in Abschnitt 4.23.4 beschrieben.

Ökologischer Nutzen
Typische mit Elektrofiltern erreichbare Reingaswerte bei der Entstaubung von FCC-Regeneratorrauchgas liegen im Bereich von 10 bis <50 mg/Nm^3. Hierbei handelt es sich um einen Mittelwert, berechnet aus den Werten der kontinuierlichen Emissionsmessung, ohne Berücksichtigung von Staubspitzen während des Rußblasens. Die erreichbaren Reingaswerte sind abhängig von der Art des Katalysators, der Fahrweise der FCC-Anlage und davon, ob eine Grobentstaubung vor dem Elektrofilter erfolgt. Mit Elektrofiltern werden in FCC-Anlagen Staubabscheidegrade von >99,8 % erreicht, unabhängig von der Partikelgröße oder der Strömungsgeschwindigkeit des Rauchgases. Der Druckverlust über das Elektrofilter ist vernachlässigbar. Durch die Verringerung der Staubemissionen wird gleichzeitig auch eine Reduzierung der Metallemissionen (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 mg/Nm^3 für Ni und Ni-Verbindungen (angegeben als Ni) erreicht (im Dauerbetrieb erreichbare Halbstundenmittelwerte einschließlich der beim Rußblasen im CO-Boiler auftretenden Emissionsspitzen). Mit Elektrofiltern können staubförmige Emissionen aus der FCC-Anlage auf 1,1 – 2,3 kg/h reduziert werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Da diese Entstaubungseinrichtungen Feinstaub (hauptsächlich Katalysatorstaub) aus der FCC-Anlage abscheiden, werden eventuell zusätzliche Einrichtungen zur Handhabung des Feinstaubs in der Raffinerie benötigt. Elektrofilter benötigen Energie.

Betriebsdaten
Elektrofilter arbeiten mit einem geringen Druckverlust. Der zusätzliche Energieverbrauch ist zwar relativ gering, doch wird für den Betrieb des Elektrofilters elektrischer Strom benötigt. Außerdem ist ein hoher Wartungsaufwand erforderlich, um eine konstant hohe Abscheideleistung zu gewährleisten. Kontinuierliche Überwachungssysteme für Staubemissionen zeichnen sich nicht durch hohe Zuverlässigkeit aus. Von einer EU+ Raffinerie wurde berichtet, dass sich die Tiefenentschwefelung von Einsatzgut negativ auf die elektrostatischen Eigenschaften des Staubs (wegen des niedrigeren Schwefel- und Metallgehalts) und folglich auf die Verfügbarkeit des Elektrofilters auswirkt. Unter diesen Umständen liegen die erreichbaren Reingaswerte im günstigsten Fall bei 30 – 35 mg/Nm^3.

Anwendbarkeit
Da in FCC-Anlagen große Rauchgasvolumenströme erzeugt werden (2,8^6 Nm^3/d bei einer FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1,5Mt/a) und zur Erzielung eines maximalen Abscheidegrads die Strömungsgeschwindigkeiten niedrig gehalten werden muss, ist der Platzbedarf für die Installation eines Elektrofilters erheblich. Einschränkungen bezüglich der Eignung von Elektrofiltern bestehen bei hohem elektrischen Staubwiderstand der abzuscheidenden Partikel.

Wirtschaftlichkeit

Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	Minde-rungsgrad (%)	Reingasstaubgehalt (mg/Nm^3)	Investitions-kosten (in Mio. EUR)	Betriebskosten (in Mio. EUR/a) *
1,5	90	30	4 – 6	0,25 – 0,5
1,5	85 - 95	<50	3 – 5	0,25 – 0,5
1	95	10 - 20 *	5.5	gering @
1,5	90 - 95	<50 #	4 – 6	0,25 – 0,5

Anmerkung: Die angegeben Betriebskosten beziehen sich auf die direkten Aufwendungen für den Elektrofilterbetrieb, d.h. keine Abschreibungen und Kapitalkosten. Die Investitionskosten beziehen sich auf eine Neuanlage.
* Rohgaskonzentration: 250 - 300 mg/Nm^3
# Rohgaskonzentration: 4000 mg/Nm^3
@ ohne Berücksichtigung der Entsorgung des abgeschiedenen Staubs

Tabelle 4.9: Kostenbetrachtung für Elektrofilter in FCC-Anlagen

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung staubförmiger Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Mehr als 10 europäische Raffinerien setzen Elektrofilter in ihren FCC-Anlagen ein. Auch in Japan und den USA befinden sich Elektrofilter in zahlreichen Raffinerien im Einsatz.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [297, Italy, 2000], [117, VDI, 2000], [247, UBA Austria, 1998], [222, Shell Pernis, 1999], [115, CONCAWE, 1999], [268, TWG, 2001]

4.5.9.3 Filternde Abscheider

Beschreibung
Eine weitere Möglichkeit zur Entstaubung des Regeneratorrauchgases sind filternde Abscheider (Gewebefilter, Keramikfilter oder Edelstahlfilter).

Ökologischer Nutzen
Mit filternden Abscheidern lassen sich höhere Abscheidegrade (<1 - 10 mg/Nm^3) als mit Zyklonabscheidern und Elektrofiltern erreichen.

Betriebsdaten
Da Gewebefilter temperaturempfindlich (<200 ºC) sind, sind ihrer Anwendung Grenzen gesetzt. Außerdem sind diese Entstaubungseinrichtungen durch einen hohen Druckverlust gekennzeichnet.

Anwendbarkeit
Gewebe- oder Schlauchfilter eignen sich zum nachträglichen Einbau hinter der dritten Zyklonstufe. In FCC-Anlagen haben sich Gewebefilter allerdings nicht durchgesetzt. Gründe hierfür sind der hohe Druckverlust, das Risiko einer irreversiblen Staubeinlagerung im Filtergewebe, der erhebliche Platzbedarf sowie die mangelnde Flexibilität bei Betriebsstörungen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von staubförmigen Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Es ist mindestens eine erfolgreiche Anwendung in einer FCC-Anlage in Europa bekannt.

Literatur
[80, March Consulting Group, 1991]

4.5.9.4 Minderung und Verwertung von Katalysatorstaub

Beschreibung
Neben dem in den oben beschriebenen Einrichtungen abgeschiedenen Staub, treten in FCC-Anlagen oft erhebliche Mengen Katalysatorstaub im Bereich des Katalysatoraufgabebunkers, FCC-Reaktors und Regenerators auf. Dieser Staub sollte erfasst und einer Verwertung zugeführt werden, bevor er in das Abwassernetz der Raffinerie gelangt oder vom Wind weggetragen wird. Die entsprechenden Maßnahmen sind Bestandteil der in Abschnitt 4.15 beschriebenen organisatorischen Maßnahmen. Zu berücksichtigende Maßnahmen umfassen:

- Aufkehren des Katalysatorstaubs und Recycling oder Entsorgung als nicht überwachungsbedürftiger Abfall.

- Einsatz festinstallierter Absaugeinrichtungen in staubigen Bereichen (bzw. mobiler manueller Absaugeinrichtungen), die an ein kleines Schlauchfilter angeschlossen sind.
- Recyclingmöglichkeiten für den Feinstaub (bei der Zementherstellung).

Ökologischer Nutzen
Verringerung staubförmiger Emissionen.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar, insbesondere beim Einfüllen und Entleeren des Katalysators.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verminderung der Bodenschmutzung mit staubförmigen Feststoffen.

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahmen werden in US-Raffinerien bereits eingesetzt.

Literatur
[80, March Consulting Group, 1991]

4.5.9.5 Katalysatorabscheidung aus dem Rückstandsöl

Beschreibung
Zur Verbesserung der Katalysatorabscheidung aus dem im Katalysatorabsetzbehälter der FCC-Anlage anfallenden Rückstandsöl werden die beiden folgenden Verfahren eingesetzt: a) Polarisierung der Katalysatorpartikel in einem elektrischen Hochspannungsfeld und Abscheidung aus der Ölphase; b) 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.

Ökologischer Nutzen
Der abgesetzte Ölschlamm aus dem Fraktionierturm 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.

Betriebsdaten
Der im Unterlauf des Abscheiders suspendierte Katalysatorstaub wird in den Reaktor zurückgeführt.

Anwendbarkeit
Hydrozyklone werden in einer Vielzahl von FCC-Anlagen eingesetzt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Katalysatorverbrauchs und des Anfalls an Rückstandsölschlamm.

Anwendungsbeispiele
Hydrozyklone zur Abscheidung von Katalysatorstaub sind in vielen FCC-Anlagen erfolgreich in Betrieb.

Literatur
[316, TWG, 2000]

4.5.10 Sekundärmaßnahmen zur Minderung von SO_x-Emissionen

In diesem Abschnitt werden die für FCC-Anlagen in Betracht kommenden Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Schwefeloxidemissionen behandelt.

4.5.10.1 DeSOx-Katalysatoradditiv

Beschreibung
Zur Reduzierung der Schwefeldioxidkonzentrationen im FCC-Regeneratorrauchgas kann dem FCC-Katalysatorsystem ein $DeSO_x$-Katalysator (z.B. Metalloxid (Al/Mg, Ce)) zugegeben werden. Auf diese Weise gelangt ein wesentlicher Teil des in den Koksablagerungen vorliegenden Schwefels mit dem Katalysator in den Reaktor und wird dort in Form von Schwefelwasserstoff freigesetzt. Dieser wird mit den Krackdämpfen aus dem Reaktor ausgetragen, in der Aminwäsche abgetrennt und anschließend in der Schwefelrück-gewinnungsanlage in Schwefel überführt. Das $DeSO_x$-Verfahren läuft in drei Schritten ab: a) Oxidation von SO_2 zu SO_3 an einem Cerium-Katalysator, b) Absorption von SO_3 und Umsetzung zu Sulfat im Regenerator und c) Rückoxidation des Sulfats bei Rückführung in den Reaktor unter Bildung von Schwefelwasserstoff, der mit dem Produktgasstrom aus dem Reaktor ausgetragen wird.
Ökologischer Nutzen
Der erreichbare SO_x-Minderungsgrad ist abhängig von der $DeSO_x$-Additivdosierung. Typische SO_2-Minderungsgrade liegen zwischen 20 - 60 % bei Fahrweise mit vollständiger Verbrennung bzw. bei bis zu 30 % bei Fahrweise mit partieller Verbrennung. Die SO_2-Emissionswerte im so behandelten Rauchgas liegen in der Regel zwischen 1300 und 3000 mg/Nm^3 @ 3 % O_2 (Ausgangskonzentration 4250 mg/Nm^3 @ 3 % O_2, bei einem Schwefelgehalt des Einsatzguts von 2,5 %).

Medienübergreifende Auswirkungen
Das Verfahren ist mit folgenden Nachteilen behaftet:
- Das DeSOx-Additiv ist wirkungsvoller bei Fahrweise mit vollständiger Verbrennung. Allerdings entstehen bei dieser Fahrweise auch höhere SO_x- und NO_x- Emissionen als bei der partiellen Verbrennung.
- Eine eventuell geringere Produktausbeute der FCC-Anlage
- Weniger Flexibilität im Betrieb der FCC-Anlage
- Erhöhung des Energieverbrauchs und eventuelle Engpässe in den H_2S-Verarbeitungsanlagen.

Anwendbarkeit
Die Effektivität dieses Verfahrens hängt von der Auslegung der Anlage ab, insbesondere den Betriebsbedingungen des Regenerators. Mit SO_x-Minderungsgraden von 50 % entfaltet das Verfahren seine höchste Wirksamkeit bei Regeneratorfahrweise mit Vollverbrennung. Allerdings kann die $DeSO_x$-Additivzugabe zu einer Beeinträchtigung der Leistung der FCC-Anlage führen und erheblich höhere Zugabemengen an Frischkatalysator erforderlich machen.

Wirtschaftlichkeit
Außer den Dosiereinrichtungen zur Aufgabe des Additivs in das Katalysatorsystem werden für diese Maßnahme keine größeren Investitionen benötigt. Die Betriebskosten liegen bei EUR 0,34 – 0,7/t (EUR 1 Mio./a für eine FCC-Anlage mit einer Kapazität von 1,5 Mt/a). Eine andere Quelle nennt typische Katalysatorkosten von EUR 3 Mio./a (1997) bei einem Gasvolumenstrom von 200.000 Nm^3/h (FCC-Leistung: 2,3 Mt/a). Die Kosten werden maßgeblich von der Art der Anlage, Ausgangs-SO_2-Gehalt und dem angestrebten Reingas-SO_2-Gehalt bestimmt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Schwefeloxidemissionen aus der FCC-Anlage.

Anwendungsbeispiel(e)
Die Zugabe von DeSOx-Additiven zum Katalysator wird in vielen Raffinerien praktiziert. Das Verfahren hat sich in der Praxis bewährt.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [297, Italy, 2000], [316, TWG, 2000]

4.5.10.2 Nasswäsche

Beschreibung
Nasswaschverfahren stehen in zahlreichen Varianten zu Verfügung. Eine kurze Beschreibung ist unter Abschnitt 4.23.5.4 zu finden.

Ökologischer Nutzen
Mit einem entsprechend ausgelegten Nasswäscher können in der Regel sowohl SO_2/SO_3 als auch Staub wirksam abgeschieden werden. Bei Installation eines zusätzlichen Waschturms zur Oxidation von NO zu NO_2 ist außerdem eine teilweise Rauchgasentstickung möglich. Die mit einem Nasswäscher erreichbaren Emissionswerte sind in
Tabelle 4.10 aufgeführt.

	Minderungsgrad (%)	**Rohgaskonzentration (mg/Nm³) @ 3 % O_2**	**Reingaskonzentration (mg/Nm³) @ 3 % O_2**
SO_x	95 – 99,9	600 – 10.000	10 – 400
Staub	85 – 95	350 – 800	<10 - 35
NO_x	70	600	180
Kohlenwasser-stoffe			50
Anmerkung: Der erreichbare Staubabscheidegrad wird maßgeblich durch die Auslegung sowie den Druckverlust des Systems beeinflusst. Feinststäube werden in Wäschern nicht wirksam abgeschieden.			

Tabelle 4.10: Mit Nasswäschern erreichbare Emissionswerte

Verfahren	**Minderungs-grad (%)**	**Rohgaskonzentration (mg SO_2/Nm³) @ 3 % O_2 160 - 180 °C**	**Reingaskonzentration (mg SO_2/Nm³) @ 3 % O_2 120 °C**
Wellmann Lord	98	2000 - 7000	100 - 700

Medienübergreifende Auswirkungen
Neben einer Erhöhung des Energieverbrauchs der Raffinerie entstehen bei Nasswaschverfahren Sekundärprobleme aufgrund des anfallenden, wässrigen Abfallstroms, der entsorgt werden muss. Das beladene Waschwasser enthält Na_2SO_4. Weitere Nachteile sind hohe Kosten für das Sorptionsmittel, z.B. für Natronlauge bei hohen Konzentrationen an Schwefel- oder anderen Verbindungen, sowie die eventuelle Notwendigkeit zur Wiederaufheizung der Rauchgase, um eine sichtbare Rauchgasfahne zu vermeiden. Wäscher sind außerdem störanfällig gegenüber anderen Schadstoffkomponenten im zu behandelnden Rauchgas wie z.B. Staub, Salze und Schwefeltrioxid. Als weitere medienübergreifende Auswirkungen sind eventuelle Engpässe in den H_2S-Verarbeitungsanlagen (z.B. Schwefelrückgewinnungsanlage, Aminwäsche), der Anfall von Nebenprodukten sowie der Transport und die Handhabung des Sorptionsmittels zu nennen.

Wellman-Lord-Verfahren: Erhöhter Energieverbrauch, Anfall eines Nebenprodukts, Transport und Handhabung des Sorptionsmittels; eventuelle Engpässe in den H_2S-Verarbeitungsanlagen.

Betriebsdaten
Nasswäscher zeichnen sich durch hohe Flexibilität und Zuverlässigkeit aus. Lastschwankungen im täglichen Betrieb werden zuverlässig aufgenommen. Sie haben einen niedrigen Druckverlust, arbeiten bei niedrigen Temperaturen und erzeugen keine festen Abfallstoffe. Da im Nasswäscher bis zu einem gewissen Grad auch CO_2 absorbiert wird, verringert sich das Lösevermögen der Waschflüssigkeit für SO_2. Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Anwendbarkeit
Aufgrund ihrer kompakten Bauweise sind Wäscher in Raffinerien uneingeschränkt anwendbar. Der Platzbedarf liegt zwischen 93 bis 465 m^2 für FCC-Anlagen mit Durchsatzleistungen von 55,2 bis 276 dm^3/s (entsprechend 1,5 bis 7,5 Mt/a). In jüngerer Zeit geht der Trend zu Nasswaschverfahren mit Zwangsoxidation zur Erzeugung von SO_2-Reichgas für die Weiterverarbeitung in der Schwefelrückgewinnungs-

anlage bzw. beim Kalksteinwasch-verfahren, zur Erzeugung von verkaufsfähigem Gips. Hierbei handelt es sich um Weiterentwicklungen des in Kraftwerken zur Rauchgasentschwefelung eingesetzten Wellmann-Lord-Verfahrens. Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Wirtschaftlichkeit

Aufgabenstellung	Kapazität der FCC-Anlage (Mt/a)	Investitionskosten (in Mio. EUR)	Betriebskosten (in Mio. EUR/a)
SO_2-Abscheidung	1,5	10	2 - 5
Staubabscheidung	1,5	4 - 6 2 - 5	2 - 5
SO_2-Abscheidung	3	15 - 20	2 - 3
SO_2-Abscheidung (Regenerativverfahren)	3	24 - 28	1,5
SO_2-Abscheidung	5	13 *	k.A.
SO_2- und Staubabscheidung	0,5 – 4	3 - 15	k.A.
* Investitionskosten einschließlich Anlage für die Waschwasserbehandlung.			

Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verminderung von Schwefeloxid- und Staubemissionen.

Anwendungsbeispiele
Umfassende Betriebserfahrungen liegen vor. In den USA sind Nasswaschverfahren in FCC-Anlagen weit verbreitet. Das Wellman-Lord-Verfahren hat sich in Kraftwerken bewährt. Eine detaillierte Beschreibung ist unter Abschnitt 4.23.5.4 zu finden.

Literatur
[181, HP, 1998], [269, Confuorto, 2000], [45, Sema and Sofres, 1991], [247, UBA Austria, 1998]

4.5.10.3 Venturi-Wäscher

Beschreibung
Venturiwäscher stehen in zwei Bauarten zur Verfügung: Strahlwäscher und Hochdruck-Venturiwäscher.

Ökologischer Nutzen
Verminderung staubförmiger Emissionen. Außerdem kann in Venturiwäschern auch der Großteil der SO_2-Fracht des Rauchgases abgeschieden werden. Mit Tertiärzyklonen in Kombination mit einem Venturiwäscher zur Reinigung von FCC-Regeneratorrauchgas wurden Abscheidegrade von 93 % für SO_2 und Staub erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen
Anfall von Abwasser und festen Abfallstoffen; sichtbare Rauchgasfahne.

Betriebsdaten
Venturiwäscher sind in der Regel störanfällig gegenüber anderen Schadstoffkomponenten im Rauchgas, z.B. Staub, Salze, Schwefeltrioxid usw.

Anwendbarkeit
In neueren Anlagen kommen bevorzugt Hochdruck-Venturiwäscher zum Einsatz. Venturiwäscher werden vielfach zur Reinigung kleiner Rauchgasvolumenströme eingesetzt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verminderung von Schwefel- und Staubemissionen.

Anwendungsbeispiele
Mit einer alkalischen Waschflüssigkeit betriebene Venturiwäscher sind vereinzelt erfolgreich im Einsatz.

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999].

4.5.10.4 Trocken- und Halbtrockenverfahren zur Rauchgasentschwefelung

Beschreibung
Hauptkomponente des Halbtrockenverfahrens ist ein Sprühabsorber, in dem die heißen Rauchgase mit fein zerstäubten Tröpfchen einer Kalksuspension in Kontakt gebracht werden. Dabei wird das SO_2 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. Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen
Verringerung der SO_2-Emissionen. Erreichbarer Entschwefelungsgrad: 90 % beim Halbtrockenverfahren und ca. 50 % beim Trockenverfahren. Beim Trockenverfahren wird Kalk direkt in den heißen Rauchgasstrom eingedüst, wobei das Ca/S-Verhältnis einen maßgeblichen Einfluss auf den SO_2-Abscheidegrad hat. So erfordert ein SO_2-Abscheidegrad von 50 % bei einer Rauchgastemperatur von ca. 400 °C ein Ca/S-Verhältnis von 1:1 bzw. bei Temperaturen von 130 - 140 ºC ein Ca/S-Verhältnis von 2:1. Wesentlich höhere Abscheidegrade können durch Einsatz von Sorptionsmitteln wie z.B. $NaHCO_3$ erreicht werden. Bei Einsatz von Kalk als Sorptionsmittel und Reaktortemperaturen von 900 ºC sind SO_2-Minderungsgrade von 80 % bei einem Ca/S-Verhältnis von 2:1 oder 90 % bei einem Ca/S Verhältnis von 3:1 erreichbar, vorausgesetzt das Reaktorvolumen ist groß genug, um eine ausreichende Verweilzeit zu gewährleisten.

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 von festen Abfallstoffen, ca. 2,5 t / t abgeschiedenes SO_2
- beim Trocken- und Halbtrockenverfahren fällt als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus $CaSO_3$, $CaSO_4$, Flugasche und Kalk an.

Betriebsdaten
Diese Verfahren sind in der Regel störanfällig gegenüber anderen Schadstoffkomponenten im Rauchgas, z.B. Staub, Salze, Schwefeltrioxid usw.

Anwendbarkeit
Diese Verfahren können auf der Niedertemperaturseite des Rauchgaspfads eingesetzt werden. Eine Verwertung des anfallenden Abfalls kann sich unter Umständen als schwierig erweisen (fehlender Markt für Gips). Das gleiche gilt für die Entsorgung in einer Deponie (zukünftige, verschärfte Vorschriften für das Deponieren von Abfällen).

Wirtschaftlichkeit
Trockenverfahren stellen eine relativ kostengünstige Lösung dar. Die benötigten Rohstoffe sind am Markt kostengünstig erhältlich. Mit ca. EUR 15 - 20 Mio. und ca. EUR 2 - 3 Mio./a (Kalk + Deponiegebühren für die Entsorgung der festen Abfallstoffe) liegen die Investitions- und Betriebskosten deutlich niedriger als bei Nasswäschern.

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999], [257, Gilbert, 2000], [45, Sema and Sofres, 1991], [297, Italy, 2000]

4.5.10.5 Meerwasserwaschverfahren

Beschreibung
Dieses Nasswaschverfahren macht sich die natürliche Alkalität von Meerwasser zur SO_2-Abscheidung zu Nutze. Das Verfahren ist in Abschnitt 4.23.5.4 näher beschrieben.

Ökologischer Nutzen
SO_2-Minderungsgrade bis zu 99 % sind mit diesem Verfahren erreichbar. Um die Einleitung von Feststoffen ins Meer zu vermindern, sollte dem Meerwasserwäscher ein Staubabscheider vorgeschaltet werden. Bei diesem Verfahren findet somit im Wesentlichen eine Verlagerung der Restschadstoffbelastung von der Luft zum Meerwasser statt.

Medienübergreifende Auswirkungen
Im Rauchgas enthaltene metallhaltige Stäube (z.B. V, Ni, Sb) und andere Schadstoffe werden vom Meerwasser ausgewaschen und mit diesem ausgetragen. Der Schwefelgehalt des beladenen Waschwassers erhöht sich dabei um etwa 3 %.

Betriebsdaten
Die Anlage benötigt elektrische Energie (Meerwasserpumpen, Belüftungsgebläse und Rauchgasgebläse) und Meerwasser. Wird Meerwasser als Kühlwasser eingesetzt, so kann z.B. der Kühlwasserablauf als Waschflüssigkeit verwendet werden. Pro Tonne abgeschiedener Schwefel werden ca. 15.000 – 20.000 m^3/h Waschflüssigkeit benötigt. Spezielle Vorkehrungen sind erforderlich, um Korrosionsprobleme und resultierende Instandsetzungsarbeiten zu minimieren.

Anwendbarkeit
Die Anwendbarkeit dieses Verfahrens ist vom Raffineriestandort abhängig. Das Verfahren setzt den kostengünstigen Zugang zu großen Mengen Meerwasser voraus und eignet sich uneingeschränkt für Brennstoffe mit Schwefelgehalten bis zu 1.5 %. Dem Nasswäscher wird in der Regel ein Staubabscheider vorgeschaltet, um den Eintrag (metallhaltiger) Stäube über die beladene Waschflüssigkeit ins Meer zu vermeiden.

Wirtschaftlichkeit
Die Betriebskosten eines Meerwasserwäschers sind abhängig von dem zu entschwefelnden Rauchgasvolumenstrom sowie dem Roh- und Reingas-SO_x-Gehalt und sind vergleichbar mit denen von Nasswäschern. Typische Investitionskosten liegen in der Größenordnung von EUR 60 / kWe Nettoleistung des Kraftwerks. Die Betriebskosten werden hauptsächlich durch den Strombedarf für den Wäscherbetrieb bestimmt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der SO_2-Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Meerwasserwäscher werden in mehreren Kraftwerken in verschiedenen Ländern eingesetzt. Im Raffineriesektor ist eine großtechnische Anwendung in einer FCC-Anlage in Norwegen bekannt.

Literatur
[278, Alstom Power, 2000]

4.5.10.6 Nasskatalytisches Entschwefelungsverfahren (DESONOX)

Beschreibung
Siehe Abschnitt 4.23.5.4.

Ökologischer Nutzen
SO_2-Minderungsgrad von 99 % und begrenzte Minderung von NO_x. In Kombination mit SCR wird ein

konstanter NO_x-Minderungsgrad von 95 % erreicht.

Literatur
[247, UBA Austria, 1998]

4.5.11 Kombinierte Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen

Beschreibung
Verfahrenskombinationen bestehend aus Entstaubung in einem Elektrofilter, SCR zur NO_x-Reduktion und katalytischer Oxidation von SO_2 mit anschließender Erzeugung von Schwefelsäure stehen auf dem Markt zur Verfügung. Weitergehende Informationen über kombinierte Minderungsmaßnahmen sind in Abschnitt 4.23.3. zu finden.

Ökologischer Nutzen

Luftschadstoff	**Wirkungsgrad**	**Reingaskonzentration (mg/Nm^3)**
SO_2	>94 %	
NO_x	=90 %	
Staub		< 10

In diesen integrierten Rauchgasreinigungsanlagen wird Schwefelsäure mit einer Konzentration von 95 Gew.-% erzeugt.

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe Ausführungen zu den einzelnen Rauchgasreinigungsverfahren.

Betriebsdaten
Siehe Ausführungen zu den einzelnen Rauchgasreinigungsverfahren.

Anwendbarkeit
Das Verfahren eignet sich zur Entschwefelung von Rauchgasen mit extrem hohen SO_2-Gehalten.

Wirtschaftlichkeit

Auslegungsleistung	1.000.000	Nm^3/h
Investitionskosten	100	Mio. EUR

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von SO_2-, NO_x- und staubförmigen Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Das Verfahren wird zur Reinigung von Rauchgasen aus der FCC- und Verkokungsanlage eingesetzt.

Literatur
[297, Italy, 2000]

4.5.12 Maßnahmen zum Abfallmanagement

Beschreibung
Beim katalytischen Kracken fallen Abfallstoffe an. Eine entsprechende Katalysatorauswahl für die FCC-Anlage, die Verringerung von staubförmigen Emissionen sowie eine gute Handhabung der Tankbodenrückstände aus den Produkt- und Slurrytanks können zur Reduzierung des Abfallaufkommens beitragen. Darüber hinaus kann die Einführung eines Benchmarking-Programms Hinweise liefern, wie und in welchem Umfang eine Reduzierung der anfallenden Abfallmengen erreicht werden kann.
Ökologischer Nutzen
Verminderung des Abfallanfalls.

Betriebsdaten
Diese Maßnahmen sind Bestandteil des Abfallmanagementprogramms der Raffinerie.

Anwendbarkeit
Siehe Abschnitt 4.5.6 bezüglich Einschränkungen für die Katalysatorauswahl.

Treibende Kraft für die Anwendung
Reduzierung der Abfallmanagementkosten und Katalysatorverluste.

Anwendungsbeispiele
Wird in zahlreichen Raffinerien praktiziert.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.6 Katalytisches Reformieren

Die ersten beiden Maßnahmen in diesem Abschnitt beziehen sich auf Prozesstechnologien. Anschließend werden Maßnahmen zur Vermeidung und Verringerung von Emissionen aus katalytischen Rerforming-Anlagen dargestellt.

4.6.1 Kontinuierliches Reforming-Verfahren

Beschreibung
Beim kontinuierlichen Reforming-Verfahren wird der Katalysator kontinuierlich regeneriert und auf einem hohen Aktivitätsniveau gehalten. Die Regeneration erfolgt in einem externen Reaktor. Das Verfahren ist unter Abschnitt **3.6** näher beschrieben.

Ökologischer Nutzen
Aufgrund der Wärmerückgewinnung aus den Produktströmen und Kreisläufen sowie der Integration mit den atmosphärischen und Vakuumdestillationsanlagen zeichnet sich dieses Verfahren gegenüber der semiregenerativen Variante durch eine höhere Energieeffizienz aus.

Medienübergreifende Auswirkungen
Gegenüber dem semiregenerativen Verfahren entstehen beim kontinuierlichen Reforming höhere Dioxinemissionen bei der Katalysatorregenerierung. Nähere Informationen hierzu sind Abschnitt **3.6** zu entnehmen.

Betriebsdaten
Das Verfahren arbeitet mit einem bimetallischen Katalysator (Pt-Re, Pt-Sn) bei gleicher Temperatur aber niedrigeren Drücken (6 - 14 bar) als das semiregenerative Verfahren. Als Nebenprodukt entsteht beim katalytischen Reforming Wasserstoff. So werden in einem Reformer mit kontinuierlicher Regeneration ca. 350 Nm^3 Wasserstoff pro Tonne Einsatzgut erzeugt. Da der Betrieb bei niedrigem Druck sowohl die Koksbildung als auch die Lage des thermodynamischem Gleichgewichts für die Reformatausbeute begünstigt, liegt der Hauptvorteil dieses Verfahrens in der Sicherstellung einer hohen Katalysatoraktivität und –selektivität durch die kontinuierliche Regeneration.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Investitionskosten USD 10.000 pro m^3/d (Basis: kontinuierliche Reforming-Anlage mit einer Leistung von 3975 m^3/d, ohne Nebenanlagen, betriebsbereite Erstellung, 1998 Gulf Coast). Für eine Anlage mit einer Leistung von 3180 m^3/d wurden Investitionskosten von USD 48,3 Mio. ($15.200 pro m^3/d) genannt. Hinzu kommen die Kosten für den Katalysator in Höhe von USD 2,6 Mio. (Basis: 4Q95 US Gulf Coast).

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsprozess. Der entscheidende Nachteil für das Zukunftspotenzial dieser Prozesstechnologie liegt in dem hohen Aromatengehalt des erzeugten Produkts (70 - 75 %). Viele Raffinerien dürften große Schwierigkeiten haben, den ab 2005 für Ottokraftstoffe vorgeschriebenen Aromatengehalt von 35 Vol.-% zu erreichen.

Anwendungsbeispiele
Heute werden ausschließlich katalytische Reforming-Anlagen mit kontinuierlicher Katalysatorregeneration eingesetzt.

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 1998], [166, Meyers, 1997], [268, TWG, 2001]

4.6.2 Semiregeneratives Reforming-Verfahren

Beschreibung
Eine kurze Beschreibung ist unter Abschnitt **2.6** zu finden.

Ökologischer Nutzen
In Bezug auf die Wärmeintegration ist das semiregenerative Verfahren dem kontinuierlichen Reforming-Verfahren unterlegen. Allerdings wurde in vielen semiregenerativen Reforming-Anlagen der Wärmeaustausch zwischen kaltem Einsatzstrom und heißen Austrittströmen optimiert, um den Energieverbrauch zu senken.

Medienübergreifende Auswirkungen
In semiregenerativen Reforming-Anlagen wird der Katalysator, je nach Intensität des Verfahrens, in Abständen von 3 Monaten bis zu einem Jahr regeneriert. Der Emissionsfaktor für Dioxine pro Tonne Einsatzgut ist wesentlich niedriger als beim kontinuierlichen Reforming. Weitere Informationen sind unter Abschnitt 3.6 zu finden.

Betriebsdaten
Die Reaktoren arbeiten bei Temperaturen von 400 - 560º C und Drücken von 20 - 50 bar. Die Wasserstofferzeugung liegt zwischen 130 und 200 Nm^3 pro Tonne Einsatzgut.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für eine semiregenerative Anlage mit einer Leistung von 3180 m^3/d belaufen sich auf USD 33 Mio. ($ 10.400 pro m^3/d). Hinzu kommen Kosten in Höhe von USD 3,4 Mio. für den Katalysator (Basis: 4Q95 US Gulf Coast).

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele
Das Verfahren wird in zahlreichen Raffinerien in Europa und weltweit eingesetzt.

Literatur
[261, Canales, 2000], [166, Meyers, 1997]

4.6.3 Auswahl des Katalysatorpromotors

Beschreibung
Zur Regenerierung des Reformerkatalysators werden gelegentlich ozonaufzehrende Substanzen (z.B. Tetrachlorkohlenstoff) eingesetzt. Um Emissionen dieser Substanzen zu vermeiden oder zumindest zu verringern, sollten diese durch weniger umweltschädliche Promotoren ersetzt oder in einem vollkommen geschlossenen System geführt werden.

Ökologischer Nutzen
Optimierung und Reduzierung des Einsatzes von Katalysatorpromotoren und ozonaufzehrenden Substanzen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Dioxin- und Furanemissionen aus der Katalysatorregeneration, die auf den Einsatz von chlorierten Katalysatorpromotoren zurückzuführen sind, wurden nachgewiesen. Siehe Abschnitt 3.6.

Betriebsdaten
Katalysatorpromotoren sollten in geschlossenen Systemen geführt werden.

Anwendungsbeispiele
Die meisten Raffinerien haben bereits auf weniger ozonaufzehrende Substanzen, wie z.B. Tetrachlorethen, für die Regeneration des Reforming-Katalysators umgestellt.

Literatur
[80, March Consulting Group, 1991]

4.6.4 Reinigung des Regeneratorrauchgases

Beschreibung
Die mit HCl, H_2S, geringen Mengen Katalysatorstaub, Spuren von Cl_2, SO_2 und Dioxinen beladenen Regeneratorrauchgase können vor Ableitung in die Atmosphäre einer Behandlung in einem Wäscher unterzogen werden. Bei der Lagerung und Handhabung der zur Regenerierung eingesetzten halogenorganischen Verbindungen können ebenfalls Emissionen entstehen. In einigen Reforming-Anlagen ist ein zusätzliches Cl_2-Filter ($ZnO/NaCO_3$ oder NaOH auf Aluminiumoxidträger) installiert.

Ökologischer Nutzen
Verringerung von Staub-, HCl- und H_2S-Emissionen (flüchtige Säuren). In der Literatur wird berichtet, dass im Cl_2-Filter auch Dioxine zurückgehalten werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Der Abstoß aus dem Waschkreislauf des Regeneratorrauchgaswäschers wird der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. Aufgrund des niedrigen pH-Werts muss dieser Abwasserstrom vor Behandlung in der biologischen Abwasserreinigungsanlage eventuell neutralisiert werden. Bei Einsatz von Nasswäschern können Dioxinemissionen zum Teil von der Luft ins Wasser verlagert werden.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar. Erfahrungen mit Cl_2-Filtern liegen für kontinuierliche Reforming-Anlagen vor.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Luftemissionen

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999], [268, TWG, 2001]

4.6.5 Elektrofilter zur Entstaubung des Regeneratorrauchgases

Beschreibung
Das mit HCl, H_2S, geringen Mengen Katalysatorstaub sowie Spuren von Cl_2, SO_2 und Dioxinen beladene Regeneratorrauchgas kann vor Ableitung in die Atmosphäre einem Elektrofilter zugeführt werden. Abgase, die bei anderen Aktivitäten, z.B. bei der Regeneration oder beim Austausch des Katalysators sowie bei Anlagenreinigungen, freigesetzt werden, können ebenfalls über das Elektrofilter geleitet werden.

Ökologischer Nutzen
Verringerung der Staubfracht des Regeneratorrauchgases.

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe Abschnitt 4.23.4.2
Anwendbarkeit
Die Emissionen aus der Katalysatorregenerierung von kontinuierlich arbeitenden Reforming- Anlagen erfordern besondere Maßnahmen. Da in semiregenerativen Reforming-Anlagen praktisch kein Katalysatorstaub entsteht, sind Elektrofilter in diesen Anlagen eher selten.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung staubförmiger Emissionen bei der Katalysatorregenerierung.

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999], [268, TWG, 2001]

4.6.6 Dioxinbildung in katalytischen Reforming-Anlagen

Beschreibung
Wie unter Abschnitt 3.6 und 4.6 bereits ausgeführt, kommt es bei allen drei katalytischen Reforming-Verfahren (kontinuierlich, zyklisch und semiregenerativ) zur Bildung von Dioxinen bei der Regenerierung des Katalysators.

Bei Reinigung des Regeneratorrauchgases in einem Nasswäscher (z.B. Abschnitt 4.6.4) wurden Dioxine im beladenen Waschwasser 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 Dioxinemissionen erreicht. Gelegentlich werden auch Aktivkohleadsorber zur Dioxinabscheidung eingesetzt. Ein weiteres praktiziertes Verfahren ist die Rückführung der Regeneratorrauchgase, wobei jedoch das Wirkungsprinzip der Dioxinminderung in diesem Fall nicht klar ist.

Eine eingehende Untersuchung zu Dioxinemissionen 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 beim Reformieren 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.

Treibende Kraft für die Anwendung
Gewinnung von neuen Erkenntnissen über die Bildung von Dioxinen bei der Katalysatorregenerierung.

Anwendungsbeispiele
In einigen EU+ Raffinerien werden Dioxinemissionen aus katalytischen Reforming-Anlagen bereits überwacht. Es sind keine semiregenerative Reforming-Anlagen bekannt, in denen Cl_2-Filter oder eine Rauchgasrückführung eingesetzt werden.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.7 Verkokung

In diesem Abschnitt wird zunächst auf die insgesamt vier Verkokungsverfahren eingegangen, um eine Grundlage zur Beurteilung der Umweltschutzleistung der jeweiligen Verfahren zu schaffen. Die übrigen Verfahren/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 Delayed Coking

Beschreibung
Eine Beschreibung dieses Verfahrens ist in Abschnitt **2.7** zu finden. Folgende Maßnahmen kommen beim Delayed Coking-Verfahren zur Vermeidung von Emissionen in Betracht:

1. Beim Verkokungsprozess anfallende unkondensierbare Dämpfe sollten nicht in das Fackelsystem geleitet werden.
2. Abblasegase aus Druckentlastungseinrichtungen der Kokskammern sollten in den Quenchturm geleitet werden.
3. Das Abgas aus der dem Kokskammer-Quenchturm nachgeschalteten Abgasreinigungs-anlage kann in eine Fackelsammelleitung geleitet werden. Auf diese Weise kann eventuell auf einen zweiten Quenchturm und einen Blowdown-Teich verzichtet werden.
4. Der Einsatz von Wasser in der Delayed Coking-Anlage ist in Abschnitt 4.7.7 behandelt.
5. Der bei diesem Verfahren erzeugte Dampf kann in anderen Raffinerieprozessen zur Aufheizung genutzt werden.
6. Der Delayed Coking-Prozess selbst hat einen niedrigen Wärmeintegrationsgrad. Die zur Aufrechterhaltung der Verkokungstemperatur in den Kokskammern erforderliche Wärme wird durch Aufheizen des Einsatzguts und des Kreislaufstroms in einem Ofen eingebracht. Allerdings können atmosphärische bzw. Vakuumrückstände direkt ohne Zwischenkühlung in die Delayed Coking-Anlage aufgegeben werden, was eine hohe Wärmeintegration der diversen Teilanlagen ergibt und beträchtliche Einsparungen bei den Investitionskosten für Wärmetauscher ermöglicht.
7. Nutzung des Koksgases. Die Energieeffizienz des Cokers kann weiter gesteigert werden, indem das Koksgas in der Gasturbine eines Kombikraftwerks verbrannt wird. Weitere Informationen zur Nutzung von Raffinerieheizgas in Kombikraftwerken sind in Abschnitt 4.10. zu finden.

Ökologischer Nutzen
Der Einsatz der entsprechenden Maßnahmen ermöglicht die Verringerung von VOC- und H_2S-Emissionen sowie die Rückgewinnung von Produkten. Weiterhin wird durch den Einsatz dieser Maßnahmen auch ein Beitrag zur Mehrfachnutzung von Prozessabwässern geleistet.

Betriebsdaten
Betriebsdaten zu Delayed Coking-Anlagen sind in Abschnitt **3.7** zu finden.

Anwendbarkeit
Das Delayed Coking-Verfahren ist uneingeschränkt anwendbar und wird in der Regel eingesetzt, wenn ein Markt für Petrolkoks vorhanden ist oder Nachfrage nach qualitativ hochwertigem Koks zur Herstellung von Anoden für die Nichteisenmetall-Industrie besteht.

Wirtschaftlichkeit
Typische Investitionskosten für eine komplette Delayed Coking-Anlage (Basis: 1 Mt/a Straight Run-Vakuumrückstand als Einsatz, U.S. Gulf Coast 1998, Koks in Brennstoffqualität, einschließlich Dämpferückgewinnung): US$ 136.250 – 218.000 pro t/a.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele
In Europa und weltweit gibt es zahlreiche Anwendungsbeispiele für das Delayed Coking-Verfahren. Delayed Coking ist das dominierende Verkokungsverfahren im Raffineriesektor.

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999], [19, Irish EPA, 1993], [118, VROM, 1999]

4.7.2 Fluid Coking

Beschreibung
Eine Beschreibung dieses Verfahrens ist in Abschnitt **2.7** zu finden. Eine weitere Maßnahme, die beim Fluid Coking-Verfahren zur Vermeidung von Emissionen oder zur Optimierung der Energieintegration eingesetzt werden kann, ist die Verbrennung des Koksgases in der Gasturbine eines Kombikraftwerks. Weitere Informationen zum Einsatz von Raffinerieheizgas in Kombikraftwerken sind in Abschnitt **4.10** zu finden.

Ökologischer Nutzen
Emissionsfaktoren für Fluid-Coking-Anlagen (angegeben in kg/1000 l frischer Einsatz)

Prozess	**Staub**	**SO_x (als SO_2)**	**CO**	**HC**	**NO_x (als NO_2)**	**Aldehyde**	**NH_3**
Fluid-Coking-Anlagen ohne Sekundärmaß-nahmen	1,5	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Fluid-Coking-Anlagen mit Elektrofilter und CO-Boiler	0,0196	vern.	vern.	vern.	k.A.	vern.	vern.
vern.: vernachlässigbar							

Betriebsdaten
Dieses Verfahren arbeitet mit einem Wirbelbett.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar. Obwohl Fluid-Coking-Koks eine höhere Qualität als Delayed-Coking-Koks hat, ist er für bestimmte Spezialanwendungen nicht geeignet (z.B. Graphitelektroden).

Wirtschaftlichkeit
Investitionskosten (U.S. Gulf Coast 1996): US$ 10.000 – 13.200 pro m^3/d

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele
Es existieren mehrere Anwendungsbeispiele weltweit.

Literatur
[136, MRI, 1997]

4.7.3 Kalzinierung

Beschreibung
Eine kurze Beschreibung dieses Verfahren ist in Abschnitt **2.7** zu finden. Bei der Kalzinierung können verschiedene Maßnamen zur Vermeidung von Emissionen eingesetzt werden. Unter anderem werden folgende Maßnahmen als vorteilhaft angesehen:

1. Die Öfen können direkt mit Koksgas oder Koksstaub befeuert werden, wobei die flüchtigen Bestandteile ausgetrieben und direkt im Ofen verbrannt werden.

2. Bei der Petrolkokskalzinierung in *Drehrohröfen* enthält der aus dem Ofen austretende heiße Abgasstrom erhebliche Mengen an Staub, der – eventuell nach Wärmerückgewinnung aus dem Abgas – mittels geeigneter Entstaubungseinrichtungen abgeschieden wird, wie z.B. hocheffiziente Multizyklone, Gewebefilter und Elektrofilter (siehe auch Abschnitt 4.7.8.2). Bei der Kalzinierung in *Etagenöfen* werden normalerweise wegen der relativ niedrigen Staubbelastung der Abgase keine Staubminderungsmaßnahmen eingesetzt.
3. Die unverbrannten Gase aus dem Kalzinierer werden in einer Nachbrennkammer verbrannt, durch einen Abhitzekessel geleitet und anschließend über eine Entstaubungseinrichtung in die Atmosphäre abgegeben.
4. Der aus dem Kalzinierofen austretende kalzinierte Koks gelangt in einen Drehrohrkühler, wo er durch direkte Wassereindüsung gekühlt wird. Die Abgase aus dem Kühler durchlaufen eine Abgasreinigung, bestehend aus Multizyklonen und einem Nassabscheider.
5. 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 genannten Maßnahmen verbessern die Wärmeintegration der Kalzinieranlage und verringern so den Brennstoffverbrauch der Raffinerie. Andere verringern lediglich 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 4.13 zusammengestellt.

Emissionskomponente	Im Dauerbetrieb erreichbare Emissionswerte (Halbstundenmittelwerte) mg/Nm^3 @ 3 % O_2
Staubförmige Emissionen	20 – 100
Staubgebundene Komponenten: Ni, V und deren Verbindungen (angegeben als Ni und V gesamt)	3 – 15
NO_x (als NO_2)	450 – 875
SO_x (als SO_2)	1.000 – 3.000 (ohne nachgeschaltete Abgasentschwefelung)
CO	100
KW (angegeben als Gesamtkohlenstoff)	20

Tabelle 4.11: Emissionswerte für Petrolkoksanlagen (Grünkokskalzinierung)

Betriebsdaten
Betriebsdaten für Petrolkoksanlagen sind in Abschnitt **2.7** und **3.7** zu finden.

Anwendbarkeit
Diese Maßnahmen eignen sich für die Kalzinierung von Koks aus dem Delayed Coking- und Fluid Coking-Verfahren.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionprozess. Für bestimmte Anwendungen muss der im Delayed Coking-Verfahren herstellte Grünkoks vor Einsatz oder Verkauf *kalziniert* werden.

Anwendungsbeispiele
Es existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele in Europa und weltweit. Etagenöfen werden vielfach für die Abfallverbrennung eingesetzt. Bei der Kokskalzinierung dominieren Drehrohröfen. Die beiden weltweit zuletzt gebauten Kalzinieranlagen sind Drehrohrofenanlagen.

Literatur
[117, VDI, 2000], [147, HMIP UK, 1995], [268, TWG, 2001], [347, Services, 2001]

4.7.4 Flexicoking

Beschreibung
Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens ist in Abschnitt **2.7** zu finden. Als Maßnahmen zur Vermeidung

von Emissionen aus dem Flexicoking-Verfahren kommen in Betracht:

1. Das Flexicoking-Verfahren zeichnet sich durch einen hohen Wärmeintegrationsgrad aus. Die einzige Wärmequelle im Flexicoking-Verfahren ist der Vergasungsreaktor, in dem eine partielle Oxidation des Kokses erfolgt. Die im Koksgas enthaltende Restwärme wird zur Dampferzeugung genutzt. Die Energieeffizienz kann weiter gesteigert werden, indem das Koksgas in der Gasturbine eines Kombikraftwerks verbrannt wird. Siehe Abschnitt **4.10**.
2. Da das Herausschneiden des Koks 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 zurückgewonnen, der Rest wird in CO, CO_2 und H_2O umgewandelt.
3. Das Koksgas aus dem Vorwärmofen wird durch einen Zyklonbatterie geführt, wo die groben Kokspartikel abgeschieden werden, und anschließend unter Nutzung des Wärmeinhalts zur Erzeugung von Hochdruckdampf und Vorwärmung von Kesselspeisewasser gekühlt. Ca. 75 % des im Koksgas hinter den beiden Zyklonstufen des Vormwärmofens 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

1. Steigerung der Energieeffizienz
2. Geringerer Abfallanfall als beim Delayed Coking
3. Vermeidung von Staub-, Schwefelwasserstoff- und Ammoniakemissionen.

Betriebsdaten

Betriebsdaten für Flexicoking-Anlagen sind in Abschnitt **2.7** und **3.7** zu finden.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Da sich die Flexicoking-Produkte von denen anderer Verkokungsprozesse 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: U.S. Gulf Coast 1996): US$ 15.100 – 19.500 pro m^3/d)

Treibende Kraft für die Anwendung

Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele

Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in Europa, den USA und weltweit.

Literatur

[212, Hydrocarbon processing, 1998], [271, Martinez del Pozo, 2000]

4.7.5 Verwendung von ölhaltigen Schlämmen und/oder Abfallstoffen als Cokereinsatz

Beschreibung

In Raffinerien mit integrierter Verkokungsanlage können ölhaltige Schlämme, Schlämme aus der Abwasserbehandlung und Abfälle 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. Bei Delayed Coking-Anlagen kann der Schlamm zusammen mit dem Quenchwasser in die Kokskammer oder aber in den Blowdown-Reaktor, der zum Trennen der Quenchprodukte dient, aufgegeben werden.

Ökologischer Nutzen
Verringerung des Schlamm- und/oder Abfallanfalls in der Raffinerie. Im Prinzip kann jede mit einer Verkokungsanlage ausgerüstete Raffinerie die anfallenden ölhaltigen Schlämme auf "null" reduzieren, es sei denn, die Verarbeitung ölhaltiger Schlämme in der Verkokungsanlage wird durch hohe Anforderungen an die Koksqualität eingeschränkt.

Medienübergreifende Auswirkungen
Diese Maßnahme führt in der Regel zu Qualitätseinbußen beim Koksprodukt.

Anwendbarkeit
Die Schlamm- oder Abfallmengen, die in die Verkokungsanlage aufgegeben werden können, werden durch die Qualitätsanforderungen an den erzeugten Koks, d.h. eventuelle Begrenzung des Feststoffgehalts, begrenzt. Allerdings kann der Betrieb der Verkokungsanlage im Hinblick auf die Verarbeitung größerer Schlammmengen optimiert werden.

Die Schlammmenge, die in den Prozess aufgegeben werden kann, ist abhängig vom Feststoffgehalt des Schlamms, der in der Regel zwischen 10 und 15 % liegt. Erfahrungen mit Aufgabemengen von über 82 kg ölfreie Trockensubstanz pro Tonne Koks liegen vor. Höhere Aufgabemengen sind erreichbar. Bei solchen Werten liegt der Koks außerhalb der Spezifikationen für die Anodenqualität, jedoch innerhalb der Spezifikationen für die Brennstoffqualität. Verkokungsanlagen stellen generell eine attraktive Möglichkeit zur prozessintegrierten Aufarbeitung ölhaltiger Schlämme dar, sofern der Schlammanteil im Einsatzgut unter 1 - 2 %, je nach Anforderungen an die Koksqualität, gehalten wird. Solange dieses Verhältnis eingehalten wird, ist eine Beeinträchtigung des Anlagenbetriebs oder der Koksqualität nicht zu erwarten.

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.

Wirtschaftlichkeit
In typischen Anwendungen werden 2 - 16 t/d ölfreie Trockensubstanz bei Gesamtrealisierungskosten von EUR 0,6 – 2,5 Mio. pro Jahr recycelt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Abfallanfalls in der Raffinerie

Anwendungsbeispiele
In den letzten Jahren hat die Verwendung von Schlamm als Einsatzstoff für die Verkokung erheblich zugenommen und wird derzeit in den meisten Raffinerien praktiziert.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995]

4.7.6 Koksgasreinigung

Beschreibung
Nach Entstaubung und Wärmerückgewinnung wird das Koksgas wieder aufgeheizt und im COS-Reaktor über ein Katalysatorbett geführt, wo COS zu H_2S umgesetzt wird. Anschließend wird das Gas gekühlt, wobei der größte Teil des Wassers kondensiert. Der Schwefelwasserstoff wird dann in einer Aminwäsche aus dem Koksgas abgetrennt zwecks anschließender Rückgewinnung des Schwefels (siehe Aminwäsche für Raffinerieheizgas in Abschnitt 4.23.5.1). Das gereinigte schwefelarme Koksgas kann entweder in Kesseln oder Feuerungsanlagen verbrannt oder aber als Niedrigheizwert-Gas verkauft werden. Die nachfolgende Abbildung zeigt ein Schema dieses Prozesses.

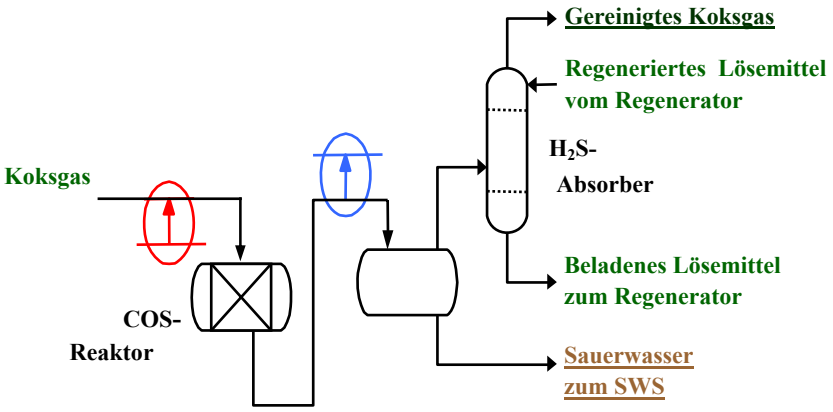


Abb. 4.2: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Koksgasreinigungsanlage

Ökologischer Nutzen
Verringerung der H_2S-Emissionen (auf unter 100 Vol.-ppm) und der COS-Emissionen

Medienübergreifende Auswirkungen
Erhöhung der Last der Aminwäsche und erhöhter Energieverbrauch durch den COS-Reaktor

Betriebsdaten
Eine nähere Beschreibung der Aminwäsche ist in Abschnitt 4.23.5.1 zu finden.

Anwendbarkeit
Die Aminwäsche wird bei allen Verkokungsverfahren eingesetzt, während COS-Reaktoren nur in Flexi-Coking-Anlagen zur Anwendung kommen.

Wirtschaftlichkeit
Angaben zur Wirtschaftlichkeit der H_2S-Abscheidung durch Aminwäsche sind in Abschnitt 4.23.5.1 zu finden.

Treibende Kraft für die Anwendung
Koksgasreinigung. Koksgas ist eines der wichtigen Raffineriegase (nach Staubabscheidung, COS-Umwandlung und Aminbehandlung zwecks H_2S-Entfernung).
Anwendungsbeispiele
Diese Anlagen sind in zahlreichen Verkokungsanlagen zu finden.

Literatur
[118, VROM, 1999]

4.7.7 Wassereinsatz beim kombinierten Schneid- und Kühlvorgang

Beschreibung
Das für den Schneid-/Kühlvorgang eingesetzte Wasser wird kontinuierlich in den Prozess zurückgeführt, wobei ein Teilstrom zur zentralen Abwasserbehandlungsanlage ausgeschleust wird. Nach Absetzen und Filtrierung in einem Vakuumfilter kann das Quench-/Schneidwasser wiederverwendet werden, so dass sich ein „geschlossener Wasserkreislauf“ ergibt. Als Zusatzwasser für den Quench- und Schneidwasserkreislauf können diverse Abwasserströme eingesetzt werden, so z.B. auch behandeltes Abwasser. Kondensatorablauf-wasser 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 **2.8** zu finden.

Ökologischer Nutzen
Reduzierung des Wasserverbrauchs der Raffinerie.

Medienübergreifende Auswirkungen
Der Schneid- und Kühlvorgang führt zur Freisetzung von Dämpfen (die teilweise zur Hauptfraktionierkolonne zurückgeführt werden), erheblichen Energieverlusten, hohem Wasserverbrauch und starker Wasserverschmutzung. 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 und den Abstoßmengen, die anderen Prozessen bzw. der Abwasserbehandlung zugeführt werden, und beläuft sich auf 10 - 20 m^3/h für eine Delayed-Coking-Anlage mit einer Kapazität von 1 Mt/a.

Anwendbarkeit
Anwendbar beim Delayed-Coking-Verfahren. Die Wiederverwendung des Wassers unterliegt gewissen Einschränkungen, die mit der geforderten Koksqualität zusammenhängen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Diese Maßnahme wird in der Regel beim Delayed-Coking-Verfahren eingesetzt.

Anwendungsbeispiele
Weltweit existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.7.8 Koksumschlag und -lagerung

Beschreibung
Zur Verringerung staubförmiger Emissionen beim Umschlag des (grünen und kalzinierten) Kokses kommen mehrere Maßnahmen in Betracht:

1. 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 sehr nass ist und die anhaftenden Restkohlenwasserstoffe 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 falscher Planung 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 teuer. Daher sollten Emissionsmessungen durchgeführt werden, um festzustellen, ob eine solche Maßnahme tatsächlich notwendig bzw. wünschenswert ist.
2. Zerkleinern des Koks, 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.
3. Besprühen des Koks mit einem feinen Ölfilm, wodurch das staubförmige Feingut auf dem Koks gebunden wird. 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.
4. Gekapselte drucklose Förderbänder
5. Absaugsysteme zum Erfassen oder Absaugen des Staubes
6. Einsatz eines eingehausten Heiss-Blowdown-Systems
7. Die Verladebereiche können eingehaust, die Einhausung unter Überdruck/Unterdruck gehalten und die Abluft über Gewebefilter abgeführt werden. Alternativ können Staubabsaugsysteme in die Verladeeinrichtungen integriert werden.
8. Der in den Zyklonen abgeschiedene Staub sollte pneumatisch in ein Silo mit Abluftfiltern gefördert werden. Als Staubabscheider sollten Gewebefilter für die Transport-, Lager- und Verladebereiche

vorgesehen werden. Der abgeschiedene Staub ist mittels gekapselter Fördersysteme zum Lagerbereich zurückzuführen.

Ökologischer Nutzen
Vermeidung von (metallhaltigem) Staubemissionen aus diesem Anlagenbereich während des Normalbetriebs sowie auch aus dem Kokslagerbereich. Staubemissionswerte für den Fettstoffumschlag von 25 mg/Nm^3 sind erreichbar. (Mittelwert aus der kontinuierlichen Emissionsüberwachung).

Betriebsdaten
Zusätzlich wird mit dem Lagersilo Pufferkapazität für Prozessschwankungen bereitgestellt und eine kontrollierte Beladung der Kesselwagen ermöglicht.

Anwendbarkeit
3. Das Besprühen des Koks mit Öl wird gelegentlich bei Koks aus dem Fluid-Coking-Prozess und bei kalziniertem Koks praktiziert, seltener jedoch bei Koks aus dem Delayed-Coking Prozess.

8. Diese Maßnahme wird meist bei Kalzinierern sowie in Fluid-Coking- und Flexicoking-Anlagen angewendet.

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 Anwendung
Weniger verschütteter Koks. Wird der Petrolkoks unmittelbar beim Herausschneiden aus der Verkokungsanlage in die Kesselwagen verladen, kann es zum Überlaufen der Wagen kommen. Dadurch entstehen Qualitätsverluste beim ausgetretenen Koks und ein erhöhter Feststoffanteil, der in die Abwasserbehandlungsanlage gelangt. Verringerung der staubförmigen Emissionen aus dem Lagerbereich der Verkokungsanlage.

Anwendungsbeispiele
Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in europäischen Raffinerien mit integrierter Verkokungsanlage.

Literatur
[261, Canales, 2000], [80, March Consulting Group, 1991], [117, VDI, 2000], [268, TWG, 2001]

4.7.9 Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen

In diesem Abschnitt wird erläutert, wo und welche Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Luftemissionen eingesetzt werden können.

4.7.9.1 Minderung staubförmiger Emissionen bei Verkokungsprozessen

Beschreibung
Rauchgase und Koksgase aus Verkokungsprozessen enthalten normalerweise (metallhaltige) Kokspartikel. Dementsprechend werden in einigen Bereichen der Verkokungsanlage Staubabscheideeinrichtungen eingesetzt, so z.B.

1. zur Entstaubung des Koksgases
2. zur Entstaubung des bei der Kokskühlung entstehenden Gases
3. Die Rauchgase aus der Nachverbrennung der Kalziniererabgase enthalten ebenfalls feine Kokspartikel. Diese heißen Rauchgase werden durch einen Abhitzekessel geleitet und anschließend entstaubt.

Neben den in der FCC-Anlage eingesetzten Entstaubungsverfahren (Zyklone oder Elektrofilter, siehe Abschnitt 4.5.9) können in den Verkokungsprozessen auch Gewebefilter eingesetzt werden.

Ökologischer Nutzen
Die erreichbaren Reingasstaubgehalte für Kalzinierer- und Kühlerabgas (Mittelwerte aus der kontinuierlichen Emissionsmessung) liegen zwischen 10 und 100 mg/Nm^3.

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe Abschnitt 4.5.9.

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.5.9. Bei Einsatz von Elektrofiltern zur Minderung der staubförmigen Emissionen aus Petrolkokskalzinierern hat es sich als schwierig erwiesen, Reingaswerte am unteren Ende des oben genannten Bereichs 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 4.5.9. Der Einsatz von hocheffizienten Zyklonen ist einfacher zu bewerkstelligen als der von Elektrofiltern.

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. Eine Wirtschaftlichkeitsstudie, die 1992 für eine EU+ Raffinerie durchgeführt wurde, hat ergeben, dass ein Elektrofilter hinter einem Kalzinierer mit hohen Kosten verbunden ist.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der staubförmigen Emissionen des Kalzinierers
Anwendungsbeispiele
Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in europäischen Raffinerien, die mit Verkokungsanlagen ausgerüstet sind.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995] [60, Balik and Koraido, 1991], [297, Italy, 2000], [272, Shawcross, 2000], [117, VDI, 2000], [268, TWG, 2001]

4.7.9.2 Maßnahmen zur Minderung von SO_2-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. In der Praxis werden schwefelarme Einsatzstoffe in der Regel aus Gründen der Produktqualität verwendet, da ein wesentlicher Teil des Schwefels im Produkt gebunden bleibt. Allerdings ist dieser Weg nicht immer möglich, so dass erhebliche SO_2-Emissionen entstehen können, insbesondere beim Kalzinierprozess. Zur Verringerung der Schwefeloxidemissionen können die gleichen Maßnahmen wie für die FCC-Anlage eingesetzt werden (Abschnitt 4.5.10 and 4.23.5.4) mit Ausnahme des $DeSO_x$-Katalysatoradditivs.

Ökologischer Nutzen
Bei Einsatz der in Abschnitt 4.5.10 beschriebenen Verfahren sind SO_2-Konzentrationen zwischen 25 – 300 mg/Nm^3 im Reingas erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe Abschnitt 4.5.10

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.5.10

Anwendbarkeit
Maßnahmen zur SO_2-Minderung werden in der Regel für die Kalziniererabgase angewendet.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.5.10

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der SO_2-Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Abgasentschwefelungsverfahren werden in einigen europäischen Raffinerien und auch in einigen Raffinerien außerhalb Europas eingesetzt.

Literatur
[297, Italy, 2000] und Literaturangaben in Abschnitt 4.5.10

4.7.9.3 Kombinierte Minderungsmaßnahmen

Die in der FCC-Anlage eingesetzten Verfahren eignen sich auch für Verkokungsanlagen. Nähere Informationen hierzu sind in Abschnitt 4.5.11 zu finden.

4.7.10 Maßnahmen zur Minimierung von Einleitungen in Gewässer

In diesem Abschnitt wird die Vermeidung von Emissionen in die Abwässer erörtert. Verfahren zur abschließenden Behandlung der beim Verkokungsprozess anfallenden Abwässer sind in Abschnitt 4.24 beschrieben.

4.7.10.1 Abwasserbehandlung

Beim Verkokungsprozess fällt Sauerwasser (Dampfkondensat) an. Dementsprechend durchlaufen alle Abwässer den Sauerwasserstripper (Abschnitt 4.24.2), bevor sie der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden.

4.7.10.2 Abscheidung von Öl/Koksstaub aus dem Koksschneidwasser

Beschreibung
Als Maßnahme zur Vermeidung von Umweltbelastungen wurde hier vorgeschlagen, den Sumpf, in dem die Öl-/Koksstaubsuspension gesammelt wird, mit einem Parallelplattenabscheider nachzurüsten, um so den Abscheidegrad zu erhöhen.

Ökologischer Nutzen
Das beim Koksschneiden anfallende Koksstaub-/Wassergemisch gelangt in einen Sumpf, wo Feststoffe und Wasser durch Schwerkraft voneinander getrennt werden. Eine für eine Raffinerie durchgeführte Studie hat ergeben, dass aus diesem Abscheider über 25 Tonnen Koksstaub pro Jahr in das Raffinerieabwassernetz gelangen.

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 Anwendung
Verringerung der in das Raffinerieabwassernetz gelangenden Koksstaubmengen.

Literatur
[60, Balik and Koraido, 1991]

4.7.11 Maßnahmen zur Minderung der Bodenverschmutzung

4.7.11.1 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 andere 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 (metallhaltigen) Koksstaub. Der Koksstaub kann als Brennstoff genutzt oder extern verkauft werden (z.B. Zementherstellung).

Medienübergreifende Auswirkungen
Stromverbrauch durch festinstallierte bzw. mobile Absaugeinrichtungen.
Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Bodenverschmutzung

Anwendungsbeispiele
Die beschriebenen Maßnahmen sind bereits in US-amerikanischen Raffinerien im Einsatz.

Literatur
[60, Balik and Koraido, 1991]

4.8 Kühlsysteme

Im Rahmen des IVU-Prozesses ist bereits ein horizontales BVT-Merkblatt über industrielle Kühlsysteme erschienen, in dem die folgenden, für Raffinerien relevanten Themen behandelt und untersucht werden:

1. Verringerung des direkten Energieverbrauchs,
2. Verringerung der Wasserbedarfs,
3. Verringerung von Produktmitriss,
4. Verringerung der Emissionen in Gewässer,
5. Verringerung der Emissionen in die Luft,
6. Verringerung der Lärmemissionen,
7. Verringerung von Leckagerisiken,
8. Verringerung des biologischen Risikos

Darin werden der ökologische Nutzen der entsprechenden Maßnahmen, die medienübergreifenden Auswirkungen, die Betriebsdaten, die Anwendbarkeit und die Wirtschaftlichkeit ausgiebig beschrieben und untersucht. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden daher nachfolgend lediglich Themen erörtert, die im besagten horizontalen BVT-Merkblatt 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
Verringerung der Verschmutzung von Kühlwässern mit Öl aus Prozessabwässern, Erhöhung der Ölrückgewinnung in der Abwasserbehandlungsanlage.

Medienübergreifende Auswirkungen
Medienübergreifende Auswirkungen sind keine bekannt.

Anwendbarkeit
Die Abwasserbehandlungsanlage muss für die zu behandelnden Prozess- und Kühlabwassermengen dimensioniert werden. In einigen Bereichen bestehender Anlagen kann die Trennung hohe Kosten verursachen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Vermeidung einer Verunreinigung von Kühlwässern durch in der Regel stärker verschmutztes Prozessabwasser. 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
[107, Janson, 1999], OSPAR, HELCOM recommendations.

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 generell 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 große Platzbedarf (5-30 m^2/MWth). 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. Luftkühler sind unabhängig von der Verfügbarkeit von Wasser. Allerdings dürfen sie nicht in unmittelbarer Nähe von Gebäuden aufgestellt werden, da andernfalls Luftkurzschlüsse nicht auszuschließen sind.

Wirtschaftlichkeit
Luftkühler können teuer sein. Die Wartungskosten sind minimal.

Anwendungsbeispiele
Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in EU-Raffinerien.

Literatur
[316, TWG, 2000], [119, Bloemkolk and van der Schaaf, 1996]

4.8.3 Vermeidung von Ölleckagen ins Kühlwasser

Beschreibung
Ölverluste durch Leckagen können durch kontinuierliche Überwachung und ein Lecksuch- und Reparaturprogramm vermieden werden (ähnlich dem in Abschnitt 4.23.6.1 beschriebenen Programm für leckagebedingte 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. Vorraussetzung hierfür sind allerdings detaillierte Planzeichnungen 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 Anwendung
Erkennung von Ölleckagen ins Kühlwasser und schnelle Abhilfe

Literatur
[316, TWG, 2000], [119, Bloemkolk and van der Schaaf, 1996]

4.9 Entsalzung

4.9.1 Gute Entsalzungspraktiken

Beschreibung
Eine kurze Beschreibung der Arbeitsweise von Entsalzern ist in Abschnitt **2.9** zu finden. Nachfolgend werden gute Praktiken für die Rohölentsalzung erörtert:

1. Mehrstufige Entsalzer und die Kombination von elektrischen GS- und WS-Feldern ermöglichen einen hohen Entsalzungswirkungsgrad wie auch Energieeinsparungen.
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 einen Wirkungsgrad von 99 % und mehr (d.h. mehr als 99 % der Salze/Feststoffe werden aus dem Rohöl entfernt). Dieser hohe Wirkungsgrad bringt Vorteile für die nachgeschalteten Prozesse, da so Korrosionsprobleme in den Toppkolonnen verringert werden.

Anwendbarkeit
Die zwei- oder dreistufige Entsalzung wird eingesetzt, wenn der Rohölsalzgehalt über 0,02 Gew.-% liegt, oder wenn der schwere Rückstand katalytisch weiterverarbeitet wird.

Treibende Kraft für die Anwendung
Steigerung des Wirkungsgrades des Entsalzungsprozesses

Literatur
[113, Noyes, 1993], [297, Italy, 2000], [268, TWG, 2001]

4.9.2 Verbesserung der Öl/Wassertrennung vor Ableitung in die Abwasserbehandlungsanlage

Beschreibung
Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:
1. Ableitung des Abwassers aus der Entsalzungsanlage in einen Absetzbehälter, wo eine weitere Öl/Wasser-Trennung stattfindet. Das Öl kann direkt im Slopsystem zurückgewonnen werden.
2. 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 Genauigkeit der Phasengrenzregelung ist für den optimalen Betrieb eines Entsalzers von entscheidender Bedeutung.
3. 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.
4. Einsatz nicht toxischer, biologisch abbaubarer, sicher handhabbarer und nicht entzündlicher Spezialdemulgatoren, um die Koaleszenz der Wassertropfen zu fördern.

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 von Maßnahme 1) gelangen ca. 10 – 20 % weniger Öl in die API-Abscheider. Mit Maßnahme 2) können ca. 5 – 10 % Öl aus der Wasserphase abgeschieden werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Einige der vorgeschlagenen Maßnahmen erfordern den Einsatz von Chemikalien.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Verbesserung der Öl/Wasser-Trennung

Literatur
[297, 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 bzw. eine Minimierung der Feststoffe, die den Entsalzer mit dem Rohöl verlassen, anzustreben. Zu diesem Zweck können verschiedene Maßnahmen eingesetzt werden, wie z.B.:

1. Einsatz von Mischern, die eine schonende Verteilung der Rührenergie gewährleisten, zum Mischen von Entsalzerwaschwasser und Rohöl
2. Einleiten des Wassers mit niedrigem Druck, um Turbulenzen im Entsalzer zu vermeiden
3. Einsatz von Schlammräumern statt der Wasserstrahlmethode. Räumer verursachen geringere Aufwirbelungen beim Räumen der abgesetzten Feststoffe.
4. Die Wasserphase (Suspension) kann in einem unter Druck arbeitenden Plattenabscheider abgetrennt werden. Alternativ kann eine Kombination aus Hydrozyklon-Entsalzer und Hydrozyklon-Ölabscheider eingesetzt werden.
5. 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 Maßnahmen kann der Ölgehalt der anfallenden Schlämme verringert und die Trennung der Schlämme von der Wasserphase verbessert werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Der Einsatz dieser Maßnahmen erhöht den Schlammanfall in der Raffinerie. Bei einem Bodensedimentgehalt des Rohöls von 0,015 Gew.-% können in einer Raffinerie mit einer Kapazität von 10 Mt/a theoretisch 1.500 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 Anwendung
Verbesserung der Feststoffabtrennung aus der Öl-/Wasserphase

Anwendungsbeispiele
Entsalzer mit Entschlämmungseinrichtungen sind selten. Entsalzer für atmosphärische Rückstände gibt es ebenfalls wenige. 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 Entsalzunganlage zeigt **Figure 2.10**).

Literatur
[297, Italy, 2000]

4.9.4 Wiederverwendung von Abwässern im Entsalzer

Beschreibung
Der Entsalzungsprozess spielt eine wichtige Rolle im Abwassermanagement der Raffinerie (siehe Abschnitt 4.15.7). Das in anderen Prozessen eingesetzte Wasser kann im Entsalzer wiederverwendet werden. Wenn z.B. gestripptes Sauerwasser als Entsalzerwaschwasser genutzt wird, 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:

1. aus der Dampfzugabe stammendes Wasser, das im Trennbehälter des Überkopfsystems der Rohöldestillationsanlage anfällt, in der Regel ca. 1 – 2 Gew.-% des Rohöleinsatzes,
2. (ungestripptes) Dampfkondensat aus den Trocknern für leichtes und schweres Gasöl und aus den Trennbehältern der Vakuumdestillationsanlage (ca. 3,5 Gew.-% des Einsatzguts)
3. gestripptes Sauerwasser und andere feststofffreie Prozessabwasserströme. Abwässer aus Gaswäschen oder Quenchwasser 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 Endreinigung in der Abwasserbehandlungsanlage in einem Sauerwasserstripper gestrippt.
4. Absalzwasser aus Kesseln und Kühlsystemen.

Ökologischer Nutzen
Wenn Prozessabwässer in dieser Weise genutzt werden, können die hydraulische Belastung der Abwasserbehandlungsanlage der Raffinerie und der Wasserverbrauch reduziert werden.

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.

Betriebsdaten
Zur Rohölentsalzung eingesetztes Abwasser aus Gaswäschen wird in den meisten Fällen direkt dem Wasserspeicherbehälter des Entsalzers zugeführt, ohne vorgeschaltete Strippung.

Anwendbarkeit
Beispiele für Abwässer, die zur Bildung von Emulsionen im Entsalzer führen können, sind Abwässer aus Bitumenblasanlagen, Hydrocrackern, Verkokungsanlagen (Feststoffpartikel wirken als Stabilisator für Emulsionen), andere Anlagen zur weitestgehenden Konversion (unlösliche Metallsulfide, die als Stabilisatoren für Emulsionen wirken können) und HF-Alkylieranlagen (korrosive Fluoridablagerungen). Die Nutzung von Prozessabwässern zur Rohölentsalzung ist in neuen Raffinerien uneingeschränkt, in bestehenden Raffinerien schwieriger anwendbar. Einschränkungen bezüglich der Anwendung bestehen auch, wenn der Salzgehalt des Entsalzerabwassers Werte erreicht, die den Betrieb der biologischen Abwasserbehandlungsanlage beeinträchtigen.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für das Sammeln, Behandeln, Weiterpumpen und Verteilen dieser Wasserströme müssen berücksichtigt werden.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der hydraulischen Belastung der Abwasserbehandlungsanlagen und des Wasserverbrauchs der Raffinerie.

Literatur
[79, API, 1993], [268, TWG, 2001]

4.9.5 Strippen des Entsalzerabwassers

Beschreibung
Strippen des Entsalzerabwassers zur Abtrennung von Kohlenwasserstoffen, sauren Komponenten und Ammoniak vor Ableitung zur Abwasserbehandlung. 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- und Ammoniakgehaltes des im Entsalzer anfallenden Abwassers. Mit dieser Maßnahme können z.B. Phenolemissionen um 90 % und Benzolemissionen um 95 % verringert werden.

Anwendbarkeit
Bei Verarbeitung sehr schweren Rohöls wird das Entsalzerabwasser in der Regel einer Vorbehandlung unterzogen. In einer Raffinerie mit einer Kapazität von 8,7 Mt/a fallen in der Rohölentsalzung 1,3 m^3 Abwasser pro Minute mit einem Phenolgehalt von 90 kg/d an. Der Wasserablauf der Entsalzer enthält maximal 20 ppm Benzol bei einer Entsalzerwaschwassermenge von 4–8 Vol.-% des Rohöleinsatzes. Der Ablauf aus dem Strippersumpf mit Benzolgehalten im Bereich von 20 ppb wird in die Abwasserbehandlungsanlage geleitet. Der Stripperkolonne ist ein Ölabscheider vorgeschaltet, um freies Öl aus dem Entsalzerabwasser zu entfernen. Für die oben genannte Raffinerie können die Phenolemissionen mit diesem System auf 3,29 kg/a reduziert werden.

Literatur
[113, Noyes, 1993], [79, API, 1993]

4.10 Energiesystem

Wie bereits eingangs unter “Umfang” erwähnt, sind Energieerzeugungsverfahren auf Basis konventioneller Brennstoffe nicht Gegenstand des vorliegenden BVT-Merkblatts. Die Verbrauchs- und Emissionswerte, medienübergreifenden Auswirkungen usw. für handelsübliche Brennstoffe (Erdgas, Heizöl usw.) können dem BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen (>50MWth) 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 Abschnitt behandelt. Somit beschränkt sich die Analyse im vorliegenden Abschnitt 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, Kessel) erreichbaren Emissionswerte dem BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen entnommen werden. Maßnahmen zur Senkung des Energieverbrauchs der einzelnen Prozesse oder Aktivitäten werden in den entsprechenden Abschnitten 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 Abschnitt behandelt.

Feuerungsoptimierungskampagnen, die Einführung alternativer Technologien (Gasturbinen, KWK-Anlagen, Expander, verbesserte Wärmeintegration) und eine Umstellung auf umweltfreundlichere Brennstoffe sind typische Beispiele für Maßnahmen, 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 SO_2-Emissionen sondern auch die staubförmigen Emissionen (einschließlich Metalle) und NO_x-Emissionen der Raffinerie. Jede Maßnahme zur Senkung des Energieverbrauchs führt zwangsläufig auch zu einer Verringerung der Luftemissionen insgesamt einschließlich CO_2. Dieser Abschnitt wurde daher in vier Maßnahmenblöcke untergliedert. Zunächst werden Energiemanagementsysteme und Maßnahmen zur Senkung des Energieverbrauchs betrachtet. Der zweite Maßnahmenblock bezieht sich auf die Auswahl und Aufbereitung der für Raffinerien in Frage kommenden Brennstoffe. Der dritte Block behandelt Verfahren zur Energieerzeugung, die eine gute Umweltschutzleistung bei Einsatz der verschiedenen Brennstoffarten gewährleisten, sowie die notwendigen Betriebsmittel, die für diese Verfahren benötigt werden. Abschließend werden die für die Energiesysteme in Frage kommenden Sekundärmaßnahmen zur Minderung von Luftemissionen dargestellt.

Tabelle 4.12 zeigt eine Übersicht der in diesem Abschnitt berücksichtigten Maßnahmen und deren Auswirkungen auf die wesentlichen Emissionen.

Unter-abschnitt	In Betracht kommende Maßnahmen	CO_2	NO_x	Staub	SO_2	Abwasser	Rückstände	Energie
1	Energiemanagement	↓	↓	↓	↓			↓
2	Raffineriebrennstoffe: Brennstoffarten und Aufbereitung		↓	↓	↓		↓	↑
3	Energieerzeugungsverfahren	↓						↓
4	Maßnahmen zur Entstickung		↓					↑
5	Maßnahmen zur Entstaubung			↓		↑		↑
6	Maßnahmen zur Entschwefelung				↓	↑	↑	↑
	↓Verringerung ↑ Erhöhung							

Tabelle 4.12: Mögliche Auswirkungen der für die Bestimmung der BVT für das Energiesystem zu berücksichtigenden Verfahren/Maßnahmen auf die Hauptemissionskomponenten

4.10.1 Energiemanagement

In Anbetracht des hohen Integrationsgrads und der wechselseitigen Abhängigkeit der Verarbeitungsanlagen einer Raffinerie sind eine gute Auslegung und eine gutes Management der Energiesysteme von großer Bedeutung für die Minimierung der von der Raffinerie ausgehenden Umweltbelastungen. Ziel des Energiemanagements ist die ständige Abstimmung von Brennstofferzeugung 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 nachfolgend beschriebenen Maßnahmen integriert betrachtet werden.

4.10.1.1 Verbesserung der Energieeffizienz

Beschreibung
Nachstehend werden einige Maßnahmen zur Verbesserung und Berechnung der Energieeffizienz der Raffinerie beschrieben.

a) Die kontinuierliche Abstimmung des Energieverbrauchs mit der Energieerzeugung bei minimalen Kosten ist auf allen Organisationsebenen durchzuführen und von der obersten Managementebene sicherzustellen. Erreicht werden kann dies durch Einführung eines geeigneten Managementsystems, ähnlich denen, wie sie auch in anderen Bereichen, insbesondere im Sicherheitsmanagement, eingesetzt werden. Prinzipiell bieten Umweltmanagementsysteme gemäß ISO 14000 ff. oder EMAS [285, Demuynck, 1999] einen angemessenen Rahmen für die Entwicklung eines geeigneten Energiemanagementsystems. Zur Gewährleistung der kontinuierlichen Verbesserung kann eine formelle Berichterstattung von Energieverbrauchsdaten an Behörden eingeführt werden. Außerdem sind Energieaudits Bestandteil eines solchen Managementsystems. Darüber hinaus wird empfohlen, dass sich Raffinerien im Rahmen des kontinuierlichen Verbesserungsprogramms an Ranking-/Benchmarking-Programmen beteiligen, um eine Beurteilung/Einstufung im Vergleich zu anderen Betrieben des Sektors zu ermöglichen. Als weitere Maßnahme ist bei der Bestimmung der BVT ein jährlicher Investitionsplan für Energieeinsparmaßnahmen in Erwägung zu ziehen.

b) 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 Energieeffizienzindex aus der Solomon-Studie (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.

Maßnahmen zur Verbesserung der Energieeffizienz werden in den nachfolgenden Unterabschnitten 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 den 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 aus verschiedenen Gründen (z.B. Kosten, mangelnde Glaubwürdigkeit der Daten) nicht alle

Raffinerien an diesem Benchmarking teilnehmen. Andere Raffinerien wiederum nehmen nicht regelmäßig an diesem Benchmarking-Programm teil.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar. Die großen Unterschiede im Energieverbrauch der einzelnen Raffinerien deuten darauf hin, dass in einigen Raffinerien noch erhebliches Potenzial für Energieeinsparungen vorhanden ist. Ein abgestimmtes und gut organisiertes integriertes Konzept zur Senkung des Energieverbrauchs, verbesserte Betriebsabläufe, organisatorische Maßnahmen, ein gutes Management und gezielte Investitionen sind in diesem Zusammenhang als gute Praktiken hervorzuheben.

Wirtschaftlichkeit
Da der Anteil der Energiekosten bis zu 50 % der gesamten Betriebskosten einer Raffinerie ausmachen kann, führt eine Verringerung des Energieverbrauchs bzw. eine Verbesserung der Energieeffizienz der Raffinerie zu einer Senkung der Betriebskosten insgesamt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Maßnahmen zur Verbesserung der Energieeffizienz werden in Raffinerien 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 der Basis äquivalenter Destillationskapazitäten ermöglichen es Raffinerien, ihren eigenen Leistungsstandard mit dem anderer Betriebe in der Branche zu vergleichen.

Literatur
[118, VROM, 1999], [316, TWG, 2000]

4.10.1.2 Maßnahmen zur Energieeinsparung

Beschreibung
Als beste Praxis zur Realisierung von Energieeinsparungen seien hier ein abgestimmtes und gut organisiertes integriertes Konzept zur Senkung des Energieverbrauchs, verbesserte Betriebsabläufe, organisatorische Maßnahmen, ein gutes Management und gezielte Investitionen genannt. Die für die Bestimmung der BVT für den Raffineriesektor in Betracht kommenden Maßnahmen sind in der folgenden Tabelle im Einzelnen aufgeführt. Wie aus dieser Aufstellung hervorgeht, stehen diese Maßnahmen auf verschiedene Weise miteinander in Zusammenhang.

Maßnahme	**Zweck und Bemerkungen**
Managementansatz für die Energiewirtschaft	Sicherstellen, dass die Entscheidungsfindung prozessintegriert erfolgt
Einführung eines Berichtswesens zum Energieverbrauch	Messung des Fortschritts und Sicherstellen, dass Zielvorgaben eingehalten werden
Schaffung von Anreizen zur Energieeinsparung	Feststellen von Bereichen, in denen noch Verbesserungsbedarf besteht
Regelmäßige Energieaudits	Sicherstellen, dass die Aktivitäten gemäß den Anweisungen durchgeführt werden.
Formeller Plan zur Senkung des Energieverbrauchs	Ziel- und Strategievorgaben für Verbesserungen
Durchführung von Feuerungsoptimierungskampagnen	Ermittlung von Verbesserungsmöglichkeiten (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 CO_2. 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. Die großen Unterschiede beim spezifischen Energieverbrauch der einzelnen Raffinerien (Unterschiede von bis zu einen Faktor von 4, siehe Abschnitt **3.10**) lassen darauf schließen, dass in einigen Raffinerien noch erhebliches Energieeinsparpotenzial ungenutzt ist.

Literatur
[297, Italy, 2000], [118, VROM, 1999]

4.10.1.3 Wäremeintegration/-rückgewinnung

Beschreibung
Mögliche Maßnahmen zur Verbesserung der Wärmeintegration und –rückgewinnung innerhalb einer Raffinerie sind (ohne Anspruch auf Vollständigkeit):

- allgemeine Maßnahmen zur Verringerung der CO_2-Emissionen der Raffinerie, wie z. B. Optimierung der Wärmeintegration und Erhöhung des Verbrennungswirkungsgrads in Verbindung mit rechnergestützter Verbrennungsführung. Dies führt zu einem geringeren Energieverbrauch pro Tonne verarbeitetes Rohöl.
- Ausstattung der Prozessöfen mit Abhitzekesseln
- Einbau von Expandern zur Energierückgewinnung
- Vergrößerung der Wärmetauscherheizflächen 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 Rohöldestillation, 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
- Einsatz von Pumpen und Verdichtern mit hohem Wirkungsgrad
- Einsatz von Wärmepumpen
- Geringere Filmtemperatur und erhöhte Turbulenz auf Heizflächen
- Nutzung von Abwärme zur Beheizung benachbarter Gebäude. Suche nach Synergiepotenzial außerhalb der Raffinerie. Durch Nutzung potenzieller Synergien außerhalb der Raffinerie (z.B. Fernheizung/industrielle Heizzwecke, Stromerzeugung) kann der Kühlbedarf auf Raffinerieseite und der Brennstoffverbrauch auf Abnehmerseite gesenkt werden.
- Einsatz modernster Prozessleittechnik zur Energieoptimierung
- Wärmedämmung von Gebäuden und Prozessanlagen (Minimierung von Strahlungsverlusten)
- Optimierung der Energieerzeugung (siehe 4.10.3).
- Optimierung der Kreislaufgasmengen, Betriebstemperaturen und –drücke sowie der Dampfdruckstufen
- Minimierung oder möglichst Vermeidung von nicht spezifikationsgerechten Produkten und damit des Anfalls von Slops und deren Aufarbeitung
- Sauberhalten bzw. regelmäßiges Reinigen von Heizflächen (gute Betriebsabläufe)
- Reparatur von Leckstellen und leckenden Kondensatabscheidern
- Vergrößerung der Wärmeaustauschflächen in neuen Sektionen bestehender Anlagen (sogenannte "Anlagenerweiterungen"). Für den Fall, dass mehrere Anlagenerweiterungen vorgenommen wurden: Änderung der Führung von Zwischenproduktströmen und Neufestlegung der Dampfdruckstufen und des Dampfeinsatzes.

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 wirken sich direkt in niedrigeren CO_2-, NO_x-, Staub- und SO_2-Emission aus (Einzelheiten zu Luftemissionen aus Energiesystemen sind Abschnitt **3.10.3** zu entnehmen).

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 und ND-/MD-Niedertemperaturdampf sind in Raffinerien im Übermaß vorhanden. Daher macht die Abwärmenutzung zur Erzeugung von ND/NT-Dampf nur dann Sinn, 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 potenziellen Synergien außerhalb der Raffinerie kann sich mitunter schwierig gestalten und erfordert Kompromisse sowohl auf der Seite der Raffinerie als auch auf Seite der Energieabnehmer.

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.

Treibende Kraft für die Anwendung
Energieeinsparungen und somit verbesserte Wirtschaftlichkeit.

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahmen werden in vielen Raffinerien angewendet.

Literatur
[107, Janson, 1999], [118, VROM, 1999], [268, TWG, 2001]

4.10.1.4 Dampfmanagement

Beschreibung
Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Dampf, der zum Strippen, zur Vakuumerzeugung, 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 LD-Kondensatsystemen als Kondensat zurückgewonnen und dem Kondensatsammelbehälter zugeführt. Eine Möglichkeit zur Verringerung des Abwasseranfalls ist die Reduzierung der Strippdampfmengen. Strippdampf wird in der Regel eingesetzt, um den vorgeschriebenen Flammpunkt einzuhalten und die Fraktionierung und Ausbeutestruktur in der Rohöldestillationsanlage 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 Sumpfprodukten benötigt wird, die nicht auf andere Weise abgedampft werden können, sind der Verringerung der anfallenden Dampfkondensatmengen allerdings Grenzen gesetzt. Hinzu kommt, dass Dampfstrippen ein besseres Strippergebnis liefert als das Strippen im Reboiler, da 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.
- Optimierung der Dampferzeugung durch Wärmerückgewinnung (in Abhitzekesseln oder KWK-Anlagen) aus heißen Rauchgasen (z.B. Abgasen, die dem Kamin zugeführt werden) und heißen Produktströmen (im Zusammenhang mit den unter Abschnitt 4.10.1.3 beschriebenen Maßnahmen).

Ökologischer Nutzen
Eine Reduzierung der Strippdampfmengen bedeutet eine Verringerung der anfallenden Abwassermengen. Aufgrund des geringeren Energieaufwands zur Dampferzeugung verringert sich der Energieverbrauch und damit auch die Luftemissionen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Umweltschutzgesichtspunkte

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahmen werden in einigen Raffinerien eingesetzt.

Literatur
[297, Italy, 2000]

4.10.2 Raffineriebrennstoffe: Brennstoffarten und Aufbereitung

Wie bereits eingangs dieses Abschnitts erwähnt, werden in diesem Dokument nur Brennstoffe behandelt, 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 sehr wohl 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 [317, EIPPCB, 2002] abgehandelt werden.

4.10.2.1 Vermehrter Einsatz von gasförmigen Brennstoffen

Beschreibung
Eine Alternative zur Minderung der SO_2-, NO_x-, CO_2- und Metallemissionen 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. Der vermehrte Einsatz von Gasfeuerungen erfordert in der Regel ein Austarieren und Regeln des Raffinerie-heizgasnetzes innerhalb eines geeigneten Druckbereichs zur Sicherung der notwendigen Flexibilität des Systems sowie die die Möglichkeit der Zuspeisung sauberer Brennstoffe, wie LPG oder Importgas. Dies setzt den Einsatz moderner Steuer- und Regeltechnik zwecks Optimierung des Raffinerieheizgasnetzbetriebs voraus.

Ökologischer Nutzen
Bei einer Umstellung auf 100% Gasfeuerung würden sich die SO_2-Emissionen um bis zu 99 %, die CO_2–Emissionen um bis zu 30 - 38 % und die NO_x-Emissionen um bis zu 30 - >50 % verringern. Gleichzeitig würden auch Schwermetallemissionen drastisch reduziert. Weiterhin bietet die Gasfeuerung den Vorteil sehr geringer Staub- und SO_2-Emissionen, da die Raffineriegase in der Regel 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. Verringerung um einen Faktor von 10 - 20 gegenüber konventionellen Brennstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt (1 %). Da Rauchgase aus gasbefeuerten Kesseln einen sehr niedrigen SO_2-Gehalt aufweisen, können die Kamintempe-raturen auf 150 °C abgesenkt werden (keine oder geringere Einschränkungen bezüglich Taupunktkorrosion). Niedrigere Rauchgastemperaturen bedeuten wiederum eine höhere Energieeffizienz und damit eine Verringerung der CO_2-Emissionen. 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. Bei Ölfeuerung entstehen in der Regel höhere NO_x-Emissionen. Gründe hierfür sind insbesondere der Stickstoffgehalt des Brennstoffs und damit die Bildung von Brennstoff-NO_x, die Notwendigkeit, einen Kompromiss zwischen NO_x- und Staubemissionen zu finden, sowie auch die häufige geforderte Auslegung der Feuerungsanlage für Mischfeuerung mit Gas. Die jeweils erreichbaren Emissionswerte sind in Tabelle 4.15 bis Tabelle 4.21 zusammengestellt.

Die Vorteile einer Umstellung auf eine 100% gasbefeuerte Raffinerie lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- SO_2-Emissionen reduzieren sich auf Null für die Einzelfeuerungsanlage; der SO_2-Glockenwert für die Raffinerie ergibt sich aus den Emissionen anderer Quellen (Schwefelrückgewinnungs-, FCC-, Fackelanlagen usw.)
- Verringerung der staubförmigen Emissionen einschließlich Schwermetalle
- Verringerung der NO_x-Emissionen auf die für Energieerzeugungsverfahren auf Basis Erdgas üblichen Werte, so dass die Hauptemissionen an NO_x von anderen Quellen, wie z.B. der FCC-Anlage, ausgehen.
- Verringerung der CO_2-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 zu einer anderen Stelle verlagert werden. Außerdem erfordern die Konversion von schweren Fraktionen zu Leichtprodukten und die vorgesehene Begrenzung des Schwefelgehalts von Kraftstoffen einen erheblichen zusätzlichen Energieeinsatz. Dies führt unausweichlich zu einer Erhöhung der CO_2-Emissionen. In einer ersten Schätzung ist davon auszugehen, dass sich die NO_x-Emissionen durch den Einsatz von Wasserstoff und stickstoffhaltigen Rückstandsbrennstoffen erhöhen können. Brennstoffe mit hohem Wasserstoffgehalt führen zu höheren Flammentemperaturen und somit zu höheren NO_x-Emissionen. Wenn auch nicht der gesamte Brennstoffstickstoff als NO_x emittiert wird, so kann der Anteil von Brennstoff-NO_x an den Gesamt-NO_x-Emissionen von Null – wie im Falle von erdgasbefeuerten Anlagen – bis zu einem Vielfachen des thermischen NO_x-Anteils der mit Raffineriebrennstoffen befeuerten Anlagen reichen. Raffinerieheizgas kann Amine (Stickstoffverbindungen) und andere chemische Verbindungen enthalten. Die Verfahren zur Umwandlung von schweren Fraktionen in Raffinerieheizgas sind in Abschnitt 4.10.3.5, Abschnitt 4.7, Verkokung, und 4.13.7, Rückstands-Hydrotreating beschrieben.

Betriebsdaten

Die Umstellung von Flüssigbrennstoff auf Heizgas erfordert eine Ertüchtigung der einzelnen Prozessanlagen sowie deren Anbindung an ein Heizgasnetz.

Anwendbarkeit

Einige Gasströme werden direkt vor Ort eingesetzt, d.h. im gleichen Prozess, in dem sie erzeugt wurden, oder in einer benachbarten Teilanlage. 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 andrerseits bei Überschreitung des maximal zulässigen Drucks zur Fackel entspannt werden muss. Die Einführung entsprechender Energieeinsparprogramme (siehe Abschnitt 4.10.1) macht es möglich, dass Raffinerien ihren gesamten Brennstoffbedarf durch intern erzeugtes Raffineriegas decken können.

Wirtschaftlichkeit

In einer Raffinerie mit einer Leistung von 10Mt/a können die Kosten für eine Umstellung auf Gasfeuerung bis zu EUR 30 Mio./a betragen.

Einsatz von LPG statt Heizöl: niedrige Investitionskosten (lediglich Brenneraustausch); die jährlichen Betriebskosten liegen bei ca. EUR 120/t Brennstoff (Differenz zwischen LPG- und Heizölpreis). Allerdings unterliegen die Betriebskosten, je nach Jahreszeit und Marktpreis für LPG, erheblichen Schwankungen.
Einsatz von Erdgas statt Heizöl: Die Investitionskosten für die Installation der erforderlichen Einrichtungen belaufen sich auf ca. GBP 4 Mio., die jährlichen Betriebskosten bewegen sich zwischen ca. EUR 50/t und EUR 100/t (Differenz zwischen Erdgas- und Heizölpreis). Auch hier unterliegen die Betriebskosten, je nach Jahreszeit und Marktpreis für Erdgas, erheblichen Schwankungen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von CO_2-, NO_x-, SO_2- und staubförmigen Emissionen (einschließlich Metalle)

Anwendungsbeispiele
In europäischen Raffinerien liegt der Anteil von Raffinerieheizgas plus Erdgas am Gesamtbrennstoffeinsatz i.d.R. zwischen 60 und 100 % (bezogen auf Megawatt Feuerungswärmeleistung). Aus den vorliegenden Daten geht jedoch hervor, dass der Anteil an schwerem Heizöl in einzelnen europäischen Raffinerien bis zu 60 % ausmachen kann.

Literatur
[118, VROM, 1999], [292, HMIP UK, 2000], [317, EIPPCB, 2002], [249, BMUJF, 1999], [268, TWG, 2001]

4.10.2.2 Aufbereitung des Raffinerieheizgases

Beschreibung
Raffinerieheizgase liegen hinter der Prozessanlage schwefelfrei (z.B. katalytisches Reforming und Isomerisation) oder schwefelhaltig vor (Mehrzahl der übrigen Verarbeitungsprozesse wie Rohöldestillation, Kracken und hydrierende Entschwefelung). Schwefelhaltige Heizgasströme werden normalerweise vor Einspeisung in das Raffinerieheizgasnetz einer Aminwäsche zwecks Abtrennung von H_2S unterzogen. Eine detaillierte Beschreibung der Aminwäsche ist in Abschnitt 4.23.5.1 zu finden.

Ökologischer Nutzen
Durch Aminwäsche kann der H_2S-Gehalt der Raffinerieheizgase auf Werte von 20 – 200 mg/Nm^3 abgesenkt werden, entsprechend einer SO_2-Konzentration von 5 - 25 mg/Nm^3 @ 3 % O_2 im Rauchgas.

Medienübergreifende Auswirkungen
Mögliche Engpässe in der Aminwäsche. Weitere Informationen sind in Abschnitt 4.23.5.1 zu finden.

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.23.5.1.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.23.5.1.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Schwefelgehalts von Raffinerieheizgasen

Anwendungsbeispiele
Die Behandlung von Raffinerieheizgasen in Aminwäschern ist in allen Raffinerien gängige Praxis.

Literatur
[297, 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 Rohöldestillation, Vakuumdestillation, beim thermischen und katalytischen Kracken sowie beim Hydrokracken von Rückständen. Mit Ausnahme des Rückstands-Hydrocracking lässt sich der Schwefelgehalt dieser Rückstandsbrennstoffe nur durch die Auswahl des Einsatzguts beeinflussen. Im Allgemeinen besteht der flüssige Raffineriebrennstoff aus einer oder mehrerer der nachstehend aufgeführten Fraktionen, wobei der Schwefelgehalt sehr unterschiedlich sein kann. In Tabelle 4.13 sind die Schwefelgehalte der als flüssige Raffineriebrennstoffe in Frage kommenden Fraktionen zusammengestellt.

Fraktionen, die als flüssige Raffineriebrennstoffe in Frage kommen	Rohölprovenienz	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		

Tabelle 4.13: Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalte von Fraktionen, die als flüssige Raffineriebrennstoffe in Frage kommen.

Zur Senkung des Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalts können die oben aufgeführten Raffineriefraktionen einem Hydrotreatment unterzogen werden. Beim Hydrotreatment von Flüssigbrennstoffen werden Restschwefelgehalte von 0,03 – 1 % erreicht. Die einzelnen Hydrotreatment-Verfahren sind in Abschnitt **2.13** näher beschrieben. Hierbei handelt es sich um eine dem Verbrennungsprozess vorgeschaltete Maßnahme, d.h. Aufbereitung des Einsatzguts vor Aufgabe in den Prozess.

Ökologischer Nutzen
Beim Hydrotreatment werden den flüssigen Raffineriebrennstoffen Stickstoff, Schwefel und Metalle entzogen, was sich in einer Verringerung der SO_2-, NO_x- und staubförmigen Emissionen bei der anschließenden Verbrennung auswirkt. Eine in Großbritannien durchgeführte Studie hat ergeben, dass SO_2-Emissionen aus britischen Raffinerien durch Umstellung auf Heizöl mit einem Schwefelgehalt von 1% oder weniger um 19 - 64 % verringert werden können. 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 aufgrund des geringeren oder nicht mehr vorhandenen Taupunktkorrosionsrisikos das Abgas weiter heruntergekühlt werden kann.

Medienübergreifende Auswirkungen
Das Hydrotreatment von flüssigen Raffineriebrennstoffen erfordert einen sehr hohen Energieaufwand. Außerdem fallen bei diesem Verfahren Abwasser und feste Abfallstoffe (verbrauchter Katalysator) an (siehe Abschnitt **3.13**).

Betriebsdaten
Leistungs- und Verbrauchsdaten für Hydrotreatment-Verfahren sind Abschnitt **2.13** und **3.13** zu entnehmen.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Die katalytische Hydrierung unter harten Bedingungen ist teuer und erhöht die Kosten des flüssigen Raffineriebrennstoffs. Ein Kostenbeispiel für die hydrierende Entschwefelung von flüssigem Raffineriebrennstoff ist in Tabelle 4.14 dargestellt.

Raffineriekapazität	5 Mt/a
Eingesetzte Raffineriebrennstoffe	120.000 t/a flüssige Raffineriebrennstoffe 180.000 t/a Raffinerieheizgas
Rauchgasvolumenstrom	$1{,}68 \times 10^9$ Nm^3/a
Schwefelemission	5000 mg/Nm^3 (für flüssige Raffineriebrennstoffe mit 3 % S) entsprechend 8400 t/a 750 mg/Nm^3 bei Hydrotreatment
Entschwefelungsgrad	bis zu 85 %
Investitionskosten (EUR)	100 – 300 Mio.
Betriebskosten (EUR/a)	20 - 50 Mio.

Tabelle 4.14: Kostenbeispiel für die hydrierende Entschwefelung flüssiger Raffineriebrennstoffe

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Schwefel- und Stickoxidemissionen.

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 Heizölanteil am Gesamtbrennstoffeinsatz in einigen Raffinerien jedoch bis zu 60% ausmachen.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [292, HMIP UK, 2000], [118, VROM, 1999], [248, Ademe, 2001]

4.10.3 Verfahren zur Energieerzeugung

Nachstehend werden sämtliche in Raffinerien eingesetzten Energieerzeugungsverfahren beschrieben. Allerdings sind die mit den jeweiligen Verfahren verbundenen Emissionswerte nicht identisch mit den in Kapitel 3 aufgeführten Werten, da hier nur Technologien mit guter Umweltschutzleistung berücksichtigt werden. Weiterhin werden Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen aus Energieerzeugungsanlagen beschrieben.

4.10.3.1 Feuerungsanlagen und Kessel

Beschreibung
Folgende Primärmaßnahmen kommen für Feuerungsanlagen und Kessel in Betracht (siehe auch BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen):

- Einsatz von Verbrennungsluftvorwärmern; hiermit kann eine erhebliche Verbesserung des Verbrennungswirkungsgrads erzielt werden (über 5 %).
- Optimierung des Ofenbetriebs 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 Strahlungsverlusten oder Wärmeverlusten über das Rauchgas (z.B. Minimierung von Wärmeverlusten durch unverbrannte Gase (H_2, 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.
- Betrieb des Wasser-Dampfsystems mit hohen Drücken
- Vorwärmung der Brennstoffe vor Aufgabe in den Kessel
- Kesselspeisewasservorwärmung mit Dampf (siehe auch 4.10.3.2)
- Vermeidung von Abgaskondensation auf den Heizflächen
- Minimierung des Eigenenergiebedarfs durch Einsatz hocheffizienter Pumpen, Entlüftungen und anderer Einrichtungen
- Optimieren der Verbrennungsbedingungen (siehe auch 4.15.2)

- Primärmaßnahmen zur Minderung von CO-Emissionen umfassen:
  - gute Verbrennungsführung
  - gleichmäßige Einbringung des Flüssigbrennstoffs in die Nachbrennzone
  - gute Durchmischung der Rauchgase
  - katalytische Nachverbrennung.

Ökologischer Nutzen

Kessel und Feuerungsanlagen emittieren, insbesondere bei Feuerung 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. Der niedrige SO_2-Gehalt von Rauchgasen aus gasbefeuerten Kesseln erlaubt eine Absenkung der Kamintemperaturen auf 150 °C. Hierdurch erhöht sich der energetische Wirkungsgrad verbunden mit einer Verringerung des CO_2-Ausstoßes.

Die mit Primärmaßnahmen in Feuerungsanlagen und Kesseln erreichbaren Emissionswerte für die einzelnen Luftschadstoffe sind in Tabelle 4.15 bis Tabelle 4.20 aufgeführt. Auf weitere Maßnahmen, wie z.B. NO_x-arme Brenner, Rauchgasentschwefelung und sonstige Verfahren 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/Nm^3 (Halbstundenmittelwerte) bezogen auf, sofern nicht anders angegeben, einen Sauerstoffgehalt von 3 % im Rauchgas. In der Spalte „Gasförmige Brennstoffe“ bezieht sich der untere Wert des angegebenen Bereichs auf Erdgas. Flüssige Raffineriebrennstoffe: Rückstand aus der thermischen Spaltung, Vakuumrückstand, usw.

	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff
Prozessöfen	5 – 80	20 - 100
Kessel	5 – 80	20 - 100
Kraftmaschinen	10 – 150	

Tabelle 4.15: Zu erwartende CO-Emissionen aus Feuerungsanlagen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung

	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff
Prozessöfen	2,75 – 3	3,2 – 3,3
Kessel	2,75 – 3	3,2 – 3,3
Angaben in kg CO_2 pro kg Brennstoff Siehe **Table 3.47**.		

Tabelle 4.16: Zu erwartende CO_2-Emissionen aus Feuerungsanlagen und Kesseln bei optimaler Brenner-/ Brennkammerauslegung

	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff	
		0.3 %N	0.8 %N
Prozessöfen	70 - 150	280 - 450	280 - 450
Kessel	100 - 300	300 - 450	350 - 600
Kraftmaschinen	250 - 400		

Tabelle 4.17: Zu erwartende NO_x-Emissionen aus Feuerungsanlagen und Kesseln bei optimaler Brenner-/ Brennkammerauslegung

	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff
Prozessöfen	<5	20 - 250
Kessel	<5	20 - 250

Tabelle 4.18: Zu erwartende Staubemissionen aus Feuerungsanlagen und Kesseln bei optimaler Brenner-/Brennkammerauslegung

Metalle (As, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, V und ihre Verbindungen) (angegeben als Summenparameter)	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff
Prozessöfen	0	5 - 10
Kessel	0	5 - 10

Tabelle 4.19: Zu erwartende Metallemissionen aus Feuerungsanlagen und Kesseln bei optimaler Brenner-/ Brennkammerauslegung

	Gasförmige Brennstoffe	Flüssiger Raffineriebrennstoff		
		0.2 %S	1 % S	3 % S
Prozessöfen	5 – 100	350	1700	5000
Kessel	5 – 100	350	1700	5000

Tabelle 4.20: Zu erwartende SO_x-Emissionen aus Feuerungsanlagen und Kesseln

Medienübergreifende Auswirkungen
Mit der Verbrennungsluftvorwärmung geht in der Regel eine Erhöhung der NO_x-Bildung einher.

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.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Deckung des Wärme- und Dampfbedarfs der Prozessanlagen

Anwendungsbeispiele
Feuerungsanlagen und Kessel unterschiedlichster Leistung sind Bestandteil jeder Raffinerie.

Literatur
[117, VDI, 2000]], [195, The world refining association, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [317, EIPPCB, 2002], [249, BMUJF, 1999], [297, Italy, 2000], [118, VROM, 1999], [268, TWG, 2001]

4.10.3.2 Kesselspeisewasseraufbereitung und -wiederverwendung

Beschreibung
Folgende Maßnahmen kommen für die Kesselspeisewasseraufbereitung und -wiederverwendung in Betracht:

1) Der Kondensatbehälter wird in der Regel mit einem Öldetektor und einem Ölskimmer ausgestattet.
2) Zur Vermeidung von Korrosionsproblemen in den Dampf- und Kondensatsystemen werden Sauerstoff und Kohlendioxid in Entgasern abgetrennt und dem Kesselspeisewasser Sauerstoffbindemittel und Korrosionsinhibitoren zugegeben. Die weitere Konditionierung des Kesselspeisewassers erfolgt durch Zugabe von Härtedispergatoren, Neutralisations- und, in einigen Fällen, Antischaummitteln.
3) Minimierung von Wärmeverlusten über das Rauchgas (unverbrannte Gase wie H_2, CO), durch unvollständigen Ausbrand (Glühverlust), Asche, Schlacke und Wärmestrahlung
4) Nutzung von Abhitze zur Kesselspeisewasservorwärmung (vor Eintritt in den Entgaser)
5) Reduzierung des Eigenenergieverbrauchs in der Kesselspeisewasseraufbereitung
6) Kesselspeisewasseraufbereitung: Hierzu werden in der Regel Ionenaustausch-, Mikrofiltrations- und Umkehrosmoseverfahren eingesetzt. Membranverfahren bieten gegenüber Ionenaustauschverfahren den Vorteil, dass kein Abwasser mit hohen Salzfrachten anfällt. Vorzugsweise sind Verfahren einzusetzen, bei denen verwertbare Rückstände (z.B. eisenhaltige Schlämme) anfallen. Für die Wasseraufbereitung sind bevorzugt Chemikalien einzusetzen, die nicht toxisch und leicht biologisch abbaubar sind. Verwendung von mineralölfreien Flockungsmitteln. Einsatz von Chemikalien, die keine oder nur geringe

Mengen an chlororganischen Verbindungen enthalten. Verzicht auf folgende Chemikalien: EDTA (und homologe Verbindungen) und dessen Salze; Aminopolycarbonsäuren und deren Salze; metallorganische Verbindungen; Chromate, Nitrite und organische Polyelektrolyte mit einem Monomergehalt von >0.1 Gew.-%. Behandlung des Abwassers aus der Kesselspeisewasseraufbereitung in einer gut ausgelegten Abwasserreinigungsanlage. Dies gilt insbesondere im Fall von Regenerierabwasser mit hohem NH_3-Gehalt aus der Kondensataufbereitung in Ionenaustauschfiltern [317, EIPPCB, 2002].

7) Kesselspeisewasserkonditionierung: Gute Praxis ist die Kesselspeisewasserkonditionierung in Kombination mit Sauerstoffzugabe, d.h. Ammoniakdosierung zur pH-Wert-Einstellung im basischen Bereich und Zugabe einer kleinen Menge Sauerstoff. Auf diese Weise kann auf die Dosierung von Hydrazin (das als krebserzeugend gilt) verzichtet und der Ammoniakbedarf gesenkt werden. Außerdem bildet sich auf den Rohrinnenwänden eine Magnetit-/Hämatitschutzschicht mit niedrigerer Oberflächenrauhigkeit, was einen geringeren Druckverlust in der Rohrleitung und somit einen niedrigeren Energieverbrauch der Pumpen bewirkt. Abwässer aus der Kesselspeisewasserkonditionierung müssen neutralisiert und anschließend in einer gut ausgelegten Abwasserreinigungsanlage behandelt werden [317, EIPPCB, 2002].
8) Mehrfache Zwischenüberhitzung des eingesetzten Dampfs

Ökologischer Nutzen
Niedrige Schadstoffbelastung des Kesselspeisewasserkondensats. Wesentlicher Vorteil für die Umwelt ist die Senkung des Wasserverbrauchs durch Mehrfachnutzung.

Medienübergreifende Auswirkungen
Bei Dosierung von Antischaummitteln kann eventuell eine biologische Abwasserbehandlung erforderlich werden. Korrosionsinhibitoren sind nicht biologisch abbaubar und können daher in der Abwasserreinigungsanlage nicht entfernt werden.

Betriebsdaten
Kesselspeisewasser sollte nicht recycelt oder dem Entsalzer zugeführt werden.

Anwendbarkeit
Wenn Kondensataufbereitung und Entgaser räumlich weit voneinander getrennt sind, ist eine wasserwirtschafliche Integration durch Wiederverwendung des Kesselspeisewasserkondensats als Zusatzwasser für den Entgaser oder zur Kesselspeisewasservorwärmung unter Umständen wirtschaftlich nicht sinnvoll.

Wirtschaftlichkeit
Die Wahl der Kesselspeisewasserquelle richtet sich nach den standortspezifischen Gegebenheiten und Wirtschaftlichkeitsgesichtspunkten.

Treibende Kraft für die Anwendung
Kesselspeisewasser wird zur Dampferzeugung in den Kesseln benötigt.

Anwendungsbeispiele
Eine Kesselspeisewasseraufbereitung findet in einem gewissen Umfang in allen Raffinerien statt.

Literatur
[327, Broughson,], [317, EIPPCB, 2002], [316, TWG, 2000], [268, TWG, 2001]

4.10.3.3 Gasturbinen

Beschreibung
Gasturbinenanlagen sind Gegenstand des BVT-Merkblatts Großfeuerungsanlagen [317, EIPPCB, 2002]. Eine kurze Beschreibung dieser Technologie ist außerdem in Abschnitt **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)
- weitere Primärmaßnahmen, wie z.B. NO_x-arme Trockenbrennkammern (siehe auch Abschnitt 4.10.4 bis 4.10.6).
- 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 Maßnahmen erreichbaren Emissionswerte für Gasturbinen sind in der nachfolgenden Tabelle 4.21 aufgeführt.

Luftschadstoff	**Gasförmige Brennstoffe[1] in g/GJ (mg/Nm³)**	**Flüssiger Raffineriebrennstoff[2] (mg/Nm³)**
CO	(< 30)	< 50
CO_2	k.A.	k.A.
NO_x (angegeben als NO_2) @ 15 % O_2	15 – 130[3] (30 - 200) 240 – 700[3] ohne Primärmaßnahmen	250 – 450 200 mit Wassereinspitzung
Staub (@ 15 % O_2)	(<2)	<10 - 100 ohne Minderungsmaßnahmen <5 - 30 ohne Minderungsmaßnahmen
SO_x (angegeben als SO_2)	k.A.	k.A.
1 Der untere Emissionsbereich bezieht sich auf Erdgasfeuerung. 2 Gasöl/Düsentreibstoff 3 Emissionsbereich abhängig von der Bauart der Gasturbine		

Tabelle 4.21: Zu erwartende Luftemissionen bei optimal ausgelegten Gasturbinen

Medienübergreifende Auswirkungen
Die Dampfeinspritzung führt prinzipiell zu höheren CO- und Kohlenwasserstoffemissionen. Sofern kein Dampf in der Raffinerie zur Verfügung steht, muss dieser erzeugt werden.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Dampfeinspritzung für eine 85MW_e Gasturbine. Verringerung der NO_x-Emissionen von 500 mg/Nm³ @ 15 % O_2 auf 50 - 80 mg/Nm³ @ 15 % O_2. Investitionskosten (1998): EUR 3,4 Mio. (einschließlich Kosten für die Dampferzeugung) Betriebskosten: EUR 0,8 Mio. (ohne Kapitalkosten).

Treibende Kraft für die Anwendung
Technologie zur Stromerzeugung

Anwendungsbeispiele
Gasturbinenanlagen werden in zahlreichen Raffinerien eingesetzt. Kombinierte Gas- und Dampfturbinenkraftwerke 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 GuD-Technologie sind der Austausch älterer ölbefeuerter Kessel, die Senkung der Betriebskosten und eine größere Unabhängigkeit von externen Energieversorgungsunternehmen.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [118, VROM, 1999], [115, CONCAWE, 1999].

4.10.3.4 Kraft-Wärmekopplungsanlagen (KWK)

Beschreibung
Eine kurze Beschreibung dieser Technologie ist unter Abschnitt **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 CO_2-Emissionen. Während sich für die EVU der Brennstoffverbrauch und alle damit verbundenen Emissionen verringern, können sich allerdings für die Raffinerie der Brennstoffverbrauch und damit die Emissionen 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 kommen die Umweltvorteile des geringeren Brennstoffverbrauchs und der damit verbundenen Emissionsminderung ausschließlich der Raffinerie zu Gute.

Medienübergreifende Auswirkungen
Bislang sind keine medienübergreifenden Auswirkungen bekannt.

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 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
Uneingeschränkt 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 Betracht kommen.

Treibende Kraft für die Anwendung
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 Dampfturbinenkraftwerke (CCGT-Kraftwerke) oder Heizkraftwerke (KWK) zur Deckung des Eigenbedarfs an Dampf und Strom errichtet. Gründe für die Investition in diese Technologie sind der Austausch älterer ölbefeuerter Kessel, die Senkung der Betriebskosten und eine größere Unabhängigkeit von externen Energieversorgungsunternehmen.

Literatur
[118, VROM, 1999]

4.10.3.5 Schweröl- oder Koksvergasung (IGCC)

Beschreibung
Als weitere Energieerzeugungstechnologie kommen Kombikraftwerke mit integrierter Vergasung (IGCC) in Betracht. Diese Technologie ermöglicht die Erzeugung von Dampf, Wasserstoff (Option) (siehe Abschnitt **2.14**) und Strom aus verschiedensten Brennstoffen mit niedrigem Heizwert bei maximalem Wirkungsgrad. Eine nähere Beschreibung ist unter Abschnitt **2.10** zu finden.

Ökologischer Nutzen
Das mit diesem Verfahren erzeugte Synthesegas hat einen Schwefelgehalt von 0,01 – 0,05 % und kann als Raffinerieheizgas zur Erzeugung von Strom/Dampf oder als Ausgangsstoff zur Erzeugung von Wasserstoff

und Chemikalien 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 % der Brennstoffmischung ausmachen. Durch Einsatz von Heißgasreinigungssystemen können der Anlagenwirkungsgrads gesteigert und die Anlagenkosten gesenkt werden. Die mit dieser Technologie erreichbaren Emissionswerte stellen sich wie folgt dar: SO_2 50 mg/Nm^3, NO_x 65 mg/Nm^3 @ 3 % O_2, Staub 5 mg/Nm^3 und Kohlenmonoxid 10 - 30 mg/Nm^3.

Gegenüber konventionellen Kraftwerken zur Strom-/Dampferzeugung zeichnen sich IGCC-Anlagen durch wesentlich niedrigere Emissionen aus. SO_2-Konzentrationen im Raffinerieabgas verringern sich um 80 %, allerdings auf Kosten höherer CO_2-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 Metallen, 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. Das Rußprodukt besteht zu 50 - 75 Gew.-% aus V_2O_5-Rückstand und kann an Metall-Recycler verkauft werden. Der IGCC-Komplex ist desweitern mit allen erforderlichen Nebenanlagen einschließlich Kühlwassersystemen (Mischsystem mit offenem Meerwasserkreislauf für Großverbraucher und einem geschlossenen Reinwasserkreislauf für die übrigen Verbraucher), Systemen für vollentsalztes Wasser, Druckluft, Stickstoff, Brauchwasser, Heizgasnetzen, Löschwasser- und Fackelsystemen, Lagereinrichtungen, elektrischen Verteilern, Gebäuden, usw. ausgestattet.

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 und 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 und der thermischen Spaltung, usw.) vergast und anschließend in Wärme und elektrischen Strom umgewandelt werden.

Wirtschaftlichkeit
Tabelle 4.22 (nächste Seite) zeigt eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel von zwei IGCC-Anlagen in europäischen Raffinerien.

Anwendungsbeispiel(e)
Bei dem IGCC-Konzept handelt es sich um eine relative neue Technologie für den Kraftwerkssektor. Die 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 haben. Neu dagegen ist die Integration (das “I” in IGCC) dieser Teilanlagen. Während die Ölvergasung seit vielen Jahren großtechnisch im Einsatz ist, ist die Vergasung von

schweren Rückständen nach dem IGCC-Konzept 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.

Raffineriekapazität	5	Mt/a
Kenndaten der Raffinerie: Eingesetzte Raffineriebrennstoffe Erzeugte Rauchgasmenge insgesamt SO_x-Emissionen (angegeben als SO_2) vor Inbetriebnahme der IGCC-Anlage Emittierte SO_x-Menge	 120.000 Flüssigbrennstoff 180.000 gasförmiger Brennstoff $1.68x10^9$ 5000 (für flüssige Raffineriebrennstoffe mit 3 % S) 8400	 t/a Nm^3/a mg/Nm^3 t/a
Minderungsgrad 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 - 3500	cts @ 150 ºC
	Schwefelgehalt: 3.5 - 7	%
	Metallgehalt: 300 - 800	ppm
	Heizwert: 8800 - 9200	kcal/kg

Tabelle 4.22: Wirtschaftlichkeitsbetrachtung am Beispiel von zwei IGCC-Kraftwerken in europäischen Raffinerien

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [297, Italy, 2000], [320, Italy, 1996]

4.10.3.6 Wirbelschichtdampferzeuger

Beschreibung
Eine Alternative für die Entsorgung von schwerem Rückstandsöl und 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 unreagiertem 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 zusätzlichem Dampf-/Strombedarf kann die Kombination eines Wirbelschichtdampferzeugers mit einer vorgeschalteten Solvententparaffinierungs- oder Delayed-Coking-Anlage eine kostengünstige Lösung darstellen.

Wirtschaftlichkeit
In der Regel kostengünstiger als die Vergasung.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Anfalls fester Abfallstoffe.

Literatur
[118, 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 Sekundärmaßahmen 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. In vorliegenden Abschnitt werden sowohl Primär- als auch Sekundärmaßnahmen behandelt. Tabelle 4.23 gibt einen Überblick über die für Energiesysteme in Betracht kommenden Primär- und Sekundärmaßnahmen.

Minderungsmaßnahme	Prozessöfen	Kessel	Gasturbinen
Primärmaßnahmen (prozessintegriert)	NO_x-arme Brenner Ultra-low-NO_x-Brenner Gestufte Verbrennung	Rauchgasrezirkulierung Ultra-Low-NO_x-Brenner NO_x-arme Brenner Gestufte Verbrennung	NO_x-arme Trockenbrennkammern Dampfeinspritzung Wassereinspritzung NO_x-arme Brennkammern
Sekundärmaßnahmen (End-of-Pipe)	SCR SNCR	SCR SNCR	SCR

Tabelle 4.23: Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung für Energiesysteme

4.10.4.1 NO_x-arme Brenner

Beschreibung

NO_x-arme Brenner mit gestufter Verbrennungsluftzuführung oder gestufter Brennstoffaufgabe werden mit dem Ziel eingesetzt, Temperaturspitzen zu reduzieren, den Sauerstoffgehalt in der Hauptverbrennungszone herabzusetzen und die Verweilzeit in der Hochtemperaturzone zu verkürzen, um so der Bildung von thermischem NO_x entgegenzuwirken. Die gestufte Brennstoffzufuhr bewirkt außerdem einen Nachverbrennungseffekt und somit eine weitere Reduzierung von NO_x. Ultra-low-NO_x-Brenner arbeiten nach dem gleichen Prinzip wie NO_x-arme Brenner, wobei zusätzlich eine interne Rauchgasrezirkulierung stattfindet, die eine weitere NO_x-Minderung bewirkt.

Ökologischer Nutzen

Mit NO_x-armen Brennern sind NO_x-Minderungsgrade von 40 - 60 % bei gasförmigen Brennstoffen und 30 - 50 % bei Flüssigbrennstoffen erreichbar. Mit Ultra-low-NO_x-Brennern ausgestattete Prozessöfen und Kessel erreichen NO_x-Minderungsgrade von 60 - 75 %. Tabelle 4.24 gibt einen Überblick über die erreichbaren Emissionswerte für verschiedene Brennstoffe und Verbrennungseinrichtungen bei Einsatz von NO_x-armen Brennern.

Brennstoff	Feuerungsanlagen mit Naturumlauf oder Zwangsdurchlauf	Kessel	Gasturbinen
Raffinerieheizgas	30 – 150 (15 – 50)	30 - 150 (15 - 50)	k.A.
Flüssige Raffineriebrennstoffe (0.3 % N)	100 - 250 (25 – 70)	100 - 250 (25 - 70)	k.A.
Schwere flüssige Raffineriebrennstoffe	150 – 400	150 - 400	k.A.
Anmerkung: Angaben in mg/Nm^3 bezogen auf 3 % O_2 (Angaben in Klammern in mg/MJ)			

Tabelle 4.24: Mit NO_x-armen Brennern und Ultra-low-NO_x-Brennern erreichbare Emissionswerte für verschiedene Verbrennungseinrichtungen

Medienübergreifende Auswirkungen

Bei Ölfeuerungen besteht ein umgekehrter Zusammenhang zwischen NO_x- und staubförmigen Emissionen, d.h. mit sinkender Flammentemperatur vermindert sich die Bildung von thermischem NO_x, während die Staubemissionen ansteigen. Wie bei konventionellen Ölbrennern führt auch bei NO_x-armen Brennern die weitere Reduzierung von thermischem NO_x zur erhöhten Emissionen von Kohlenstoffpartikeln. Gleichzeitig erhöhen sich auch die CO-Emissionen.

Betriebsdaten

Die Verbrennung von Raffinerieheizgas in Ultra-low-NO_x-Brennern, ob unter Naturumlauf- oder Zwangsdurchlaufbedingungen, kann zu Flammeninstabilität führen, insbesondere bei niedriger Teillast und Fahrweise mit geringem Luftüberschuss. Hier ist besondere Sorgfalt bei der Brennermontage geboten. Um einen stabilen Betrieb und die Eignung dieser Brennertechnik für den speziellen Anwendungsfall zu gewährleisten, sollten vor Einbau der Brenner Versuche durchgeführt werden, um die Einsatzgrenzen zu ermitteln.

Anwendbarkeit

In neuen Prozessöfen und Kesselanlagen ist diese Brennertechnik leicht zu realisieren. Die jüngste Generation NO_x-armer Brenner eignet sich nicht zur Verbrennung aller Flüssigbrennstoffe. Auch ist die Nachrüstung NO_x-armer Brennertechnik in älteren Prozessöfen, die mit großen Hochleistungsbrennern ausgestattet sind, nicht möglich. Je nach Auslegung und Bauart der Feuerungsanlage kann sich die Nachrüstung NO_x-armer Brenner einfach oder schwierig gestalten oder aufgrund des großen Flammenvolumens größere Ofenumbauten erfordern. Wegen der größeren Länge von NO_x-armen Brennern kommt eine Nachrüstung für Öfen mit geringem Bodenabstand eventuell nicht in Frage. Außerdem ist der NO_x-Minderungsgrad von NO_x-armen Brennern in älteren Feuerungsanlagen und Kesseln begrenzt wegen der Notwendigkeit, eine Berührung der Flammen mit den Kesselrohren zu vermeiden.

Wirtschaftlichkeit

Eine Kostenübersicht für NO_x-arme Brenner und Ultra-low-NO_x-Brenner in verschiedenen Anwendungen ist der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

	Ultra-low-NO_x-Brenner zur Verbrennung von Raffinerieblendgas in Prozessöfen und Kesseln	NO_x-arme Brenner zur Verbrennung von flüssigem Rückständen in Kesseln	NO_x-arme Brenner zur Verbrennung von flüssigen Rückständen in Prozessöfen
Bis zu ppm @ 3 % O_2	30	150	150
Investitionskosten (1998) (in Mio. EUR)	0,2 – 0,6	0.3 - 0.9	0,3 – 0,9
Betriebskosten pro Jahr (ohne Kapitalkosten) (in Mio. EUR)	keine	0 – 0,02	0 – 0,02

Raffineriekapazität	5	Mt/a
Brennstoffverbrauch	120.000 (flüssige Raffineriebrennstoffe) 180.000 (Raffinerieheizgas)	t/a
Rauchgasvolumenstrom	$3x10^9$	Nm^3/a
Minderungsgrad der NO_x-armen Brenner	10 - 50	%
NO_x-Emissionen (angegeben als NO_2)	100 - 250	mg/Nm^3
Investitionskosten	0,5 – 1,0	Mio. EUR

Anwendung	**Investitionskosten**	**Weitere Informationen**
Brenneraustausch in einem typischen Rohölvorwärmofen mit 40 Brennern (Zwangsdurchlaufbedingungen)	EUR 3,3 Mio. (GBP 2 Mio.)	einschließlich einer gleichzeitigen Ertüchtigung der Verbrennungsluft-, Brennstoff- und Regelsysteme
Austausch von konventionellen Brennern durch NO_x-arme Brenner	EUR 0,3 bis 0,9 Mio. pro Brenner	
Austausch der Brenner in den beiden Rohölvorwärmöfen	EUR 4.2 Mio. (SEK 35 Mio. (1998))	
Nachrüstung		Erfordert i.d.R. größere Umbauten am Ofenboden und –gerüst sowie eine Änderung des Regelsystems, wodurch sich die Investitionskosten wesentlich erhöhen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der NO_x-Emissionen

Anwendungsbeispiele
Es gibt zahlreiche Anwendungsbeispiele in Raffinerien.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [107, Janson, 1999], [348, Ashworth Leininger Group, 2001]

4.10.4.2 NO_x-arme Trockenbrennkammern

Beschreibung
Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen zu finden.

Ökologischer Nutzen
Verminderung der NO_x-Emissionen um 90 % in erdgasbefeuerten Gasturbinen.

Brennstoff	**Prozessöfen**	**Kessel**	**Gasturbinen**
Raffinerieheizgas	n/a	n/a	50 - 100 (40 - 60)
Leichtes Heizöl	n/a	n/a	k.A.
Schweres Heizöl	n/a	n/a	k.A.
Anmerkung: Angaben in mg/Nm^3 @ 15 % O_2 (g/GJ); n/a: nicht anwendbar			

Tabelle 4.25: Erreichbare NO_x-Emissionswerte mit NO_x-armen Trockenbrennkammern für verschiedene Verbrennungseinrichtungen

Anwendbarkeit
Geeignet für Gasturbinen. NO_x-arme Trockenbrennkammern für Gasturbinen, die mit Raffinerieblendgas mit einem Wasserstoffgehalt von über 5 bis 10 Vol.-% befeuert werden, sind nicht auf dem Markt erhältlich.

Wirtschaftlichkeit
Für eine Turbine mit einer Leistung von 85 MWe belaufen sich die Investitionskosten auf EUR 2,2 Mio. (1998). Betriebskosten fallen keine an.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der NO_x-Emissionen

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [316, TWG, 2000]

4.10.4.3 Rauchgasrezirkulierung

Beschreibung
Die externe Rauchgasrezirkulierung wird in Kesseln und Prozessöfen angewendet, um den Verdünnungseffekt zu erhöhen und somit die Verbrennungstemperatur herabzusetzen. In der Regel werden 20 % des Rauchgases vom Kesselaustritt zum Brenner zurückgeführt und dort der Verbrennungsluft zugemischt.

Ökologischer Nutzen
Durch Rauchgasrezirkulierung und Zumischung zur Verbrennungsluft kann eine weitere Reduzierung der NO_x-Bildung erreicht werden.

Brennstoff	Prozessöfen	Kessel	Gasturbinen
Raffinerieheizgas	k.A.	k.A.	n/a
Heizöl L (LCP)	k.A.	k.A.	n/a
Heizöl S	k.A.	k.A.	n/a

Tabelle 4.26: Erreichbare NO_x-Emissionswerte bei Rauchgasrezirkulierung für verschiedene Verbrennungseinrichtungen

Betriebsdaten
Die Regelung der Rauchgasrezirkulierung gestaltet sich speziell bei niedriger Teillast schwierig.

Anwendbarkeit
Diese Maßnahme wird in Kesseln und Prozessöfen angewendet. Die Nachrüstung einer Rauchgasrezirkulierung in bestehenden Kesseln ist problematisch wegen der resultierenden höheren hydraulischen Last und der Verlagerung der Wärmelast in den Konvektionsteil.

Wirtschaftlichkeit
Höhere Kosten im Vergleich zu anderen Primärmaßnahmen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von NO_x-Emissionen aus Kesseln und Prozessöfen.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [316, TWG, 2000]

4.10.4.4 Einspritzen von Verdünnungsmitteln

Beschreibung
Das Einspritzen inerter Verdünnungsmittel, wie Rauchgas, Dampf, Wasser und Stickstoff, in die Brennkammer bewirkt eine Absenkung der Flammentemperatur und folglich 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.

Brennstoff	Prozessöfen	Kessel	Gasturbinen
Raffinerieheizgas	k.A.	k.A.	50 - 80
Heizöl L	k.A.	k.A.	k.A.
Heizöl S	k.A.	k.A.	k.A.
Anmerkung: Angaben in mg/Nm^3 @15 % O_2			

Tabelle 4.27: Erreichbare NO_x-Emissionswerte durch Einspritzen von Verdünnungsmitteln für verschiedene Verbrennungseinrichtungen

Medienübergreifende Auswirkungen
Energie zur Dampferzeugung, höhere CO- und Kohlenwasserstoffemissionen.

Betriebsdaten
Gegenüber Stickstoff führt der Einsatz von Dampf zu einem erhöhten Korrosionsrisiko.

Anwendbarkeit
Die Dampf- und Wassereinspritzung wird häufig bei Gasturbinen angewendet. Das Verfahren eignet sich sowohl für Neuanlagen als auch für Nachrüstungen und kann auch in Prozessöfen und Kesseln (siehe auch Abschnitt 4.10.5.2) eingesetzt werden. In Kesseln und Feuerungsanlagen ist die Wassereinspritzung mit technischen Schwierigkeiten verbunden. Stickstoff wird nur als Verdünnungsmittel eingesetzt, wenn dieser in der Raffinerie zur Verfügung steht.

Wirtschaftlichkeit
Da die Investitionskosten für die Wasser- oder Dampfeinspritzung niedriger sind als für eine SCR-Anlage, empfiehlt sich diese Technik als 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 beträchtlich. Außerdem entstehen hohe Wartungskosten für den Austausch der Turbinenschaufeln.

Kosten für eine 85 MW Gasturbine	**Primäre NO_x-Minderung in mit Raffinerieblendgas befeuerten Gasturbinen**
Investitionskosten (1998) (in Mio. EUR)	3.4
Betriebskosten pro Jahr (ohne Kapitalkosten) (in Mio. EUR)	0.8
Kosten / Wirksamkeit EUR/t NO_x-Minderung (einschließlich Kapitalkosten @ 15%)	1500

Andere Quellen nennen jährliche Betriebskosten in Höhe von EUR 0,9 Mio. für ein für 80 t/h ausgelegtes Dampfeinspritzsystem in einer Gasturbinenanlage.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der NO_x-Emissionen

Anwendungsbeispiele
Der Einsatz von Stickstoff als Verdünnungsmittel zur primären NO_x-Minderung in Gasturbinenanlagen wurde vor kurzem großtechnisch erprobt. Für die Demonstrationsanlage wurde Stickstoff, der als Nebenprodukt bei der Luftzerlegung in Vergasungsanlagen für Raffinerierückstände anfällt, verwendet. Im Raffineriesektor herrscht die Dampfeinspritzung vor.

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999], [115, CONCAWE, 1999], [268, 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-Neubildung aus bereits abgebauten N-Verbindungen zu unterbinden. Zusätzlich zur Absenkung der Flammentemperatur findet verstärkt ein NO-Abbau durch Kohlenwasserstoffradikale statt.

Ökologischer Nutzen
Erreichbare Emissionswerte < 100 ppm.

Anwendbarkeit
Diese Maßnahme kann auf Brennerebene angewendet werden.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der NO_x-Emissionen

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999]

4.10.4.6 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Beschreibung
Das SNCR-Verfahren, auch als thermische Entstickung bekannt, ist eine nachgeschaltete Maßnahme zur Minderung der im Verbrennungsprozess gebildeten Stickoxide. Bei diesem nichtkatalytischen Verfahren wird NO_x durch Eindüsen von Ammoniak oder Harmstoff in das Rauchgas zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Weitere Informationen hierzu sind unter Abschnitt 4.23.3 zu finden.

Ökologischer Nutzen
NO_x-Minderungsgrade zwischen 40 % und 70 % wurden in Großfeuerungsanlagen erreicht.

Brennstoff	Prozessöfen	Kessel	Gasturbinen
Raffinerieheizgas	150 – 200	150 - 200	n/a
Heizöl L (0,3 % N)	150 – 300	150 - 300	n/a
Heizöl S (0,8 % N)	200 – 400	200 - 400	n/a
Anmerkung: Angaben in mg/Nm^3 @3 % O_2			

Tabelle 4.28: Mit SNCR erreichbare NO_x-Emissionswerte für verschiedene Verbrennungseinrichtungen

Medienübergreifende Auswirkungen
Risiko von NH_3- oder Harnstoffemissionen (bei der Lagerung oder durch Ammoniakschlupf). Das Teillastverhalten ist problematisch. Weiterhin können erhöhte N_2O-Emissionen auftreten. 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. Da die Lagerung von gasförmigem Ammoniak aufgrund des hohen Gefahrenpotenzials aufwändige Sicherheitsvorkehrungen erfordert wird in der Regel bevorzugt Ammoniakwasser (25 %) eingesetzt. Die Verwendung von Harnstoff als Reduktionsmittel führt zu erhöhten CO- und N_2O-Emissionen und birgt außerdem das Risiko von Hochtemperaturkorrosion.

Betriebsdaten
Siehe 4.23.3.2.

Anwendbarkeit
Um eine nennenswerte Umsetzung zu erzielen, benötigt das SNCR-Verfahren Reaktionstemperaturen von über 650 °C. Bei Rauchgasen aus der Verbrennung von schwerem Heizöl kann sich die Anwendung des Verfahrens als schwierig erweisen. Der Platzbedarf beschränkt sich auf die Fläche für die erforderlichen Einrichtungen zur Ammoniaklagerung.

Wirtschaftlichkeit

Tabelle 4.29 zeigt eine Kostenzusammenstellung für das SNCR-Verfahren zur Entstickung von Rauchgasen aus verschiedenen Verbrennungseinrichtungen.

Werte für eine Anlage mit einer Leistung von 100 GJ/h – Nachrüstung einer bestehenden Anlage	**Mit Raffinerie-blendgas befeuerte Kessel und Prozessöfen**	**Mit flüssigen Raffinerierückständen befeuerter Kessel**
bis zu ppm @ 3 % O_2	50	100
Investitionskosten (1998) (in Mio. EUR)	0,4 – 0,5	0,4 – 0,9
Betriebskosten pro Jahr (ohne Kapitalkosten) (in Mio. EUR)	0,025	0,05 – 0,07

Raffineriekapazität	5	Mt/a
Brennstoffverbrauch	120.000 (flüssige Raffineriebrennstoffe) 180.000 (Raffinerieheizgas)	t/a
Rauchgasvolumenstrom	$3x10^9$	Nm^3/a
Wirkungsgrad der SNCR	60 - 80	%
NO_x-Emissionen (als NO_2)	200	mg/Nm^3
Investitionskosten	3 – 5	Mio. EUR
Betriebskosten	0.2 - 1	Mio. EUR/a

		EUR/Einheit	**EUR/a**
Betriebsstunden (h/a)	8000		
Investitionskosten (EUR)	1.090.093		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung: Anzahl der Jahre Zinssatz (%)	 15 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)	1200	0,01 EUR/Nm^3	**118.602**
Ammoniakwasser (kg/h)	83,15	0,25 EUR/kg	**169.201**
Gesamtkosten			**442.774**
Anmerkung: Anlage zur Entstickung eines Rauchgasvolumenstroms von 250.000 Nm^3/h in einem Raffineriekraftwerk; NO_x-Minderung von 500 mg NO_x/Nm^3 bezogen auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt, auf <200 mg NO_x/Nm^3 im Reingas.			

Tabelle 4.29: Beispiele und Hauptkostenfaktoren für eine SNCR-Anlage

Für die Nachrüstung eines bestehenden Kessels mit SNCR wurden Investitionskosten von EUR 0,56 Mio. genannt, einschließlich Harnstofflagereinrichtungen. Bei Einsatz von Ammoniak als Reduktionsmittel erhöhen sich die Kosten für die Lagereinrichtungen entsprechend.

Treibende Kraft für die Anwendung

Verringerung von NO_x-Emissionen.

Anwendungsbeispiele
Dieses Verfahren wird in Raffinerien zur Rauchgasentstickung hinter Feuerungsanlagen und Kesseln eingesetzt. Für Ölfeuerungen 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/Feuerungsanlagen in 8 Raffinerien wurde das SNCR-Verfahren eingesetzt.

Literatur
[107, Janson, 1999], [115, CONCAWE, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [250, Winter, 2000], [348, Ashworth Leininger Group, 2001]

4.10.4.7 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beschreibung
Als weitere Sekundärmaßnahme zur Rauchgasentstickung kommt das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) in Betracht. Wie bei der thermischen Entstickung wird auch hier Ammoniak zur Umsetzung von NO_x zu Stickstoff und Wasser eingesetzt. Dampfförmiges Ammoniak wird über eine Düsenbatterie innig mit dem zu behandelnden Rauchgas durchmischt und anschließend über einen Katalysator geleitet, wo die Reaktion zum Abschluss gebracht wird. Eine nähere Beschreibung ist in Abschnitt 4.23.3 zu finden.

Ökologischer Nutzen
Mit dem SCR-Verfahren sind in Kessel- und Prozessofenanwendungen NO_x-Minderungsgrade von 90 - 94 % erreichbar. In einer schwedischen Raffinerie wurde ein bestehender ölbefeuerter Kessel mit einem SCR-Reaktor nachgerüstet. Die Anlage ist seit Oktober 1998 in Betrieb und erreicht Reingaswerte von 16 mg NO_x/MJ (55 mg/Nm^3, 3 % O_2). Dies entspricht einem NO_x-Minderungsgrad von etwa 94 % bei einem Ammoniakschlupf von weit unter 5 ppm. (68 MW). Im Kraftwerk der STEAG (in der Raffinerie MIDER, Deutschland) sind alle drei Kessel (mit einer Leistung von jeweils 160 t/h Dampf (100 bar, 505 ºC) bei einem Brennstoffverbrauch von 12 t/h schweres Heizöl (3,7 % S) mit einem SCR-Reaktor (High-Dust-Schaltung) ausgerüstet, um den vorgeschriebenen NO_x-Grenzwert von unter 150 mg/m³ einzuhalten. Rohgas- und Reingaswerte des Kraftwerks der Raffinerie MIDER sind nachstehend aufgeführt:

	Rohgas	**Reingas**
Rauchgasvolumenstrom, feucht (m^3/h, 7 % O_2)	171.690	188.249
Temperatur (°C)	180 – 200	bis 72
Staub (mg/m^3, 3 % O_2)	220	<10
NO_x angegeben als NO_2 (mg/m^3, 3 % O_2)	800	<150
SO_2 (mg/m^3, 3 % O_2)	6500	
SO_3 (mg/m^3, 3 % O_2)	650	<10
SO_x angegeben als SO_2 (mg/m^3, 3 % O_2)		<400

Tabelle 4.30: Kraftwerk der Raffinerie MIDER, Deutschland – Rohgas- und Reingaskonzentrationen

Medienübergreifende Auswirkungen
Risiko von NH_3-Emissionen bei überstöchiometrischer Ammoniakdosierung und Anfall von verbrauchtem Katalysator. Das Risiko von Ammoniakemissionen aus den Ammoniaklagereinrichtungen kann durch den Einsatz von Ammoniakwasser (mit einer Konzentration von 25 %) minimiert werden. Eventuell können erhöhte N_2O-Emissionen auftreten. Der NH_3-Schlupf beträgt etwa 5 ppm und steigt in der Regel mit zunehmender Katalysatorstandzeit. Bei Feuerung von schwefelhaltigen Brennstoffen werden in einer Nebenreaktion Ammoniumsulfate gebildet, die zur Inaktivierung des Katalysators sowie zu Ablagerungen und Korrosionsproblemen in den nachgeschalteten Einrichtungen führen.

Betriebsdaten
Weitere Informationen hierzu sind Abschnitt 4.23.3.2 zu entnehmen.

Anwendbarkeit

Einschränkungen bezüglich der Nachrüstung bestehender Prozessfeuerungen ergeben sich aus dem erforderlichen Platzbedarf sowie den Druck- und Temperaturerfordernissen. In Kalifornien wird die Nachrüstung von Kesseln und Prozessöfen mit SCR-Technik als technisch machbar angesehen. Die Flugasche aus der Ölverbrennung enthält Metalloxide, Ruß und Koks. Der Flugaschegehalt im unbehandelten Rauchgas aus Ölfeuerungen liegt im Bereich von 100 - 600 mg/Nm^3 (wobei sich der obere Wert auf Vakuumrückstände bezieht). Unter diesen Bedingungen besteht das Risiko, dass sich der SCR-Katalysator mit Flugasche und Sulfaten zusetzt (in Kohlefeuerungen sorgt der Sandstrahleffekt der Flugasche dafür, dass sich keine Ablagerungen auf dem Katalysator bilden können). Bedingt durch den hohen Schwefelgehalt (2,5 - 4 %) von Vakuumrückstand besteht hier grundsätzlich ein höheres Risiko bezüglich Sulfatablagerungen.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für eine SCR-Anlage bewegen sich in einem breiten Rahmen, je nach Brennstoff, Rauchgasvolumenstrom und dem erforderlichen Minderungsgrad. Für neue Kraftwerke ist von Kosten zwischen EUR 25 - 110/kW auszugehen. Die Betriebskosen sind minimal und fallen hauptsächlich für NH_3 an. Kostenbeispiele für SCR-Anlagen in Rohgas- und Reingasschaltung in Raffineriekraftwerken sind in Tabelle 4.31 und Tabelle 4.32 aufgeführt.

		EUR/Einheit	**EUR/a**
Jährliche Betriebsstunden (h/a)	8000		
Investitionskosten (EUR)	3.270.278		
Grundlagen für die jährliche Rückzahlung: Anzahl der Jahre; Zinssatz (%)	 15 6		
Jährliche Rückzahlung einschl. Zinsen (EUR/a)	336.717		
Anteilige Investitionskostens einschl. Zinsen			**336.717**
Katalysatorvolumen (m^3)	20		
Standzeit (Jahre)	15		
Katalysatoraustausch (m^3/a)	1,33	14.535 EUR/m^3	
Durchschnittl. Kosten für den Katalysatoraustausch (EUR/a)	19.379		
Katalysatoren			**19.379**
Wartung + Verschleiß (% 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**
Kosten insgesamt			**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 NO_x /Nm^3, bezogen auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt, auf eine Reingaskonzentration von <100 mg NO_x/Nm^3			

Tabelle 4.31: Hauptkostenfaktoren für eine SCR-Anlage

		EUR/Einheit	EUR/a
Betriebsstunden (h/a)	8000		
Investitionskosten (EUR)	2.180.185		
Grundlagen für die jährliche Rückzahlung: Anzahl der 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		
Katalysatoraustausch (m^3/a)	4.38	14.535 EUR/m^3	
Durchschnittl. Kosten für den Katalysatoraustausch (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**
Kosten insgesamt			**509.425**
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 NOx /Nm^3, bezogen auf den tatsächlichen Sauerstoffgehalt, auf eine Reingaskonzentration von <100 mg NO_x/Nm^3			

Tabelle 4.32: Hauptkostenfaktoren für eine SCR-Anlage

	Mit Raffinerie-blendgas befeuerte Prozessöfen und Kessel	Mit flüssigen Raffinerierück-ständen befeuerter Kessel	Mit Erdgas oder Raffinerie-blendgas befeuerte Gasturbinen
NO_x-Minderungsgrad in %	90	75	90
bis zu mg/Nm^3 @ 3 % O_2 (15% O_2 für Gasturbinen)	30	130	50
Investitionskosten (1998) (in Mio. EUR)	2,8 – 3,2	2,4 – 3,4	4,9 – 5,4
Jährliche Betriebskosten (ohne Kapitalkosten) (in Mio. EUR)	0,15	0,1 – 0,2	1,3

Leistung	68 MW	(Reformerofen in der schwedischen Raffinerie Preem)	Nm^3/h
Minderungsgrad	94	91	%
bis zu @ 3 % O_2	55 (14 - 15)	55	mg/Nm^3 (mg/MJ)
Investitionskosten (1998)	0.9	3.2	Mio. EUR (1998)

Raffineriekapazität	5	Mt/a
Brennstoffverbrauch	120.000 (flüssige Raffineriebrennstoffe) 180000 (Raffinerieheizgas)	t/a
Rauchgasvolumenstrom	$3x10^9$	Nm^3/a
Wirkungsgrad der SCR-Anlage	85	%
NO_x-Emissionen (als NO_2)	150	mg/Nm^3
Investitionskosten	15 - 20	Mio. EUR
Betriebskosten	2	Mio. EUR/a

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der NO_x-Emissionen

Anwendungsbeispiel(e)
Das SCR-Verfahren wird zur Rauchgasentstickung in FCC-Anlagen, hinter Gasturbinen, Prozesskesseln und -öfen, wie z.B. Naphtha-Reformer, Dampfreformer, Vakuumdestillations-, thermische Krack- und Rückstandshydrieranlagen eingesetzt. Darüber hinaus hat sich das SCR-Verfahren auch in Kombination mit Entstaubungseinrichtungen zur Entstickung von Rauchgasen mit hohem Staubgehalt in FCC-Anlagen und Großkraftwerken, die Kohle mit hohem Schwefelgehalt verfeuern, bewährt. Aus einer Studie über US-Raffinerien geht hervor, dass das SCR-Verfahren für 20,7 % (oder 31 Kessel/Prozessöfen) von insgesamt 150 Kesseln/Ofenanlagen zur Rauchgasentstickung eingesetzt wird. Außerdem wird das SCR-Verfahren in den acht untersuchten Raffinerien für vier Turbinen eingesetzt.

Literatur
[181, HP, 1998], [107, Janson, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [250, Winter, 2000], [115, CONCAWE, 1999], [348, Ashworth Leininger Group, 2001]

4.10.4.8 Nassentstickungsverfahren

Beschreibung
Bei diesem Verfahren wird dem Hauptwäscher zur Rauchgasentschwefelung ein Sprühwäscher vorgeschaltet. In der $DeNO_x$-Waschstufe wird NO durch Zugabe eines Additivs zu NO_2 oxidiert, das anschließend zusammen mit dem SO_2 im Hauptwäscher absorbiert wird. Der NO_2-Umsatz erfolgt nach folgender Reaktionsgleichung: $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$.

Ökologischer Nutzen
Verringerung der NO_x-Emissionen

Medienübergreifende Auswirkungen
Bei Einsatz einer Nassgaswäsche entsteht ein fester Abfallstoff als Nebenprodukt. Nitrat-haltiges Abwasser muss der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden. Aufgrund des NO-Gehalts des behandelten Rauchgases wird eventuell eine weitere NO_x-Minderung erforderlich.

Wirtschaftlichkeit
Bei Anwendung in Kombination mit einer Nasswäsche zur Rauchgasentschwefelung bietet dieses Verfahren den Vorteil niedrigerer Investitionskosten.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Stickoxidemissionen.

Anwendungsbeispiele
Das Verfahren wird in der Regel in Anlagen zur Salpetersäureherstellung eingesetzt.

Literatur
[108, USAEPA, 1995]

4.10.4.9 Katalytische Reduktion von CO und NO_x

Beschreibung
Dieses Verfahren arbeitet mit nur einem Katalysator, der abwechselnd beladen (Oxidation/Absorption) und regeneriert wird. Am Katalysator erfolgt gleichzeitig die Oxidation von CO zu CO_2 und NO zu NO_2, wobei das gebildete NO_2 an der Kaliumcarbonatbeschichtung des Katalysators absorbiert wird. Zur Regenerierung des Katalysators wird unter Ausschluss von Sauerstoff ein Regenerationsgasgemisch bestehend aus Dampf, Wasserstoff und Kohlendioxid über die Katalysatoroberfläche geleitet. Dabei werden die Nitrate zu Stickstoff reduziert. Zur SO_2-Abscheidung sowie zum Schutz des Katalysators bei Verfeuerung schwefelhaltiger Brennstoffe wird eine zusätzliche Katalysatorlage benötigt.

Da die Regenerierung eine sauerstofffreie Atmosphäre erfordert, muss die Rauchgaszufuhr zu der zu regenerierenden Katalysatorlage unterbrochen werden. Dies geschieht durch Jalousienklappen, die jeweils vor und nach den einzelnen Katalysatorlagen angeordnet sind. Während des Regenerierbetriebs sind diese Jalousienklappen geschlossen und das Regeneriergasventil ist geöffnet.

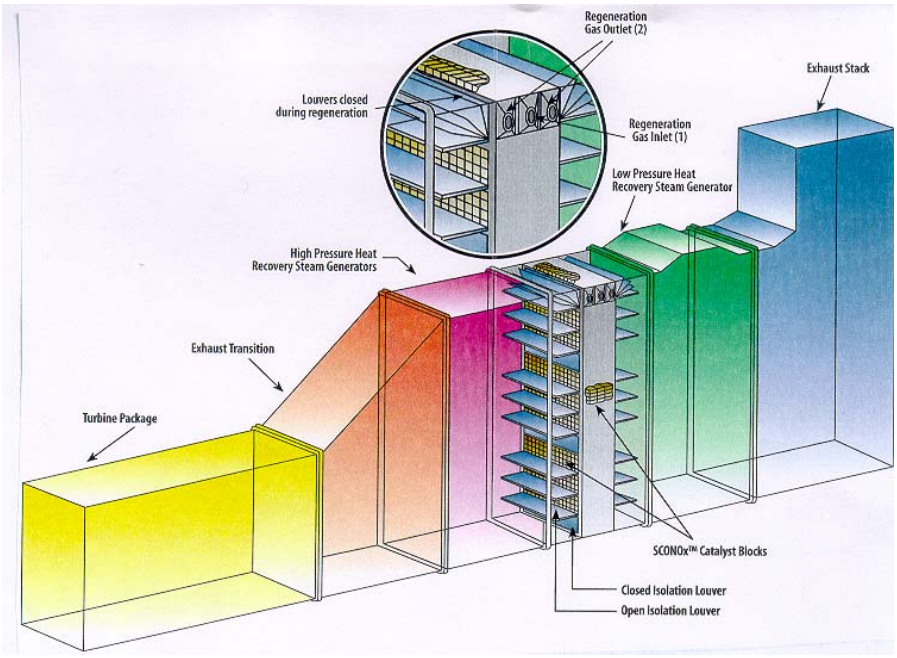


Abb. 4.3: Schema des katalytischen Reaktorsystems

Legende:
Turbine Package = Turbinenanlage
Exhaust Transition = Abgasstutzen
High-Pressure Heat Recovery Steam Generators = Hochdruck-Abhitzekessel
Louvres closed during regeneration = Regenerierung - Jalousienklappen geschlossen
Regeneration Gas Outlet (2) = Austritt Regeneriergas (2)
Regeneration Gas Inlet (1) = Eintritt Regeneriergas (1)
Low-Pressure Heat Recovery Steam Generators = Niederdruck-Abhitzekessel
Exhaust Stack = Kamin
SONOx™ catalyst blocks = SONOx™ Katalysatormodule
Closed Isolation Louvre = Jalousienklappe geschlossen
Open Isolation Louvre = Jalousienklappe geöffnet

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 können erreicht werden:

- NO_x-Emissionen unter 2 ppm (4 mg/Nm^3, angegeben als NO_2, bezogen auf Normbedingungen 0 ºC; 1013 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
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 einmal 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 Elektrizität für die Steuer- und Regelsysteme, Armaturen und Stellantriebe, Erdgas sowie Dampf zur Erzeugung von Regeneriergas und als Trägermedium. Der Druckverlust des Katalysators liegt normalerweise zwischen 8,5 mbar und 15 mbar. Die optimalen Betriebstemperaturen liegen zwischen 150 °C und 370 °C. Für eine Gasturbine mit einer Leistung von 25 MW werden 1590 kg/h Dampf (333 bis 389 ºC) und 14 kg/h Erdgas benötigt.

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 werden. Das System kann wie konventionelle SCR-Reaktoren hinter dem Kessel oder im Abhitzekesselsystem angeordnet werden. Der Platzbedarf ist vergleichbar mit dem von konventionellen SCR-Reaktoren.

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 8000 Betriebsstunden pro Jahr und eine NO_x-Minderung von 25 ppm auf 5 ppm (50 bis 10 mg/Nm^3, angegeben als NO_2, bei Normbedingungen 0 ºC; 1013 mbar) entsprechend einer NO_x-Reduzierung von ca. 666 t/a. Berücksichtigt wurden Investitionskosten, Betriebs- & Wartungskosten sowie indirekte Kosten pro Jahr.

Kosten	**Mio. EUR**	**Berücksichtigt:**
Investitionskosten	19,2	Lieferung, Montage und Inbetriebnahme
Betriebs- und Wartungskosten	1,6	Allgemeine Instandhaltung Dampf- und Ergasverbrauch für die Katalysatorregenerierung Systemdruckverlust (ca. 10 mbar) (umgerechnet auf Stromverbrauch) Durchschnittl. Kosten pro Jahr für Katalysatoraustausch (Katalysatorstandzeit: 7 Jahre für die rohgasseitig erste Katalysatorlage) Katalysatorentsorgung/Erlös für Edelmetalle

Zusätzliche indirekte Kosten pro Jahr sind nicht berücksichtigt.

Bei einer NO_x-Minderung von 25 ppm auf 2 ppm (von 50 auf 4 mg/Nm^3, angegeben als NO_2 , bei Normbedingungen 0 ºC; 1013 mbar) erhöhen sich die Investitionskosten aufgrund des zusätzlich benötigten Katalysators entsprechend. Weiterhin erhöhen sich aufgrund des höheren Erdgas- und Energieverbrauchs sowie des höheren Druckverlusts die Betriebs- und Wartungskosten.

Eine weitere Quelle nennt Investitionskosten von EUR 6.2 Mio. für den Einsatz dieses Verfahrens hinter eine 25 MWe Gasturbine. Die jährlichen Betriebskosten werden auf ca. EUR 0,42 Mio. veranschlagt, einschließlich Wartung, Dampf und Erdgas, Druckverlust der Anlage und Kosten für den Katalysatoraustausch.

Treibende Kraft für die Anwendung
Einhaltung von extrem niedrigen Emissionsgrenzwerten für NO_x und Einschränkungen bezüglich Entstickungsverfahren auf Basis Ammoniak in dicht besiedelten Regionen.

Anwendungsbeispiele
Diese Technologie wird in den USA in kleinen gasbefeuerten Kraftwerken eingesetzt.

Literatur
[276, Alstom Power, 2000], [268, TWG, 2001]

4.10.4.10 Kombinierte Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung

In der nachfolgenden Tabelle sind Kostenbeispiele für kombinierte Primär- und Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Minderung in Raffinerien zusammengestellt.

ENERGIEERZEUGUNGS-ANLAGE	**Mit Raffinerieblendgas befeuerte Prozessöfen und Kessel**		**Mit Raffinerie-blendgas befeuerte Gasturbinen**	**Erdgasbe-feuerte Gas-turbinen**
$DeNO_x$-Technologie	Rauchgasre-zirkulierung plus NO_x-armer Brenner	Ultra-Low-NO_x-Brenner plus SCR	Dampfein-spritzung plus SCR	NO_x-arme Trockenbrenn-kammern plus SCR
NO_x-Minderungsgrad (%)	70	90+	98 - 99	98
bis ppm @ 3 % O_2	45	10	3 - 6	5
Investitionskosten (1998) (in Mio. EUR)	0,9	2,1 – 3,5	8,3	7,2
Betriebskosten pro Jahr (ohne Kapitalkosten) (in Mio. EUR)	0,08	0,15 – 0,26	2.1	1,2
Kostenwirksamkeit EUR/t NO_x-Minderung (einschl. Kapitalkosten @ 15%)	2.000 – 4.300	9.100-10.500 9.000		9.100 – 10.500 9.000
Weitere Auswirkungen	Zusätzliche Energie für Gebläse	Risiko von NH_3-Emissionen, Entsorgung/ Regenerierung des Katalysators, potentielle Beeinträchtigung der thermischen Leistung	Risiko von NH_3-Emissionen, Entsorgung/ Regenerierung des Katalysators	Energie zur Dampfer-zeugung, Risiko von NH_3- und erhöhten CO-Emissionen, Entsorgung/ Regenerierung des Katalysators

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [268, TWG, 2001]

4.10.5 Maßnahmen zur Minderung von staubförmigen Emissionen

Soweit keine schweren Rückstände als Brennstoff eingesetzt werden, sind die Staubemissionen (einschl. staubgebundene Schwermetalle) aus Raffineriefeuerungsanlagen 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 hat eine günstige Auswirkung auf die staubhaltigen Emissionen. Bezüglich erreichbarer Reingasstaubgehalte, medienübergreifender Auswirkungen, Betriebsdaten, Anwendbarkeit und Wirtschaftlichkeit wird auf Abschnitt 4.10.2 verwiesen.

4.10.5.2 Dampfzerstäubung

Beschreibung
Aufgabe des flüssigen Raffineriebrennstoffs zusammen mit zerstäubtem Dampf zur Senkung der Feststoffbeladung.

Ökologischer Nutzen
Rauchgase aus älteren, mit flüssigem Raffineriebrennstoff befeuerten Feuerungsanlagen können Staubgehalte zwischen 500 - 1000 mg/Nm^3 aufweisen. Mit neuen optimierten Brennern mit Dampfzerstäubung sind Emissionswerte von deutlich unter 200 mg/Nm^3 erreichbar. Bei Kesseln liegen diese Werte im Durchschnitt niedriger. Für Flüssigbrennstofffeuerung (Feststoffgehalt) liegen die typischen Staubemissionen bei Einsatz NO_x-armer Brenner mit Dampfzerstäubung derzeit im Bereich von 150 - 500 mg/Nm^3.

Anwendbarkeit
Die Dampfzerstäubung ist ein gängiges Verfahren für mit Flüssigbrennstoffen betriebene Feuerungsanlagen/Kessel.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von staubförmigen Emissionen.

Literatur
[118, VROM, 1999]

4.10.5.3 Filternde Abscheider

Beschreibung
Siehe Abschnitt 4.23.4.

Ökologischer Nutzen
Siehe Abschnitt 4.23.4. Reingasstaubgehalte < 5 mg/Nm^3 sind erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen
Druckverlust. Die Standzeit der Filtermedien ist begrenzt. Ausgetauschte Filtermedien müssen entsorgt werden.

Betriebsdaten
Der Bedarf an Betriebsmitteln (z.B. Druckluft) ist gering. Weitere Informationen sind in Abschnitt 4.23.4 zu finden.

Anwendbarkeit
Bei Heizölfeuerungen können Probleme durch irreversible Einlagerung von „klebrigen“ Rußpartikeln in das Filtergewebe auftreten. Filternde Abscheider werden in der Regel zur Entstaubung von Rauchgasvolumenströmen unter 50.000 Nm^3/h eingesetzt.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten hängen im einzelnen von der jeweiligen Anlage ab. Die Betriebskosten sind niedrig, doch müssen die Filtermedien in der Regel alle 1-2 Jahre ausgetauscht werden.

Anwendungsbeispiele
Gewebefilter werden in zahlreichen europäischen Kraftwerken eingesetzt.

Literatur
[250, Winter, 2000], [118, VROM, 1999]

4.10.5.4 Elektrofilter

Beschreibung
Eine nähere Beschreibung ist unter Abschnitt 4.23.4. zu finden.

Ökologischer Nutzen
Mit Elektrofiltern sind Reingasstaubgehalte von 5 - 50 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 2000 mg/Nm^3 auftreten. Elektrofilter und vergleichbare Entstaubungseinrichtungen gewährleisten eine wirkungsvolle Staubabscheidung auf ein akzeptables Restniveau während des Normalbetriebs, sind jedoch nicht für Staubspitzen ausgelegt. Die i.d.R. höheren durchschnittlichen Reingaswerte von Elektrofiltern zur Entstaubung von Prozessöfen sind auf Staubspitzen während des Rußblasens zurückzuführen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Stromverbrauch. Weitere Information sind Abschnitt 4.23.4 zu entnehmen.

Betriebsdaten
Elektrofilter verbrauchen elektrischen Strom. Weitere Information in Abschnitt 4.23.4

Anwendbarkeit
Elektrofilter werden vielfach in FCC-Anlagen, Wärmekraftwerken und Abfallverbrennungsanlagen eingesetzt. Sie eignen sich sowohl für Neuanlagen als auch für Nachrüstungen. Der Platzbedarf für die Installation ist beträchtlich.

Wirtschaftlichkeit
Typische Investitionskosten (betriebsbereite Erstellung) für ein Elektrofilter liegen im Bereich von EUR 1 – 3,8 Mio.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Staub- und Metallemissionen.

Anwendungsbeispiele
Zur Entstaubung von Rauchgasen aus der Verbrennung von schwerem Heizöl werden überwiegend Nasselektrofilter eingesetzt.

Literatur
[247, UBA Austria, 1998], [45, Sema and Sofres, 1991]

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 SO_2-Emissionen umfassen Brennstoffoptimierung (siehe 4.10.1), Brennstoffentschwefelung (Hydrotreatment, siehe 4.10.2.3) oder die Rauchgasentschwefelung. Je niedriger der Schwefelgehalt des Brennstoffs, umso niedriger ist die

Schwefeloxidemission. Nachstehend werden Maßnahmen zur Rauchgasentschwefelung einschließlich Additivzugabe zum Brennstoff beschrieben. Eine allgemeine Beschreibung dieser Verfahren ist in 4.23.5.4 zu finden.

4.10.6.1 Additivzugabe zum Brennstoff

Beschreibung
Zugabe von Kalk oder Kalkstein zum Brennstoff zur Einbindung von Schwefeloxiden.

Ökologischer Nutzen
Durch Additivzugabe zum Brennstoff lassen sich theoretisch SO_2-Minderungsgrade von 90 % erreichen. Allerdings würde dies eine Kalksteindosierung von 100 % über dem theoretisch erforderlichen Wert erfordern.

Medienübergreifende Auswirkungen
Als Reaktionsprodukt entsteht ein Kalkstein-/Gipsgemisch, das entsorgt werden muss.

Anwendbarkeit
In konventionellen Raffineriekesseln und Feuerungsanlagen ist eine In-situ-Entschwefelung durch Kalk- oder Kalksteinzugabe in die Brennkammer nicht möglich. Bei Wirbelschicht- oder zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen bzw. –dampferzeugern, die mit Petrolkoks oder schwerem Bitumen aus der Solvententasphaltierung befeuert werden, bietet sich die Kalk-/ Kalksteineindüsung in die Brennkammer als Maßnahme zur SO_2-Minderung an.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Schwefeloxidemissionen.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991]

4.10.6.2 Rauchgasentschwefelungsverfahren

Beschreibung
Folgende Verfahren kommen zur Rauchgasentschwefelung in Frage: Kalksteinwaschverfahren, Walter-Verfahren, Wellman-Lord-Verfahren, Sprühabsorption, TAV, DESONOX und Meerwasserwäsche. Einzelheiten zu diesen Verfahren sind in Abschnitt 4.23.5.4 aufgeführt.

Ökologischer Nutzen

Verfahren	**Rauchgasentschwefelung**	**Regenerative katalytische Rauchgasentschwefelung**
Minderungsgrad	90 % (500 mg/Nm^3)	95 - 98 % (250 - 100 mg/Nm^3)
Beispiel: Kapazität der Raffinerie: 5Mt/a, 120.000 t/a flüssiger Raffineriebrennstoff, 180.000 t/a Raffinerieheizgas. Rauchgasvolumenstrom 1,68x10^9 Nm^3/a SO_2-Ausgangskonzentration: 5000 mg/Nm^3 (für flüssige Raffineriebrennstoffe mit 3 % S). Gesamt-SO_2-Austoß 8400 t/a		

Neben hohen Minderungsgraden für NO_x, SO_2 und Staub ermöglichen Natronlaugewäscher auch eine wirkungsvolle Abscheidung von CO_2 als Carbonat. Eine Quelle nennt SO_2- und NO_x-Minderungsgrade von bis zu 67 % bzw. 47 %.

DESONOX-Verfahren

Reingasstaubgehalt	unter 10 mg/Nm^3 am Elektrofilteraustritt
NO_x-Minderungsgrad	90 – 94,7 %
SO_2-Minderungsgrad	94 - >96 % bei 5 Vol.-% Bezugs-O_2 und einer Temperatur von 410°C am SO_2-Reaktoreintritt.

Medienübergreifende Auswirkungen

Verfahren	Rauchgasentschwefelung	Regenerative Rauchgasentschwefelung
Weitere Auswirkungen	Erhöhter Energieverbrauch, Nebenprodukt, Transport und Lagerung des Absorptionsmittels	Erhöhter Energieverbrauch, mögliche Engpässe in der Aminwäsche

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.23.5.4.

Anwendbarkeit
Weiter Informationen sind Abschnitt 4.23.5.4 zu entnehmen. Das Verfahren eignet sich sowohl für Nachrüstungen als auch für Neuanlagen.

Wirtschaftlichkeit
Die jährlichen Betriebskosten für einen Natronlaugewäscher liegen zwischen GBP 1,1 Mio. bis etwa GBP 7 Mio. pro Raffinerie.

Verfahren	Rauchgasentschwefelung	Regenerative katalytische Rauchgasentschwefelung
Minderungsgrad	90 % (500 mg/Nm^3)	95 - 98 % (250 - 100 mg/Nm^3)
Investitionskosten (Mio. EUR)	30 - 50 (2 - 4 Rauchgasströme)	50 - 80 (2 - 4 Rauchgasströme)
Betriebskosten (Mio. EUR/a)	5	3
Beispiel: Kapazität der Raffinerie: 5Mt/a, 120.000t/a flüssige Raffineriebrennstoffe, 180.000 t/a Raffinerieheizgas. Rauchgasmenge 1,68x10^9 Nm^3/a SO_x-Ausgangskonzentration: 5000 mg/Nm^3 (für flüssige Raffineriebrennstoffe mit 3 % S). Gesamtausstoß 8400 t/a		

Die DESONOX-Anlage ist für eine Rauchgasmenge von 10^6 Nm^3/h, gemessen am Eintritt der bestehenden Saugzuggebläse, ausgelegt. Investitionskosten: EUR 100 Mio.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Schwefelemissionen

Anwendungsbeispiele
Wellman-Lord-Anlage hinter drei Ölkesseln in einem österreichischen Kraftwerk. In der Raffinerie GELA wird eine DESONOX-Anlage zur Reinigung der Rauchgase aus einem Kraftwerkskessel eingesetzt, der mit einem Brennstoffgemisch aus schwefelreichem Heizöl und schwefellreichem Petrolkoks befeuert wird. Im Kraftwerk der Raffinerie MIDER in Deutschland werden die Rauchgase aus drei Ölkesseln in Kalksteinwäschern entschwefelt. Als Brennstoffe werden hier Vakuumrückstände, Visbreakerrückstände und FCC-Slurry eingesetzt.

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [292, HMIP UK, 2000], [258, Manduzio, 2000], [297, Italy, 2000]

4.10.6.3 Meerwasserwäsche

Das Meerwasserwaschverfahren nutzt die natürliche Alkalität von Meerwasser zur SO_2-Absorption. Nähere Einzelheiten hierzu sind unter Abschnitt 4.23.5.4 aufgeführt.

4.11 Veretherung

4.11.1 Katalytische Destillation

Beschreibung
Weitere Informationen sind in Abschnitt **2.11** zu finden.

Ökologischer Nutzen
Durch den höheren Konversionsgrad verringert sich der Energieverbrauch der Anlage pro Tonne Produkt.

Betriebsdaten
Dieses Verfahren, bei dem die katalytische Umsetzung in der Destillationskolonne abläuft, bietet 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 Isoamylen-umsätze von 95 %+ erreichbar. Hierfür wird ein zusätzlicher Reaktor benötigt.

Typische Betriebsmittelverbräuche pro m^3 Produkt	Bereich je nach Technologie-Lizenzgeber	Einheit
Elektrischer Strom	1,3 – 3,1	kWh
Dampf (10,3 barÜ)	600 – 1150	kg
Dampf (3,4 barÜ)	100 – 1150	kg
Kühlwasser (ΔT=17 ºC)	1.5 – 4	m^3

Das Einfüllen und Austragen des Katalysators vor Inbetriebnahme und beim Katalysatoraustausch ist wegen der großen Arbeitshöhen mit einem Sicherheitsrisiko verbunden.

Wirtschaftlichkeit
Investitionskosten: EUR 25.000/m^3/d MTBE-Produkt.

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 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. ihre 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 Anwendung
Vermeidung von Betriebsstörungen in der biologischen Abwasserbehandlungsstufe.

Literatur
[272, Shawcross, 2000]

4.11.3 Vermeidung von Leckagen wasserlöslicher Verbindungen

Beschreibung
Die bei den Veretherungsprozessen erzeugten Ether sind in Wasser leichtlöslich. 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 Anwendung
Vermeidung einer Grund- und Oberflächenwasserverschmutzung mit Ethern.

Literatur
[349, Finnish Environmental Institute, 2001]

4.12 Gastrennverfahren

4.12.1 Verbesserung der Wärmeintegration mit vorgeschalteten Anlagen

Beschreibung
Bei der Gastrennung handelt es sich um einen relativ einfachen Prozess. Da das Temperaturniveau normalerweise zu niedrig für eine Dampferzeugung ist, sind die Möglichkeiten für eine 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.

Ökologischer Nutzen
Reduzierung des Energieverbrauchs in der Gastrennanlage und somit in der Raffinerie insgesamt.

Medienübergreifende Auswirkungen
Keine medienübergreifenden Auswirkungen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Energieverbrauchs der Raffinerie.

Anwendungsbeispiele
Gängige Technologie.

Literatur
[282, Conoco, 2000]

4.12.2 Optimierung des Kondensatabscheidesystems

Beschreibung
Neudimensionierung/Optimierung des Kondensatabscheidesystems für Gasströme und Kondensatrückführung innerhalb der Raffinerie.

Ökologischer Nutzen
Wesentliche Reduzierung des Abfallanfalls.

Anwendbarkeit
Die Maßnahme erfordert relativ geringfügige Umbauten.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Abfallanfalls.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999]

4.12.3 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. Daneben 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 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 von VOC, H_2S und anderer 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 Anwendung
Verminderung von Produktverlusten.

Anwendungsbeispiele
Programme zur Minimierung von VOC-Emissionen sind in vielen europäischen und außereuropäischen Raffinerien eingeführt.

Literatur
Abschnitt 4.23.6.1.

4.12.4 Wiederverwendung des bei der LPG-Erzeugung eingesetzten Heizgases

Beschreibung
Einsatz von heißem Heizgas zur Regenerierung der bei der LPG-Erzeugung eingesetzten Molsiebtrockner.

Ökologischer Nutzen
Das Heizgas kann zu den Heizgasbehältern geleitet und wiederverwendet anstatt abgefackelt werden.

Anwendbarkeit
Einfach umzusetzen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Abfackelmengen.

Anwendungsbeispiele
Es existieren zahlreiche Beispiele.

Literatur
[18, Irish EPA, 1992]

4.12.5 Vermeidung von Emissionen bei der LPG-Odorierung

Umschlag und Lagerung von Odoriermitteln werden im horizontalen BVT-Merkblatt Lagerung abgedeckt. 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 unter Abschnitt 4.21.21 näher beschrieben.

4.13 Wasserstoff verbrauchende Verfahren

4.13.1 Hydrotreating

Beschreibung
Siehe Abschnitt **2.13**. Zur Erhöhung des Wärmeintegrationsgrads kommen als Maßnahmen ferner die Wärmerückgewinnung aus Hochtemperatur-Prozessströmen in Abhitzekesseln sowie die Energierückgewinnung aus Hochdrucksystemen (Flüssigkeitsentspannung) in Betracht.

Ökologischer Nutzen
Verringerung von Schwefel-, Stickstoff-, Aromaten- und Staubemissionen. Neben der Abtrennung von Schwefelverbindungen werden beim Hydrotreating auch ca. 15-40% der Stickstoffverbindungen umgesetzt (höhere Minderungsgrade sind beim Hydrotreating unter sehr harten Bedingungen erreichbar).

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe hydrierende Entschwefelung unter Abschnitt 4.13.2.

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt **2.13**.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für eine Hydrotreating-Anlage sind abhängig von der Beschaffenheit des Einsatzguts und der geforderten Produktqualität. Generell sind die Prozessbedingungen umso härter, je schwerer das Einsatzgut oder je höher die Anforderungen an die Produktqualität sind. Die härteren Prozessbedingungen, unter denen das Verfahren abläuft, können eventuell zusätzliche Anlagenkomponenten, eine größere Dimensionierung der Anlagenkomponenten sowie einen Betrieb bei höheren Drücken erfordern, Faktoren die sich allesamt kostentreibend auswirken. Die Investitionskosten für eine Hydrotreating-Anlage bewegen sich in einem breiten Rahmen zwischen EUR 12 bis EUR 48 pro t/a Durchsatzleistung.

Hydrotreating-Verfahren	**Kapazität (Mt/a)**	**Typische Investitionskosten Basis: 1997 in Mio. EUR**	**Typische Betriebskosten in Mio. EUR/a**
Naphthahydrierung	1,3	50	
	1,7	58	
	2,2	68	
Hydrotreating von FCC-Einsatz (typische Einsatzprodukte sind atmosphärischer Rückstand und Vakuumgasöl)	1,1	70	
	2,2	113	20
	3,2	160	
Hydrotreating von Vakuumrückstand	1,1	90	16
	2,2	150	

Treibende Kraft für die Anwendung
Reduzierung des Schwefel- und Aromatengehalts des Einsatzprodukts.

Anwendungsbeispiele
Diese Verfahren sind in zahlreichen Raffinerien installiert.

Literatur
[166, Meyers, 1997], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [212, Hydrocarbon processing, 1998]

4.13.2 Hydrierende Entschwefelungsverfahren

Beschreibung
Siehe Abschnitt **2.13**. Zur Erhöhung des Wärmeintegrationsgrads kommen als Maßnahmen ferner die Wärmerückgewinnung aus Hochtemperatur-Prozessströmen in Abhitzekesseln sowie die Energierückgewinnung aus Hochdrucksystemen (Flüssigkeitsentspannung) in Betracht.

Ökologischer Nutzen
Absenkung des Schwefelgehalts der verschiedenen Fraktionen. Mit den neueren Hydroentschwefelungsverfahren ist eine Entschwefelung von Destillaten auf unter 10 ppm möglich. So kann zum Beispiel, je nach Produkt, Schwefelgehalt des Einsatzguts 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 Dieseltreibstoff müssen zusätzliche Fraktionen (z.B. LCO aus der FCC-Anlage) zur Produktion herangezogen werden. Diese Einsatzstoffe enthalten jedoch verschiedene aromatische Verbindungen, die unter harten Bedingungen hydriert werden müssen (hohe Temperatur, hoher Druck, Katalysatoren mit hoher Aktivität, zweistufige Verfahren).

Eine Möglichkeit zur Einhaltung der neuen verschärften Anforderungen an die Dieselqualität 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 Raffinat mit einem Schwefelgehalt von 8 ppm erzeugt werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Energieverbrauch, Anfall von Abfallstoffen und Abwasser sowie Emission von Luftschadstoffen.

Betriebsdaten
Bei Hydroentschwefelungsanlagen für Gasöl wird zusätzlich eine Hochdruckaminwäsche für den Wasserstoffkreislauf erforderlich, um eine erneute Reaktion von H_2S im Kreislaufwasserstoff mit Kohlenwasserstoffen im Einsatzöl zu vermeiden. Die Anlage arbeitet bei einem Druck von 45 bar. Der Wasserstoffverbrauch liegt bei 40 Nm³ pro Tonne Gasöl. 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 (mit einer Kapazität von 132 m^3/h) liegen bei ca. EUR 47 Mio. Überschlägige Investitionskosten für eine Hydroentschwefelungsanlage zur Aufbereitung von Rückstand zum Einsatz in der FCC-Anlage sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Durchsatzleistung, Mt/a	3,8
Betriebszeit in Tagen	335
Betriebsfaktor	0,92
Investitionskosten ohne Nebenanlagen in Mio. EUR	272
Investitionskosten für Nebenanlagen insgesamt (30 % der Hauptanlage), in Mio. EUR	82
Katalysatorkosten pro Füllung, in Mio. EUR	10
Basis: 2. Quartal 1995 US Gulf Coast	

Treibende Kraft für die Anwendung
Senkung des Schwefelgehalts im Einsatzprodukt. Die Tiefenentschwefelung ist eine Voraussetzung zur Einhaltung der Vorgaben des Programms Autoöl II. Kapitalintensive zweistufige Hydrotreating-Anlagen, die mit Edelmetallkatalysatoren in der zweiten Hydroentschwefelungsstufe arbeiten, sind zur Einhaltung des

Programms Autoöl II oder der in Deutschland vorgeschriebenen Dieselqualitäten nicht erforderlich. Allerdings können, je nach endgültiger Festlegung der Mindest-Cetanzahl durch das Europäische Parlament, für Raffinerien, die kein ausreichendes Cetanzahlniveau in ihrem Dieselpool erreichen, zweistufige Anlagen erforderlich werden. In der Regel ist in diesen Raffinerien kein Hydrocracker installiert. Zweistufige Anlagen sind ebenfalls unerlässlich für Raffinerien, die den Aromatengehalt und/oder den CFPP-Wert in ihrem Dieselpool senken müssen.

Anwendungsbeispiele
Hydroentschwefelungsverfahren werden in vielen Raffinerien eingesetzt.

Literatur
[166, Meyers, 1997].

4.13.3 Katalytische Destillation

Beschreibung
Zweistufiges Verfahren zur katalytischen Destillation von Benzin.

Ökologischer Nutzen
Herabsetzung des Schwefelgehalts von FCC-Benzin mit einem Ausgangsschwefelgehalt von 1800 ppm um 95 %. Dieses Verfahren erfordert gegenüber herkömmlichen Entschwefelungsverfahren einen geringeren Energieaufwand.

Medienübergreifende Auswirkungen
Energieverbrauch, Anfall von festen Abfallstoffen und Abwasser, Luftemissionen.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar. Dieses Verfahren kann auch zur Senkung des Benzolgehalts von Reformat eingesetzt werden.

Wirtschaftlichkeit
Für eine zweistufige Anlage zur Entschwefelung von 7950 m^3/d FCC-Benzin mit einem Ausgangsschwefelgehalt von 1800 ppm wurden Investitionskosten in Höhe von ca. EUR 20 Mio. genannt. Mit dieser Anlage wird eine Entschwefelungsleistung von 95 % erreicht.

Treibende Kraft für die Anwendung
Angesichts der vom Gesetzgeber vorgesehenen weiteren Begrenzung des Schwefelgehalts von Benzin auf 50 ppm gewinnen Verfahren zur Senkung des Schwefelgehalts zunehmend an Bedeutung.

Anwendungsbeispiele
In Europa ist mindestens eine katalytische Destillationsanlage zur Entschwefelung von FCC-Benzin mit einer Leistung von 7950 m^3/d in Betrieb.

Literatur
[247, UBA Austria, 1998]

4.13.4 On-stream-Katalysatoraustausch bei der Verarbeitung von Einsatzgut 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 auch hohe Entschwefelungs-/Entmetallisierungsraten 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 in der Regel bei einer Temperatur von 390 ºC und einem Druck von 2000 psia.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Verlängerung der Katalysatorstandzeit in Hydrotreating-Prozessen.

Anwendungsbeispiele
1997 waren 15 Anlagen mit On-stream-Katalysatoraustausch in Betrieb.

Literatur
[166, Meyers, 1997]

4.13.5 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. Weitere Informationen hierzu sind unter Abschnitt **2.13** zu finden.

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
Niedriger 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 im Bereich von EUR 0,6 – 1,2 Mio. Für in jüngerer Zeit errichtete Anlagen werden Investitionskosten von EUR 3 Mio., basierend auf einer Durchsatzleistung von 100.000 t/a, genannt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Reduzierung der Gumbildung in den nachgeschalteten Anlagen. Die hohe Flexibilität in Verbindung mit den niedrigen Kosten macht diese Technologie für Raffinerien attraktiv.

Literatur
[166, Meyers, 1997], [261, Canales, 2000]

4.13.6 Hydrierende Spaltung (Hydrocracking)

Beschreibung
Die beim Hydrocracking ablaufenden Reaktionen sind überwiegend exotherm, so dass sich hier Maßnahmen zur Wäremeintegration anbieten. Weitere Informationen über Hydrocracking-Anlagen sind unter Abschnitt **2.13** zu finden. Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

a) Ein Teil der in den Reaktoren freigesetzten Wärme kann durch Wärmeaustausch zwischen kaltem Einsatzstrom und heißem Produktstrom zurückgewonnen werden. Im Prozessofen wird das Einsatzgut auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktionswärme wird durch Einspeisen von kaltem Wasserstoff im Bereich zwischen den Katalysatorbetten abgeführt.
b) In der Fraktioniersektion werden große Wärmemengen benötigt, die durch Wärmeintegration bereitgestellt werden, um den Wärmeverbrauch zu minimieren.
c) Eine weitere Steigerung der Energieeffizienz kann durch Einsatz eines vierstufigen Abscheidersystems erreicht werden. In diesem Fall haben die der Fraktioniersektion zugeführten Krackprodukte eine wesentlich höhere Temperatur, so dass dort weniger Wärmeenergie aufgewendet werden muss.
d) Wärmerückgewinnung aus heißen Prozessströmen in Abhitzekesseln und Energierückgewinnung aus Hochdrucksystemen (Flüssigkeitsentspannung)

Ökologischer Nutzen
Senkung des Energieverbrauchs des Hydrocrackers.

Medienübergreifende Auswirkungen
Medienübergreifende Auswirkungen sind nicht bekannt.

Betriebsdaten
Eine Ertüchtigung des Prozessleitsystems ist erforderlich.

Anwendbarkeit
In einigen Fällen ist die Wärmeintegration schwer zu realisieren. Häufig ist ein Ersatz der vorhandenen Hydrocracker durch neue Anlagen mit hohem Wärmeintegrationsgrad wirtschaftlich und ökologisch nicht gerechtfertigt.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für einen wärmeintegrierten Hydrocracker liegen zwischen EUR 36 - 84 (t/a). Die jährlichen Betriebskosten belaufen sich auf 0,6 % bis 1 % der Investitionskosten. Häufig ist ein Ersatz der vorhandenen Hydrocracker durch neue Anlagen mit hohem Wärmeintegrationsgrad wirtschaftlich und ökologisch nicht gerechtfertigt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Energieverbrauchs.

Literatur
[166, Meyers, 1997], [212, Hydrocarbon processing, 1998], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [268, TWG, 2001]

4.13.7 Hydrotreating von Rückständen

Beschreibung
Siehe Abschnitt **2.13** Zur Erhöhung des Wärmeintegrationsgrads kommen als Maßnahmen ferner die Wärmerückgewinnung aus Hochtemperatur-Prozessströmen in Abhitzekesseln sowie die Energierück-gewinnung aus Hochdrucksystemen (Flüssigkeitsentspannung) in Betracht.

Ökologischer Nutzen
Umwandlung von Heizöl in leichtere Produkte und Herabsetzung der Schwefel-, Stickstoff- und Metallgehalte von Heizöl und anderen Produkten.

Medienübergreifende Auswirkungen
Als medienübergreifende Auswirkungen des Verfahrens sind eine Erhöhung des Energieverbrauchs und somit höhere CO_2-Emissionen, hauptsächlich bedingt durch den Wasserstoffeinsatz, zu nennen. Wie bereits in Abschnitt **3.14** erwähnt, ist die Wasserstofferzeugung ein sehr energieaufwändiges Verfahren, bei dem hohe CO_2-Emissionen entstehen. Wie in Abschnitt 4.13 aufgeführt, fällt bei Hydrotreating-Verfahren verbrauchter Katalysator an, der entsorgt werden muss. Außerdem entstehen große Mengen an H_2S-Gas mit direkten Konsequenzen für den Sauerwasserstripper oder die Schwefelrückgewinnungsanlagen (Erweiterung oder Neubau von SRG-Kapazitäten) Als weitere medienübergreifende Auswirkungen sind erhöhter Abfallanfall (Katalysatoren) und H_2S-beladenes Abwasser zu nennen.

Betriebsdaten
Die bei der Hydrokonversion ablaufenden Reaktionen sind überwiegend exotherm. Ein Teil der im Reaktorsystem freigesetzten Wärme wird zum Aufheizen des Einsatzstroms genutzt. In der Fraktioniersektion wird ein hohes Wärmeintegrationsniveau mit maximaler Wärmerückgewinnung realisiert. Der Wasserstoffbedarf ist abhängig vom Einsatzgut (je schwerer der Einsatz, umso höher der Wasserstoffverbrauch) und den Anforderungen an das Produkt (je niedriger der Schwefel-, Stickstoff- und Aromatengehalt der Produkte, umso höher der Wasserstoffverbrauch). In dem meisten Fällen muss zusätzlich Energie importiert werden.

Anwendbarkeit
Großtechnische Erfahrung liegt mit schwefelarmen atmosphärischen Rückständen bis hin zu Vakuum-rückständen mit hohen Schwefelgehalten und Metallgehalten von über 300 ppm vor.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für die verschiedenen Verfahrensvarianten werden maßgeblich durch die Eigenschaften des Einsatzguts und die Aufgabenstellung der Rückstands-Hydrotreating-Anlage bestimmt. Typische Investitionskosten für eine neue einsträngige Anlage mit einer Durchsatzleistung von 5000 t/d liegen im Bereich von US$ 200 - 300 Mio., wobei sich der obere Wert auf eine Anlage mit integriertem Hydrocracker bezieht.

Treibende Kraft für die Anwendung
Die Hydrokonversion ermöglicht die Umwandlung von Heizöl in leichtere Produkte.

Anwendungsbeispiel(e)
Es steht eine Vielzahl unterschiedlicher lizenzierter Verfahrensvarianten für die Hydrokonversion von Rückständen zur Verfügung. Einflussfaktoren für die Verfahrensauswahl sind die Qualität des Ausgangsmaterials (Metallgehalt und Conradson-Zahl), der erforderliche Konversionsgrad und die angestrebte Produktqualität.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [212, Hydrocarbon processing, 1998]

4.14 Wasserstoffherstellung

Wie in Abschnitt **2.14** bereits erwähnt, handelt es sich bei der Wasserstofferzeugung um keinen raffineriespezifischen Prozess. Daher gelten die nachstehenden Ausführungen auch für andere Industriebranchen (z.B. Ammoniakherstellung, chemische Industrie usw.).

4.14.1 Dampfreforming-Verfahren mit maximaler Wärmeintegration

Beschreibung

- Beim Wärmeaustausch-Dampfreforming-Verfahren entfällt der Reformerofen. Die erforderliche Reaktionswärme wird durch Wärmeaustausch mit dem zu kühlenden Austrittsgases aus dem mit Sauerstoff betriebenen Sekundärreformer in den Prozess eingebracht. Ausgangsstoff für die Wasserstofferzeugung ist Erdgas oder leichtes Naphtha.
- 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. Zur Verringerung dieser Wärmeverluste wird ein großes Abhitzesystem eingesetzt, in dem ein Großteil des Wärmeinhalts der Rauchgase zum Erzeugen und Überhitzen von Dampf genutzt wird. In gewissem Umfang ist auch eine Wärmeintegration mit dem Schwefel-Absorber und der Methanisierungsstufe möglich.

Ökologischer Nutzen

- Durch Nutzung des Wärmeinhalts der Sekundärreformer-Austrittsgase lässt sich der Energieverbrauch des Reforming-Prozesses senken.
- Die aus dem Rauchgas zurückgewonnene Wärme kann an anderer Stelle in der Raffinerie genutzt werden und reduziert somit dort den Dampfverbrauch.

Medienübergreifende Auswirkungen

Hinsichtlich des Emissionsschutzes ist die Begrenzung von NO_x-Emissionen das Hauptkriterium für die Anlagenauslegung. Andere Umweltauswirkungen wie z.B. SO_x-Emissionen oder Schadstoffeinleitung in Gewässer sind minimal, da in der Regel Brennstoffe mit niedrigem Schwefelgehalt eingesetzt werden und außer Rauchgas keinen weiteren Emissionen entstehen. NO_x-Emissionen werden wesentlich durch die Wahl des Abhitzekessels 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 entscheidend von der Flammentemperatur beeinflusst wird, ergibt sich insgesamt eine Erhöhung der NO_x-Bildung. Andere Maßnahmen zur Reduzierung des Unterfeuerungsbedarfs, wie z.B. Pre-Reforming oder Einbringen der Reaktionswärme durch Wärmeaustausch, haben keinen Einfluss auf die Flammentemperatur und führen damit zu einer Reduzierung der NO_x–Bildung. Weiterhin werden große Mengen an CO_2 freigesetzt. Pro Tonne Wasserstoff entstehen mindestens 12 t CO_2 (bzw. 7,5 t pro Tonne Dampf).

Betriebsdaten

Der Betrieb mit hohen Temperaturen und Drücken stellt hohe Anforderungen an die Dampfreformerrohre. Um den Drücken zu widerstehen, müssen die Dampfreformerrohre aus hochwertigen Legierungen gefertigt und entsprechend dickwandig ausgeführt sein. Außerdem wird ein entsprechend großer Ofenraum benötigt, um einen hohen Wärmeübergang vom Rauchgas auf die Reformerrohre zur erzielen. Diese beiden Anforderungen in Kombination machen den Dampfreformer zur größten und teuersten Komponente der Wasserstoffanlage. Aufgrund der großen Massen ist das Aufheizen und Kühlen des Dampfreformers der zeitaufwändigste Vorgang beim Anfahr- und Abfahrbetrieb. Bedingt durch die thermische Trägheit ist diese Technologie sehr anfällig für Schäden im Falle von Betriebsstörungen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit

Die relativen Wasserstoffgestehungskosten der beiden Verfahrensvarianten werden in erster Linie durch die

Kosten für das Ausgangsmaterials bestimmt. Typische Kosten für eine neue Wasserstoffanlage zur Versorgung eines Hydrotreaters für FCC-Einsatzgut oder eines Hydrocrackers mit einer Leistung von 7950 m^3/d liegen bei EUR 60 - 75 Mio. (1997).

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsverfahren. Wasserstoff wird in Raffinerien für die verschiedenen Hydrotreatingverfahren benötigt.

Anwendungsbeispiele
Bei dem Wärmeaustausch-Dampfreforming-Verfahren handelt es sich um eine neue Verfahrensvariante, die bereits in der Ammoniak- und Methanolherstellung großtechnisch erprobt ist.

Literatur
[112, Foster Wheeler Energy, 1999]

4.14.2 Koks- und Schwerölvergasung

Beschreibung
Das in der IGCC-Anlage erzeugte Synthesegas kann (nach Entschwefelung) auch zur Wasserstoffgewinnung eingesetzt werden. Weitere Informationen hierzu sind in Abschnitt **2.14**, **2.10** und 4.10.3.5 zu finden.

Ökologischer Nutzen
Koksvergasung
Zur Produktgasentschwefelung wurde ein Festbett-Entschwefelungsreaktor als letzte Stufe des Gasreinigungsstrangs hinter dem Gaserzeuger getestet. Als Absorbens wird regenerierbares Zinkferrit eingesetzt. 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 Cyanwasserstoffderivate (HCN) des im Ausgangsmaterial enthaltenen Stickstoffs. Durch Kalksteinzugabe in den Gaserzeuger können diese Komponenten reduziert werden. Ammoniak wird im Zinkferritbett des nachgeschalteten Entschwefelungsreaktors nicht absorbiert. Enthält das Ausgangsmaterial Alkalien, können diese teilweise im Gaserzeuger verdampfen und müssen eventuell mit Hilfe eines alkalischen Sorptionsmittels oder durch Kühlen des Gases vor Eintritt in das 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 Entsorgung zu größeren Umweltbelastungen führen würde. Siehe auch 4.10.3.5.

Medienübergreifende Auswirkungen
Die partielle Oxidation erfordert eine Sauerstoffanlage (Sauerstoff mit einer Reinheit von 95 - 99 %), was zu höheren Kosten führt.

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 Abwasser-behandlungsanlage (Grauwasseraufbereitung)

Die Grauwasseraufbereitungstufe dient der Behandlung des Abwasserstroms aus der Rußextraktion zusammen mit Synthesegaskondensat und eventuell dem Abwasserstrom aus dem Aminregenerator. Das Abwasser aus der Grauwasseraufbereitung wird der biologischen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt. 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 Gasströme werden einer umfassenden Gaswäsche zwecks Entfernung von Verunreinigungen unterzogen. Die Gasreinigung besteht in der Regel aus folgenden Stufen:

- 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 Sauergas und Erzeugung von Elementarschwefel in der Claus-Anlage.

Anwendbarkeit

Die relativen Kosten für die Wasserstoffgewinnung werden in erster Linie durch die Kosten für das Ausgangsmaterial bestimmt. Ein Hauptnachteil der Wasserstoffgewinnung durch Koks- oder Schwerölvergasung sind die hohen Investitions- und Betriebskosten. Diese Technologie ist nur bei hohen Anlagenkapazitäten wirtschaftlich interessant. Typische Anforderungen in Chemiewerken sind die zusätzliche Erzeugung von über 200 MWe elektrischem Strom durch Integration mit einem Kombikraftwerk (IGCC) oder die Erzeugung großer Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- oder Dampfmengen.

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für ein Kombikraftwerk mit integrierter Ölvergasung im 200+MWe Leistungsbereich liegen zwischen EUR 1300 und 1700 pro kW installierter Leistung bei einem thermischen Wirkungsgrad von etwa 40 % und einem Schwefelminderungsgrad von nahe 99 %. Da der durchschnittliche elektrische Energiebedarf einer Raffinerie in der Regel unter 80 MWe liegt, ist die Möglichkeit des Exports von überschüssiger elektrischer Energie häufig der ausschlaggebende Faktor für eine Investition in IGCC-Technologie. Andrerseits kann aber auch Hochdruckdampf ein wertvolles Vergasungsprodukt 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 das Ausgangsmaterial ab. Sofern die Kosten für Methan 65 % der Kosten für Heizöl auf einer Energiebasis nicht überschreiten, ist das Dampfreforming von Methan kostengünstiger als die Vergasung von Heizöl.

Treibende Kraft für die Anwendung

Erzeugung von Wasserstoff, Reduzierung des Anfalls von Schweröl, Stromexport und Erzeugung von Synthesegas als Ausgangsstoff für die petrochemische Industrie.

Anwendungsbeispiele

In Europa sind derzeit mindestens fünf Vergasungsanlagen in Betrieb.

Literatur

[166, Meyers, 1997], [297, Italy, 2000]

4.14.3 Wasserstoffreinigung

Beschreibung

Eine nähere Beschreibung dieses Verfahrens ist in Abschnitt **2.14** zu finden. Zur Verbesserung der Umweltschutzleistung kommen folgende Maßnahmen für die Wasserstoffreinigung in Betracht:

- Einsatz mehrerer zyklisch arbeitender Adsorber, die abwechselnd beladen und regeneriert werden. Die Regenerierung des Absorbens erfolgt durch Druckabsenkung und Spülen mit einem Spülgas zur Desorption der adsorbierten Komponenten. Das beladene Desorbat-Gas wird in der Regel in einem Behälter gesammelt und an geeigneter Stelle als Brennstoff eingesetzt.
- Eine mögliche Maßnahme zur Minderung von Luftemissionen ist der ausschließliche Einsatz von Druckwechselabsorptionsanlagen (DWA-Anlagen) zur Wasserstoffreinigung.
- Nutzung des DWA-Spülgases als Raffinerieheizgas im Reformerofen anstelle von Brennstoffen mit höherem C/H-Verhältnis.

Ökologischer Nutzen
Wiederverwendung von kohlewasserstoffhaltigem Abgas innerhalb des Prozesses.

Medienübergreifende Auswirkungen
Wegen der Wasserstoffverluste über das DWA-Restgas müssen der Reformer und eintrittsseitigen Aggregate der DWA-Anlage größer ausgeführt sein als bei einer Nasswäsche. Andrerseits kommt eine DWA-Anlage mit weniger Prozessdampf aus und benötigt keine Wärme für den Reboiler. Aufgrund der erforderlichen Hochvakuum-/Drucksysteme ist die DWA-Anlage ein großer Energieverbraucher.

Betriebsdaten
Die DWA-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. Der mit konventionellen Verfahren erzeugte Wasserstoff hat eine Reinheit von maximal 97 - 98 Vol.-%, während mit dem DWA-Verfahren Reinheitsgrade zwischen 99,9 Vol.-% und 99,999 Vol.-% erreichbar sind. Der Rest des Produktgases besteht hauptsächlich aus Methan und CO (weniger als 10 ppm). Die Betriebsmittelverbräuche einer DWA-Anlage mit einem Durchsatz von 3700 Nm^3/h Produktgas mit einem H_2-Gehalt von mindestens 85 % und einem Druck zwischen 37 und 47 bar sind wie folgt: Produktstrom: 2400 Nm^3/h gereinigter H_2 mit einer Konzentration von mindestens 99,5 %, Temperatur: 45°C, Druck: 35 bar; Abgas: 1300 Nm^3/h, P: 3 bar, T: 30°C, bestehend aus 60 % H_2, 1,4 % H_2S und 40 % höhersiedenden C_1 - C_6–Verbindungen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsverfahren zur Reinigung von Wasserstoff. Ob eine DWA-Anlage oder ein Wäscher eingesetzt wird, hängt von der geforderten Produktreinheit, Verfügbarkeit und wirtschaftlichen Gesichtspunkten ab. Die höheren Investitionskosten für eine DWA-Anlage werden in der Regel durch niedrigere Betriebskosten ausgeglichen. Darüber hinaus ermöglicht das Druckwechseladsorptionsverfahren die Erzeugung von hochreinem Wasserstoff.

Anwendungsbeispiele
Es existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele.

Literatur
[166, Meyers, 1997], [297, Italy, 2000], [211, Ecker, 1999]

4.15 Integriertes Raffineriemanagement

Dieser Abschnitt ist analog zu Kapitel 2 und 3 aufgebaut und befasst sich mit integrierten Raffineriemanagementaktivitäten, die in den übrigen Abschnitten 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

Beschreibung

Ein Umweltmanagementsystem (UMS) kann folgende Elemente enthalten:

- die Einführung und Aufrecherhaltung eines international anerkannten Umweltmanagementsystems gemäß der Normenreihe ISO 14000 oder der EMAS-Verordnung. Diese Systeme gewährleisten die kontinuierliche Verbesserung, die Personalschulung, das Beschwerdenmanagement, das Erstellen von Umwelterklärungen, die Prozesslenkung und die Planung von Verbesserungen etc.
- Überprüfung durch z.B. interne und/oder externe Audits
- Ein UMS ist nicht getrennt von anderen Systemen (Sicherheit, Instandhaltung, Finanzen usw.) zu sehen, sondern ist, soweit sinnvoll und zweckmäßig, in diese zu integrieren. Insbesondere können Energie- und Umweltmanagementsysteme miteinander kombiniert werden, da eine Reduzierung des Energieverbrauchs Hand in Hand geht mit der Verbesserung der Umweltschutzleistung.
- Jährliche Erstellung und Veröffentlichung einer von einer externen Stelle geprüften Umwelterklärung. Die Umwelterklärung ist ein Instrument des Informationsaustauschs (mit der Nachbarschaft, Behörden usw.) und ermöglicht als solches die Weitergabe der erreichten Verbesserungen an andere.
- Erstellen eines jährlichen Plans zur Verbesserung der Umweltschutzleistung und Weiterleitung an die interessierten Stellen. Dadurch wird ein kontinuierlicher Verbesserungsprozess gewährleistet.
- Im Rahmen der kontinuierlichen Verbesserung ist der Vergleich des eigenen Leistungsstandards mit dem anderer Betriebe in der Branche und die Ermittlung der derzeit "besten Praktiken" ein gängiges Verfahren. Die Orientierung an den besten Praktiken anderer Betriebe und deren Umsetzung im eigenen Betrieb trägt zur Verbesserung der Umweltschutzleistung bei. Um einen externen Leistungsvergleich bezüglich Energieverbrauch, effiziente Energienutzung und Instandhaltung zwischen Raffinerien unterschiedlicher Kapazität und Komplexität zur ermöglichen, stehen Systeme zur Verfügung, bei denen die jeweilige Leistung auf Standardbedingungen bezogen wird (z.B. äquivalente Destillationskapazität). Diese Methode der Leistungsmessung, des Leistungsvergleichs mit anderen Betrieben in der Branche einschließlich der Ermittlung und Umsetzung der "besten Praktiken" am eigenen Standort wird als Benchmarking bezeichnet. Dieses Instrument eignet sich auch zur Verbesserung der Umweltschutzleistung in verschiedenen anderen Bereichen.
- Kontinuierliche Durchführung von Benchmarkings hinsichtlich Energieeffizienz, Energieeinsparmaßnahmen, Luftemissionen (SO_2, NO_x, VOC und Staub), Schadstoffeinleitung in Gewässer und Abfallaufkommen. Zu einem Energieeffizienz-Benchmarking gehört in der Regel ein internes System zur Verbesserung der Energieeffizienz oder die Teilnahme an internen oder externen Industrievergleichen mit dem Ziel der kontinuierlichen Verbesserung und des Lernens aus Erfahrungen.
- Durchführen einer Umweltverträglichkeitsprüfung (UVP) für alle neuen Aktivitäten
- Jährliche Erstellung von Schwefelbilanzen unter Berücksichtigung des Schwefelinputs und -outputs über Emissionen und Produkte (einschließlich minderwertiger und nicht spezifikationsgerechter Produkte, weitere Verwendung und Endverbleib).

Ökologischer Nutzen

Diese Managementsysteme gewährleisten die kontinuierliche Verbesserung, die Personalschulung, das Beschwerdenmanagement, das Erstellen von Umwelterklärungen, die Prozesslenkung und Planung von Verbesserungen.

Anwendbarkeit

Diese Instrumente sind in allen Raffinerien anwendbar.

Anwendungsbeispiele
Zahlreiche Raffinerien bedienen sich dieses Instrumentariums.

Literatur
[118, VROM, 1999], [285, Demuynck, 1999]

4.15.2 Das Glockenkonzept

Beschreibung
Das Glockenkonzept findet in der Regel bei SO_2-Emissionen Anwendung, eignet sich jedoch auch für NO_x, Staub, CO und Metalle (Ni, V). Glockenregelungen als Regulierungsinstrument werden bereits in mehreren EU-Ländern angewendet. Wie aus Abb. 4.4 hervorgeht, geht der Glockenansatz zur Begrenzung von Luftemissionen von einem "einzigen virtuellen Kamin" für die gesamte Raffinerie aus. Die Aufbereitung von Raffinerieabwässern erfolgt in der Regel (aus technischen und Kostengründen) in einer zentralen Abwasserbehandlungsanlage und ist daher vom Ansatz her der "Glockenregelung"[4] zur Begrenzung von Luftemissionen ähnlich.

Abb. 4.4: Das Glockenkonzept

Gründe für die Anwendung des Glockenkonzepts bei Raffinerien
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 sich Raffinerien von anderen Branchen, die ihren gesamten Brennstoffbedarf von außen beziehen. Das Glockenkonzept ermöglicht eine Berücksichtigung dieses Umstands.

Die technische Begründung für die Anwendung des Glockenkonzepts ist die hohe Komplexität moderner Raffinerien, die sich in der Anzahl der Emissionsquellen, den wechselseitigen technischen und wirtschaftlichen Abhängigkeiten zwischen Einsatzstoffen, Art der Verarbeitungsanlagen und den unterschiedlichen

[4] Grenzwerte für die Einleitung von Raffinerieabwässern in Gewässer folgen im Grunde auch einem Glockenansatz. Abwasserströme aus den verschiedensten Prozessanlagen werden in einer gemeinsamen zentralen Abwasserbehandlungsanlage gereinigt. Die Schadstofffracht in g/t verarbeitetes Rohöl kann als "Glocke" festgelegt werden mit dem Ziel der Minimierung des Wasserverbrauchs, der Wiederverwendung von Abwasserströmen in den verschiedenen Verarbeitungsprozessen und der Anwendung der BVT in der Abwasserbehandlungsanlage im Sinne einer integrierten Wasserwirtschaft, um so die technisch und wirtschaftlich mögliche, niedrigste Schadstofffracht für die Gesamtraffinerie zu erreichen.

Betriebsbedingungen in Abhängigkeit von der Produktpalette und den Qualitätsanforderungen an die Produkte widerspiegelt.

Die wirtschaftliche Begründung für die Anwendung dieses Konzepts liegt darin, dass es den Raffinerien möglich sein muss, die verschiedenen intern erzeugten Brennstoffe ohne örtliche und zeitliche Begrenzung einzusetzen. Gleichzeitig gibt das Glockenkonzept dem Raffineriebetreiber die Möglichkeit,

- Emissionsminderungsmaßnahmen dort einzusetzen, wo sie am kostengünstigsten sind,
- auf Entwicklungen am Rohölmarkt und in der Angebots- und Nachfragekonstellation für Mineralölprodukte zu reagieren,
- effektiv am Markt zu agieren.

Aus Sicht des Umweltschutzes spricht für das Glockenkonzept, dass es den Überwachungsbehörden die Möglichkeit gibt, die Emissionsbedingungen im Hinblick auf ihre Umweltziele festzulegen, ohne dass hierdurch die Raffinerien in ihrer Flexibilität beim Betrieb der Verarbeitungsanlagen und der Auswahl der verschiedenen technischen und wirtschaftlichen Möglichkeiten zur Deckung ihres Energiebedarfs und damit ihrer Wettbewerbsfähigkeit eingeschränkt werden. Darüber hinaus erleichtert dieses Konzept den internen und externen Leistungsvergleich bezüglich der Emissionen.

Definition der Glocke und Anwendbarkeit

Die Anwendung des Glockenkonzepts setzt voraus, dass die jeweiligen Emissionswerte transparent dargestellt werden. Dies umfasst folgende Angaben:

1. die betreffenden Schadstoffe
2. die dem Glockenwert zugrundeliegenden Ansätze (Konzentrationsglocke oder Frachtglocke) (siehe unten)
3. eine umfassende Aufstellung aller Anlagen, die in der Glocke berücksichtigt sind (siehe unten)
4. die entsprechenden Rauchgasvolumenströme einschließlich Messbedingungen (z.B. Normbedingungen, trockenes Abgas)
5. Bezugsdaten (Sauerstoffgehalt und Mittlungsintervall (täglich, monatlich, jährlich, Dreijahreszeitraum)) (siehe unten)

Erläuterung:

1. Selbsterklärend (siehe Beschreibung in diesem Abschnitt)

2. Zur Festlegung der Glocke können verschiedene Ansätze (siehe Pkt. 2 oben) gewählt werden, d.h.
   - Konzentrationseinheiten des von der Raffinerie emittierten Rauchgases, wobei sich die Komplexität der Raffinerie in ihrem Energieverbrauch widerspiegelt, oder
   - Jahresfracht pro Tonne verarbeitetes Rohöl, die mit einem Komplexitätsfaktor (Nelson-Index) für die Raffinerie multipliziert wird.

   Der wesentliche Vorteil der Frachtglocke gegenüber der Konzentrationsglocke liegt darin, dass die Frachtglocke die Energieeffizienz der Raffinerie berücksichtigt. Zur Umrechnung von Konzentrations- auf Frachtglockenwerte stehen vereinfachte Faktoren zur Verfügung (siehe Tabelle 3.2). Hierzu ist anzumerken, dass diese Faktoren für den durchschnittlichen Energieverbrauch von europäischen Raffinerien berechnet wurden und daher irreführend sein können, da die Energieeffizienz in europäischen Raffinerien stark unterschiedlich sein kann (siehe Abschnitt 3.10.1). Die Umrechnung von Fracht- in Konzentrationsglockenwerte und umgekehrt für die einzelnen Raffinerien liefert exaktere Werte.

   Es können jedoch auch andere Ansätze gewählt werden. Welche Maßeinheiten für die Glocke festgelegt werden, ist eher eine Frage der Gewohnheit als des Prinzips, solange es klar ist, welcher Ansatz und welche Methodik der Festlegung der Maßeinheit zugrundeliegen und welche Prozessanlagen in die Glocke einbezogen werden.

3. Die verschiedenen Mitgliedsländer vertreten unterschiedliche Meinungen bezüglich der in die Glocke einzubeziehenden Teilanlagen (z.B. ausschließlich Feuerungsanlagen, mit oder ohne FCC- und/oder

Schwefelrückgewinnungs- und/oder Fackelanlagen). So wurde zum Beispiel von einem Mitgliedsland berichtet, dass sich der Glockenkonzentrationswert in einer EU+ Raffinerie bei Einbeziehung der Fackelanlagen in die Glocke um 20% erhöht. In einem anderen von Concawe genannten Beispiel beträgt der berechnete Mittelwert für die SO_2-Glocke 1000 bei ausschließlicher Betrachtung der Feuerungsanlagen, gegenüber einem Mittelwert von 1600 bei Einbeziehung aller Anlagen in die Glocke.

4. Selbsterklärend

5. Werden kurze Mittlungsintervalle (z.B. täglich, monatlich) angewendet, so kann zusätzlicher Spielraum für Anlagenausfälle, Umstellung auf andere Einsatzstoffe sowie sonstige technische Probleme in der Weise eingeräumt werden, dass höhere Emissionswerte im laufenden Betrachtungszeitraum mit niedrigeren Emissionswerten im nächsten Betrachtungszeitraum nach Behebung der technischen Probleme miteinander verrechnet werden. Der Frachtglockengrenzwert (g/t verarbeitetes Rohöl) wird in der Regel für längere Zeiträume (z.B. ein Jahr) festgelegt. In einer EU+ Raffinerie wird ein Mittlungszeitraum von drei Jahren angewendet. Darüber hinaus hat die technische Arbeitsgruppe (TWG) dem Umstand Rechnung getragen, dass Mittlungsintervalle schadstoffspezifisch festgelegt werden sollten (so unterscheiden sich NO_x und SO_x zum Beispiel in ihrem Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt). Darüber hinaus wird bei der Festlegung der Mittlungsintervalle auch berücksichtigt, wie streng der Glockengrenzwert angesetzt ist (je niedriger die Emissionswerte, umso länger sind die Mittlungsintervalle, um die notwendige Flexibilität zu gewährleisten).

   Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, müssen zur kontinuierlichen Berechnung des Glockenwerts große Datenmengen erfasst werden. So erfordert die Berechnung des SO_2-Glockenwerts zum Beispiel
   - die ständige Messung des Schwefelgehalts des Raffinerieheizgases (z.B. mittels Massenspektrometer) und Berechnung der Stundenmittelwerte; anschließend werden die SO_2-Emissionswerte durch Aufzeichnung des Brennstoffdurchsatzes der Feuerungs- und Kesselanlagen in m^3/h berechnet.
   - die tägliche Messung des Heizölschwefelgehalts
   - Die Emissionswerte für FCC-Anlagen werden auf der Grundlage des Schwefelgehalts des Einsatzguts abgeschätzt (Durchsatzleistung der Anlage pro Tag; bei Umstellung auf eine andere Rohölsorte muss der Schwefelgehalt neu bestimmt werden). Hierzu müssen über Monate Daten erfasst werden, um den Bezug herzustellen.
   - Für die Schwefelrückgewinnungsanlagen, Kalzinieranlagen usw. sind jeweils verschiedene Algorithmen erforderlich, um eine kontinuierliche Berechnung der Emissionen auf der Grundlage der erfassten Daten zu ermöglichen.
   - Darüber hinaus werden Daten zur kontinuierlichen Berechnung des O_2-Gehalts im Rauchgas benötigt, um eine Umrechnung auf Normbedingungen zu ermöglichen.

Wie aus den obigen Ausführungen unschwer zu erkennen ist, besteht bei der Berechnung der Glockenwerte beträchtlicher Spielraum, was sich in der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Werte niederschlägt und somit den Vergleich von Glockenwerten erschwert. Durch Erstellen eines geeigneten Musterformblatts und Vorgabe einer anerkannten Berechnungsmethode kann die Verfolgung der Emissionswerte jedoch erleichtert werden.

Umweltbedenken

Da einige Raffinerien physisch oder logistisch an ein benachbartes Chemiewerk angebunden sind, liegt die Versuchung nahe, die Glocke auf "Nicht-Raffinerieprozesse" auszuweiten. Durch die damit verbundenen Verdünnungseffekte könnte das Glockenkonzept unterminiert werden. Solche Verdünnungseffekte können sich aus großen Rauchgasvolumenströmen mit niedrigen SO_2- und NO_x-Konzentrationen ergeben, wie sie üblicherweise in einigen Nicht-Raffinerieprozessen anzutreffen sind. So wurde von einem Mitgliedsland ein Fall genannt, in dem die Raffinerieglocke von einem großen Chemiekomplex profitiert mit einer Senkung der Glockenkonzentration um 50 % (siehe BVT-Merkblatt Grundchemikalien). Die Frachtglocke bleibt von Verdünnungseffekten unberührt.

Weitere Bedenken beziehen sich auf den Umstand, dass die Konzentrationsglocke als relativer Standard definiert ist, der sich direkt auf den Brennstoffverbrauch der Raffinerie bezieht und folglich keine Anreize zur Steigerung der Energieeffizienz der Raffinerie schafft. Diese Bedenken können ausgeräumt werden, indem zusätzlich zu den Glockenemissionswerten in mg/Nm^3 Rauchgas, der Glockenwert als Fracht pro

Tonne verarbeitetes Rohöl oder zusätzlich eine absoluter oberer Grenzwert (in t/a) festgelegt wird. Allerdings muss eventuell ein Kompromiss zwischen Strenge der Umweltschutzauflagen und der notwendigen betrieblichen Flexibilität der Raffinerie getroffen werden. Vor allem ist darauf zu achten, dass das Regulierungssystem nicht unnötig verkompliziert wird und dadurch die Vorteile des Glockenkonzepts zum Teil wieder aufgehoben werden. In einem Mitgliedsland wurde zum Beispiel ein Mittlungszeitraum von drei Jahren für die SO_2-(Fracht)-Glocke der Raffinerie gewählt. Anders stellt sich die Situation bei NO_x dar, da hier die Unterschiede in den langfristigen Auswirkungen von SO_2 und NO_x auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit berücksichtigt werden müssen.

Weitere Umweltbedenken bezüglich dieses Konzepts beziehen sich auf die Möglichkeit hoher Emissionen aus niedrigeren Kaminen (z.B. in der Schwefelrückgewinnungsanlage). Dieses Problem lässt sich leicht beheben, indem zur Auflage gemacht wird, dass Rauchgase aus der Verbrennung sauberer Brennstoffe über die niedrigeren Kamine abgeleitet werden und die höheren Kamine dort eingesetzt werden, wo hohe bodennahe Emissionskonzentrationen eine Gefahr für das Betriebspersonal und die Nachbarschaft darstellen können. Die Regulierungsbehörde muss sich natürlich darüber im Klaren sein, dass ungeachtet der Anwendung des Glockenkonzepts, herkömmliche Maßnahmen zur Vermeidung von bodennahen Konzentrationen gefährlicher Luftschadstoffe nach wie vor benötigt werden, um die Einhaltung von Immissionsgrenzwerten zu gewährleisten. Dies gilt im Übrigen für alle Umweltschutzgesetze, da die Anwendung des Glockenkonzepts als Regulierungsinstrument die Anwendung anderer bereits existierender oder neuer Grenzwerte für spezielle Aggregate/Anlagen in der Raffinerie nicht ausschließt.

Festlegung der mit den BVT verbundenen Emissionswerte auf der Basis des Glockenkonzepts

Wird das Glockenkonzept als Instrument zur Durchsetzung der BVT in Raffinerien angewendet, so müssen die Emissionswerte innerhalb der Raffinerieglocke so festgelegt werden, dass sie auch tatsächlich die mit den BVT verbundene Umweltleistung für die Raffinerie insgesamt widerspiegeln. Hierzu ist Folgendes erforderlich:

- Ermittlung des Gesamtbrennstoffverbrauchs der Raffinerie;
- Ermittlung des Anteils der einzelnen Brennstoffe am Gesamtbrennstoffverbrauch der Raffinerie;
- Quantifizierung der Emissionen aus Prozessanlagen, die an diesen Emissionen beteiligt sind (z.B. FCC-, Schwefelrückgewinnungsanlage);
- Prüfen der Anwendbarkeit der BVT auf die einzelnen Brennstoffe und/oder Prozessanlagen
- Zusammenführen dieser Daten mit den technischen und ökonomischen Randbedingungen für den Einsatz der jeweiligen Techniken.

Dies kann, je nach Art der eingesetzten Brennstoffe und deren Beitrag zum Gesamtbrennstoffverbrauch der Raffinerie, die Festlegung unterschiedlicher mit der Anwendung der BVT verbundener Emissionswerte erforderlich machen unter Einbeziehung von Prozessanlagen, wie z.B. FCC- und Schwefelrückgewinnungsanlage, und deren Beitrag zu den Gesamtemissionen der Raffinerie.

In gasbefeuerten Raffinerien sind die mit den BVT verbundenen Emissionswerte brennstoffbedingt niedriger als in Raffinerien, in denen flüssige Brennstoffe den größten Teil des Brennstoffeinsatzes ausmachen. Im letzteren Fall können die BVT durch eine Bewertung der aus dem Einsatz von gasförmigen Brennstoffen resultierenden Emissionen gegenüber den aus dem Einsatz von flüssigen Rückständen plus Rauchgasreinigung oder saubere Brennstoffe, d.h. Gasöl mit begrenztem Schwefelgehalt, resultierenden Emissionen festgelegt werden. Falls notwendig, lassen sich die Glockenkonzentrationswerte leicht in Jahres- oder Monatsfrachtglockenwerte, d.h. in Tonnen SO_2 bzw. NO_x pro Million Tonnen verarbeitetes Rohöl, umrechnen.

In Anhang V sind mehrere Beispiele aufgeführt, aus denen ersichtlich ist, wie Glockenemissionswerte, die die technisch mögliche SO_2- und NO_x-Minderungsleistung der Raffinerie als Ganzes widerspiegeln, festgelegt werden können. Die Beurteilung der mit den BVT verbundenen Emissionswerte muss sowohl unter Umweltschutz- als auch unter Wirtschaftlichkeitsaspekten erfolgen. Ausschlaggebend für die Investitionsentscheidung für eine komplette Umstellung einer bestehenden Raffinerie auf Vollkonversion und Gasfeuerung sind weniger die SO_2- und NO_x-Emissionen als vielmehr technische, wirtschaftliche und weitere ökologische Gesichtspunkte. In gleicher Weise kann im Zuge der Entscheidung für eine Investition

in Rauchgasreinigungsanlagen bzw. eine SCR-Anlage die Verbrennung von Flüssigbrennstoffen auf eine oder zwei große Feuerungsanlagen konzentriert werden, was signifikante Auswirkungen auf die Möglichkeiten der Raffinerie, auf Markterfordernisse zu reagieren, hat. Das Gleiche gilt für andere technische Optionen, die einer Raffinerie zur Verfügung stehen. An vorderster Stelle steht bei der Bewertung der verschiedenen zur Verfügung stehenden technischen Optionen stets maximale Flexibilität. Durch Festlegen von Glockengrenzwerten, die der Notwendigkeit für betriebliche Flexibilität Rechnung tragen, kann die Genehmigungsbehörde dazu beitragen, dass die Entscheidungsfindung für die Investition im Sinne des Umweltschutzes erfolgt.

Das Glockenkonzept als Regulierungsinstrument kann zur Durchsetzung der Anwendung der BVT in Raffinerien eingesetzt werden, ohne in die komplexen technisch-wirtschaftlichen Zusammenhänge von Raffinerien einzugreifen. Wie bereits zuvor erwähnt, besteht eine Verbindung zum BVT-Konzept, vorausgesetzt, die Glocke wird auf einen Wert festgelegt, der die Umweltleistung der Raffinerie als Ganzes widerspiegelt.

Beispiele

Die technische Arbeitsgruppe (TWG) hat Referenzwerte für die Anwendung des Glockenkonzepts in Raffinerien erarbeitet. Die Werte wurden in zwei Gruppen unterteilt. Die erste Gruppe umfasst die aktuelle Umweltleistung von Raffinerien, die zweite Gruppe Vorschläge der verschiedenen Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe (TWG).

Literatur

Austria, Belgium, Concawe, France, Greece, Italy, Netherlands, Norway, Spain, Sweden, UK, [248, Ademe, 2001]

Quelle	SO_2-Emissionwerte (mg/Nm^3 @ 3% O_2 *	NO_x-Emissionswerte (mg/Nm^3 @ 3% O_2*	Staubförmige Emissionen (mg/Nm^3 @ 3% O_2)
Aktuelle berechnete Glockenemissionswerte für Raffinerien			
Umfrage in 76 europ. Raffinerien; Jahresdurchschnittswerte; oberes Quartil	200 – 1000 (durchschnittl. 311)	35 - 250	
Gewichtete Jahresdurchschnittswerte – europ. Raffinerien	1600 (unter Einbeziehung aller Anlagen)		
Tabelle 3.3 und 3.6 in Abschnitt 3.1.2. Oberes Quartil von 40 EU+ Raffinerien	50 – 210 t SO_2 / Mt verarbeitetes Rohöl 80 – 350 (Jahresdurchschnitt)	20 – 150 t NO_x / Mt Rohöl 35 – 250 (Jahresdurchschnitt)	
In einem EU+ Land ermittelter Emissionsbereich	470 – 1250 Tagesdurchschnitt	100 – 350 Tagesdurchschnitt	
Erdgasanlage	30		
Raffinerie in EU+	1000 – 1400 Monatsdurchschnitt (je nach eingesetzter Flüssigbrennstoffmenge)	250 – 300 (geringe Abweichung zwischen Tages- und Monatsmittelwerten)	
Raffinerie in EU+ (keine Ölfeuerung)	600 im Monatsdurchschnitt 1000 im Tagesdurchschnitt	300 – 350 (geringe Abweichung zwischen Tages- und Monatsmittelwerten)	
EU+ Raffinerie	680 (Halbstundenmittelwerte pro Jahr)		
Raffinerie außerhalb EU+ (100 % Gas)[2]		20 – 30	
Raffinerien außerhalb EU+ (10% Flüssigbrennstoff)[3]		60	
Eine EU+ Raffinerie	53 t SO_2 / Mt verarbeitetes Rohöl	78 t NO_x / Mt Rohöl	
Ein EU+ Land	60 – 120 t SO_2 / Mt verarbeitetes Rohöl	20 – 100 t NO_x / Mt Rohöl	

Vorschläge der Technischen Arbeitsgruppe (Benchmarks)			
Mitglied der TWG belegt durch eine Raff. (ohne Fackelanlage)	60 – 200 50 – 230 t/Mt	70 – 150 80 – 170 t/Mt	
Mitglied der TWG belegt durch Berech-nungen in Anhang V	100 – 600 (Monatsdurchschnitt)	100 – 200 (Monatsdurchschnitt)	
TWG-Mitglied	600 Monatsdurchschnitt 850 Tagesdurchschnitt	150 Monatsdurchschnitt 200 Tagesdurchschnitt	
Zwei TWG-Mitglieder[1] basie-rend auf derzeitiger Praxis	800 - 1200 Monatsdurchschnitt	250 - 450 Monatsdurchschnitt	30 – 50 Monatsdurchschnitt
TWG-Mitglied, basierend auf derzeitiger europäischer Praxis	1000 - 1400 Jahresdurchschnitt	300 – 500 Monatsdurchschnitt	15 – 50 Jahresdurchschnitt

[1] Die revidierte Großfeuerungsanlagenrichtlinie schreibt einen SO_2-Emissionsgrenzwert von 600 mg/Nm3 für neue bzw. 1000 mg/Nm^3 für bestehende Raffinerien vor. Da die im BVT-Merkblatt vorgesehenen Glockenemissionswerte alle Teilanlagen der Raffinerie einschließen, wurden diese etwas höher angesetzt, um auch die SO_2-Emissionen aus der Claus-, FCC- und Fackelanlage zu berücksichtigen. Die in der revidierten EU-Großfeuerungsanlagenrichtlinie festgelegten Grenzwerte für NO_x liegen im gleichen Bereich wie für die Raffinerieglocke vorgesehen, was uns in unserem Vorschlag bestärkt.

[2] Erreichbarer Langzeitwert bei Einsatz gasförmiger Brennstoffe und Sekundärmaßnahmen für Gasfeuerungsanlagen sowie Konversion von schweren Rückständen in Verkokungsanlagen.

[3] Mit hydrierender Entschwefelung von Flüssigbrennstoffen (0,03% S) und SCR-Anlagen erreichbarer Langzeitwert für 73 % des Rauchgasvolumenstroms (15 SCR-Reaktoren für die Hauptemittenten, d.h.25 Feuerungsanlagen, 7 Kessel, 1 FCC-Anlage).

[4] In einer neuen (gasbefeuerten) Raffinerie ist ein Wert von 200 eventuell erreichbar.

Angaben zu nationalen Gesetzen, in denen das Glockenkonzept angewendet wird, sind in Anhang I zu finden.

4.15.3 Gute betriebliche Abläufe

Beschreibung

In diesem Abschnitt werden gute Praktiken für die Wartung, Reinigung und andere übergreifende Aufgaben in Raffinerien beschrieben. Was früher als gute Praxis galt, ist heute größtenteils selbstverständlich und fester Bestandteil des täglichen Raffineriebetriebs. Aufgrund von Erfahrungen kommen im Laufe der Zeit neue Praktiken hinzu. Der Begriff "gute betriebliche Abläufe" wird häufig im erweiterten Sinn von gutem Management und guter Geschäftsführung gebraucht. Es gibt eine ganze Reihe betriebswirtschaftlicher Leistungsparameter, wie z.B. Sicherheit, Instandhaltung, Effizienz (Energie und Personaleinsatz), Produkt-qualität, Kommunikation, Betriebssicherheit der Anlagen/Ausrüstungen und Finanzen, die Ansätze verlangen, die mit einem Konzept guter betrieblicher Abläufe beginnen. In Raffinerien gibt es im Bereich Sicherheit zahlreiche Beispiele für dieses Konzept, die häufig unter dem Begriff Sicherheitsmanagement zusammengefasst werden. In gleicher Weise steht Qualitätsmanagement für eine bewährte Methode zur Sicherstellung der Kundenzufriedenheit und Instandhaltungsmanagement für höhere Betriebssicherheit/Verfügbarkeit und Effektivität der Instandhaltungsmaßnahmen. Darüber hinaus gibt es Systeme für andere betriebswirtschaftliche Parameter. Zweck all dieser Systeme ist es, sicherzustellen, dass die richtigen Praktiken befolgt werden und gemachte Erfahrungen in diese Systeme einfließen (z.B. ISO 9000 ff.).

Nachstehend wird auf die konventionellen Elemente einer guten betrieblichen Praxis eingegangen. Es handelt sich dabei um Instrumente, die sicherstellen dass gute betriebliche Abläufe befolgt werden bzw. die ordnungsgemäße Funktion der Raffinerieanlagen und –ausrüstungen aufrechterhalten wird. Folgende Maßnahmen gelten als gute Umweltpraxis für die Industrie.

- Planung und Durchführung von *Wartungsmaßnahmen*:
  - Um einen optimalen Betrieb zu gewährleisten, sollten alle Anlagen und Ausrüstungen entsprechend den Betriebsanforderungen regelmäßig einer vorbeugenden Wartung unterzogen werden, um dauerhaft ein optimale Leistung sicherzustellen.
  - Kleinere ausgetretene Flüssigkeitsmengen sollten umgehend mit einem flüssigkeitsbindenden Mittel aufgenommen werden
- Regelmäßige *Reinigung* der Ausrüstungen und des Raffineriegeländes. Bei Reinigungsarbeiten entstehen zwangsläufig Abfälle. Durch geeignete Verfahren und Methoden können die Abfallmengen minimiert oder die Abfälle in ihrer Beschaffenheit so beeinflusst werden, dass sie leichter zu entsorgen sind:

- maximal mögliche Entleerung von Systemen
- Wiederverwertung von Spülabwässern
- Einsatz von Hochdruckreinigungseinrichtungen statt Reinigungsmitteln oder Chemikalien
- Vorbehandlung der Abfälle vor Ort, soweit möglich, z.B. Spülen/Ausdämpfen von Filtermaterial (z.B. Filtertone) vor Deponierung
- Minimierung von Tankbodenrückständen vor der Reinigung (Lösungsmittel & Rührwerke)
- Gase, die bei Reinigungsarbeiten freigesetzt werden, sowie Dampf aus Ausdämpfvorgängen sollten in das Fackelsystem geleitet werden. Hier können sich bei Anwesenheit von Sauerstoff im System schwerwiegende Sicherheitsprobleme ergeben. Außerdem können bei Anwesenheit von Hg, insbesondere beim Ausdämpfen von Kühlern in Überkopfsystemen – Quecksilberemissionen entstehen.
- In vielen Raffinerien werden Hochdruckreinigungsverfahren zum Reinigen von Wärmetauscherbündeln eingesetzt. Der dabei anfallende, feststoffbeladene Abwasserstrom wird zur zentralen Abwasserbehandlungsanlage der Raffinerie geleitet. Auf dem Weg durch das Kanalisationsnetz lagert sich Öl an den Feststoffpartikeln an. Es können Feinpartikel und stabile Emulsionen entstehen, die in der Abwasserreinigungsanlage nur schwer zu entfernen sind. Feststoffe können bereits im Wärmetauscherreinigungsbereich durch Installation von Betonüberlaufwehren im Bereich von Gullys oder durch Abdecken der Gullys mit einem Sieb zurückgehalten werden. Andere Möglichkeiten zur Reduzierung des Feststoffanfalls sind die Dosierung von Dispergiermitteln in die Wärmetauscher zur Vermeidung von Härteablagerungen oder die Reinigung mit wiederverwendbaren Reinigungschemikalien, die das Entfernen von Ölverschmutzungen erleichtern.
- Reinigungsarbeiten sollten nur in den speziell hierfür vorgesehenen Bereichen durchgeführt werden, um eine Kontrolle über die entstehenden Abfälle und das ablaufende Schmutzwasser zu haben.
- sofortige Aufnahme von verschüttetem Material mit flüssigkeitsbindenden Mitteln
- Installation von Wehren in den Reinigungsbereichen, um Feststoffe zurückzuhalten und so zu verhindern, dass sich diese in den Wellplattenabscheidern mit Öl anreichern
- Minimierung des Einsatzes und Wiederverwendung von chemischen Reinigern

- Anwendung von Maßnahmen für *allgemeine technische Standardausrüstungen (Pumpen, Verdichter usw.)* zur Verminderung schädlicher Umweltauswirkungen, wie zum Beispiel:
  - Betriebsoptimierung bei Neuentwicklungen
  - Verbesserung der Betriebssicherheit der Ausrüstungen
  - Einsatz von Ölnebelschmierverfahren. Bei diesem Schmierverfahren wird in einem Verwirbler mit Hilfe von Druckluft ein Luft-/Schmierölgemisch erzeugt. Dieses Gemisch wird als Ölnebel bezeichnet und zur Schmierung von rotierenden Ausrüstungen eingesetzt. Nach erfolgter Schmierung strömt die Luft zurück in den Verwirbler.

Maßnahmen zur Sicherung guter betrieblicher Abläufe wurden zum Teil schon in den anderen Abschnitten beschrieben. Hierzu gehören zum Beispiel:

- Einsatz moderner Prozessleittechnik (siehe Abschnitt 4.15.5), wie z.B. kontinuierliche Online-Leistungsmessung (Ausrüstungen und Prozess), Leistungsmessung und Vergleich mit den gesetzten Zielen.
- Vermeidung von Bodenverschmutzung (siehe Abschnitt 4.25.1)
- Lecksuch- und Reparaturprogramme (LDAR) (siehe Abschnitt 1.1.1)
- Minimierung und Vermeidung des Austritts von Kohlenwasserstoffen (siehe Abschnitt 1.1.1)
- Verringerung des Abfallanfalls (siehe Ausführungen zu den jeweiligen Prozessen).

Ökologischer Nutzen

Mit diesem Schmierverfahren kann der Schmierölverbrauch und der resultierende Anfall an Altöl um bis zu 75% gesenkt werden. Weiterhin hat dieses Verfahren einen positiven Einfluss auf den Stromverbrauch der Elektromotoren.

Betriebsdaten

Diese Systeme sind dynamisch und unterliegen kontinuierlichen Verbesserungsmaßnahmen.

Anwendbarkeit

Dieses Schmierverfahren kann zum Schmieren von rotierenden Ausrüstungen, wie zum Beispiel Lager von Kreiselpumpen, Elektromotoren, Getriebe, usw. eingesetzt werden.

Wirtschaftlichkeit
Der Technologielieferant nennt einen Amortisationszeitraum von weniger als zwei Jahren für dieses Schmierverfahren.

Anwendungsbeispiele
Dieses Schmierverfahren wird in vielen petrochemischen Werken eingesetzt.

Literatur
[118, VROM, 1999], [285, Demuynck, 1999], [19, Irish EPA, 1993], [316, TWG, 2000], [324, Sicelub, 2001]

4.15.4 Schulungsmaßnahmen

Die Schulung des Betriebspersonals spielt eine wichtige Rolle bei der Vermeidung von Umweltverschmutzung innerhalb der Raffinerie. In diesem Zusammenhang sind folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Umweltbewusstsein wecken und Einbindung dieser Thematik in Schulungsprogramme für das Anlagenpersonal
- Unterweisung des Anlagenpersonals in Methoden zur Reduzierung des Feststoffeintrags in die Abwasserkanalisation. Durch ein Schulungsprogramm mit dem Schwerpunkt auf Vermeidung von Feststoffeinträgen in das Abwassersystem kann der Schlammanfall aus dem täglichen Betrieb in der Abwasserbehandlungsanlage reduziert werden.
- Unterweisung des Anlagenpersonals über die Vermeidung von Bodenverschmutzung. Hierzu gehört die Schulung in der Vermeidung von Leckagen und Stoffaustritt.

Literatur
[118, VROM, 1999], [256, Lameranta, 2000]

4.15.5 Produktionsplanung und -steuerung

Beschreibung
Folgende Maßnahmen sind in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen:

- Umweltschutzeinrichtungen sollten grundsätzlich beim Anfahren und Abfahren von Anlagen solange in Betrieb bleiben, wie dies zur Einhaltung der Genehmigungsauflagen erforderlich ist, vorausgesetzt dem stehen keine Sicherheits- oder betrieblichen Einwände entgegen.
- Anfahr- und Abfahrvorgänge sind auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Durch eine gute Produktionsplanung können die Häufigkeit und Dauer von Anlagenabschaltungen reduziert werden.
- Einführung moderner rechnergestützter Systeme für die Produktionsplanung und Steuerung
- Moderne Prozessleitsysteme zur Optimierung des Energieeinsatzes in der Raffinerie (im Zusammenhang mit 4.10.1.2).
-

Literatur
[118, VROM, 1999]

4.15.6 Sicherheitsmanagement

Umweltschutzmaßnahmen haben einen direkten Einfluss auf die Anlagensicherheit und können diese positiv oder negativ beeinflussen oder sicherheitsneutral sein:

- Sicherheitserhöhende Maßnahmen: Durch geschlossene Probenahmekreisläufe wird z.B. ein unbeabsichtigter Stoffaustritt vermieden.
- Sicherheitsneutrale Maßnahmen: Die Wiederverwendung von Prozessabwasserströmen im Entsalzer hat keinen sicherheitsrelevanten Auswirkungen.
- Sicherheitsbeeinträchtigende Maßnahmen: In Gasrückgewinnungsanlagen kann sich häufig eine explosive Atmosphäre bilden, wenn die zu reinigenden Abgase außerhalb der Explosionsgrenzen liegen.

Die negativen Auswirkungen auf die Anlagensicherheit können so gravierend sein, dass die zusätzlichen Risiken nicht mehr tragbar sind. Derartige Sicherheitsrisiken können die Anwendung vielversprechender Verfahren ausschließen, zumindest solange bis wesentliche sicherheitstechnische Optimierungen erfolgt sind.

Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Erstellen von Sicherheitsberichten und Einführen eines Risikomanagements
- Umsetzen von Ergebnissen aus der Risikoanalyse
  - Bewertung der festgestellten Risiken im Hinblick auf Tragbarkeit/Untragbarkeit, um die Tragweite von Störfällen/Unfällen ermitteln zu können.
  - Ermittlung des Schadensausmaßes im Falle von Störfällen/Unfällen als Grundlage für eine systematische Auswahl von technischen, betrieblichen und/oder organisatorischen Risikominimierungsmaßnahmen. Maßnahmen zur Minimierung von Risiken umfassen die Minimierung der Eintrittswahrscheinlichkeit des Risikos und Maßnahmen zur Minimierung des Schadensausmaßes nach Eintritt des Risikos einschließlich Notfallmaßnahmen.
  - Dokumentation der Auswirkung der einzuführenden Risikominderungsmaßnahmen und Bewertung der Maßnahmen im Einzelnen und im größeren Zusammenhang.
  - Systematische Verfolgung der eingeführten Risikominderungsmaßnahmen und der der Risikoanalyse zugrundeliegenden Annahmen, um sicherzustellen, dass das Sicherheitsrisiko innerhalb der in der Risikoanalyse festgelegten Akzeptanzkriterien liegt.
  - Die Ergebnisse aus Risikoanalysen werden an die Mitarbeiter weitergeleitet und sind bei den präventiven Sicherheitsmaßnahmen zu berücksichtigen.
  -

Literatur

[118, VROM, 1999], [285, Demuynck, 1999], [302, UBA Germany, 2000], [260, Sandgrind, 2000]

4.15.7 Wassermanagement

4.15.7.1 Integrierte Wasserwirtschaft (IWW)

Untersuchungen zur Optimierung des Wasserverbrauchs, Abwasseranfalls und der Entwässerung sind häufig ökologisch und auch betriebswirtschaftlich sinnvoll. Ähnlich wie bei der Suche nach Energieeinsparpotenzial können auch für das Wassermanagement, Einsparuntersuchungen (sogenannte „Pinch-Analyse“) durchgeführt werden, um Möglichkeiten für integrierte Lösungen zur Senkung des Wasserverbrauchs und zur Wiederverwendung von Abwasserströmen zu ermitteln. In den meisten Raffinerien werden bereits einige interne Abwasserwasserströme - 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.

Zweck und Prinzip

Zweck einer *integrierten Wasserwirtschaft (IWW)* ist die Reduzierung der Prozessabwassermengen, 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. Es werden geringere Wasseraufbereitungs- und Abwasserbehandlungskapazitäten benötigt, was sich in entsprechenden Einsparungen bei den Investitions- und Betriebskosten niederschlägt. Letztlich werden auch die in den Vorfluter eingeleiteten Abwassermengen und die damit verbundenen Umweltauswirkungen reduziert.

Grundprinzip der integrierten Wasserwirtschaft ist die maximale 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 umgesetzt werden als Teil eines übergeordneten wasserwirtschaftlichen Masterplans, der die Optimierung des Wassereinsatzes und Wiederverwendung aller Wasserströme innerhalb der Raffinerie zum Ziel hat. Bei neuen Raffinerien und

auch beim Bau neuer Abwasserbehandlungsanlagen in bestehenden Raffinerien bietet ein integriertes Wasserwirtschaftskonzept sowohl ökologisch als auch ökonomisch Vorteile, wenn sowohl der Frischwasserbedarf als auch die Kapazität der Abwasserbehandlungsanlagen und die abzuleitenden Abwassermengen reduziert werden können. Im Idealfall ist es möglich, den Ablauf der Abwasserbehandlungsanlage als Zusatzwasser für Prozesswasser-, Kühlwasser- und/oder Kesselspeisewasserkreisläufe einzusetzen. Das optimale Konzept für eine integrierte Wasserwirtschaft muss raffineriespezifisch entwickelt werden.

Die Reduzierung des Frischwasserverbrauchs wird in den meisten Raffinerien aus zwei 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. Geringere abzuleitende Abwassermengen bedeuten gleichzeitig geringere Abwasserbehandlungskapazitäten, niedrigerer Energie- und Chemikalienverbrauch und geringere Schadstoffemissionen. Bezüglich Angaben zum Frischwasserverbrauch von Raffinerien wird auf Abschnitt 3.15 verwiesen. Als grober Richtwert für den Abwasseranfall (Prozessabwässer, Kühlwasser und Sanitärabwasser) in Raffinerien mit geschlossenen Kühlkreisläufen ist von etwa 0,1 – 5 m^3 pro Tonne Rohöl auszugehen. Die in Raffinerien anfallenden Prozessabwassermengen liegen in der Größenordnung von 0,1 bis 0,2 m^3/t verarbeitetes Rohöl. Zur Reduzierung des Frischwasserverbrauchs kommen folgende Maßnahmen in Betracht:

- Luftkühlung statt Wasserkühlung
- geschlossene Kühlwasserkreisläufe
- Einsatz von behandeltem Prozesswasser als Kühlwasser
- Einsatz von Kondensaten als Prozesswasser
- Einsatz von Niederschlagswasser als Prozesswasser
- Weitere Maßnahmen: Einsatz von Produktionsverfahren, die eine Rückgewinnung und Verwertung von Rohstoffen, Reagenzien und Hilfsstoffen ermöglichen (z.B. Einsatz regenerierbarer Extraktionsmittel, hydrierende Entschwefelung), Einsatz von umweltfreundlichen Reagenzien und Hilfsstoffen und Substitution von umweltgefährdenden Chemikalien durch solche, die weniger umweltschädlich sind.

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 Abb. 4.5). In einem nächsten Schritt müssen dann im Rahmen eines Wasseroptimierungsprogramms alle Möglichkeiten zur Senkung des Wasserverbrauchs und maximal möglichen Wiederverwendung von Abwasserströmen durch eine (quantitative und qualitative) Zuordnung 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 ist abhängig von der Raffineriestruktur, der Rohölqualität, dem erforderlichen Grad der Entsalzung, den Kosten für Trinkwasser, der Verfügbarkeit von Niederschlagswasser sowie der Kühlwasserqualität und muss daher standortspezifisch festgelegt werden. Innerhalb der Raffinerie gibt es eine Reihe von prozessintegrierten Standardlösungen zur Abwasserbehandlung/Wasseraufbereitung wie auch einige Standardlösungen zur Wassereinsparung und Wiederverwendung. In den meisten Raffinerien wurden diese Möglichkeiten zum Teil bereits umgesetzt, entweder bei der Auslegung von Neuanlagen oder durch entsprechende Nachrüstungen:

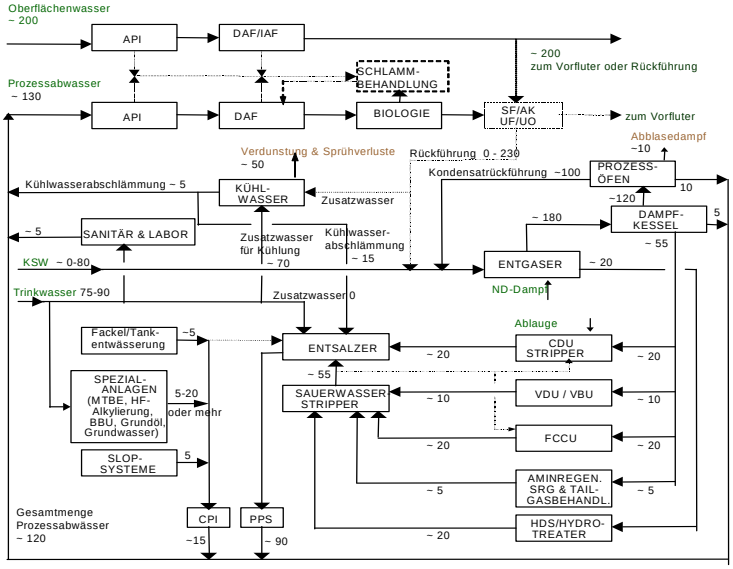


Abb. 4.5: IWW-Konzept am Beispiel einer Raffineriekonfiguration mit FCC-Anlage (10 Mt/a)
Anmerkung: Die gestrichelten Linien stellen den hypothetischen "geschlossenen Kreislauf" dar. Die Zahlenangaben innerhalb des Diagramms beziehen sich auf Tonnen pro Stunde. Abkürzungen, siehe S. 431

(1) In Raffinerien fallen verschiedene saubere Kondensate an, die aus kondensiertem Dampf stammen, der nicht mit Produkten in Berührung gekommen ist. Diese Kondensate können unter Umgehung des Sauerwasserstrippers direkt als Kesselspeisewasser (KSW) eingesetzt werden, was entsprechende Kosteneinsparungen ermöglicht.

(2) Zu den Standardlösungen gehört die Teilstrombehandlung in Sauerwasserstrippern (SWS zur Aufbereitung der in den verschiedenen Prozessanlagen anfallenden Sauerwässer) und im Entsalzer. Der Entsalzer ist zwar einer der größten Wasserverbraucher, stellt jedoch keine hohen Anforderungen an die Wasserqualität, so dass der Sauerwasserstripperablauf für die Rohölentsalzung eingesetzt werden kann. Sauerwasser entsteht, wenn Waschwasser bzw. Dampf mit H_2S- und NH_3-haltigen Kohlenwasserstoffprodukten in Kontakt kommt. Im Sauerwasserstripper erfolgt eine weitgehende Abtrennung von H_2S und NH_3. Die Qualität des so behandelten Abwassers ist ausreichend, um eine Wiederverwendung als Entsalzerwaschwasser zu ermöglichen.

(3) Die Wiederverwendung von gestripptem Sauerwasser als Waschwasser für die Rohölentsalzung ist ein erster Schritt eines jeden IWW-Konzepts. Der Wasserbedarf für die Rohölentsalzung beträgt, je nach Rohölqualität und erforderlichem Entsalzungsgrad, 5 - 10 % der Rohöldurchsatzleistung.

(4) Zu den Prozessanlagen, in denen große Abwassermengen anfallen, zählen die Rohöldestillation und die FCC-Anlage. Im Überkopfsystem der Rohöldestillationsanlage fällt Abwasser in der Größenordnung von 2-3 % des Rohöldurchsatzes in Form von Dampfkondensat an. Dieses Wasser kann unter Umgehung des Sauerwasserstrippers direkt als Waschwasser für den Entsalzer eingesetzt werden. In der FCC-Anlage, sofern in der Raffinerie vorhanden, fallen ebenfalls erhebliche Abwassermengen in der Größenordnung von 5-10% des Durchsatzes an. Diese können auf 2 - 4 % reduziert werden, wenn das Waschwasser im Überkopfsystem in Kaskade geführt wird. Als Waschwasser kann grundsätzlich gestripptes Sauerwasser verwendet werden. Das beladene Waschwasser aus der FCC-Anlage kann andrerseits zum Sauerwasserstripper zurückgeführt oder für die Rohölentsalzung eingesetzt werden. Abhängig von den anfallenden Abwassermengen ist eine Optimierung der wasserwirtschaftlichen Integration möglich.

(5) Je nach Salzgehalt können auch Absalzwasser aus Kesseln und Kühlkreisläufen sowie behandeltes Oberflächenwasser als Waschwasser für den Entsalzer eingesetzt werden.

(6) Ausgehend vom IWW-Konzept und unter Berücksichtigung der standortspezifischen Randbedingungen, wie z.B. Klima/Niederschlagsmengen, Lage am Fluss/Meer, bestehende Trennsysteme für Niederschlags- und Abwasser, Verfügbarkeit von zwei Entsalzern/Sauerwasserstrippern, spezielle

Verarbeitungsanlagen, Frischwasserkosten, Grundwassersituation, usw., kann ein wasserwirtschaftlicher Masterplan für den jeweiligen Standort erstellt werden.

(7) Einsatz von phenolhaltiger Ablauge zur Neutralisation des Sauerwasserstripperablaufs und dessen anschließende Verwendung als Entsalzerwaschwasser, wobei die Phenole wieder vom Rohöl absorbiert werden.

(8) Wird das Abwasser aus der Kesselspeisewasseraufbereitung nicht zum Entsalzer geleitet, muss es aufgrund der eingesetzten Antischaummittel und Korrosionsinhibitoren einer biologischen Behandlung unterzogen werden.

(9) Voraussetzung für eine effiziente Abwasserbehandlung und –wiederverwendung ist die getrennte Erfassung von unterschiedlich belasteten Abwasserströmen. Ein typisches Trennsystem in einer Mineralölraffinerie umfasst ein System für nicht verunreinigtes Abwasser, ein System für ölverschmutztes Abwasser und ein System für stark verschmutztes Abwasser.

(10) Wassereinspar- oder Wasseroptimierungsuntersuchungen

(11) Austausch von Wasserkühlern/Kondensatoren gegen Luftkühler (geschlossene Kühlkreisläufe) (siehe Kühlsysteme)

(12) Luftkühlung, Reduzierung der Absalzwassermengen aus Kühlkreisläufen, Einsatz moderner Hydrocracking- und Hydrotreating-Verfahren, die weniger Wasser verbrauchen als die ältere Verfahren; Einsatz verbesserter Trocknungs-, Süßungs- und Endbehandlungsverfahren zur Reduzierung des Anfalls verbrauchter Laugen und Säuren, beladener Waschwässer und Filterrückstände; Rückführung und Wiederverwendung des Abwassers an anderer Stelle in der Raffinerie

(13) Wiederverwendung von aufbereitetem Abwasser als Zusatzwasser für Prozess- und Pumpenkühlsysteme sowie als Spül-, Reinigungs- und Löschwasser.

(14) Einsatz von Flüssigkeitsringvakuumpumpen anstelle von Dampfstrahlaggregaten zur Reduzierung des Wasserverbrauchs; Einsatz einer abwasserfreien Vakuumtechnik (Kreislaufführung des Wassers), wenn andernfalls umweltschädliche Stoffe freigesetzt werden.

Energie- und Hilfsstoffverbrauch

In Dampfkesselanlagen und Dampfsystemen müssen Korrosionsinhibitoren und Sauerstoffbindemittel dosiert werden. Für den Entgaser wird ND-Dampf benötigt. In den Entspannungsflotations- und Schlammbehandlungsanlagen müssen Polyelektrolyte dosiert werden. Wenn in der biologischen Abwasserbehandlungsanlage kein Sanitärabwasser oder Absalzwasser aus Kühlkreisläufen (phosphathaltig aufgrund der Dosierung von Korrosionsinhibitoren) mitbehandelt wird, müssen Nährstoffe zugesetzt werden. Ein umfassendes IWW-Konzept senkt nicht nur den Verbrauch dieser teuren Chemikalien, sondern verringert auch die Umweltbelastung und minimiert so die Einleiterabgaben.

Umweltaspekte

Ein integrierter wasserwirtschaftlicher Ansatz ist in mehrfacher Hinsicht günstig für die Umwelt. Allseits umschlossene Systeme und geschlossene Wasserkreisläufe verringern Kohlenwasserstoffemissionen in die Atmosphäre 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). 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 m^3/t Rohöl genannt.

Literatur

[118, VROM, 1999], [113, Noyes, 1993], [268, TWG, 2001], [117, VDI, 2000]

4.15.7.2 Abwasser- und Entwässerungssystem

Aufgabenstellung und Prinzip

Im Idealfall sollte das Abwasser- und Entwässerungssystem so flexibel ausgelegt sein, dass die anfallenden Wassermengen auch bei veränderten Bedingungen problemlos abgeführt werden können, wie z.B. plötzliche Regenfälle, Betriebsstörungen in den Prozessanlagen, Prozessänderungen, zusätzliche Verarbeitungsanlagen, Kapazitätserweiterungen und verschärfte Umweltgesetzgebung. Darüber hinaus sollte es die Voraussetzungen für eine integrierte Wasserwirtschaft schaffen, einschließlich Vermeidung von Wasseraustritt in die Umgebung und potenzieller Wiederverwendung von behandelten oder unbehandelten Abwasserströmen.

Dies setzt eine umfassende quantitative und qualitative Analyse der einzelnen Wasser- und Abwasserströme voraus sowie eine Beurteilung des Wiederverwendungspotenzials 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.

Systembeschreibung

Ein modernes und optimiertes Abwasser- und Entwässerungssystem für einen Industriestandort 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, temporär und regelmäßig ölverschmutzt anfallende Abwasserströme. Letztere müssen nochmals in Abwasserströme mit hohem und niedrigem BSB aufgeteilt werden mit der Möglichkeit zur biologischen Behandlung, weitergehenden Behandlung und Wiederverwendung.

Die getrennte Erfassung unterschiedlich belasteter Abwasserströme setzt ein gewisses Maß an organisatorischen Maßnahmen und betrieblicher Disziplin voraus. 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 Umweltschutzleistung und ein gutes Abwassermanagement in der Raffinerie erfordern ein hohes Umweltbewusstsein, Engagement, gründliche Schulung und Motivation des Betriebspersonals, Arbeitsanweisungen sowie ein umfassendes Überwachungsprogramm (Probenahme- und Analyseprogramm). 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.

Energie- und Betriebsmittelverbrauch

Der Energiebedarf, hauptsächlich für die Abwasserpumpen, ist abhängig vom jeweiligen Abwassersystem und dem Raffineriestandort.

Anwendung

Zahlreiche Maßnahmen des hier beschriebenen Auslegungskonzepts für neue Abwasser- und Entwässerungssysteme können auch in bestehenden Raffinerien und insbesondere in Raffinerien mit veralteten Abwasser- und Entwässerungssystemen umgesetzt werden.

Umweltaspekte

Ein neueres Problem in vielen Raffinerien ist der Umgang mit verschmutztem Grundwasser. Hier besteht die Möglichkeit der Verwendung innerhalb der Raffinerie (nach Enteisenung) oder der Erfassung und direkten Zuführung zur Abwasserbehandlungsanlage. Die Reduzierung des Abwasseranfalls am Entstehungsort sowie die Vermeidung von Wasseraustritt in die Umgebung durch gute betriebliche Abläufe spielen darüber hinaus auch eine große Rolle bei der Verringerung von VOC- und Geruchsemissionen aus Wellplatten- und API-Abscheidern, Entspannungsflotation und biologischer Abwasserbehandlung. Zur Vermeidung toxischer und geruchsintensiver Emissionen aus Prozessabwässern werden in einigen Raffinerien H_2S-Oxidationsreaktoren vor der Entspannungsflotation und biologischen Reinigung eingesetzt.

Status

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 eingesetzt (siehe Abschnitt **4.9**). Daneben eignen sich auch andere Abwasserströme, wie z.B. Absalzwasser aus Kühl- und Kesselanlagen, als Waschwasser für die Rohölentsalzung. Die Wiederverwendung des behandelten Abwassers (biologische Behandlung, Sandfilter und Umkehrosmose) zur Erzeugung von Kesselspeisewasser ist technisch möglich.

An einigen Raffineriestandorten wird behandeltes Abwasser als Zusatzwasser für Kühlkreisläufe eingesetzt. Auch das "First Flush"-Prinzip wird in mehreren Raffinerien angewendet. Abb. 4.6 zeigt ein Blockschema einer optimierten Wasser-/Abwasserführung für eine Raffinerie.

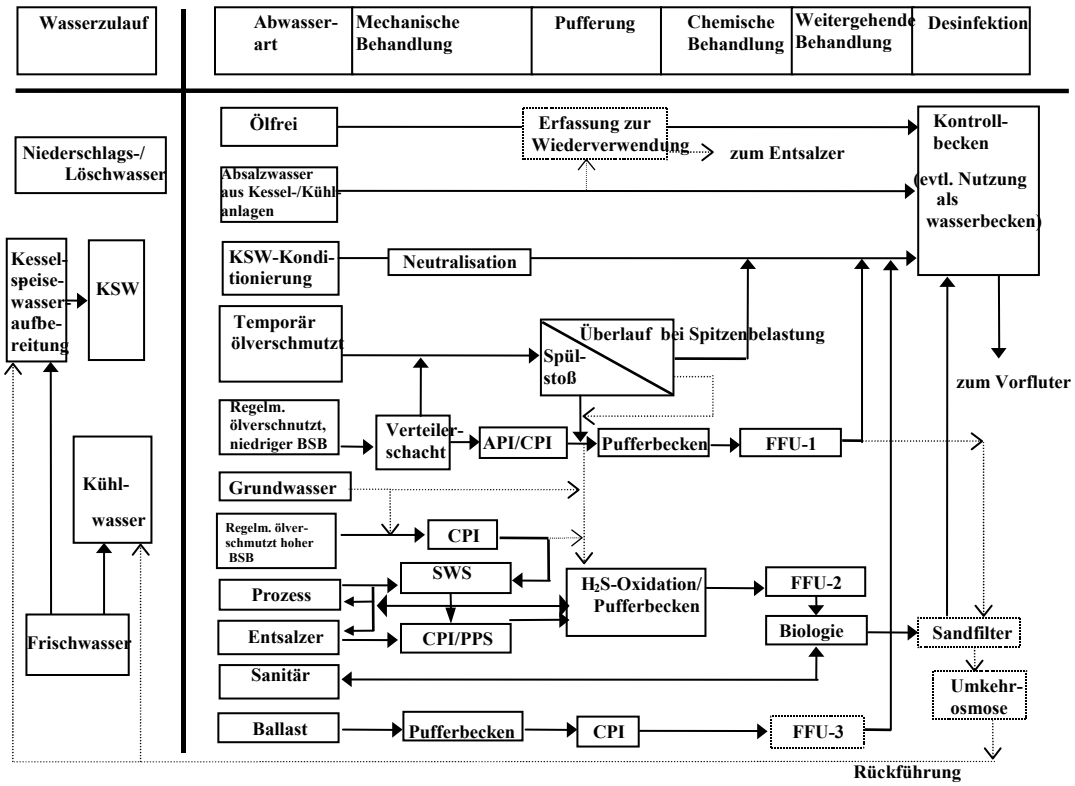


Abb. 4.6: Blockschema einer optimierten Wasser-/Abwasserführung für eine Raffinerie
Die gestrichelten Linien zeigen den hypothetisch „geschlossenen Kreislauf"; Abkürzungen, siehe S. 431

Literatur
[308, Bakker and Bloemkolk, 1994], [118, VROM, 1999], [19, Irish EPA, 1993]

4.15.7.3 Niederschlagswasser

Folgende Maßnahmen kommen für Niederschlagswasser in Betracht:

- Getrennte Erfassung von zeitweise bzw. regelmäßig ölverschmutztem 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 modernen 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 Wiederverwendung von Abwasserströmen mit dem Ziel, die Abwassermengen, die einer End-of-Pipe-Behandlung zugeführt werden müssen, zu minimieren. Für die Bestimmung der BVT kommt die Trennung von Prozessabwässern, Oberflächenwasser, Abschlämmwasser aus Kühl- und Kesselanlagen und anderer 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
[118, VROM, 1999], [113, Noyes, 1993]

4.15.7.4 Verwendung von Sanitärabwasser

Sanitärabwasser wird einem Sammeltank zugeführt. Da dieser Abwasserstrom im Vergleich zur Gesamtabwassermenge einer Raffinerie relativ klein ist und ausreichend Nährstoffe (Mikronährstoffe und Phosphor) enthält, kann er mit dem Prozessabwasser zusammengeführt und einer Entspannungs-flotationsanlage mit nachgeschalteter biologischer Behandlungsstufe zuführt werden.

4.15.7.5 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 dieses Abwasserstroms zur bestehenden Abwasserbehandlungsanlage dort zu Betriebsstörungen führen. Zum Ausgleich dieser Spitzen sollten daher Ballastwasserbecken vorgesehen werden, um einen kontrollierten Zulauf zum Prozessabwasser-system bzw., bei einem CSB unter 100 ppm, zum System für regelmäßig ölverschmutzte Abwässer sicherzustellen. 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.

4.15.7.6 Löschwasser

Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Das Löschwassersystem kann unter Umständen zu einer Verringerung der in der Raffinerie für eine Wiederverwendung zur Verfügung stehenden Wassermengen führen.
- Möglichkeiten zum Sammeln von Löschwasser in einem Löschwasserbecken sollten vorgesehen werden. Die Freisetzung von Löschwasser in Notsituationen kann gravierende Umweltbelastungen zur Folge haben. Die Anforderungen an die Auslegung von Rückhaltesystemen zur Vermeidung von Schadstoff-einleitungen in Gewässer bei Störfällen in Industrieanlagen sind im Report 164 1996 der Construction Industry Research and Information Association beschrieben.

4.15.7.7 Abschlämmsysteme

Das Abschlämmsystem führt in der Regel ein mit Sulfiden, Ammoniak und anderen Schadstoffen belastetes Gemisch aus Wasser und Kohlenwasserstoffen, das der Abwasserbehandlungsanlage zugeführt wird.

4.15.8 Integriertes Emissionsmanagement

Luftemissionen, die aufgrund der Art der jeweiligen Luftschadstoffe, eine Vielzahl von Prozessen oder Aktivitäten betreffen, sollten ganzheitlich für die gesamte Raffinerie betrachtet werden. Hierzu gehören Schwefel- und VOC-Emissionen. Eine gute Umweltschutzleistung setzt voraus, dass die Emissionen der Raffinerie insgesamt sowie, im Falle von Schwefel, auch der Schwefelgehalt der Mineralölprodukte berücksichtigt werden. Diese Aspekte sind bei einer guten Umweltschutzplanung zur Verringerung der jeweiligen Emissionen zu berücksichtigen. Zur Verdeutlichung sind die Umweltschutzthemen, die eine integrierte Betrachtungsweise verlangen, in der nachfolgenden Tabelle unter Angabe der Abschnitte, in denen sie in diesem Dokument behandelt werden, zusammengestellt.

Umweltschutzthemen, die einen integrierten Ansatz erfordern	Zugehöriger Abschnitt in Kapitel 4
Schwefelemissionen aus Raffinerien	4.23.5
VOC- und diffuse Emissionen	4.23.6.1
Grundwasser- und Bodenschutz	4.25
Abfallanfall	4.25
Energie	4.10
Energierelevante Betriebsmittel (z.B. Dampf)	4.10
Geruchs- und Lärmemissionen	4.23.9 und 10

Literatur
[316, TWG, 2000]

4.16 Isomerisation

4.16.1 Isomerisationsverfahren mit hochaktivem chloridunterstützten Katalysator

Beschreibung
Weitere Informationen sind in Abschnitt **2.16** zu finden.

Ökologischer Nutzen
Gegenüber Zeolithkatalysatoren bietet dieses Verfahren den Vorteil höherer Wirkungsgrade und niedrigerer Temperaturen (niedrigerer Energieverbrauch).

Medienübergreifende Auswirkungen
Zur Aufrechterhaltung einer hohen Katalysatoraktivität müssen dem chloridunterstützten chlorierten Platinkatalysator auf Aluminiumoxidträger geringe Mengen an halogenorganischen Verbindungen zugesetzt werden. Diese werden im Reaktor zu Chlorwasserstoff umgesetzt. Der Katalysator ist nicht regenerierbar.

Betriebsdaten
Mit dem hochaktiven chloridunterstützten chlorierten Platinkatalysator auf Aluminiumoxidträger wird bei relativ niedrigen Temperaturen (190 - 210 °C und 20 bar (Ü)) eine maximale Oktanzahlerhöhung erreicht. Um einer Inaktivierung des Katalysators und Korrosionsproblemen im Reaktor vorzubeugen, muss das Einsatzgut absolut sauerstofffrei sein und darf auch keinen gebundenen Sauerstoff, z.B. in Form of Wasser, enthalten. Für die Desorption müssen Betriebsmittel und Energie aufgewendet werden.

Anwendbarkeit
Da der Katalysator extrem empfindlich gegenüber Schwefel ist, ist eine Tiefenentschwefelung des Einsatzguts auf einen Restschwefelgehalt von 0,5 ppm erforderlich.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten liegen bei ca. EUR 4.150-10.400 pro m^3/d (Basis: ISBL, USA Gulf Coast 1998).
Die Investitionskosten (Basis: 2Q98 USA Gulf Coast) für eine Anlage mit einer Durchsatzleistung von 1590 m^3/d werden mit EUR 8,8 Mio. (±50 %) angegeben.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsprozess

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 1998], [316, TWG, 2000]

4.16.2 Isomerisationsverfahren mit Zeolithkatalysator

Beschreibung
Eine nähere Beschreibung dieses Verfahrens ist unter Abschnitt **2.16** zu finden. In einigen Raffinerien reicht die mit O-T-Zeolithen erzielbare Oktanzahlverbesserung der leichten Straight Run-Naphthafraktion nicht aus. Unter diesen Umständen kann ein Absorptionsprozess 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 Zirkoniumoxid bestehende Platinkatalysator 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 Aluminiumoxid-/Platinkatalysator.

Anwendbarkeit
Zeolithkatalysatoren werden hauptsächlich für nicht hydrierte Einsatzstoffe eingesetzt. Das Verfahren wird bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen betrieben, da diese das thermodynamische Gleichgewicht hin zur Isomererzeugung begünstigen.

In Raffinerien mit freien Hydroprocessing-Kapazitäten, wie z.B. alte katalytische Reforming- oder Hydroentschwefelungsanlagen, können diese für das Durchlaufisomerisationsverfahren auf Basis Zeolithkatalysator umgerüstet werden. Durch die Isomerisierung kann eine Verbesserung der Oktanzahl um 10 bis 12 für C_5 - 71 ºC Leichtnaphtha erreicht werden.

Wirtschaftlichkeit
Die geschätzten Kosten liegen bei EUR 4.654 pro m^3/d für den Reaktionsteil und EUR 18.900 – 25.160 pro m^3/d für den Absorptionsteil. Die Katalysator- und Absorbenskosten belaufen sich auf etwa EUR 1.700 pro m^3/d.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsverfahren. Ob eine Durchlauf- oder Kreislaufverfahren gewählt wird, richtet sich nach den Leichtnaphthamengen, die dem Benzinpool zugemischt werden, der erforderlichen Oktanzahl des Benzinpools und der Verfügbarkeit weiterer hochoktaniger Benzinmischkomponenten. Wenn das erzeugte Isomerisat eine Oktanzahl von über 87 hat, ist ein Kreislaufverfahren zwingend. Einflussfaktoren für die Auswahl eines Verfahrens mit Fraktionierung oder mit Absorption sind die Zusammensetzung des Einsatzguts 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
[166, Meyers, 1997], [212, Hydrocarbon processing, 1998], [316, TWG, 2000]

4.16.3 Erhöhung des Zyklohexangehalts im Einsatz der Isomerisierung

Beschreibung
In Anbetracht der weiteren Begrenzung des Benzolgehalts von Ottokraftstoffen durch den Gesetzgeber müssen dem Reformereinzatzgut Hexane komplett entzogen und die resultierenden Zyklohexane der Isomerisierung zugeführt werden (um eine Umsetzung zu Benzol im Reformer auszuschließen).

Ökologischer Nutzen
Senkung des Benzolgehalts des im Reformer erzeugten Benzins.

Literatur
[247, UBA Austria, 1998]

4.17 Erdgasanlagen

Wie eingangs unter „Umfang“ und in Abschnitt **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
Das Süßungsverfahren mittels Aminwäsche ist in Abschnitt 4.23.5.1 beschrieben und läuft nach folgender Reaktionsgleichung ab:

$2\ R\text{-}NH_2 + H_2S \rightarrow (R\text{-}NH_3)_2S$ R = Mono-, Di- oder Tri-Ethanol

Wird das anfallende H_2S-Gas nicht als Ausgangsstoff für kommerzielle Anwendungen eingesetzt, so wird es in der Regel einer Tailgas-Nachverbrennung zugeführt, wo H_2S zu SO_2 umgesetzt wird, und anschließend über einen Kamin in die Atmosphäre abgegeben. Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.5.1 zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen
Reduzierung des H_2S-Gehalts von Erdgas

Medienübergreifende Auswirkungen
Siehe Abschnitt 4.23.5.1

Betriebsdaten
Das anfallende H_2S-Gas kann (1) in die Atmosphäre abgeleitet, (2) über Abgasfackeln oder moderne rauchfreie Fackelanlagen abgefackelt, (3) nachverbrannt oder (4) zur Herstellung von Elementarschwefel oder Schwefelsäure genutzt werden.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.23.5.1.

Treibende Kraft für die Anwendung
Einhaltung der vorgeschriebenen Obergrenze für den Schwefelgehalt von Erdgas.

Anwendungsbeispiele
Die Aminwäsche (auch als Girdler-Verfahren bekannt) ist gegenwärtig das vorherrschende Verfahren zur H_2S-Abscheidung.

Literatur
[136, MRI, 1997], [144, HMIP UK, 1997]

4.17.2 Schwefelrückgewinnungsanlage

Eine ausführliche Beschreibung der Schwefelrückgewinnungsanlage ist in Abschnitt 4.23.5.2 zu finden.

4.17.3 Wiederverwendung von Kohlendioxid

Beschreibung
Kohlendioxidhaltige Sauergasströme können, sofern sie frei von Schwefel- und Kohlenwasserstoffverbindungen sind, nach eventueller Wiederaufheizung zur Vermeidung einer sichtbaren Abgasfahne in die Atmosphäre abgeleitet werden. Allerdings kann Kohlendioxid auch für andere Zwecke eingesetzt werden. Weist der CO_2-Gasstrom einen nennenswerten Kohlenwasserstoffgehalt auf, so kann er in Verbrennungsprozessen eingesetzt werden, z.B. dem Raffinerieheizgasnetz zugeführt oder in einer Feuerungsanlage, die zur Verbrennung von Gas mit niedriger Flammenstabilität ausgelegt ist, genutzt werden.

Literatur
[144, HMIP UK, 1997]

4.17.4 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 Rekompression – vor Öffnen des Systems zur Entnahme von Molchen/Molchkugeln
- Gelegentliches Abfahren und Entlüften der Prozessanlage sind erforderlich, z.B. zur Wartung, bei Betriebsstörungen und für Umschaltzwecke. Abfahr- und Entlüftungsvorgänge sind durch entsprechende Auswahl und Auslegung der Anlagenteile auf ein Minimum zu reduzieren.
- Vermeidung des Einsatzes umweltbedenklicher Kältemittel (FCKWs) zur Einstellung des Gastaupunkts
- Kopfdämpfe, Atmungs- und Verdrängungsgase aus Lagertanks und Abgase aus den Glykol- und Methanolregenerieranlagen sollten kondensiert und einer Nachverbrennung zugeführt werden.
- Lecksuch- und Reparaturprogramm. Weitere Informationen sind in Abschnitt 4.23.6.1. zu finden.
- VOC-Emissionen, einschließlich leckagebedingte Emissionen, können im Bereich zwischen 200 und 250 kg/h (300 - 350 kg/M Nm^3) gehalten werden.

Literatur
[144, HMIP UK, 1997], [268, TWG, 2001]

4.17.5 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 Abschnitt 4.10.4 und 4.23.3 zu finden.

4.17.6 Maßnahmen zur Minderung von Einleitungen in Gewässer

Beschreibung
Als Maßnahmen zur Vermeidung bzw. Verminderung von Einleitungen in Gewässer kommen in Betracht:

- Weitgehende Minimierung bzw. Reduzierung der an Land zu behandelnden Abwassermengen und deren Schadstofffracht, d.h. des bei den Offshore-Aktivitäten anfallenden Abwassers, durch Minderungsmaßnahmen an der Anfallstelle.

- Zur Behandlung der Wässer aus dem Kondensatabscheider kann ein 3-Phasen-Abscheider eingesetzt werden zwecks Reduzierung bzw. Minimierung des Kohlenwasserstoffgehaltes der wässrigen Phase.
- Sauerwasser kann in einem Sauerwasserstripper behandelt werden. 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.
- Wasserwirtschaftliche Maßnahmen. Siehe Abschnitt 4.15.7.

Die für die Abwasserbehandlung in Betracht kommenden Verfahren sind in Abschnitt 4.24 beschrieben.

Ökologischer Nutzen
Die mit einer gut betriebenen Abwasserbehandlungsanlage erreichbaren Ablaufwerte sind in der nachfolgenden Tabelle als Tagesmittelwerte aufgeführt.

Parameter/Verbindungen	**Konzentration (ppm)**	**Fracht (kg/M Nm^3 Einsatz)**
Abwassermenge		160 m^3/M Nm^3
Ölgehalt, gesamt	0,9 – 5	0,4 – 0,6
Gesamtkohlenstoff	60 – 100	3,5 – 12
CSB	400	
Suspendierte Feststoffe	2,5	
Phenol	0,1 – 0,5	

Literatur
[144, HMIP UK, 1997], [268, TWG, 2001]

4.17.7 Maßnahmen zur Minderung des Abfallanfalls

Beschreibung
Zur Verminderung des Abfallanfalls 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 enthaltenes 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
[144, HMIP UK, 1997], [268, TWG, 2001]

4.18 Polymerisation

4.18.1 Prozess

Beschreibung
Nähere Angaben sind in Abschnitt **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 beträgt der typische Katalysatorverbrauch (H_3PO_4 + Trägermaterial) ca. 1,18 kg pro t Polymerisat.

Medienübergreifende Auswirkungen
Keine

Betriebsdaten

Betriebsmittel	
Elektrischer Strom (kW/t C_5+ Produkt)	20 - 28
Dampf (t/t C_5+ Produkt)	0,7 – 1,1
Kühlwasser (m^3/t C_5+ Produkt)	4,4 – 6,0

Anwendbarkeit
Produktionsprozess

Wirtschaftlichkeit
Die katalytische Kondensationsanlage ist relativ einfach im Aufbau und Betrieb und erfordert einen minimalen Bedienaufwand, wie aus der nachfolgenden Tabelle hervorgeht:

Kosten für Katalysator und Chemikalien (Euro/t C_5+ Produkt)	5,00 – 8,20
Personal- und Betriebskosten	1 Hilfskraft
Typische Betriebskosten (Euro/t C_5+ Produkt)	20 – 30
Investitionskosten (Euro 1995/(t/a) C_5+ Produkt)	50 – 95

Es wird lediglich ein Betriebsmann benötigt. Insgesamt belaufen sich die Betriebskosten für eine katalytische Kondensationsanlage auf EUR 16 bis 22,6 /m^3 C_5+ Polymerbenzin. Diese Kosten schließen Betriebsmittel, Personalkosten, Kosten für Katalysator und Chemikalien sowie einen Zuschlag für die Prozesslizenzrechte ein, allerdings keine direkten oder indirekten Kapitalkosten.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktionsprozess

Anwendungsbeispiele
In einigen europäischen Raffinerien sind Polymerisationsanlagen im Einsatz. Heutzutage werden bevorzugt Alkylieranlagen eingesetzt, obwohl diese kapitalintensiver als Polymerisationsanlagen sind.

Literatur
[166, Meyers, 1997], [212, Hydrocarbon processing, 1998], [268, 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 dann unter Stickstoffbeaufschlagung von Hand oder - neuerdings - mittels 'schlagartiger' Dampfentspannung mit Unterdrückung der Dampfbildung zu einem Aufnahmesystem ausgetragen werden. Der Katalysator kann dann 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 12x pro Jahr zu rechnen.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Behandlung des Katalysators und Verwertung der Phosphorverbindungen innerhalb der Raffinerie

Literatur
[34, Italy, 1999]

4.19 Primärdestillationsanlagen

Wie in Abschnitt **3.19** erwähnt, sind atmosphärische und Vakuumdestillationsanlagen große Wärmeverbraucher. Maßnahmen, die für Rohölöfen in Betracht kommen, sind in Abschnitt 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 atmosphärischen Destillation (Topping), einer Vakuumdestillation, einer Benzintrennanlage, ggf. einer Naphtha-Stabilisierungskolonne und einer Gastrennanlage.

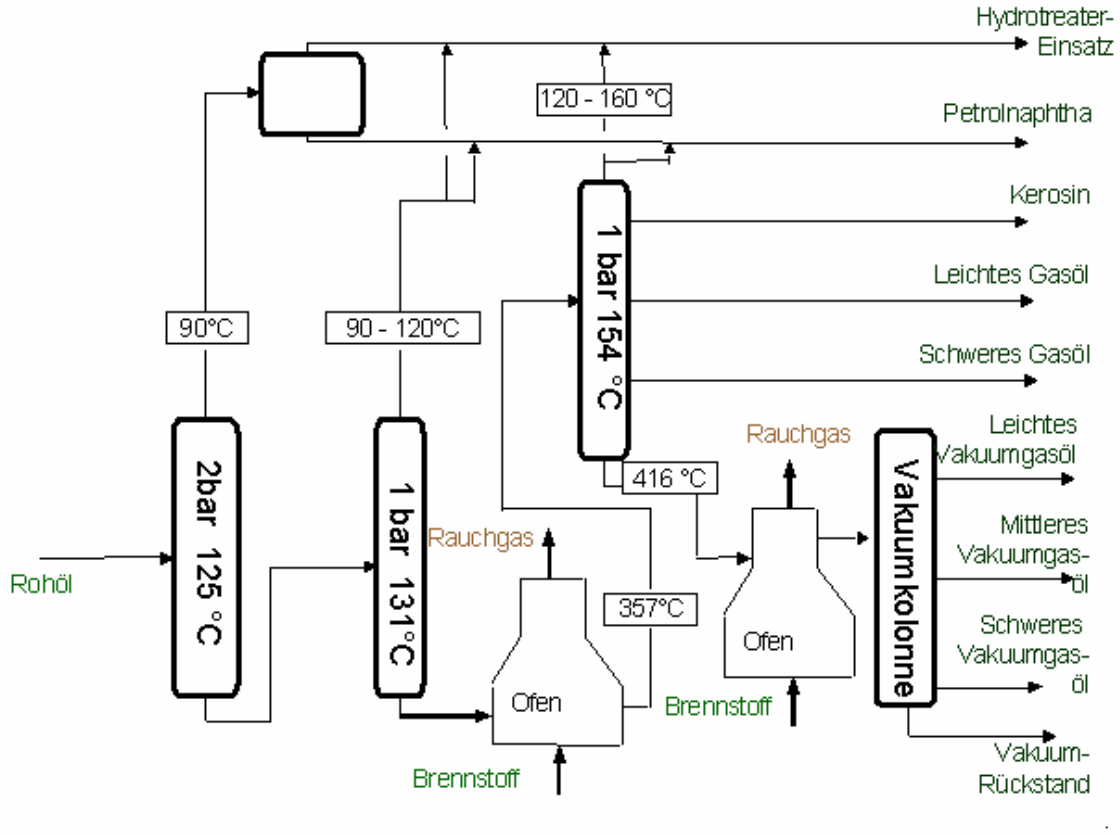


Abb. 4.7: Verfahrensschema einer progressiven Destillationsanlage

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 im Vergleich zu 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 t bei der progressiven Destillation. Die Energieeinsparung für eine Raffinerie mit einer Durchsatzleistung von 9,7 Mt/a liegt – im Vergleich zur konventionellen Technologie – in der Größenordnung von 50.000 t schwerem Heizöl.

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 für den Abzug der schweren Schnitte erforderlichen Wärmeverhältnisse verschlechtern.

Medienübergreifende Auswirkungen
Bislang sind keine medienübergreifenden Auswirkungen bekannt.

Betriebsdaten

	Arabian Heavy (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
Elektrischer Strom (MWh/h)	6,4	1,41	0,18	6,4	1,41	0,25
GESAMT		8,02	1,04		0,27	1,48
Anmerkung: Die o.g. Energieverbräuche basieren auf folgenden Annahmen: 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 4.33: Energieverbrauch der progressiven Rohöldestillation bei Verarbeitung von zwei Rohöltypen in der gleichen Anlage

Typischer Betriebmittelbedarf pro t Rohöleinsatz		Einheit
Brennstoff	1.100 – 1.400	kWh
Elektrischer Strom	6,6 – 8,8	kWh
Dampf 4,5 bar (Ü)	0 - 17	kg
Kühlwasser (ΔT = 15°C)	1,4 – 2,8	m^3

Anwendbarkeit
Diese Technologie kann für alle oder einem Teil der entsprechenden Teilanlagen eingesetzt werden, sowohl bei Neulagen als auch bei der Ertüchtigung bestehender Anlagen zur Beseitigung von Engpässen.

Wirtschaftlichkeit
Senkt den Brennstoffverbrauch und damit die Betriebskosten der Destillationsanlagen.
Investitionskosten (Basis: 11,45 Mt/a, einschließlich atmosphärische und Vakuumdestillation, Gastrennanlage und Rektifizierkolonne): Euro 41.000-55.000 pro t/a (US Gulf Coast 1998).

Treibende Kraft für die Anwendung
Senkung des Brennstoffverbrauchs der Raffinerie

Anwendungsbeispiele
In einigen europäischen Raffinerien ist eine progressive Destillationsanlage mit integrierter atmosphärischer und Vakuumdestillation im Einsatz.

Literatur
[195, The world refining association, 1999], [212, Hydrocarbon processing, 1998], [247, UBA Austria, 1998]

4.19.2 Wärmeintegration der Rohöldestillationsanlagen

Beschreibung
Wie in Abschnitt 4.10.1 erwähnt, ist eine Entwicklung zur verbesserten Wärmeintegration der Rohöldestillation mit anderen Prozessanlagen zu beobachten. In Anbetracht des hohen Energieverbrauchs der atmosphärischen Destillation ist die Wärmeintegration ein umweltrelevantes Thema. Um die

Wärmerückgewinnung aus der atmosphärischen Destillationskolonne zu optimieren, 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 Krackanlage. Zu den eingesetzten Maßnahmen zählen:

- Optimierung der Wärmerückgewinnung, Untersuchung und Realisierung der optimalen Energieintegration. Diesbezüglich sind in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte bei der effizienten Auslegung von Wärmerückgewinnungssystemen erzielt worden. Die "Pinch-Analyse" hat sich als ein geeignetes Instrument zur Beurteilung der Auslegung von Gesamtsystemen erwiesen und ermöglicht eine Gegenüberstellung von Investitionskosten und Energieeinsparungen. Siehe auch Abschnitt 4.10.1
- 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 Rohöldestillationskolonne von zwei auf vier; Einsatz von mit Heißöl beheizten Reboilerstrippern anstelle von Dampfstrippern
- Die Wärmeübertragung bei der Rohölvorwärmung kann durch Dosieren spezieller Dispergiermittel in den Rohölwärmetauscherstrang verbessert werden. Geeignete Dispergiermittel werden von vielen Chemikalienherstellern angeboten und erhöhen in zahlreichen Anwendungen die Einsatzdauer 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 Rohöldestillationsanlage.

Ökologischer Nutzen
Senkung des Brennstoffverbrauchs der Destillationskolonnen

Medienübergreifende Auswirkungen
Beeinträchtigung der Anlagensteuerung, da Störungen von einer Anlage zur anderen weitergegeben werden und sich auf die Anlagensicherheit auswirken.

Anwendbarkeit
Bei nachträglichen Wärmeintegrationsmaßnahmen sind in der Regel die Platzverhältnisse der begrenzende Faktor. Mit sehr wenigen Ausnahmen ist der Einsatz dieser Maßnahmen generell überall möglich.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Energieverbrauchs innerhalb der Raffinerie

Anwendungsbeispiele
Wärmeintegrationsmaßnahmen werden vielfach in Rohöldestillationsanlagen eingesetzt. Die progressive Destillation stellt das Optimum der Wärmeintegration zwischen atmosphärischer und Vakuumdestillation dar.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995], [79, API, 1993], [297, Italy, 2000]

4.19.3 Wärmeintegration der Vakuumdestillationsanlagen

Beschreibung
Die Anzahl der Seitenabzüge in einer Hochvakuumanlage wird im Hinblick auf maximale Wärmeintegration durch Erzeugen von Produktströmen unterschiedlichen Temperaturniveaus gewählt und nicht im Hinblick auf die Anzahl der geforderten Produkte. Eine Ausnahme gilt für Vakuumdestillationsanlagen zur Gewinnung von Schmierölkomponenten. Eine Wärmeintegration mit der atmosphärischen Destillation ist möglich. In diesem Fall wird der atmosphärische Rückstand direkt von der atmosphärischen Destillations-anlage in den Ofen der Vakuumdestillation geleitet, und die Wärmeenergie der heißen Produktströme und zirkulierenden Rückflüsse der Hochvakuumanlage wird zur Vorwärmung des kalten Rohöls genutzt.

Der Hauptaufgabestrom der Vakuumdestillationsanlage ist die Sumpffraktion der Rohöldestillationsanlage, auch als atmosphärischer oder langer Rückstand bezeichnet, der entweder direkt in heißem oder (relativ) kaltem Zustand aus den Lagertanks aufgegeben wird. Letztere Option bedingt einen höheren Energieverbrauch.

Einsatz einer modernen Prozesssteuerung zur Optimierung des Energieeinsatzes in der Rohöldestillationsanlage

Ökologischer Nutzen
Verringerung des Brennstoffverbrauchs der Raffinerie

Medienübergreifende Auswirkungen
Beeinträchtigung der Anlagensteuerung, da Störungen von einer Anlage zur anderen weitergegeben werden und sich auf die Anlagensicherheit auswirken.

Anwendbarkeit
Bei nachträglichen Wärmeintegrationsmaßnahmen sind in der Regel die Platzverhältnisse der begrenzende Faktor. Mit sehr wenigen Ausnahmen ist der Einsatz dieser Maßnahmen generell überall möglich

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Brennstoffverbrauchs der Raffinerie

Anwendungsbeispiele
Wärmeintegrationsmaßnahmen werden vielfach in Vakuumdestillationsanlagen eingesetzt. Die progressive Destillation stellt das Optimum der Wärmeintegration zwischen atmosphärischer und Vakuumdestillation dar.

Literatur
[147, HMIP UK, 1995], [79, API, 1993], [297, Italy, 2000]

4.19.4 Einsatz von Vakuumpumpen und Oberflächenkondensatoren

Beschreibung
Einsatz von Vakuum-Flüssigkeitsringpumpen anstelle von Dampfstrahlaggregaten.

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 auf 2 m^3/h. Zur Optimierung der Energieeffizienz kann eine Kombination aus Vakuumpumpen und Dampfstrahlern zur Vakuumerzeugung 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 Vakuumerzeugung. 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 Überschussdampf anfällt, der für die Vakuumerzeugung genutzt werden kann. Allerdings sollte eine energiewirtschaftliche Analyse durchgeführt werden, um zu entscheiden, ob der Einsatz von Überschussdampf in Dampfstrahlern als Alternative zu Vakuumpumpen oder die Nutzung des Überschussdampfes für andere Zwecke die effizientere Lösung ist.

Betriebsdaten
Der Einsatz von Vakuumpumpen ist mit elektrischem Stromverbrauch verbunden.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der anfallenden Abwassermengen.

Anwendungsbeispiele
Derzeit dominieren Vakuumpumpen gegenüber Dampfstrahlaggregaten.

Literatur
[79, API, 1993], [268, 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 Vakuumerzeugung 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 Anwendung
Verringerung des Wärmeaufwands für den Vakuumdestillationsprozess.

Literatur
[297, Italy, 2000], [79, API, 1993]

4.19.6 Behandlung von unkondensierbaren Gasen aus den Kondensatoren des Dampfstrahlaggregats

Beschreibung
Als Maßnahmen zur Verringerung von Emissionen aus den Vakuumerzeugungsaggregaten kommen die Gaswäsche, Kompression und Einspeisen in das Raffinerieheizgas 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 Kopfdämpfekondensatoren können in die Behandlungs- oder Rückgewinnungssysteme für Leichtsieder bzw. in das Raffinerieheizgasnetz geleitet werden; unkondensierbare Sauergase, die in geschlossenen barometrischen Pumpensystemen in Vakuumdestillationsanlagen anfallen, sollten abgezogen und einer ihrer Beschaffenheit angemessenen Behandlung 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/m^3 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 Vakuumanlage (Abgas) anstatt einer direkten Verbrennung in Prozessöfen einer Aminwäsche unterzogen werden. Diese Maßnahme ist mit einem hohen Investitionsaufwand verbunden, da das Abgas aus der Vakuumanlage komprimiert werden muss, bevor es der Wäsche zugeleitet werden kann.
Bei Verbrennung dieses Abgasstroms werden in der Regel Emissionsminderungsgrade von über 99% für flüchtige organische Verbindungen außer Methan (NMVOC) erreicht.

Medienübergreifende Auswirkungen
Bei Verbrennung dieses Abgasstroms muss den Verbrennungsprodukten Rechnung getragen werden.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Schadstoffemissionen

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahme wird in einigen europäischen Raffinerien angewendet.

Literatur
[136, MRI, 1997], [127, UN/ECE, 1998]

4.19.7 Abwasserbehandlung und -wiederverwendung

Beschreibung
Siehe auch Abschnitt 4.15.7. Nachfolgend wir auf einige Maßnahmen nochmals näher eingegangen:
- 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
Verringerung des Wasserverbrauchs und Rückführung umweltschädlicher Stoffe in das Rohöl.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Treibende Kraft für den Einsatz
Verringerung des Wasserverbrauchs

Literatur
[79, API, 1993]

4.19.8 Sonstige Maßnahmen für die atmosphärische Destillationsanlage

Beschreibung
Als weitere Maßnahmen für die atmosphärische Destillationsanlage kommen in Betracht:

(1) Die Ammoniakeindüsung, 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.
(2) Für das beim Koksabbrennen entstehende Abgas sind geeigneten Einrichtungen zur Staubabscheidung und -unterdrückung vorzusehen; bei den Reinigungsvorgängen sind geeignete Maßnahmen zur Vermeidung von Emissionen zu treffen.
(3) Ein Großteil der ölhaltigen Schlämme kann in die Rohöldestillation (oder alternativ in die Verkokungsanlage (siehe 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 werden. 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.
(4) Druckentlastungsventile im Überkopfsystem der Kolonne; Abblasegas aus dem Kopfproduktsammelbehälter sollten zur Fackel geleitet werden. Das Gleiche gilt für Abgase aus Entlüftungen.
(5) Einsatz erschöpfter Natronlauge anstelle von frischer Natronlauge zum Schutz der Destillationsanlage gegen Korrosion (weitere Informationen in Abschnitt 4.20.2)

Betriebsdaten
Die Verarbeitung ölhaltiger Schlämme in der Rohöldestillation kann zu Problemen im Entsalzer führen oder Ablagerungen in den Wärmetauschern der Destillationskolonne verursachen.

Literatur
[79, API, 1993], [268, TWG, 2001]

4.20 Produktraffination

Eine kurze Erläuterung der hier behandelten Prozesse ist in Abschnitt **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 vollständige erschöpfte Lauge aus einer Waschstufe in der nächsten wiederverwendet werden. Ein typisches Beispiel ist die Verwendung des Abstoßes aus der Laugenregeneration (z.B. bei der Süßung von FCC-Benzin oder H_2S- oder Thiophenolabscheidung) in der Vorwaschstufe der ohne Katalysator arbeitenden Süßungsanlage für FCC-Benzin. Ein integriertes Laugesystem ist beispielhaft in Abbildung **Figure 2.28** dargestellt.

Ökologischer Nutzen
Verringerung des Laugenverbrauchs.

Betriebsdaten
Mit Ablauge in Berührung kommende Systeme erfordern spezielle Vorkehrungen wegen der darin enthaltenen Schwefelverbindungen.

Wirtschaftlichkeit

Produkt	Süßungsverfahren für Benzin	Überschlägige Investitionskosten in Mio. EUR	Überschlägige Betriebskosten in EUR/m^3
LPG	Extraktion*	2,2	0,05
Leichtnaphtha	Minalk	1,1	0,04
	Laugenfrei	1,1	0,15
Schwernaphtha und Kerosin	Konventionelles Festbettverfahren	2,6	0,18
	Laugenfrei	2,6	0,40

- *einschließlich Vor- und Nachbehandlungseinrichtungen
- Kostenbeispiel für das MEROX-Verfahren auf Basis einer Kapazität von 1590 m^3 pro Betriebstag in diversen Anwendungen. Die Investitionskosten beziehen sich auf eine MEROX-Anlage in Modulbauweise und schließen Fertigung und Montage ein; sie verstehen sich innerhalb der Anlagengrenzen; Basis: U.S. Gulf Coast und FOB Herstellerwerk. Nicht berücksichtigt in den geschätzten Betriebskosten sind Katalysatoren, Chemikalien, Betriebsmittel und Personalkosten.

Die Süßungsbehandlung ist sowohl bei den Investitionskosten als auch bei den Betriebskosten wesentlich kostengünstiger als das Hydrotreating. Die Lauge wird in der Regel fast vollständig regeneriert, so dass lediglich ein kleiner Abstoßstrom anfällt.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999], [166, Meyers, 1997], [83, CONCAWE, 1990]

4.20.2 Ablaugen-Management

Beschreibung
Laugen werden zur Absorption und Abscheidung von Schwefelwasserstoff und Phenolverunreinigungen aus Zwischen- und Endproduktströmen eingesetzt und können in vielen Fällen recycelt werden. Ablaugen aus Süßungsanlagen 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 organischen Verbindungen (CSB>>> 50 g/l) kann die Verbrennung von Ablaugen eine interessante Alternative zur Abwasserbehandlung sein.
- Erschöpfte Katalysatoren/Laugen müssen so gehandhabt und entsorgt werden, dass Staubentwicklung vermieden wird. Sie sollten nicht auf Deponien entsorgt werden.
- Zur Verwertung von Ablaugen innerhalb der Raffinerie stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:
  (1) Einsatz von Ablauge statt frischer Lauge zum Korrosionsschutz in den Rohöldestillationsanlagen. Im Rohöl enthaltene instabile Chlorid- (Magnesium-) salze, die im Entsalzer nicht entfernt 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 Rohölzulauf dosiert, wodurch die Chloride über die Bildung von stabilem Natriumchlorid neutralisiert werden. Zur Neutralisation der Chloridzersetzungsprodukte kann häufig Ablauge verwendet werden, womit gleichzeitig auch das Abfallaufkommen verringert wird.
  (2) Rückführung zum Rohölentsalzer oder zu den Sauerwasserstrippern
  (3) Zugabe zur biologischen Abwasserbehandlung zwecks pH-Wert-Regelung
  (4) Phenolhaltige Ablaugen können vor Ort aufgearbeitet werden. Zu diesem Zweck wird der pH-Wert unter die Löslichkeitsgrenze der Phenole abgesenkt, was deren physikalische Abtrennung und Rückgewinnung ermöglicht. Anschließend kann die Lauge dann in der Abwasseranlage der Raffinerie behandelt werden.
- Verwertung von Ablaugen außerhalb der Raffinerie:
  (1) in Papierfabriken (nur Sulfidlauge)
  (2) als Ausgangsstoff für die Erzeugung von Na_2SO_3, Kresylsäure und Na_2CO_3 (Dies erfordert möglicherweise die Trennung von sulfid-, kresol- und naphthenhaltigen Laugen)
  (3) 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 zu machen.
- Erschöpfte Lauge kann auf folgende Weise regeneriert bzw. oxidiert werden:
  (1) mittels Wasserstoffperoxid
  (2) mittels Festbett-Katalysator
  (3) mittels Druckluft: 120 - 320°C; 1,4 – 20,4 MPa
  (4) in der biologischen Abwasserbehandlung.

Ökologischer Nutzen
Verringerung der Geruchsemissionen und des Laugenverbrauchs

Medienübergreifende Auswirkungen
Als medienübergreifende Auswirkungen der verschiedenen oben aufgeführten Maßnahmen sind zu nennen:
(2) Die Zugabe von Ablauge in den Entsalzer oder in die Rohöldestillation führt zu verstärkter Koksbildung in den nachgeschalteten Anlagen.
(3) Aufgrund der Phenol- und BTX-Fracht kann die Abbauleistung der biologischen Abwasserbehandlungsanlage beeinträchtigt werden, bzw. die Phenol- und BTX-Werte im gereinigten Abwasser können sich erhöhen.

Betriebsdaten
Mit Ablauge in Berührung kommende Systeme erfordern spezielle Vorkehrungen wegen der darin enthaltenen Schwefelverbindungen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Laugeverbrauchs.

Anwendungsbeispiele
In den meisten Raffinerien besteht die Möglichkeit, die anfallende erschöpfte Lauge zu regenerieren. Allerdings müssen von Zeit zu Zeit gewisse Überschussmengen, hauptsächlich aus Laugenvorwaschstufen, entsorgt werden. In der Regel handelt es sich dabei 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
[115, CONCAWE, 1999], [259, Dekkers, 2000], [268, TWG, 2001]

4.20.3 Nachverbrennung geruchsbeladener Abluft aus dem Süßungsprozess

Beschreibung
Die Abluft aus dem Süßungsprozess enthält Schwefelverbindungen, die in der Regel sehr geruchsintensiv sind. Bei einer Rohöldestillationsanlage mit einer Durchsatzleistung von 10.000 t/d liegt die Schwefelfracht dieses Abluftstroms im Bereich von 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
[268, 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 4.13.1.

Betriebsdaten
Siehe Abschnitt 4.13.1.
Wirtschaftlichkeit
Siehe Abschnitt 4.13.1.

Treibende Kraft für die Anwendung
Produktspezifikationen

Literatur
[113, Noyes, 1993]

4.20.5 Reinigen von gasförmigen und flüssigen Produkten

Beschreibung
Behandlung von Gas, LPG, Butan, Benzin, Kerosin und Diesel mit Lauge, Aminlösungen, Wasser und Säure zur Abtrennung von Aminen, alkalischen Verunreinigungen, H_2S, COS und Merkaptanen. Weiterhin können trockene Adsorbentien, wie z.B. Molekularsiebe, Aktivkohle, Eisenschwamm und Zinkoxid, eingesetzt

werden, um die Produktspezifikationen (LPG) einzuhalten und Geruchsprobleme zu vermeiden (siehe auch 4.23.9).

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 1998]

4.20.6 Katalytische Entparaffinierung

Beschreibung
Im Vergleich zur Solvent-Entparaffinierung liefert die katalytische Entparaffinierung ein Produkt mit einem niedrigeren Stockpunkt. Als Nebenprodukt entstehen Heizölkomponenten anstelle von Paraffinen. Eine kurze Beschreibung dieses Verfahrens ist in Abschnitt 2.20 zu finden.

Ökologischer Nutzen
Die mit diesem Verfahren gewonnenen Produkte zeichnen sich gegenüber der Solvent- Entparaffinierung durch einen niedrigeren Aromaten- und Schwefelgehalt aus. Die Paraffinspaltprodukte werden in das Produkt eingebunden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Wasserstoffverbrauch

Anwendbarkeit
In Neuanlagen uneingeschränkt anwendbar. Die Nachrüstung bestehender Entparaffinierungsanlagen, in denen ein anderes Verfahren eingesetzt wird, ist kaum möglich, da es sich um ein völlig andersartiges Verfahren handelt. Die katalytische Entparaffinierung bietet gegenüber der Solvent-Entparaffinierung Vorteile beim Stockpunkt, jedoch Nachteile beim Viskositätsindex.

Wirtschaftlichkeit
In der folgenden Tabelle sind die Kosten für den Bau einer neuen 200 kt/a Solvent-Extraktionsanlage und eine Hybridlösung mit katalytischer Entparaffinierungsanlage für die Kapazitätserweiterung einer Solvent-Extraktionsanlage von 300 kt/a auf 500 kt/a dargestellt.

Investitionskosten (Basis: Hydrokracker für 795 m^3/d Grundöle ohne Brennstoffe, 1998 USA Gulf Coast): $ 80 Mio.		
	Solventextraktion (200 kt/a Neuanlage) (% Gesamtkosten)	Hybridlösung mit katalytischer Entparaffinierungsanlage (Erweiterung 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
Gesamt	100	50 – 64

Treibende Kraft für die Anwendung
Gewinnung eines Destillats mit niedrigem Paraffingehalt

Anwendungsbeispiele
Dieses Verfahren wird in einer EU+ Raffinerie zur Gewinnung von Destillaten mit niedrigem Paraffingehalt eingesetzt.

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 1998], [247, UBA Austria, 1998], [268, TWG, 2001]

4.21 Lagerung und Umschlag von Raffineriestoffen

Wie bereits zuvor erwähnt, ist dieses Thema Gegenstand des horizontalen BVT-Merkblatts Lagerung [264, EIPPCB, 2001].

4.21.1 Unterirdische Kavernenspeicher

Beschreibung
Weitere Informationen sind Abschnitt **2.21** zu entnehmen.

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, beginnt die Rentabilität unter günstigen Bedingungen ab einer Kapazität von 50000 m^3 (in hohem Maße abhängig von der Art der Gesteinsformationen). Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wartungskosten bei einem Sechstel der Kosten oberirdischer Lagertanks liegen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Beitrag zum Landschaftsschutz, Energieeinsparungen, Land bleibt für andere Nutzungen verfügbar, wirtschaftliche Vorteile bei großen Lagerkapazitäten.

Anwendungsbeispiele
Kavernenspeicher werden in einigen europäischen Ländern eingesetzt.

Literatur
[256, Lameranta, 2000]

4.21.2 Festdachtanks mit Schwimmdecke

Beschreibung
Bei *Festdachtanks mit Schwimmdecke (IFRT)* entstehen Emissionen hauptsächlich bei der ruhenden Lagerung, aber auch bei der Produktauslagerung. Standverluste werden durch den Ringspalt, Durchführungen von Tankdacharmaturen sowie auch Schraubverbindungen in der Schwimmdecke verursacht. Weitere Informationen hierzu sind in Abschnitt **2.21** zu finden. Folgende Emissionsminderungsmaßnahmen kommen für Festdachtanks mit Schwimmdecke in Betracht:
- Austausch der Primär-/Sekundärabdichtungen durch effektivere Dichtsysteme, die auch Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen verhindern können.
- Dachentwässerung, um sicherzustellen, dass keine Kohlenwasserstoffe ins Oberflächenwasser gelangen.

Ökologischer Nutzen
Verminderung von VOC-Emissionen. Durch Nachrüstung von Festdachtanks mit Schwimmdecken und entsprechenden Randabdichtungen können Verdunstungsverluste des gelagerten Produkts verringert werden. Der Wirkungsgrad dieser Maßnahme liegt zwischen 60 und 99 %, je nach Ausführung der Schwimmdecke und Randabdichtungen und Dampfdruck der gelagerten Flüssigkeit.

Medienübergreifende Auswirkungen
Der Nutzinhalt eines Festdachtanks verringert sich um etwa 10 %.

Betriebsdaten
Emissionswerte und weitere nützliche Informationen zu Festdachtanks mit Schwimmdecke sind in [323, API, 1997] zu finden.

Anwendbarkeit
Die Nachrüstung von Festdachtanks mit Schwimmdecken ist eine tragbare Alternative zu Schwimmdachtanks.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für eine Nachrüstung sind abhängig vom Tankdurchmesser. Angaben zur Wirtschaftlichkeit sind in der nachfolgenden Tabelle 4.34 zusammengestellt.

Emissions-quelle	Raffinerielagertanks		
Minderungs-maßnahme	Festdachtanks mit Schwimmdecke	Sekundär-/Doppelrand-abdichtungen für Schwimmdachtanks	Sonstige Abdichtungen für Tankdacharma-turen (Tankdachstützen, Führungsrohr, etc.) und Optionen (Tankanstrich)
Wirkungsgrad	90 – 95 %	95 %	Über 95 % bei Kombination mit Sekundärdichtungen
Investitions-kosten in Mio. EUR	0,20 - > 0,40 für Tanks mit einem Durchmesser von 20 - 60 m(1)	0,05 - 0,10 für Tanks mit einem Durchmesser von 20 - 50 m(2)	0,006 für Tanks mit einem Durchmesser von 50 m(1)
Betriebskosten	gering	Erneuerung in Zeitab-ständen von 10 Jahren	Gering
Andere Auswirkungen Bemerkungen	Tank muss außer Betrieb genommen werden; verringert den Nutzinhalt 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)			

Tabelle 4.34: Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen bei der Lagerung

Treibende Kraft für die Anwendung
Gemäß EU-Richtlinie 94/63/EG (Stufe 1) müssen Festdachtanks zur Benzinlagerung entweder mit einer Schwimmdecke (mit Primärdichtung in vorhandenen Tanks bzw. Sekundärabdichtung in neuen Tanks) ausgerüstet sein oder an eine Dämpferückgewinnungsanlage angeschlossen werden. Eine technische Alternative hierzu ist die Dämpfeverbrennung unter der Voraussetzung, dass die dabei freiwerdende Energie zurückgewonnen wird.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [127, UN/ECE, 1998], [323, API, 1997], [268, 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 Stickstoffüberlagerung.

- Atmungsverluste: Bei der Lagerung von Flüssigkeiten entstehen Dämpfeemissionen durch die natürliche Tankatmung infolge der Tag- und Nachttemperaturunterschiede und Änderungen des Luftdrucks. Atmungsverluste können bis zu einem gewissen Grad durch Druckregler und Wärmedämmung vermieden werden.
- Dämpfe, die bei der Tankentwässerung freigesetzt werden.

Folgende Maßnahmen kommen zur Verringerung von Emissionen aus Festdachtanks in Betracht:

- Stickstoffüberlagerung zur Verringerung der VOC-Emissionen
- Einbau einer Schwimmdecke.

Ökologischer Nutzen
Durch Einbau einer Schwimmdecke können VOC-Emissionen aus Festdachtanks um bis zu 90% reduziert werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Zum Einbau einer Schwimmdecke muss der Festdachtank außer Betrieb genommen werden. Außerdem reduziert sich das Nutzvolumen des Tanks um 5 - 10 %.

Betriebsdaten
Erreichbare Emissionswerte und weitere nützliche Informationen zu Schwimmdachtanks sind in [323, API, 1997] zu finden.

Anwendbarkeit
Festdachtanks werden in der Regel zur Lagerung von schwerflüchtigen oder nichtflüchtigen Produkten wie Kerosin und Heizöl mit einem Dampfdruck unter 14 kPa eingesetzt. Diese Tanks können mit einer Schwimmdecke 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 Schwimmdecke belaufen sich auf EUR 0,2 – 0,4 Mio. für Tanks mit einem Durchmesser von 20 - 60 m.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verminderung von VOC-Emissionen.

Literatur
[107, Janson, 1999], [115, CONCAWE, 1999], [323, API, 1997], [268, TWG, 2001]

4.21.4 Schwimmdachtanks

Beschreibung
Schwimmdachtanks (EFRT) zeichnen sich gegenüber Festdachtanks durch wesentlich niedrigere Befüll- und Atmungsverluste aus. Dennoch treten bei Schwimmdachtanks folgende VOC-Emissionen auf:

- Standverluste werden bei Schwimmdachtanks durch die Randabdichtung und Dacharmaturen infolge von Druck- und Temperaturschwankungen und der damit einhergehenden Veränderung des Dampfdrucks, jedoch hauptsächlich durch Windeinflüsse und Öffnungen im Tankdach verursacht. Bei Festdachtanks mit Schwimmdecke spielen Windeinflüsse keine Rolle. Grundsätzlich 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 Sekundärdichtung. Dacharmaturen-verluste entstehen hauptsächlich durch das geschlitzte Führungsrohr (Probenahme oder Peilrohr).

Schwimmdachtanks werden zur Lagerung von Rohöl, leichtflüchtigen Produkten und Zwischenprodukten mit einem Dampfdruck von 14kPa bis 86 kPa bei normaler Lagertemperatur eingesetzt. Nähere Informationen hierzu sind **2.21** zu entnehmen. Folgende Emissionsminderungsmaßnahmen kommen in Betracht:

- Anbringen von Abstreifern am Schwimmdach
- Installation des Führungsrohrs in einem Mantelrohr mit Abstreifer
- Schwimmer mit Abstreifern im geschlitzten Führungsrohr
- Minimierung der Verbindungsstege von Schwimmdächern zur Vermeidung unnötiger VOC-Emissionen.

Ökologischer Nutzen
Gegenüber Festdachtanks kann mit Schwimmdachtanks bei gleichem Lagergut eine Emissionsminderung um 95% erreicht werden. 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
Erreichbare Emissionswerte und weitere nützliche Informationen zu Schwimmdachtanks sind in [323, API, 1997] zu finden.

Anwendbarkeit
Wenn bestehende Lagertanks für ein anderes Lagergut eingesetzt werden sollen, ist auch die Nachrüstung von Festdachtanks mit einer Schwimmdecke eine tragbare Alternative.

Wirtschaftlichkeit
Bei einem Tankdurchmesser von 20m belaufen sich die Investitionskosten für die Nachrüstung eines Festdachtanks mit einer Schwimmdecke auf EUR 0,26 Mio. Außerdem entstehen Personalkosten für die Tankentwässerung.

Treibende Kraft für die Anwendung
Gemäß Definition der EU-Richtlinie 94/63/EG (Anhang 1) muss ein Schwimmdachtank so ausgeführt sein, dass die VOC-Emissionsrate im Vergleich zu einem Festdachtank um mindestens 95% gesenkt wird.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [252, CONCAWE, 2000], [258, Manduzio, 2000], [323, API, 1997], [268, 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.

4.21.6 Doppel- und Sekundärabdichtungen

Beschreibung
Schwimmdächer mit Doppelrandabdichtung bieten einen doppelten Schutz gegen VOC-Emissionen aus Lagertanks. Der Einbau von Sekundärdichtungen ist eine allgemein anerkannte Maßnahme zur

Emissionsminderung. Hierbei sind randmontierte Dichtungen (gleitschuhmontierte Dichtungen) vorzuziehen, da diese bei Versagen der Primärdichtung die notwendige Dichtigkeit gewährleisten.

Ökologischer Nutzen
Durch Einbau von Sekundärdichtungen lassen sich VOC-Emissionen aus Lagertanks wesentlich verringern. Nach Schätzungen einer von Amoco und der US-amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA gemeinsam durchgeführten Studie kann mit dieser Maßnahme eine Verringerung der VOC-Emissionen um 75% bis 95% erreicht werden. Sekundärdichtungen in Schwimmdachtanks bieten zudem auch einen verbesserten Schutz gegen das Eindringen von Niederschlagswasser. In Benzinlagertanks können durch Sekundärabdichtungen VOC-Emissionen um bis zu 95% gesenkt werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Die Nachrüstung mit Sekundärdichtungen geht im Allgemeinen mit einer Verringerung des Nutzvolumens um 5% einher.

Betriebsdaten
Erreichbare Emissionswerte und weitere nützliche Information zu Randabdichtungen sind in [323, API, 1997] aufgeführt.

Anwendbarkeit
Sekundärdichtungen lassen sich leicht in neue Tanks integrieren (Doppeldichtungen) und können grundsätzlich nachträglich in vorhandene Lagertanks eingebaut werden (Sekundärdichtungen).

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für die Nachrüstung eines Lagertanks durchschnittlicher Größe mit einem sekundären Abdichtungssystem werden auf $20.000 (1991) beziffert. Investitionskosten: EUR 0,05 - 0,10 Mio. für Tanks mit einem Durchmesser von 20 - 50 m.
Betriebskosten: Auswechseln der Dichtung in Zeitabständen von 10 Jahren.

Treibende Kraft für die Anwendung
Die EU-Richtlinie 94/63/EG (Stufe 1) schreibt Sekundärdichtungen für Schwimmdachtanks sowie für neue Festdachtanks mit Schwimmdecke zur Lagerung von Ottokraftstoffen in Raffinerien und raffinieriefernen Tanklagern vor.

Anwendungsbeispiele
Weltweit gängige Technologie

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [252, CONCAWE, 2000], [323, API, 1997], [268, 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 4.15.5. 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 eine Reduzierung der Anzahl der Lagertanks grundlegende Änderungen im Produkt- und Zwischen

produktmanagement erfordert, ist diese Maßnahme leichter in Neuanlagen als in bestehenden Anlagen durchzuführen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Die Reduzierung des Einsatzes von Lagertanks für den Raffineriebetrieb ermöglicht eine bessere Platznutzung.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.21.8 Vermeidung von Leckagen aus Tankböden

Im Folgenden werden die bei der Festlegung der BVT zu berücksichtigenden Maßnahmen 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 Doppelte Tankböden

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 Innenkonus (von der Tankmittellinie zum Tankumfang konisch auslaufend) oder als Außenkonus (vom Tankumfang schräg nach unten verlaufend) ausgeführt. Tankböden werden fast ausschließlich aus Normalstahl hergestellt. 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 einem korrosionsbeständigeren Werkstoff gefertigt sein. Alternativ hierzu kann auch GFK-beschichteter Stahl eingesetzt werden.

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 pro Jahr erforderlichen Tankreinigungen.

Anwendbarkeit
Geeignet für neue Lagertanks und Nachrüstungen.

Wirtschaftlichkeit
Typische Kosten für Tankdoppelböden einschließlich eines Leckageüberwachungssystems auf Vakuumbasis liegen laut Angaben deutscher und Schweizer Hersteller in der folgenden Größenordnung:

- Normalstahl: EUR 110/m^2
- Edelstahl: EUR 190/m^2
- Glasfaserverstärkter Kunststoff: EUR 175/m^2

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 m^3 genannt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Vermeidung von Leckagen aus Lagertanks

Literatur
[253, MWV, 2000], [112, Foster Wheeler Energy, 1999]

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 bis 2 mm üblich. Die Kunststofffolie muss beständig gegenüber dem Lagergut sein.

Ökologischer Nutzen
Vermeidung von Leckagen aus dem Lagertank.

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 Neubau von Tanklagern oder auch nachträglich eingebaut werden.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für den nachträglichen Einbau einer Schutzauskleidung liegen etwas höher als bei Doppelböden, da zum Einbau der Auskleidung und des Leckageüberwachungssystems der bestehende Tank aufgebockt werden muss. Die Kosten liegen in etwa in der Größenordnung von EUR 200/m^2. Bei Neubau eines Tanklagers kann sich eine flüssigkeitsundurchlässige Schutzauskleidung gegenüber einem doppelten Tankboden als kostengünstiger erweisen. Allerdings sind die Lebenszykluskosten für Schutzauskleidungen höher, da bei einem Versagen im Laufe der Betriebszeit der Tank erneut angehoben oder letztendlich doch ein Doppelboden eingebaut werden muss.

Die Kosten für die verschiedenen Auskleidungsmaterialien sind wie folgt:
- Beton: 30 EUR/m^2
- Asphalt: 24 EUR/m^2
- HDPE: 23 EUR/m^2
- Bentonit: 18 EUR/m^2
- Ton: 11-17 EUR/m2

Die oben genannten Kosten beziehen sich auf Schutzauskleidungen für Tanktassen. Die Kosten für das Anheben des Lagertanks sind darin nicht berücksichtigt. Zusätzliche Kosten fallen an, wenn Rohrleitungen in der Tankwanne umverlegt werden müssen.

Eine Raffinerie, in der seit 1994 sukzessive unter jedem Tank, der im Zuge der Wartungsarbeiten angehoben werden musste, Tonauskleidungen einschließlich Leckageüberwachungssystem eingebaut wurden, nannte beispielsweise folgende Kosten: Installationskosten von EUR 20.000 bis 30.000 pro Tank bei Kosten pro m^2 Tonabdichtung von EUR 11-17. Die Gesamtkosten für 14 Tanks beliefen sich auf EUR 350.000. Kosten in vergleichbarer Höhe (EUR 35.0000) wurden von einer anderen Raffinerie für eine Betonauskleidung (einschl. Leckageüberwachungssystem) für einen Lagertank mit einem Fassungsvermögen von 12.000 m^3 genannt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Vermeidung von Bodenverschmutzung.

Anwendungsbeispiel(e)
Schutzauskleidungen werden in verschiedenen europäischen Raffinerien verwendet.

Literatur
[45, Sema and Sofres, 1991], [268, 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 intakten Zustand überprüft. Siehe auch Abschnitt 4.23.6.1, LDAR-Programm. Folgende Maßnahmen kommen in Frage:

- 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.

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 4000. Für die regelmäßige Tankinspektion wurden von einer anderen Raffinerie jährliche Kosten in Höhe von EUR 2000 pro Tank genannt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Vermeidung von Boden- und Grundwasserverschmutzung.

Literatur
[253, MWV, 2000]

4.21.8.4 Kathodischer Korrosionsschutz

Beschreibung
Lagertanks können mit einem kathodischen Korrosionsschutz versehen werden, um eine Korrosion auf der Unterseite des Tankbodens auszuschließen.

Ökologischer Nutzen
Vermeidung von Boden- und Grundwasserverschmutzung sowie Luftemissionen infolge korrodierter Tankböden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Für diese Maßnahme wird Elektrizität benötigt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Schutz von Lagertanks und Rohrleitungen gegen Korrosion und folglich niedrigere Wartungskosten.

Literatur
[253, 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 zur Rückhaltung großer Flüssigkeitsmengen (sowohl aus Sicherheits- als auch aus Umweltschutzgründen) eingesetzt, die bei Bersten des Tankmantels oder bei Überlaufen des Tanks austreten. Der Auffangraum besteht aus einer um den Tank herum angeordneten Aufkantung oder einem Wall und ist so bemessen, dass das gesamte oder ein Teil des Tankinhalts im Fall einer Havarie 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. Dieses Konzept der hundertprozentigen Rückhaltung funktioniert allerdings nicht, wenn die Fläche zwischen dem Tank und der Aufkantung nicht flüssigkeitsdicht ausgeführt ist. Unter diesen Bedingungen können ausgetretene Stoffe ins Erdreich gelangen und unter dem Wall durchsickern. Um dies zu vermeiden, kann der Boden der Tanktasse mit Asphalt oder Beton befestigt oder mit einer Kunststofffolie (HDPE) abgedichtet 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 aufgrund ihrer mangelnden Zuverlässigkeit und begrenzten Zugänglichkeit für Inspektionen in ihrer Wirksamkeit begrenzt sind und Produktaustritte in den meisten Fällen von solchen Schutzauskleidungen nicht zurückgehalten werden. Fazit dieser Studie ist, dass andere vorbeugende Maßnahmen einen wirkungsvolleren Umweltschutz leisten können und langfristig auch kostengünstiger sind.

Anwendbarkeit
In einigen Fällen ist eine nachträgliche Installation eventuell nicht möglich.

Wirtschaftlichkeit
Von einigen Raffinerien wurden folgende Kosten angegeben: Gesamtkosten EUR 1,3 Mio. (0,22 pro Tank) für eine Betonauskleidung unter 6 Großlagertanks, Kosten von EUR 0,8 Mio. für die Versiegelung der Aufkantungswände mit Asphalt (ca. 10 Tanks) und Kosten von EUR 70 - 140/m^2 für eine Betonauskleidung der Tanktasse. Von einer Raffinerie wurden Installationskosten von EUR 150.000 (EUR 750/m) für den Einbau von 200m flüssigkeitsundurchlässiger HDPE-Folie entlang der Tanklagergrenze genannt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Die Anforderungen an die Rückhaltung von Havariemengen aus Lagertanks für Flüssigkeiten sind in der Regel gesetzlich geregelt. In Italien schreiben die derzeit geltenden Vorschriften für einige Flüssigkeiten Tanktassen mit einem Fassungsvermögen von weniger als 100% des Tanknutzinhalts vor.

Literatur
[147, 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 ist ihre Entsorgung 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
[147, HMIP UK, 1995]

4.21.11 Tankreinigungsverfahren

Beschreibung
Für die routinemäßige Inneninspektion sowie auch für Reparaturzwecke müssen Rohöl- und Produktlagertanks entleert, gereinigt und inertisiert werden. Eine Methode zur Restentleerung ist die Reinigung 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.

Ökologischer Nutzen
Beim Reinigen von Lagertanks entstehen Emissionen durch die natürliche oder mechanische Entlüftung. Zum Reinigen von Rohöltanks wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt. Dank der verbesserten Reinigungsmethoden können durch Primärmaßnahmen VOC-Emissionen von unter 0,5 kg/m^2 Tankbodenfläche erreicht werden. Durch Sekundärmaßnahmen, wie z.B. Einsatz von mobilen Fackeln für Rohöl- und Produkttanks, die sich derzeit in Entwicklung befinden, ist eine weitere Verringerung der VOC-Emissionen um bis zu 90% erzielbar.

Medienübergreifende Auswirkungen
Wenn die Raffinerie eine eigene Schlammverbrennungsanlage hat, 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 [302, UBA Germany, 2000] beschrieben. Wird für die Tankreinigung heißer Dieselkraftstoff eingesetzt, so muss dieser auf die erforderliche Temperatur aufgeheizt werden.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von VOC-Emissionen und Tankbodenrückständen.

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahmen werden in vielen EU+ Raffinerien und Tanklagern angewendet.

Literatur
[117, VDI, 2000], [316, TWG, 2000], [302, UBA Germany, 2000], [122, REPSOL, 2001]

4.21.12 Farbanstrich der Lagertanks

Beschreibung
Lagertanks für flüchtige Produkte sollten vorzugsweise mit einem hellen Farbanstrich versehen werden, um a) eine Verdunstung aufgrund erhöhter Produkttemperaturen und b) erhöhte Atmungsverluste bei Festdachtanks zu vermeiden.

Ökologischer Nutzen
Verminderung von VOC-Emissionen.

Medienübergreifende Auswirkungen
Ein heller Farbanstrich macht den Tank auffälliger, was aus Sicht des Landschaftsschutz ein Nachteil sein kann.

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 ereichen.

Treibende Kraft für die Anwendung
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, sofern der Landschaftsschutz in ausgewiesenen Gebieten dies erfordert.

Literatur
[262, Jansson, 2000], [268, TWG, 2001], [302, UBA Germany, 2000]

4.21.13 Sonstige gute Lagerungspraktiken

Beschreibung
Bei Anwendung guter Materialumschlags- und Lagerungspraktiken vermindert sich das Risiko der Freisetzung größerer Ölmengen sowie auch das Risiko von Leckagen und sonstigen Produktverlusten, die zur Freisetzung von Schadstoffen in die Luft und Gewässer sowie zum Anfall von Abfällen führen. Als gute Lagerungspraktiken sind zu berücksichtigen:

- Einsatz von Großcontainern anstelle von Fässern. Großcontainer, die mit Füll- und Entleerungsstutzen 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. Anwendbarkeit: 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 eine Korrosion durch Leckfüssigkeit oder "Schwitzen" des Betons zu vermeiden.
- Container sollten immer 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 4.21.8 und 4.21.22)
- Tanks zur Lagerung von Ballastwasser können beträchtliche VOC-Emissionen verursachen und sollten daher mit einer Schwimmdecke ausgerüstet werden. Diese Tanks werden auch als Ausgleichtanks für die Abwasserbehandlungsanlage benötigt.
- Schwefellagertanks sollten zum Sauergassystem oder zu einer anderen Abgasreinigungsanlage entlüftet werden.
- Erfassung der Abluft aus Tanklagern und Reinigung in einer zentralen Abgasreinigungsanlage.
- Montage selbsabdichtender Schlauchkupplungen oder Anwendung von Leitungsentleerungsverfahren
- Montage von Schranken und/oder Verriegelungssystemen zur Verhinderung von Schäden an den Anlagen durch unbeabsichtigte Bewegungen oder Wegfahren 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 von unabhängigen Füllstandsalarmeinrichtungen zusätzlich zum normalen Tankmesssystem.

Ökologischer Nutzen und Wirtschaftlichkeit

	Emissionsfaktor für NMVOC (g/Mg Durchsatz)	Wirkungsgrad (%)	Durch-messer (m)	Kosten (EUR)
Festdachtanks (FRT)	7 - 80			
Schwimmdachtanks (EFRT)	7 - 80			
Festdachtanks mit Schwimmdecke (IFRT)	2 - 90			
Außenanstrich in einer hellen Farbe		1 - 3 FRT	12	3.900
			40	25.400
Einbau einer Schwimmdecke in einen vorhandenen Festdachtank		97 - 99 FRT	12	32.500
			40	195.000
Austausch von im Dämpferaum montierten Primärdichtungen gegen flüssigkeitsmontierte Primärdichtungen		30 - 70EFRT 43-45 IFRT	12	4.600
			40	15.100
Nachrüstung von vorhandenen Tanks mit Sekundärabdichtungen		90 – 94 EFRT 38 - 41 IFRT	12	3400
			40	11.300
Optimierung der Primärdichtung plus Sekundärdichtung und optimierte Dacharmaturen (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 Minderungsmaßnahme und nicht aufeinander. Bei den angegebenen Kosten handelt es sich um Mittelwerte für die beiden Tankdurchmesser. Der Wirkungsgrad der einzelnen Maßnahmen für die verschiedenen Tankbauarten wurde als Bereich angegeben.				

Literatur

[127, UN/ECE, 1998], [268, TWG, 2001], [252, CONCAWE, 2000], [19, Irish EPA, 1993], [262, Jansson, 2000]

4.21.14 Inline-Blending

Beschreibung

Ein vereinfachtes Schema einer Inline-Blending-Anlage für Gasöle ist in Abb. 4.8 dargestellt.

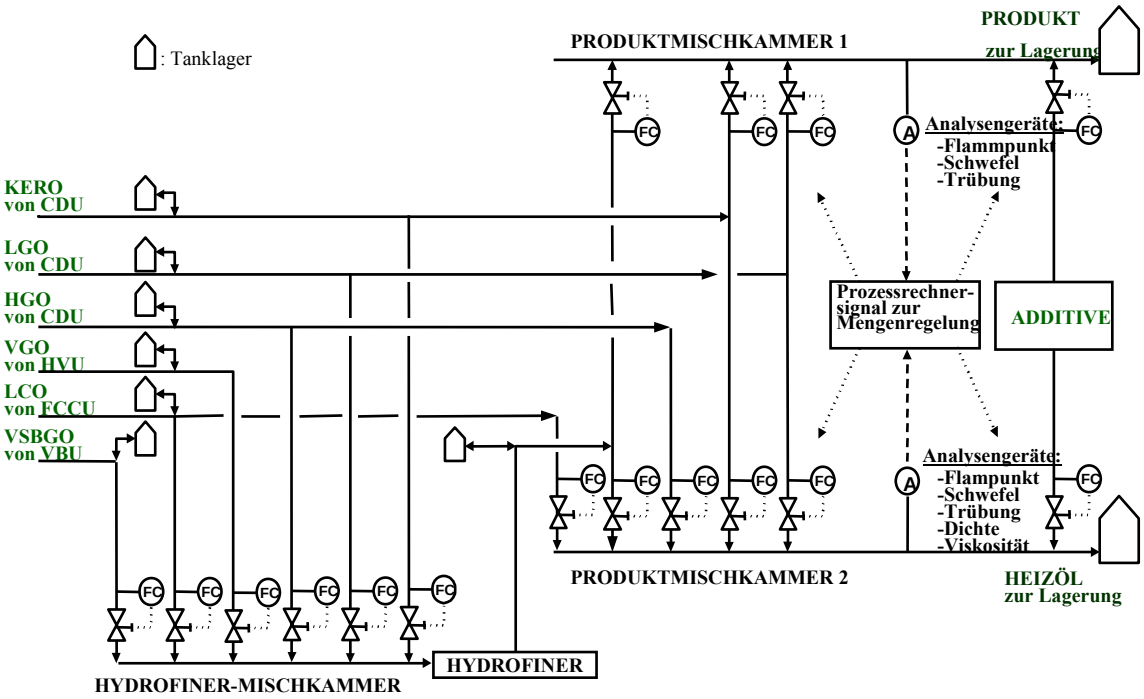


Abb. 4.8: Vereinfachtes Schema einer Inline-Blending-Anlage für Gasöle (Dieselkraftstoff und Heizöl), Abkürzungen, siehe S. 431

Ökologischer Nutzen
Inline-Blending ermöglicht im Vergleich zu einem 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 können mit Doppelgleitringdichtungen ausgestattet und regelmäßig gewartet werden, um leckagebedingte VOC-Emissionen zu verringern. Außerdem bietet Inline-Blending eine höhere Flexibilität bezüglich der Produktqualitäten und –mengen und hohes Kosteneinsparpotenzial, da sich eine Zwischenlagerung erübrigt.

Medienübergreifende Auswirkungen
Inline-Blending-Anlagen haben eine Vielzahl von Flanschverbindungen und Armaturen, aus denen insbesondere während Wartungsarbeiten Leckströme austreten können.

Betriebsdaten
Äußerste Sorgfalt ist bei Online-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 etwas gleichwertig sind. Mit rechnergestützten Optimierungsprogrammen kann das optimale Mischungsverhältnis unter Berücksichtigung der Kostenminimierung und Gewinnmaximierung ermittelt werden.
Anwendungsbeispiele
Inline-Blending-Anlagen werden in der Regel für große Einsatz- und/oder Produktmassenströme eingesetzt.

Literatur
[118, VROM, 1999]

4.21.15 Diskontinuierliche Mischanlagen

Beschreibung
Siehe Abschnitt **2.21**.

Anwendbarkeit
Gründe für die Anwendung des diskontinuierlichen Mischverfahrens sind die aus strategischen Gesichtspunkten notwendige Mindestvorratshaltung, Überprüfungen durch Finanz-/Steuerbehörden, größere Flexibilität im Betrieb und Tankgrößen.

Anwendungsbeispiele
Aus den oben genannten Gründen werden diskontinuierliche Mischanlagen nach wie vor in einem gewissen Umfang zum Mischen von Einsatzstoffen und Produkten eingesetzt.

4.21.16 Dämpferückgewinnung

Dämpferückgewinnungs-/Verbrennungsanlagen sowie die Gaspendelung bei Verladevorgängen sind unter Abschnitt 4.23.6.2 beschrieben.

Beschreibung
Dämpferückgewinnungsanlagen werden zur Verringerung von Kohlenwasserstoffemissionen aus Lager- und Verladeeinrichtungen für Benzin und sonstige leichtflüchtige Produkte eingesetzt. Die beim Verladen leichtflüchtiger Produkte (wie z.B. Benzin oder Produkte mit ähnlich hohem Dampfdruck) auf See- und Binnenschiffe verdrängten Dämpfe-/Luftgemische sollten vorzugsweise recycelt oder einer Dämpferückgewinnungsanlage zugeführt werden. Zur Rückgewinnung chemischer Verbindungen aus Dämpfen eignet sich unter anderem das Verfahren der Druckwechseladsorption. Typische Beispiele für solche Dämpfeströme sind Gase aus Prozessentlüftungen, Raffinerieheizgas, Fackelgas oder Gasströme, die zur Nachverbrennung geleitet werden. Diese Anlagen ermöglichen die Rückgewinnung organischer Verbindungen aus Gasströmen. Nähere Einzelheiten sind unter Abschnitt 1.1.1 beschrieben.

Ökologischer Nutzen
Schätzungen zu Folge lassen sich mit Dämpferückgewinnungssystemen VOC-Emissionen aus Schiffsveladevorgängen um 98% reduzieren. Bei ortsfesten Behältern ist mit einer Dämpferückgewinnungsanlage eine Verringerung der VOC-Emissionen um 93 - 99 % (bis zu 10 g/Nm^3) möglich. Erreichbare Wirkungsgrade und Reingaswerte für die verschiedenen Dämpferückgewinnungsverfahren sind in Tabelle 4.35 aufgeführt.

Dämpferückgewinnungsverfahren	**Wirkungsgrad (%)**	**Reingaswert bis zu (g/Nm^3)**
Einstufiges Verfahren	93 – 99	10
Magerölabsorption	90 - 95	
Adsorption an Aktivkohle	95 - 99	
Kondensation mit Hilfe von Flüssigstickstoff	90	
Membrantrennverfahren	99	
Zweistufiges Verfahren	fast 100 %	0,10 – 0,15

Anlagenart	Wirkungsgrad (%)	Im Dauerbetrieb einhaltbare Halbstundenmittelwerte, Gesamtkohlenwasserstoffe	
		NMVOC[1] (g/Nm^3)	Benzol (mg/Nm^3)
Einstufige Kondensationsanlage	80 - 95	50	1
Einstufige Absorptions-, Adsorptions- und Membrantrennanlagen	90 - 99,5	5 [2]	1
Einstufige Absorptionsanlagen mit zusätzlichem Drehkolbengebläse [2]	99,98	0,15	1
Zweistufige Anlagen	99,98	0,15	1
Die Summe der Kohlenwasserstoffe einschließlich Methan liegt im Bereich von 100 bis 2500 mg/Nm^3 oder höher. Die Methan-Emission wird durch absorptive bzw. adsorptive Verfahren nur unwesentlich vermindert. Sofern einstufige Anlagen als Vorstufe für Gasmotoren eingesetzt werden, ist eine Konzentration von ca. 60 g/m^3 für den Betrieb des Gasmotors erforderlich. (Die Kohlenwasserstoffkonzentration im ungereinigten Abgas liegt bei ca. 1000 g/Nm^3)			

Tabelle 4.35: Emissionswerte für Dämpferückgewinnungsanlagen beim Verladen von Ottokraftstoffen

Medienübergreifende Auswirkungen

In Bereichen, in denen explosive Gemische auftreten können, müssen Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden, um eine Zündung und Flammenfortpflanzung zu vermeiden. Das gleiche gilt für die Verarbeitung explosiver Gemische, insbesondere wenn die Kohlenwasserstoff-/Luftgemische auch andere chemische Verbindungen aufweisen. Zweistufige Anlagen erfordern einen hohen Energieeinsatz. Der Energieverbrauch dieser Anlagen verdoppelt sich etwa gegenüber Anlagen mit einer Restemission von 5 g/m^3, was mit höheren CO_2-Emissionen korreliert.

Betriebsdaten

Energieverbrauch (für Kühlen, Pumpen, Beheizung und Vakuumerzeugung), Anfall fester Abfallstoffe (Adsorbens-/Membranaustausch, Abwasser (d.h. Kondensate aus der Dampfregeneration des Adsorbens, Heißwasser zum Abtauen der Kondensationsanlagen).

Anwendbarkeit

Die oben aufgeführten Verfahren (wobei Adsorptionsverfahren nur in Frage kommen, wenn der Schwefel in einer Vorbehandlungsstufe ausgestrippt wird, um Ablagerungen auf dem Adsorbens zu vermeiden) können bei der Rohölverladung angewendet werden. Allerdings ist hier mit einem geringeren Wirkungsgrad zu rechnen, da die in den Auslieferungslagern und Schiffsverladestationen emittierten Dämpfe Methan und Ethan enthalten. Nicht geeignet sind diese Systeme für Auslagerungsvorgänge, wenn der aufnehmende Tank mit einem Schwimmdach ausgerüstet ist. Dämpferückgewinnungsanlagen werden nicht als geeignet angesehen, wenn kleinere Mengen chemischer Verbindungen zurückgewonnen werden sollen.

VOC-Rückgewinnungsverfahren	Einschränkungen für die Anwendung
Aktivkohle als Adsorbens	Störstoffe in den zu behandelnden Dämpfen können zur Vergiftung oder Zerstörung der Aktivkohle führen.
Kondensation mit Flüssigstickstoff	Eventuell ist ein zweites Wärmetauscheraggregat erforderlich, um beim periodischen Auftauen der Anlage einen kontinuierlichen Betrieb aufrecht zu erhalten. Bei Anwesenheit von SO_2 können sich Schwefelablagerungen bilden.
Membrantrennverfahren	bis zu 5000 ppm. Anwendbar über den gesamten Konzentrationsbereich bis zu vollständig kohlenwasserstoffgesättigten Dämpfen.

Wirtschaftlichkeit

Kostenbeispiele für Dämpferückgewinnungsanlagen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Anlagenart	Investitionskosten (in Mio. EUR)	Betriebskosten (in Mio. EUR/a)[1]
Dämpferückgewinnungsanlage für 4 Festdachtanks mit einem Durchmesser von 20m (Verladung von flüchtigen Produkten in Straßentankfahrzeuge, Eisenbahnkesselwagen und Tankschiffe, ohne Ausrüstungen für Tkws und Kesselwagen)	1	0,05
Dämpferückgewinnungsanlage für das Verladen von flüchtigen Produkten in Straßentankfahrzeuge, Eisenbahnkesselwagen oder Tankschiffe (ohne Ausrüstungen für Tkws und Kesselwagen). Kosten für 4 Tanks mit einem Durchmesser von 20 m	einstufig 1,3 zweistufig 1,8	0,05 0,12
Vakuumrückgewinnungsanlagen ausgelegt für eine Durchsatzleistung von 14 – 142 m^3/h. Bei einem Einsatzgas mit einem Kohlenwasserstoffgehalt von 40% und einem Feuchtegehalt von 8,7 Vol.-% (Taupunkt = 38 ºC) sind Wirkungsgrade bis zu 99,9% erreichbar.	0,28 – 1,7	
[1] ohne Berücksichtigung des Werts der zurückgewonnenen Produkte		

Treibende Kraft für die Anwendung
Die Richtlinie des Europäischen Rats 94/63/EC (Stufe 1) schreibt Gaspendelleitungen und Dämferückgewinnungs- oder Dämpfeverbrennungsanlagen für Benzinlade-/entladevorgänge in Raffinerien und Umschlagterminals vor.

Anwendungsbeispiele
In europäischen Raffinerien existieren zahlreiche Beispiele. Im Ölumschlaghafen Gothenburg ist eine Dämpferückgewinnungsanlage für die Mineralölverladung auf Tankschiffe geplant.

Literatur
[107, Janson, 1999], [181, HP, 1998], [211, Ecker, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [117, VDI, 2000], [316, TWG, 2000], [247, UBA Austria, 1998], [268, TWG, 2001]

4.21.17 Dämpfeverbrennung/-verwertung

Beschreibung
Eine weitere technische Möglichkeit ist die Dämpfeverbrennung ggf. in Verbindung mit einer Energierückgewinnung. Hierzu zählt auch die Verbrennung von Dämpfen in Prozessöfen, speziellen Nachverbrennungseinrichtungen oder die Abfacklung.

Ökologischer Nutzen
Wirkungsgrade bis zu 99,2 %. Höhere Wirkungsgrade bis zu 99,9 % können mit katalytischen Verbrennungsanlagen erzielt werden. Mit flammenlosen thermischen Oxidationsverfahren sind Wirkungsgrade von 99,99 % oder höher erreichbar. Bei niedrigen Verbrennungstemperaturen liegen die NO_x-Werte (thermisches NO_x) im Reingas in der Regel unter 2 Vol.-ppm.

Die bei der Verbrennung freigesetzte Wärme kann zur Erzeugung von Niederdruckdampf, zur Wasseraufwärmung oder Luftvorwärmung genutzt werden.

Medienübergreifende Auswirkungen
Beim Verbrennungsprozess entstehen CO_2- sowie eventuell auch CO- und NO_x-Emssionen. Bei mageren Kohlenwasserstoff-/Luftgemischen sowie auch zur Vorwärmung des Katalysators wird zusätzlicher Brennstoff benötigt. Der zusätzliche Brennstoffverbrauch liegt gemäß Erfahrungen mit bestehenden Anlagen bei 19 - 82 kg/h Gasöl. Dämpfeverbrennungssysteme stellen eine permanente Zündquelle im Dämpfesystem dar und erfordern daher sicherheitstechnische Vorkehrungen, um einen Flammendurchschlag zu verhindern.

Anwendbarkeit
Diese Verfahren werden zur Entsorgung von Abgasen aus Reaktor- und Prozessentlüftungen, Tankentlüftungen, Verladeeinrichtungen, Öfen und Trocknern, aus der Bodensanierung und diversen Herstellungsprozessen eingesetzt. Die Anwendung ist auf leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, Methan, Ethan und Propylen begrenzt.

Wirtschaftlichkeit
Investitionskosten: EUR 2 – 25 Mio. bzw. 3,2 - 16 Mio. für Schiffsverladestationen (EUR 0,1 – 0,22 Mio. /Tankschiff).
Betriebskosten: EUR 0,02 – 1,1 Mio.
Die Kosten für eine Nachrüstung werden maßgeblich von standortspezifischen Faktoren bestimmt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von VOC-Emissionen

Anwendungsbeispiele
Katalytische Verbrennungsanlagen werden in der chemischen Industrie eingesetzt.

Literatur
[181, HP, 1998], [118, VROM, 1999], [268, TWG, 2001]

4.21.18 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 Dämpfevolumen 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.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten liegen bei EUR 0,08 Mio. pro Tank; die Betriebskosten sind niedrig.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der 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
[115, CONCAWE, 1999], [268, TWG, 2001]

4.21.19 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
Verringerung von VOC-Emissionen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Gemäß EU-Richtlinie 94/63/EG (Stufe 1) hat die Verladung von Ottokraftstoffen in Straßen- tankfahrzeuge durch Untenbefüllung zu erfolgen.

Literatur
[80, March Consulting Group, 1991], [268, TWG, 2001]

4.21.20 Versiegelte Oberflächen

Beschreibung
Beim Transport und Umschlage der diversen in Raffinerien eingesetzten Materialien 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 Slopsystem. Ausgetretene Stoffe werden erfasst und wiederverwendet mit dem Ergebnis reduzierter Abfallmengen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Vermeidung von Boden- und Grundwasserverschmutzung.

Anwendungsbeispiele
In europäischen Raffinerien existieren zahlreiche Anwendungsbeispiele.

Literatur
[80, March Consulting Group, 1991]

4.21.21 LPG-Odorieranlage

Beschreibung
Für die Auslegung und den Betrieb von Odorieranlagen gelten strenge Kriterien, um das Risiko von Leckagen oder eines Austritts von Geruchsstoffen zu begrenzen. Die Betriebsüberwachung wird bis zu

einem gewissen Grad dadurch erleichtert, dass selbst geringste freigesetzte Geruchstoffsmengen sofort wahrnehmbar sind, was jedoch nicht heißt, dass auf eine sorgfältige Überwachung und Kontrolle verzichtet werden kann.

Odorieranlagen sind für minimales Leckagerisiko auszulegen, z.B. minimale Anzahl von Pumpen/Armaturen/Filtern/Tankanschlüssen usw., Verwendung von Schweißverbindungen statt Flanschverbindungen, soweit möglich, und Schutz der Anlage vor Zerstörung durch mechanische Einwirkungen. Alle Komponenten müssen für maximale Dichtigkeit ausgelegt sein. Für Befüllleitungen sind vorzugsweise automatische selbstabdichtende Kupplungen zu verwenden.

Bei der Auslegung der Anlagen sind die hohen Dampfdrücke der Odoriermittel zu berücksichtigen. In den Lagertanks ist eine Stickstoff- oder eine druckgeregelte Erdgasbeschleierung für den Gasraum über der gelagerten Flüssigkeit vorzusehen.

Die beim Befüllen der Odoriermitteltanks verdrängten Dämpfe müssen entweder ins Tankfahrzeug zurückgeführt, in einer Aktivkohleanlage behandelt oder einer Nachverbrennungseinrichtung zugeführt werden. Soweit möglich, sollten Odoriermittel in mobilen Großcontainern bezogen werden, um die Emission von Dämpfen bei Befüllvorgängen zu vermeiden.

Ökologischer Nutzen
Angesichts der Beschaffenheit und Geruchsintensität der Odoriermittel dürfen diese nicht in die Umwelt freigesetzt werden.

Literatur
[18, Irish EPA, 1992]

4.21.22 Oberirdische Rohrleitungen und Transportleitungen

Beschreibung
Oberirdische Rohrleitungen bieten den Vorteil, dass Leckagen leichter festzustellen sind.

Ökologischer Nutzen
Verringerung der Bodenverschmutzung.

Anwendbarkeit
Diese Maßnahme ist leichter beim Bau von Neuanlagen zu realisieren.

Wirtschaftlichkeit
Der Austausch von bestehenden erdverlegten Rohrleitungen durch oberirdische Leitungen ist mit hohen Kosten verbunden.

Literatur
[19, Irish EPA, 1993]

4.22 Visbreaking

4.22.1 Tiefe thermische Umwandlung

Beschreibung
Die tiefe thermische Umwandlung schließt die Lücke zwischen Visbreaking und Verkokung. Dieses Verfahren ermöglicht eine höhere Ausbeute an stabilen Destillaten, wobei ein stabiler Rückstand, der sog. „Visbreakerteer“ anfällt.

Ökologischer Nutzen
Erhöhung der Visbreaking-Leistung.

Medienübergreifende Auswirkungen
Erhöhter Energieverbrauch.

Wirtschaftlichkeit
Abhängig von der Kapazität und Anlagenschaltung liegen die Investitionskosten bei EUR 9120 bis 11300/m^3, ohne Nachbehandlungsanlagen (Basis: 1998)

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 1998], [316, TWG, 2000]

4.22.2 Hydrovisbreaking

Ökologischer Nutzen
Ein neueres Verfahren, bei dem durch Zugabe von H-Donatoren und Wasser höhere Konversionsgrade ohne Beeinträchtigung der Prozessstabilität erreicht werden.

Wirtschaftlichkeit
Investitionskosten (Basis: 750 kt/a schwerer atmosphärischer Rückstand aus kanadischem Rohöl; einschließlich Entsalzung, atmosphärische Destillation und Engineering; 1994 US$ Gulf Coast)

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	-	30,2

Anwendungsbeispiele
Diese Technologie wurde in einem Visbreaker mit einer Durchsatzleistung von 2 MT/a in einer Raffinerie in Curaçao getestet.

Literatur
[212, Hydrocarbon processing, 1998], [250, Winter, 2000]

4.22.3 Soaker-Visbreaker

Beschreibung
Bei diesem 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-Visbreakingverfahren aufgrund der niedrigeren Ofenaustrittstemperaturen die Vorteile eines geringeren Energieverbrauchs (30 – 35 %) und längerer Betriebszeiten, bevor eine Reinigung der Ofenrohre erforderlich wird (Laufzeiten 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 Laufzeiten 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 bei einer Temperatur von 400 - 420 ºC.

Anwendungsbeispiele
Soaker-Visbreaker sind in einigen europäischen Raffinerien installiert.

Literatur
[297, Italy, 2000], [268, TWG, 2001]

4.22.4 Sauergas- und Abwasserbehandlung

Beschreibung
Das beim Visbreaking-Verfahren 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 H_2S-Abtrennung in der Aminwäsche durchläuft das Gas einen weiteren Behandlungsschritt zur Abscheidung von ca. 400 bis 600 mg/Nm³ Merkaptanschwefel (je nach Einsatzgut), 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
Senkung des Schwefelgehalts der Produkte.

Medienübergreifende Auswirkungen
Für den Betrieb der jeweiligen Anlagen werden Chemikalien und Betriebsstoffe benötigt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Einhaltung des für die Produkte vorgeschriebenen Schwefelgehalts.

Anwendungsbeispiele
Diese Maßnahmen werden in zahlreichen Raffinerien angewendet.

Literatur
[316, TWG, 2000]

4.22.5 Verminderung der Koksbildung in Visbreakern

Beschreibung
Beim thermischen Kracken 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 des Visbreaker-Einsatzguts sind auf dem Markt erhältlich. Eine weitere Maßnahme ist die Kontrolle der Laugezugabe zum Einsatzgut in den vorgeschalteten Anlagen.

Ökologischer Nutzen
Verringerte Koksbildung und somit Verringerung der anfallenden Reinigungsabfälle.

Treibende Kraft für die Anwendung
Diese Maßnahme wird in der Regel angewendet, um Reinigungsarbeiten zu vermeiden.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.23 Abgasreinigung

Der vorliegende sowie die beiden nachfolgenden Abschnitte (4.24 und 4.25) behandeln Sekundärmaßnahmen oder sogenannten End-of-Pipe-Techniken für Raffinerien. Weitergehende Informationen zu den hier beschriebenen Maßnahmen sind dem horizontalen BVT-Merkblatt Abwasser und Abgas zu entnehmen. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden diese Maßnahmen hier übergreifend für die Raffinerie insgesamt beschrieben und erscheinen nicht unter den jeweiligen Prozessen/Aktivitäten in den vorhergehenden Abschnitten. Die Abschnitte (23 und 24) enthalten allgemeine Informationen über den ökologischen Nutzen, medienübergreifende Auswirkungen, Betriebsdaten und Anwendbarkeit. Da die Anwendung der hier beschriebenen Maßnahmen eventuell einen Einfluss auf die Betriebsdaten, Wirtschaftlichkeit, Leistung usw. der betreffenden Raffinerieaktivität hat, sind die Angaben in diesen übergreifenden Abschnitten allgemeiner gehalten und weniger detailliert als in den Ausführungen zu den einzelnen Prozessen/Aktivitäten. In Ergänzung zu den Maßnahmen und Verfahren, die im Zusammenhang mit den einzelnen Produktionsaktivitäten aufgeführt sind, werden in diesem und im nächsten Abschnitt auch End-of-Pipe-Techniken behandelt, die in Raffinerien eingesetzt werden und bei der Bestimmung der besten verfügbaren Techniken für Raffinerien in Betracht zu ziehen sind. Hierzu gehören Schwefelrückgewinnungsanlagen, Fackelanlagen, Aminwäschen sowie auch die Abwasserbehandlung. Diese Verfahren werden ausschließlich in den folgenden Abschnitten 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, gute Kontrolle über das angewandte Verfahren
- Sicherstellung einer konstanten Versorgung der Sekundärfeuerung mit Flüssigbrennstoff
- gute Durchmischung der Abgase
- katalytische Nachverbrennung
- Katalysatoren mit Oxidationspromotoren.

Ökologischer Nutzen
Verringerung der CO-Emissionen. CO-Werte im Abgas nach dem CO-Boiler < 100 mg/Nm^3. Bei Verbrennungstemperaturen über 800 °C, ausreichender Verbrennungsluftzufuhr und Verweilzeit sind in konventionellen Feuerungsanlagen CO-Konzentrationen unter 50 mg/Nm^3 erreichbar.

Anwendbarkeit
FCC-Anlage und bei Verfeuerung schwerer Rückstände (Abschnitt 4.10.4.9 und 4.5.5)

Literatur
[316, TWG, 2000]

4.23.2 Möglichkeiten zur Minderung von CO_2-Emissionen

Beschreibung
Im Gegensatz zur Rauchgasentschwefelung, -entstickung und -entstaubung gibt es für CO_2 kein praktikables Minderungsverfahren. Technologien zur CO_2-Abscheidung stehen zwar zur Verfügung, jedoch keine Möglichkeiten zur Lagerung und zur Verwertung des abgeschiedenen CO_2. Für den Raffineriebetreiber kommen folgende Möglichkeiten zur Minderung von CO_2-Emissionen in Betracht:

I. Effektives Energiemanagement (siehe Ausführungen unter Abschnitt 4.10.1) durch:
   - Verbesserung des Wärmeaustauschs zwischen den Prozessströmen der Raffinerie
   - Wärmeintegration der Raffinerieprozesse, um eine Zwischenkühlung von Produkt-/Zwischenproduktströmen zu vermeiden (z.B. 4.19.1 Progressive Destillationsanlage)

- Rückgewinnung von Abgasen und Verwertung als Brennstoff (z.B. Fackelgasrückgewinnung)
- Nutzung des Wärmeinhalts der Rauchgase

II. Einsatz von Brennstoffen mit hohem Wasserstoffgehalt (siehe Ausführungen unter Abschnitt 4.10.2)

III. Einsatz effektiver Verfahren zur Energieerzeugung (siehe Abschnitt 4.10.3), d.h. maximal mögliche Wirkungsgrade der Energieumwandlung.

Ökologischer Nutzen
Verminderung von CO_2-Emissionen

Medienübergreifende Auswirkungen
Der Einsatz von Brennstoffen mit hohem Wasserstoffgehalt führt zwar zu einer Verringerung des CO_2-Ausstoßes der Raffinerie, jedoch zu keiner Verbesserung der CO_2-Emissionssituation insgesamt, da diese Brennstoffe nicht mehr für andere Verbraucher zur Verfügung stehen.

Betriebsdaten
Voraussetzungen für eine rationelle Energienutzung sind ein optimaler Anlagenbetrieb mit maximaler Wärmerückgewinnung und eine gute Prozessführung (z.B. Sauerstoffüberschuss, eine ausgewogenen Wärmebalance zwischen Rückflüssen, der Temperatur der einzulagernden Produkte sowie Überwachung und Reinigung der Ausrüstungen). Dies erfordert regelmäßige Schulungen des Betriebspersonals sowie klare Arbeitsanweisungen.

Literatur
[252, CONCAWE, 2000], [268, TWG, 2001]

4.23.3 Maßnahmen zur Minderung von NO_x-Emissionen

Der NO_x-Ausstoß einer Mineralölraffinerie oder Erdgasanlage hängt von der Raffineriestruktur, der Art der eingesetzten Brennstoffe sowie den angewandten Minderungsmaßnahmen ab. 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. Weitere Informationen hierzu sind unter Abschnitt 3.26 zu finden.

4.23.3.1 Niedertemperatur-Entstickungsverfahren

Beschreibung
Beim Niedertemperatur-Entstickungsverfahren wird durch Eindüsen von Ozon in das Rauchgas im optimalen Temperaturbereich unter 200 °C unlösliches NO und NO_2 zu leicht löslichem N_2O_5 oxidiert. Das gebildete N_2O_5 wird anschließend in einem Nasswäscher abgeschieden. Als beladenes Waschwasser fällt niedrigkonzentrierte Salpetersäure an, die entweder in die Prozessanlagen zurückgeführt oder neutralisiert und abgeleitet werden kann. Allgemeine Informationen zu diesem Verfahren sind im BVT-Merkblatt Abwasser und Abgas zu finden [312, EIPPCB, 2001].

Ökologischer Nutzen
Mit diesem Verfahren sind NO_x-Minderungsgrade von 90 - 95 % und NO_x-Werte von 5 ppm im Reingas sicher erreichbar. Ein weiterer Vorteil ist die Brennstoffeinsparung infolge der erhöhten Wärmerückgewinnung. 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 O_2 hergestellt werden. Risiko von Ozonschlupf und Erhöhung der Abwassernitratfracht.

Betriebsdaten
Die Verwendung von Ozon und die niedrigen Reaktionstemperaturen gewährleisten stabile Betriebsbedingungen. Der Energieverbrauch für die Erzeugung von Ozon mit einer Konzentration von 1-3 Gew.-% aus getrocknetem Sauerstoff liegt zwischen 7 - 10 MJ/kg (2 – 2,8 kWh/kg). Um eine Zersetzung des Ozons zu vermeiden, wird eine Temperatur von unter 160 °C empfohlen. Bei Brennstoffen mit hohen Feststoffgehalten können zusätzliche Ausrüstungen erforderlich werden.

Anwendbarkeit
Das Verfahren kann entweder alleine oder als letzte Feinreinigungstufe in Kombination mit feuerungstechnischen Maßnahmen und anderen Sekundärmaßnahmen, wie z.B. NO_x-arme Brenner, SCR oder einer Rauchgasentschwefelungsstufe, eingesetzt werden. Es eignet sich zur Nachrüstung vorhandener Anlagen, sei es als alleinige Entstickungsstufe oder zur Feinentstickung nach einem anderen Entstickungsverfahren, z.B. auch zur NH_3-Abscheidung bei Ammoniakschlupf.

Wirtschaftlichkeit
Niedertemperatur-Entstickungsanlagen sind wartungsarm und einfach zu bedienen. Laut Angaben der Technologielieferanten sind die Investitions- und Betriebskosten vergleichbar mit denen von SCR-Anlagen oder liegen sogar noch etwas darunter.

Anwendungsbeispiele
Das Verfahren wird in den USA großtechnisch in Säurebeizanlagen, hinter Dampfkesseln und in Kohlekraftwerken eingesetzt. Eine Demonstrationsanlage für eine FCC-Anlage in einer Raffinerie befindet sich derzeit in Planung.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verminderung von NO_x-Emissionen.

Literatur
[181, HP, 1998], [344, Crowther, 2001], [268, TWG, 2001]

4.23.3.2 Selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR)

Beschreibung
Das SNCR-Verfahren ist ein nichtkatalytisches Verfahren zur Entstickung von Rauchgasen. Die Wirkungsweise beruht auf der Umsetzung der Stickoxide in der Gasphase mit Ammoniak oder Harnstoff bei hohen Temperaturen. Allgemeine Informationen über dieses Verfahren sind dem BVT-Merkblatt Abwasser und Abgas [312, EIPPCB, 2001] zu entnehmen.

Ökologischer Nutzen
Mit diesem Verfahren lassen sich NO_x-Minderungsgrade zwischen 40 und 70 % und Reingaswerte von unter 200 mg/Nm^3 erzielen. Höhere Minderungsgrade (bis zu 80 %) sind nur unter optimalen Bedingungen möglich.

Medienübergreifende Auswirkungen
Gegenüber anderen Reduktionsmitteln führt die Verwendung von Ammoniakwasser zu deutlich niedrigeren N_2O- und CO-Emissionen. Ist der optimale Temperaturbereich für die Reaktion nicht gegeben, ist eine Wiederaufheizung des Rauchgases unter Einsatz von Energie vor Eindüsen des Reduktionsmittels erforderlich. Zusätzlich werden die notwendigen Einrichtungen zur Lagerung der Ammoniak- oder Harnstofflösung benötigt. Weitere nachteilige Auswirkungen des Verfahrens sind der entstehende Ammoniakschlupf (5 - 40 mg/Nm^3) sowie eventuelle Nebenreaktionen (N_2O). Von der US-amerikanischen Bundesumweltbehörde EPA wurde Ammoniak als Hauptvorläufersubstanz für die Luftverschmutzung mit Feinststäuben (2.5 µ und kleiner) in den USA klassifiziert.

Betriebsdaten
Das SNCR-Verfahren benötigt Reaktionstemperaturen zwischen 800 ºC und 1200 ºC, um einen nennenswerten Umsatz zu erzielen. Durch Eindüsen von Wasserstoff zusammen mit NH_3 und dem

Treibmittel kann das optimale Temperaturfenster bis auf 700 ºC herabgesetzt werden. Um eine homogene Verteilung des Reduktionsmittels im Rauchgas zu erzielen, wird eine kleine Menge Reduktionsmittel zusammen mit einem Treibmittel, in der Regel Luft oder Wasserdampf, in den Rauchgasstrom eingedüst. Als Reduktionsmittel kann das im Sauerwasserstripper erzeugte Ammoniakwasser eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.24.2) Der Wirkungsgrad des Verfahrens wird in hohem Maße durch die Temperatur bestimmt.

Anwendbarkeit
Typische Anwendungen sind die Entstickung von Rauchgasen aus Prozessöfen und Kesseln. Der Platzbedarf ist gering und beschränkt sich hauptsächlich auf die erforderlichen Einrichtungen zur NH3-Lagerung.

Wirtschaftlichkeit
Faktoren, die in die Kostenbetrachtung einfließen, sind die anfänglichen Investitionskosten für den Umbau der Feuerungsanlage oder des Kessels, die Zuleitungen und das Verdüsungssystem für das Reduktionsmittel, die Einrichtungen zur Förderung des Reduktionsmittels sowie die laufenden Kosten für Ammoniak oder Harnstoff. Kostenabschätzungen für eine SNCR-Anlage in einem Kraftwerk sind in Abschnitt 4.10.4.6 aufgeführt. Angaben zur Kosteneffizienz des SNCR-Verfahrens sind in der nachfolgenden Tabelle für verschiedene Randbedingungen zusammengestellt.

SNCR für	**Kosteneffizienz in EUR/t umgesetztes NO_x (einschl. 15 % Kapitalkosten)**
Mit Raffinerieblendgas befeuerte Prozessöfen und Kessel	2000-2500 1800-4300
Mit flüssigen Rückständen befeuerte Kessel	1500-2800 1500-4300
FCC-Anlagen	1900
Einzelheiten zu den Berechnungsgrundlagen sind Anhang IV zu entnehmen.	

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Stickstoffoxidemissionen

Anwendungsbeispiele
Anwendung in FCC-Anlagen und hinter Kesseln

Literatur
[211, Ecker, 1999], [302, UBA Germany, 2000], [115, CONCAWE, 1999], [181, HP, 1998], [247, UBA Austria, 1998], [268, TWG, 2001]

4.23.3.3 Selektive katalytische Reduktion (SCR)

Beschreibung
Als weitere Entstickungstechnologie kommt das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) in Betracht. Dampfförmiges Ammoniak wird 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 150 - 300 °C. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens ist im BVT-Merkblatt Abwasser und Abgas zu finden [312, EIPPCB, 2001].

Ökologischer Nutzen
Das SCR-Verfahren empfiehlt sich vor allem für Anwendungen, in denen strikte Emissionsgrenzwerte eingehalten werden müssen. Die mit dem Verfahren erreichbaren Entstickungsgrade liegen zwischen 80 und 95 %. Bei gasbefeuerten Kesseln und Feuerungsanlagen werden mit diesem Verfahren Reingaswerte von 10 - 20 mg NO_x/Nm^3 erreicht. Bei Feuerung schwerer Rückstände sind Reingaswerte von < 100 mg/Nm^3 (3% O_2, Halbstundenmittelwert, Minderungsgrade von bis zu 90 %) erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen

Als medienübergreifende Auswirkungen des SCR-Verfahrens sind zu nennen: Ammoniakschlupf von <2 – 20 mg/Nm^3, je nach Anwendung und Anforderungen, sowie auch geringfügige Emissionen von Sulfataerosolen. Der Ammoniakschlupf erhöht sich gegen Ende der Katalysatorstandzeit und führt zu einem Rückgang des Stickstoffminderungsgrads. Von der US-amerikanischen Bundesumweltbehörde EPA wurde Ammoniak als Hauptvorläufersubstanz für die Luftverschmutzung mit Feinststäuben (2.5 µ und kleiner) in den USA klassifiziert. Bei einigen Katalysatoren kann sich N_2O als Nebenprodukt der Reduktionsreaktion bilden. Einige Komponenten des erschöpften Katalysators können der Verwertung zugeführt werden; der Rest muss entsorgt werden.

Betriebsdaten

Als Reduktionsmittel kann das im Sauerwasserstripper erzeugte Ammoniakwasser (siehe Abschnitt 4.24.2) eingesetzt werden. Das katalytische Entstickungsverfahren arbeitet bei niedrigen Temperaturen (250 ºC bis 450 ºC). Bei Reingasschaltung ist der Bedien- und Wartungsaufwand gering. Ein höherer Wartungsaufwand ist erforderlich, wenn das Rauchgas SO_3 bzw. Ruß oder Staub enthält, die sich am Katalysator ablagern. Die Anwesenheit von SO_3 führt zur Bildung von Ammoniumsulfaten, die die Aktivität des Katalysators herabsetzten und zu Anbackungen an den Heizflächen in den nachgeschalteten Wärmetauschern führen. Eine Inaktivierung des Katalysators durch Sulfat kann durch entsprechende Temperaturführung vermieden werden. Zur Reaktivierung kann der Katalysator auf 400 °C erhitzt werden. Feststoffablagerungen auf dem Katalysator werden in der Regel durch eine Wasserwäsche, Rußablagerungen durch Dampf- oder Inertgasblasen (z.B. Stickstoff) entfernt. Als weitere Möglichkeit kann eine „Dummy"-Katalysatorlage als zusätzlicher Schutz für den Katalysator vorgesehen werden. Die Anwesenheit metallhaltiger Stäube im zu entstickenden Rauchgas kann zur Inaktivierung des Katalysators führen.

Der NH_3-Verbrauch wird direkt durch den NO_x-Gehalt des Rauchgases bestimmt und liegt bei ca. 0,4 t NH_3 pro Tonne umgesetztes NO_x. Ammoniak wird überstöchiometrisch dosiert, in der Regel 10 % über dem theoretischen Bedarf. Der Katalysator hat eine Standzeit von 4 bis 7 Jahren bei Ölfeuerungen bzw. 7 bis 10 Jahren bei Gasfeuerungen. Aufgrund des Druckverlusts des Katalysatorbetts ergibt sich ein geringfügig zusätzlicher Energieverbrauch für die Rauchgasgebläse bzw. ein Wirkungsgradverlust im Falle von Gasturbinen (entsprechend 0,5 - 1 % des Wärmeeintrags). Ist eine Wiederaufheizung des Rauchgases erforderlich, wird zusätzlicher Brennstoff benötigt entsprechend Einbußen in der Energieeffizienz von 1 - 2 %. Bei Einsatz von reinem NH_3 sind die üblichen Sicherheitsvorschriften zu beachten. Um die aufwändigen Sicherheitsvorkehrungen (wie sie für die Lagerung großer Ammoniakmengen erforderlich sind) zu umgehen, wird in der Praxis zunehmend Ammoniakwasser oder Harnstoff eingesetzt. Je nach Anwendung entsprechen die bevorrateten NH_3-Mengen dem Bedarf für 1-3 Wochen Betrieb.

Wird das SCR-Verfahren in der so genannten „Tail-end-Schaltung" eingesetzt (z.B. Anordnung des SCR-Katalysators hinter einem Nasswäscher oder als letzte Rauchgasreinigungsstufe hinter einer Gasfeuerung, wo Rauchgastemperaturen unter 150°C vorliegen), kann eine Wiederaufheizung des Raugases erforderlich werden, um die erforderliche Temperatur für die Reduktionsreaktion zu gewährleisten. Unter diesen Bedingungen werden Inline-Brenner benötigt. Ist eine Temperaturerhöhung um mehr als 70 - 100°C erforderlich, könnte sich die Wärmerückgewinnung über einen Gas/Gas-Wärmetauscher als die kosteneffizientere Lösung erweisen.

Anwendbarkeit

Das SCR-Verfahren wird hinter Feuerungsanlagen oder Prozessanlagen (z.B. FCC-Anlage) zur Rauchgasentstickung eingesetzt. Aufgrund 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 bis 450°C eingesetzt. Diese Temperaturen stehen normalerweise vor dem Economiser oder dem Luftvorwärmer im Kesselbereich zu Verfügung. 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 Katalysator ausgestattet. Daneben werden Zeolithkatalysatoren auch in einigen anderen Anwendungen eingesetzt (z.B. beim DESONOX-Verfahren zur gleichzeitigen Abgasentschwefelung und -entstickung). Für Ölfeuerungen kommen aufgrund des Schwefel- und Feststoffgehalts der Rauchgase nur MT-Katalysatoren in Betracht. MT-Katalysatoren sind in Kohle-Kraftwerken weit verbreitet und werden dort vornehmlich in Rohgasschaltung eingesetzt, also vor Entstaubung und Entschwefelung der Kesselrauchgase. Zwei weitere Schaltungsvarianten sind die „Low dust / High SO_2“ und die „Low dust / Low SO_2“-Varianten (Tail-end-Schaltung). Für Feuerungsanlagen, die mit Vakuumrückstand befeuert werden, liegt bislang nur wenig Erfahrung mit dem SCR-Verfahren vor. Eine Ausnahme bildet die Raffinerie MIDER in Deutschland, die Vakuumrückstand, Visbreaker-Rückstand und FCC-Schlamm als Brennstoffe für die drei ölbefeuerten Kessel im raffinerieeigenen Kraftwerk einsetzt. Jeder Kessel ist mit einer SCR-Anlage in Rohgasschaltung ausgerüstet, in der die Rauchgase auf NO_x-Werte von unter 150 mg/Nm^3 im Reingas entstickt werden. Kohle- und Ölfeuerungen unterscheiden sich erheblich in der Beschaffenheit der anfallenden Flugasche. So fällt zum Beispiel bei Ölfeuerung deutlich weniger Flugasche an, die außerdem extrem fein ist (> 90 % mit einer Korngröße von $PM_{2,5}$). Auch die Zusammensetzung der Flugasche unterscheidet sich erheblich von der von Kohle. Während die Flugasche aus Kohlefeuerungen hauptsächlich aus Siliziumdioxidverbindungen mit geringfügigen Anteilen an unverbrannten Kohlenwasserstoffen besteht, enthält die Flugasche aus Ölfeuerungen Metalloxide, Ruß und Koks. Der Flugaschegehalt im unbehandelten Rauchgas aus Ölfeuerungen liegt im Bereich von 100 - 600 mg/Nm^3 (die höchsten Konzentrationen treten bei Verfeuerung von Vakuumrückständen auf). Unter diesen Bedingungen besteht das Risiko, dass sich der SCR-Katalysator mit Flugasche und Sulfaten zusetzt (bei Kohlefeuerung wird der Katalysator durch den Sandstrahleffekt der Flugasche sauber gehalten). 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.

Siehe Abschnitt 4.23.8, Kombinierte Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen.

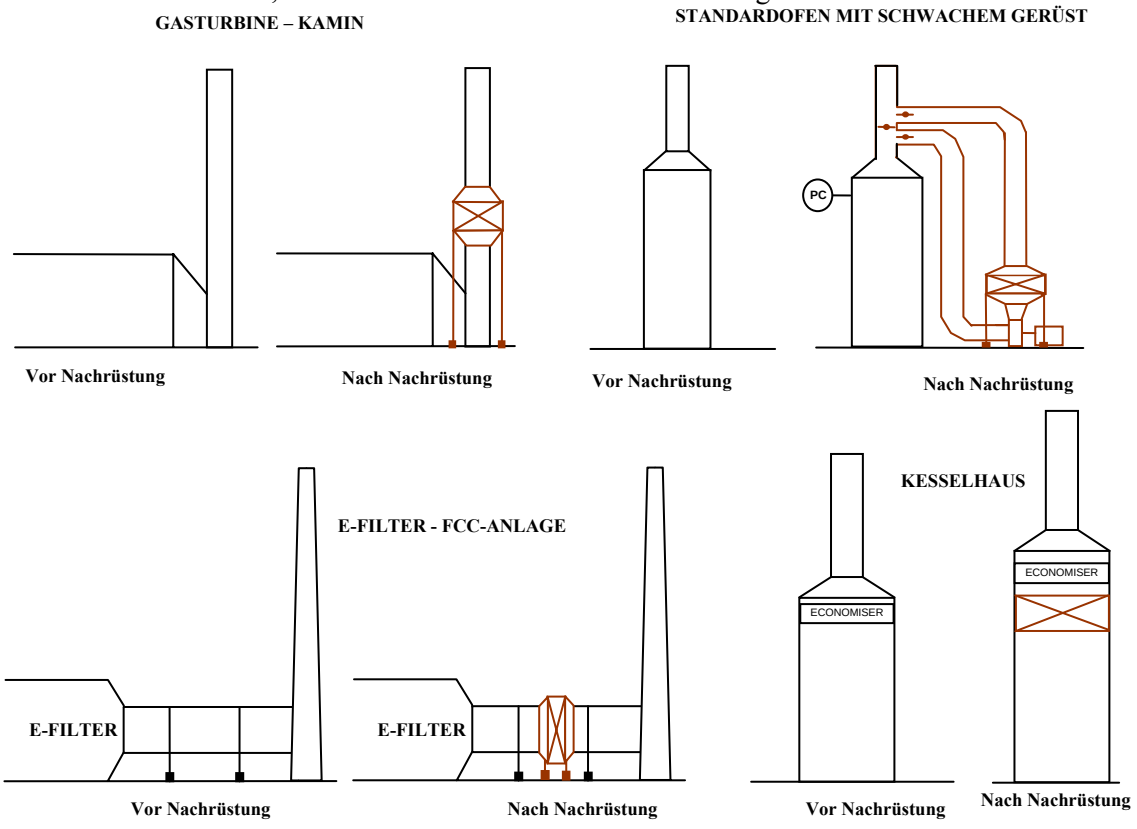


Abb. 4.9: Beispiele für SCR-Nachrüstungen in Raffinerien (Reingasschaltung)

Wirtschaftlichkeit
Siehe Ausführungen unter „Anwendung“ in den einzelnen Abschnitten (Energiesystem, FCC- und Verkokungsanlage). 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. Die Gesamtkosten für eine SCR-Anlage (einschließlich Materialkosten, d.h. Reaktorsystem + erste Katalysatorfüllung, NH_3-Dosier- und Lagerungseinrichtungen, Rohrleitungen und MSR-Technik, Planung und Montage) mit einem Durchsatz von 100.000 Nm^3 liegen zwischen EUR 1 - 3 Mio. für Gasfeuerungen und EUR 3 - 6 Mio. für Flüssigbrennstofffeuerungen. In bestehenden Anlagen wird die Anordnung des SCR-Katalysators häufig durch enge Platzverhältnisse erschwert, was sich in zusätzlichen Kosten für die Nachrüstung niederschlägt.

Bei den Betriebskosten sind Kosten für Energie, NH_3 und den Katalysatoraustausch zu berücksichtigen. Die spezifischen Kosten für NH_3 und die Katalysatorfüllung bewegen sich in der Größenordnung von EUR 250 / t NH_3 bzw. 1 EUR / Nm^3 Rauchgas aus gasgefeuerten Anlagen und 1,5 EUR / Nm³ für SCR-Anlagen hinter Ölfeuerungen.

Minderungsmaßnahme	Kapazitäts-bereich	Überschlägige Investitionskosten (in Mio. EUR)	Überschlägige Betriebskosten pro Jahr (in Mio. EUR)
SCR	Rauchgasmenge 150.000 Nm^3/h 650.000 Nm^3/h	 5 - 8 13 - 23	0,87 (hauptsächlich für Ammoniak)
Die genannten Kosten sind als Anhaltswerte zu verstehen. Sie basieren auf Preisen von 1998 und enthalten Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage und Inbetriebnahme. Nebenanlagen (Offsites) sind nicht berücksichtigt. Abhängig von standortspezifischen Faktoren, wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbaumaßnahmen an der bestehenden Anlage, können sich die Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.			

Angaben zur Kosteneffizienz sind in der nachfolgenden Tabelle für verschiedene Randbedingungen zusammengestellt.

SCR für	Kostenwirksamkeit in EUR/t umgesetztes NO_x (einschl. 15 % Kapitalkosten)
Mit Raffinerieblendgas befeuerte Prozessöfen und Kessel	8.300-9.800 12.000 4.200-9.000
Mit Rückstandsöl befeuerte Kessel	5.000-8.000 4.500-10.200
Mit Erdgas oder Raffinerieblendgas befeuerte Gasturbinen	1.700-8.000
FCC-Anlagen	2.800-3.300
Einzelheiten zu den Berechnungsgrundlagen sind Anhang IV zu entnehmen.	

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Stickstoffoxidemissionen

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, Dampfreforming-Anlagen, atmosphärische und Vakuumdestillationsanlagen, thermische Spalt- und Hydrotreating-Anlagen) einschließlich FCC-Anlagen. Einige Anwendungsbeispiele sind in Abb. 4.9 dargestellt. Mit der Entstickung von Rauchgasen aus der Feuerung von Rückstandsöl mit hohem Schwefelgehalt liegt bisher nur wenig Erfahrung vor.

In Japan, Deutschland und Österreich hat sich SCR als gängiges Verfahren zur Rauchgasentstickung in Kraftwerken etabliert. In den Niederlanden und Kalifornien wird dieses Verfahren auch in Gasturbinenanlagen eingesetzt. Darüber hinaus findet es breite Anwendung in Abfallverbrennungsanlagen. In Raffinerien wird das SCR-Verfahren weltweit erfolgreich zur Entstickung von Rauchgasen aus Raffineriekraftwerken 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
[302, UBA Germany, 2000], [211, Ecker, 1999], [118, VROM, 1999], [257, Gilbert, 2000], [175, Constructors, 1998], [181, HP, 1998], [115, CONCAWE, 1999], [268, TWG, 2001]

4.23.4 Maßnahmen zur Minderung staubförmiger Emissionen

Staubförmige 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 Metalle enthalten, bewirkt eine Minderung der Staubemissionen gleichzeitig auch immer eine Reduzierung der Metallemissionen. Das anzutreffende Korngrößenspektrum reicht von großen Molekülen mit Durchmessern von wenigen Zehntel Nanometer bis hin zu Grobstäuben, die vom Katalysatorabrieb herrühren. Bei staubförmigen Emissionen wird üblicherweise zwischen Aerosolen (Partikelgröße < 1 - 3 µm) und Staubpartikeln unterschieden. Der Vermeidung von Feinststäuben < 10 µm (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 Zyklonabscheider, Elektrofilter und filternde Abscheider. Zu den Nassverfahren zählen Nassabscheider und Wäscher. Weitere Informationen hierzu sind im BVT-Merkblatt Abwasser und Abgas [312, EIPPCB, 2001] zu finden.

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. Weitere Informationen hierzu sind im BVT-Merkblatt Abwasser und Abgas [312, EIPPCB, 2001] zu finden.

Ökologischer Nutzen
Zyklonabscheider werden zur Entstaubung auf Reingasstaubgehalte im Bereich von 100 - 500 mg/Nm^3 eingesetzt. Eine neuere Zyklonbauart, der sogenannte Rotationsabscheider, eignet sich auch zur wirkungsvollen Abscheidung von Partikeln > 1 µm. Allerdings ist die Durchsatzleistung dieser Abscheider im Vergleich zu herkömmlichen Zyklonen begrenzt. Mit dreistufigen Zyklonabscheidern können Abscheidegrade von 90 % erreicht werden (100 - 400 mg/Nm^3). Moderne Multizyklone, die als dritte Zyklonstufe eingesetzt werden, erreichen bei einem Abscheidegrad von 80 % Reingasstaubgehalte von etwa 50 mg/m^3. Reingasstaubgehalte unter 50 mg/Nm^3 sind nur in Kombination mit speziellen Katalysatoren erzielbar.

Medienübergreifende Auswirkungen
Zur Verringerung medienübergreifender Auswirkungen sollte der abgeschiedene Staub vorzugsweise einer Verwertung zugeführt werden. Die Staubabscheidung ist im Wesentlichen eine Verlagerung des Luftverschmutzungsproblems hin zu einem Abfallproblem.

Betriebsdaten
Zyklonabscheider können für hohe Betriebstemperaturen und –drücke ausgelegt werden. Entstaubungseinrichtungen 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 µm) und werden daher hauptsächlich als Vorabscheider zur Grobentstaubung eingesetzt.
Treibende Kraft für die Anwendung
Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen erforderlich, um ein Verschmutzen der Katalysatoren oder eine Produktverunreinigung zu vermeiden sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, wie z.B. Kompressoren, gegen Verschleiß und Ablagerungen. Toxische und andere gefährliche Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Emissionsschutzvorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Anwendungsbeispiele
In Raffinerien werden Multizyklone und Elektrofilter zur Rauchgasentstaubung in der FCC-Anlage sowie in den Schweröl- und Rückstandskrackanlagen eingesetzt.

Literatur
[250, Winter, 2000], [118, VROM, 1999]

.

4.23.4.2 Elektrofilter

Beschreibung
Die Wirkungsweise von Elektrofiltern (elektrostatischen Abscheidern) beruht auf einem einfachen physikalischen Prinzip. Die im Gas suspendierten Staubpartikel werden elektrisch negativ aufgeladen und unter dem Einfluss eines starken elektrischen Feldes zu den (geerdeten) Niederschlagselektroden transportiert und dort abgeschieden. Die Abreinigung der Niederschlagselektroden erfolgt mechanisch, in der Regel durch Rütteln, oder im Fall von Nasselektrofiltern durch Spülen mit Wasser.

Ökologischer Nutzen
Elektrofilter zeigen über den gesamten Korngrößenbereich bis hin zu Feinststäuben <2 µm einen hohen Abscheidegrad. Reingaswerte von 5 - 50 mg/Nm^3 sind erreichbar (Abscheidegrade von 95 % erfordern entsprechend hohe Eintrittkonzentrationen).

Medienübergreifende Auswirkungen
Durch die für den Elektrofilterbetrieb benötigte Hochspannung kommt ein neues Sicherheitsrisiko für die Raffinerie hinzu. Zur Verringerung medienübergreifender Auswirkungen sollte der abgeschiedene Staub vorzugsweise einer Verwertung zugeführt werden. Die Staubabscheidung ist im Wesentlichen eine Verlagerung des Luftverschmutzungsproblems hin zu einem Abfallproblem.

Betriebsdaten
Elektrofilter benötigen elektrische Energie. Die Zugabe von Additiven ist in der Regel nicht erforderlich. Unter bestimmten Umständen muss der abgeschiedene Staub befeuchtet werden, um Staubaufwirbelungen während des Transports zu vermeiden.

Anwendbarkeit
Elektrofilter werden in FCC-Anlagen, Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen sowie zur Entstaubung hinter trockenen Rauchgasentschwefelungsverfahren eingesetzt. Bei hohem elektrischem Widerstand der abzuscheidenden Stäube wird eine zufriedenstellende Staubabscheidung schwierig. Elektrofilter eignen sich generell sowohl für Neuanlagen als auch zur Nachrüstung bestehender Anlagen.

Wirtschaftlichkeit

Minderungsmaßnahme	**Kapazitätsbereich**	**Überschlägige Investitionskosten (in Mio. EUR)**	**Überschlägige Betriebskosten (in Mio. EUR/a)**
Elektrofilter	Rauchgasmenge 150.000 Nm^3/h 650.000 Nm^3/h	 1,9 4,4	0,16
Bei den genannten Kosten handelt es sich um Anhaltswerte. Sie basieren auf Preisen von 1998 und enthalten Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage und Inbetriebnahme. Nebenanlagen (Offsites) sind nicht berücksichtigt. Abhängig von standortspezifischen Faktoren, wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbaumaßnahmen an der bestehenden Anlage, können sich die Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.			

Die Betriebskosten bewegen sich im Rahmen von EUR 0,5 bis 10 pro 1000 Nm^3 gereinigtes Abgas. Berücksichtigt man die Entsorgungskosten für die abgeschiedenen Stäube, erhöhen sich die Investitionskosten um einen Faktor von 2,5 – 3, die Betriebskosten um einen Faktor von 10 gegenüber den Angaben in der vorstehenden Tabelle

.

Treibende Kraft für die Anwendung
Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen erforderlich, um ein Verschmutzen der Katalysatoren oder eine Produktverunreinigung zu vermeiden sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, wie z.B. Kompressoren, gegen Verschleiß und Ablagerungen. Toxische und andere gefährliche Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Emissionsschutzvorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Anwendungsbeispiele
In Raffinerien kommen Multizyklone und Elektrofilter in der FCC-Anlage sowie in den Schweröl- und Rückstandskrackanlagen zum Einsatz.

Literatur
[250, Winter, 2000], [118, VROM, 1999]

4.23.4.3 Filternde Abscheider

Beschreibung
Gewebefilter

Ökologischer Nutzen
Mit Gewebefiltern sind Reingaswerte von unter 5 mg/Nm^3 erreichbar.

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.
Die Standzeit der Filtermedien ist begrenzt (1 - 2 Jahre), so dass durch die verbrauchten Filtermedien ein weiteres Entsorgungsproblem entstehen kann.

Betriebsdaten
Entstaubungseinrichtungen arbeiten in der Regel vollautomatisch und sind einfach zu bedienen. Der Betriebsmittelbedarf für Trockenentstaubungsverfahren ist gering.

Anwendbarkeit
Gewebefilter sind hocheffektive Staubabscheider und werden in der Regel für Abgasvolumenströme < 50.000 Nm^3/h eingesetzt. Einschränkungen bezüglich ihrer Anwendbarkeit bestehen bei klebrigen Stäuben sowie bei Rauchgastemperaturen über 240 ºC.

Treibende Kraft für die Anwendung
Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen erforderlich, um ein Verschmutzen der Katalysatoren oder eine Produktverunreinigung zu vermeiden, sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, wie z.B. Kompressoren, gegen Verschleiß und Ablagerungen. Toxische und andere gefährliche Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Emissionsschutzvorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Literatur
[250, Winter, 2000], [118, VROM, 1999]

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 Blendenwäscher (orifice scrubber). Eine neuere Entwicklung stellt der elektrodynamische Venturiwäscher (EDV) dar, mit dem Reingasstaubgehalte von 5 mg/Nm^3 erreicht werden können. Bei dieser Technologie handelt es sich um eine Kombination von Venturiwäscher und elektrostatischer Staubabscheidung. EDV-Abscheider werden gelegentlich zur Rauchgas-entstaubung hinter Feuerungs- und Nachverbrennungsanlagen eingesetzt.

Ökologischer Nutzen
Mit gut ausgelegten Nassabscheidern können Stäube bis zu einer Partikelgröße von 0.5 µm wirkungsvoll abgeschieden werden. Staubabscheidegrade zwischen 85 und 95 % und Reingasstaubgehalte von < 30 - 50 mg/Nm^3 sind 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.

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.
Nassabscheider zur Abgasentstaubung eignen sich auch zur wirkungsvollen SO_2-Abscheidung.

Betriebsdaten
Nassabscheider arbeiten in der Regel vollautomatisch und sind einfach zu bedienen. Beim Nasswaschverfahren werden Energie für das Umpumpen der Waschflüssigkeit sowie Wasser und ein alkalisches Absorbens benötigt.

Anwendbarkeit
Sprühwäscher haben einen niedrigen Druckverlust, eignen sich jedoch nicht zur Abscheidung von Feinstäuben < 10 µm. Venturiwäscher und Füllkörperkolonnen werden in Schlammverbrennungsanlagen eingesetzt.

Wirtschaftlichkeit
Die Betriebskosten bewegen sich im Rahmen von EUR 0,5 bis 10 pro 1000 Nm^3 behandeltes Abgas.

Treibende Kraft für die Anwendung
Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen erforderlich, um ein Verschmutzen der Katalysatoren oder eine Produktverunreinigung zu vermeiden, sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, wie z.B. Kompressoren, vor Verschleiß und Ablagerungen. Toxische und andere gefährliche Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Emissionsschutzvorschriften und auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes begrenzt werden.

Anwendungsbeispiele
Nassabscheider sind in einigen FCC-Anlagen installiert.

Literatur
[250, Winter, 2000], [118, VROM, 1999]

4.23.4.5 Wäscher

Beschreibung

Venturiwäscher
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. im Waschturm einer zweistufigen Abgaswäsche, sind Reingasstaubgehalte von 50 mg/Nm^3 und darunter erzielbar. Je nach Betriebsdruck und Bauart können mit Zentrifugal- oder Venturiwäschern Reingasstaubgehalte unter 10 mg/Nm^3 erreicht werden.

Betriebsdaten
Staubabscheider 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.

Anwendbarkeit
Waschtürme oder Füllkörperkolonnen werden in verschiedenen Raffinerieprozessen eingesetzt.

Treibende Kraft für die Anwendung
Eine Entstaubung der Prozessgasströme ist in vielen Fällen erforderlich, um ein Verschmutzen der Katalysatoren oder eine Produktverunreinigung zu vermeiden, sowie auch zum Schutz der nachgeschalteten Ausrüstungen, wie z.B. Kompressoren, vor Verschleiß und Ablagerungen. Toxische und andere gefährliche Stoffe (z.B. Koksstaub und schwermetallhaltiger Katalysatorstaub) müssen zur Einhaltung der Emissionsschutzvorschriften 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. Zur SO_2-Abscheidung wird Natronlauge oder eine Kalksteinsuspension mit einem pH-Wert von ± 6 benötigt.

Literatur
[118, 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 Schwefelmanagement

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 Prozesses ausgeführt) und ein weiterer Teil wird durch speziell hierfür vorgesehene Verfahren in der Raffinerie zurückgewonnen (weitere Informationen zur Verteilung 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. Die Senkung von Schwefelemissionen aus den Raffinerieprozessen kann also dazu führen, dass die erzeugten Brenn- und Kraftstoffe (Produkte) möglicherweise später in einer nicht umweltgerechten Weise verbrannt werden und damit die Umweltschutzanstrengungen der Raffinerie in Frage stellen.

Aufgrund dieser wechselseitigen Zusammenhänge sollte ein gutes Schwefelmanagement (siehe Anhang VI) auch Themen berücksichtigen, die nicht Gegenstand dieses BVT-Merkblatts sind. So sollte eine umfassende Bewertung der Umweltauswirkungen von Schwefeldioxidemissionen zum Beispiel folgende Komponenten umfassen:

1. Emission von Luftschadstoffen infolge SO_x emittierender Prozesse (Feuerungsanlagen, Kessel, FCC-Anlage, usw.). Auf diese Emissionen wird im vorliegenden Dokument im Zusammenhang mit den Minderungsmaßnahmen für die einzelnen Prozesse eingegangen.
2. Emission von Luftschadstoffen aus Schwefelrückgewinnungsanlagen oder H_2S-haltigen Gasen vor deren Verbrennung. Dieser Schwefelanteil wird in der Regel, wie in Abschnitt 4.23.5.2 näher beschrieben, zurückgewonnen.
3. Emission von Luftschadstoffen infolge des Schwefelgehalts von Produkten, die bereits verschärften Vorschriften unterliegen, wie z.B. Benzine, Gasöl 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.
4. 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 in Frage stellen. Dies gilt in gleicher Weise für Produkte, die in Länder mit weniger strengen Umweltschutzauflagen exportiert werden.
5. Die Schwefelgehalte weiterer Raffinerieprodukte wie z.B. Bitumen oder Schmierstoffe gelten generell als unproblematisch.

Grundsätzlich stehen Raffineriebetreibern folgende Möglichkeiten zur Minderung von SO_2-Emissionen zur Verfügung, die entweder einzeln oder in Kombination eingesetzt werden können:

- verstärkter Einsatz von schwefelfreiem Gas (LPG, Erdgas, usw.), wie in Abschnitt 4.10, Energiesystem , beschrieben
- Senkung des Schwefelgehalts der eingesetzten Brennstoffe (Senkung des H_2S-Gehalts von Raffinerieheizgas durch Aminwäsche (siehe 4.23.5.1), Vergasung von schweren Brennstoffen (siehe 4.10), hydrierende Entschwefelung der Brennstoffe (siehe 4.13.2))
- Einsatz von Rohöl mit niedrigem Schwefelgehalt, wie in Abschnitt 4.10, Energiesystem ausgeführt.
- Steigerung der Wirkungsgrads der Schwefelrückgewinnung, wie in Abschnitt 4.23.5.2, Schwefelrückgewinnungsanlagen (SRG) beschrieben.
- Anwendung von Sekundärmaßnahmen zur Abscheidung von SO_2 aus Rauchgasen (d.h. Rauchgasentschwefelung). (Die entsprechenden Technologien werden unter Abschnitt 4.23.5.4 beschrieben und sind in Abschnitt 4.5, Katalytisches Kracken und 4.10, Energiesystem berücksichtigt).
- Verringerung der SO_2-Emissionen kleinerer Emittenten, wenn diese einen wesentlichen Anteil an den Gesamtemissionen ausmachen. So ändert sich z.B. das Bild in Gasraffinerien bezüglich der Gesamtemissionssituation, da bereits kleine Beiträge aus dem Einsatz von Flüssigbrennstoffe signifikant werden.

Im vorliegenden Abschnitt werden ausschließlich Verfahren zur Schwefelrückgewinnung behandelt. In europäischen Raffinerien werden zwischen 17 und 53 % des Schwefels (36 % im Durchschnitt)

zurückgewonnen. Das bei den verschiedenen Verarbeitungsprozessen anfallende H_2S (z.B. Hydrotreating, Kracken und Verkokung) findet sich im Raffinerieheizgas und den Abgasen aus der Aminwäsche und dem Sauerwasserstripper wieder. Neben H_2S enthalten diese Gase auch NH_3 und, in geringerer Konzentration, CO_2 sowie Spuren von COS/CS_2. Die Abtrennung von H_2S aus diesen Gasströmen erfolgt durch Extraktion in einer Aminwäsche. Bei der Regeneration der Waschlösung wird das H_2S ausgetrieben und der Schwefelrückgewinnungsanlage zur weiteren Verarbeitung zugeführt.

4.23.5.1 Aminwäsche

Beschreibung

Bevor Schwefelwasserstoff in der Schwefelrückgewinnungsanlage in Elementarschwefel überführt werden kann, müssen die Heizgase (hauptsächlich Methan und Ethan) aus dem H_2S-reichen Gas entfernt werden. Dies geschieht i.d.R. durch Lösen des Schwefelwasserstoffs in einem chemischen Lösungsmittel (Absorption). In Raffinerien werden hierfür gewöhnlich Amine verwendet. Gegebenenfalls können auch trockene Sorbentien, wie z.B. Molekularsiebe, Aktivkohle, Eisenschwamm und Zinkoxid, eingesetzt werden. Bei der Aminwäsche wird das zu behandelnde Abgas 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-/H_2S-Lösung erhitzt und das Schwefelwasserstoffgas durch Strippen mit Dampf ausgetrieben. Ein vereinfachtes Verfahrensschema einer Aminwäsche ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

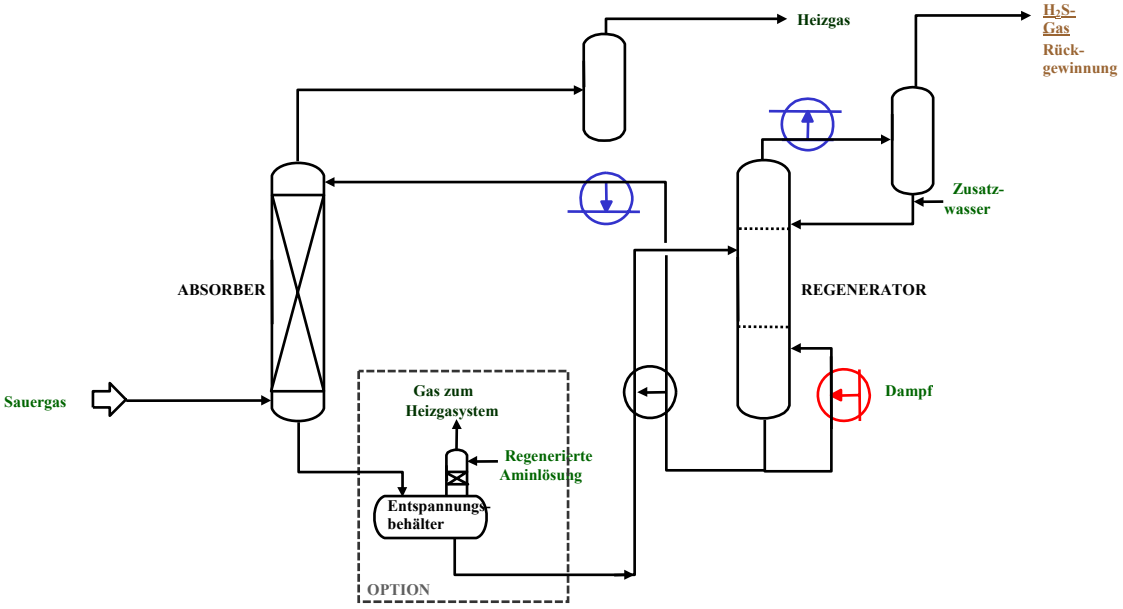


Abb. 4.11: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Aminwäsche

Als Lösungsmittel kommen hauptsächlich (Monoethanolamin), DEA (Diethanolamin), DGA (Diglycolamin), DIPA (Di-Isopropanolamin), MDEA (Methyldiethanolamin) sowie eine Reihe geschützter Formulierungen bestehend aus Amingemischen mit diversen Zusätzen zum Einsatz. Ein wichtiger Aspekt bei der Auswahl des Aminlösungsmittels ist seine Selektivität für H_2S und CO_2.

1. **MEA** besitzt eine hohe Reaktivität, ist kostengünstig und wird vielfach als Lösungsmittel eingesetzt. Allerdings werden Abgaskomponenten wie COS, CS_2 und O_2, irreversibel absorbiert und führen zu einer Inaktivierung der Waschlösung. Daher ist MEA nicht zu empfehlen, wenn Abgase aus den Krackanlagen zur Aminwäsche geleitet werden.
2. **DEA** ist teurer als MEA, jedoch unempfindlich gegenüber COS und CS_2 und wird ebenfalls vielfach eingesetzt.
3. **DGA** ist ebenfalls unempfindlich gegenüber COS und CS_2, allerdings teurer als DEA und hat zudem den Nachteil, dass auch Kohlenwasserstoffe absorbiert werden.

4. **DIPA**, das in dem von Shell entwickelten ADIP-Verfahren eingesetzt wird, eignet sich zur selektiven H_2S–Abscheidung in Anwesenheit von CO_2 und besitzt zudem eine hohe Selektivität für COS und CS_2.
5. **MDEA,** das derzeit dominierende Lösungsmittel für Aminwäschen, ist in seinen Eigenschaften vergleichbar mit DIPA, d.h. es besitzt eine hohe Selektivität für H_2S, jedoch nicht für CO_2. Da MDEA als 40 - 50 % wässrige Lösung eingesetzt wird (aktiviertes MDEA), besteht hier Kosteneinsparpotenzial. Aufgrund ihrer geringen Selektivität für CO_2 eignen sich DIPA und MDEA besonders für die Aminwäsche von Claus-Tailgas, da dort kein CO_2 über die Claus-Anlage zurückgeführt wird. MDEA wird entweder als Einzelkomponente oder in Form geschützter Formulierungen bestehend aus Amingemischen eingesetzt.

Ökologischer Nutzen

In Raffinerien werden verschiedene Prozessabgasströme (Sauergas oder H_2S-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:

- Das behandelte Gas weist in der Regel noch einen H_2S-Gehalt zwischen 20 und 200 mg/Nm^3 auf (abhängig vom Betriebsdruck des Absorbers: bei niedrigen Drücken von 3.5 bar ergibt sich ein H_2S-Gehalt von 80 – 140 mg/Nm^3, bei höheren Drücken über 20 bar, ein H_2S-Gehalt von ca. 20 mg/Nm^3).
- Der konzentrierte H_2S-/Sauergasstrom wird der Schwefelrückgewinnungsanlage zur Erzeugung von Elementarschwefel zugeführt (siehe Abschnitt 4.23.5.2).

Medienübergreifende Auswirkungen

	Quelle	**Volumen-strom**	**Zusammensetzung**	**Bemerkungen**
Abwasser: Abstoß 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 50 % in Wasser	Zum Schutz der biologischen Behandlungs-stufe sowie zur Einhaltung der Einleitgrenz-werte für N-Kj kann eine Puffertank vorge-sehen oder durch Produktionsplanung sichergestellt werden, dass dieser Abwasser-strom der AWA nur in sehr kleinen Mengen zugeführt wird.
Abfall 1:	Reinigungs-rückstand aus dem Aminfilter	anlagen-spezifisch	FeS und Saltzablagerungen	Entsorgung durch den Betreiber der mobilen Kompaktanlage (in der Regel der Filterlieferant)
Abfall 2:	Erschöpfte Aktivkohle aus mobilen Kom-pakt-adsorbern.	anlagen-spezifisch	Zersetzungspro-dukte, Schwersieder und Aminemulsionen	Die erschöpfte Aktivkohle muss von Zeit zu Zeit ausgetauscht und regeneriert oder entsorgt werden.

Betriebsdaten

Für CO_2-haltige Abgasströme sollte zum Beispiel 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 Schwefelrückgewinnungs-anlage zu vermeiden, müssen die Regeneratorvorlagebehälter so betrieben werden, dass sich keine Kohlenwasserstoffe anreichern und keine plötzlichen Kohlenwasserstoffspitzen im H_2S-Reichgas aus dem Regenerator auftreten können.

Ungefähre Betriebsmittelverbräuche einer Aminwäsche pro Tonne abgeschiedenes H_2S:

Elektrizität (kWh/t)	Dampfverbrauch (kg/t)	Kühlwasser (m^3/t, ΔT =10°C)
70 – 80	1500 – 3000	25 – 35

Eine Raffinerie mit einer Kapazität von 5 Mt/a benötigt in der Regel 10 - 50 t/a Frischlösungsmittel.

Die Aminlösungen sollten möglichst wiederverwendet werden und soweit praktizierbar und notwendig, vor

der Entsorgung einer geeigneten Behandlung unterzogen werden. Eine Verbringung auf Deponien ist zu vermeiden. Um eine Wiederverwendung der Monoethanolamin-Waschlösungen zu ermöglichen, können korrosive Salze, die sich im Waschkreislauf anreichern, mit Hilfe von Ionenaustauschern entfernt werden. Einige patentierte Waschlösungen sind unter bestimmten Umständen biologisch abbaubar.

Die Kapazität der Aminwäsche muss ausreichend bemessen sein, um auch bei Wartungsarbeiten oder Betriebsstörungen eine Behandlung der anfallenden Sauergas- und H_2S-Gasströme zu gewährleisten. Dies wird in der Regel durch Reserveanlagen, Lastabwurf, Notfall-Aminwäscher oder Mehrfachwaschsysteme erreicht.

Anwendbarkeit
Die Prozessabgase aus den Verkokungs-, FCC-, Hydrotreating- und Hydroprocessing-Anlagen können hohe H_2S-Konzentrationen in Kombination mit leichtflüchtigen Raffinierieheizgasen aufweisen. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass Not-H_2S-Wäscher zur Verfügung stehen.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für die Ertüchtigung einer Raffinerie-Aminwäsche (2 %) zur Einhaltung eines H_2S-Gehalts von 0,01 bis 0,02 Vol.-% im Heizgas belaufen sich auf ca. EUR 3,75 bis 4,5 Mio. (Anhaltswert). Sie basieren auf Preisen von 1998 und enthalten Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage, Einbindung in die bestehende Anlage und Inbetriebnahme. Nebenanlagen (Offsites) sind nicht berücksichtigt. Abhängig von standortspezifischen Faktoren, wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbaumaßnahmen an der bestehenden Anlage, können sich diese Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung des Schwefelgehalts der Abgase.

Anwendungsbeispiel(e)
Gängige, weltweit angewandte Technologie

Literatur
[118, VROM, 1999], [211, Ecker, 1999], [19, Irish EPA, 1993], [268, TWG, 2001]

4.23.5.2 Schwefelrückgewinnungsanlagen (SRG)

Das H_2S-Reichgas aus der Aminwäsche (siehe oben) und den Sauerwasserstrippern (siehe 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 Claus-Tailgasanlage (siehe weiter unten) zur Abscheidung von Rest-H_2S. Als weitere Abgaskomponenten gelangen NH_3, CO_2 und in geringerem Umfang verschiedene Kohlenwasserstoffe in die Schwefelrückgewinnungs-anlage.

4.23.5.2.1 Claus-Verfahren

Beschreibung
Das *Claus-Verfahren* beruht auf der partiellen Verbrennung von H_2S-Reichgas (mit einem Drittel der stöchiometrischen Luftmenge) zu SO_2 und dessen anschließender Umsetzung mit unreagiertem Schwefelwasserstoff zu Elementarschwefel an einem aktivierten Aluminiumoxidkatalysator.

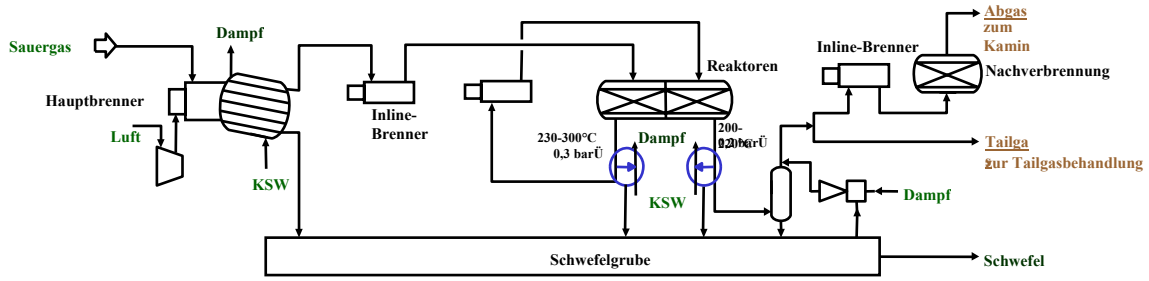


Abb. 4.12: Vereinfachtes Verfahrensschema einer CLAUS-Anlage

Der Einsatz von Sauerstoff (*OxyClaus*-Verfahren) anstelle von Luft ermöglicht eine Kapazitätssteigerung der Claus-Anlage, allerdings keine Erhöhung des Wirkungsgrads des Claus-Verfahrens. Das OxyClaus-Verfahren wird zur Kapazitätssteigerung (bis zu 200 %) von vorhandenen Anlagen eingesetzt und ist wegen der niedrigeren Investitionskosten für Neuanlagen attraktiv.

Ökologischer Nutzen

Anzahl Claus-Reaktoren	Wirkungsgrad (% H_2S-Umsatz)
1	90
2	94 - 96
3	97 - 98

Tabelle 4.36: Wirkungsgrad des Claus-Verfahrens

Medienübergreifende Auswirkungen

Emissionen basierend auf einer SRG mit einer Kapazität von 20.000 t/a

	Emissionsquelle	**Volumen-strom**	**Zusammensetzung min/max**	**Bemerkungen**
Emissionen: CO_2, SO_2, NO_x	Abgas aus der Nachverbrennung	0,2 % der Gesamt-H_2S-Fracht zur SRG	SO_2: 1500 mg/Nm^3 Bei Anwesenheit von NH_3 findet gleich-zeitig eine nicht- katalytische Entstickung statt.	Die freigesetzte SO_2-Menge ist abhängig von der Gesamtschwefel-ausbeute und dem Gesamtschwefel-rück-gewinnungsgrad.
Abwasser:	Kondensatab-scheider für SWS-Abgas	0,02 m^3/h	H_2S: 50 mg/l; Phenol: 100 mg/l; NH_3: 2000 mg/l	Muss dem SWS zugeführt werden.
Feste Abfall-stoffe	Verbrauchter Katalysator aus der SRG	anlagen-spezifisch	hauptsächlich Al_2O_3	

Die Verringerung der SO_2-Emissionen geht mit einer Erhöhung der CO_2-Emissionen einher. So ergeben sich zum Beispiel für eine Claus-Anlage mit drei Reaktoren und einer Kapazität von 100 t/d Schwefel Schwefelemissionen von 4,8 t/d auf Kosten von CO_2-Emissionen von 8,5 t/d.

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 die Voraussetzung für das Erreichen der Auslegungsziele. 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 Lastschwankungen sichergestellt werden.

- Die Kapazität der Schwefelrückgewinnungsanlage muss ausreichend bemessen sein, um die Verarbeitung des anfallenden H_2S-Gases zu jedem Zeitpunkt, auch bei Verarbeitung von Rohölen mit den höchsten zu erwartenden Schwefelgehalten sicherzustellen. Zum Erzielen niedriger Schwefelemissionen sollte die Schwefelrückgewinnungsanlage 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 berücksichtigen 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 folglich zur Verstopfung der Katalysatorbetten führen, die diesbezüglich überwacht werden müssen.

Die Betriebsmittelverbräuche einer Schwefelrückgewinnungsanlage sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

Brennstoff (MJ/t)	**Elektrizität (kWh/t)**	**Erzeugte Dampfmenge (kg/t)**	**Kühlwasser (m^3/t, ?T=10 °C)**
1000 – 1600	60 – 75	1500 - 2000	0 - 20

Bei Claus-Einsatzgas mit sehr niedrigem H_2S-Gehalt wird unter Umständen eine Stützfeuerung benötigt, um eine stabile Flamme zu gewährleisten.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Wirtschaftlichkeit

Minderungsmaßnahme	**Anlagen-kapazität**	**Überschlägige Investitions-kosten (in Mio. EUR)**	**Überschlägige Betriebskosten (in Mio. EUR/a)**
Umrüstung einer SRG auf Sauerstoff-betrieb für eine Kapazitätssteigerung von 100 t/d auf 170 t/d.	100 t/d	2,1 – 5,3	1,6 (für Sauerstoff-bereitstellung)
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 vorhandene Anlage und Inbetriebnahme. Nebenanlagen (Offsites) sind nicht berücksichtigt. Abhängig von standortspezifischen Faktoren, wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbaumaßnahmen an der bestehenden Anlage, können sich die Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.			

Weiteres Kostenbeispiel für die Umrüstung einer SRG auf Sauerstoffbetrieb (OxyClaus)
Wirtschaftlichkeit: Bei Vorgabe eines Gesamtschwefelrückgewinnungsgrads von 99,9 % ergeben sich für eine Anlage mit einer Kapazität von 200 t/d (Claus-Anlage und Claus-Tailgasanlage) durch Umstellung von Luftbetrieb auf Sauerstoffbetrieb Einsparungen von $2 - 3 Mio. bei den Investitionskosten. Ausgehend von einem Sauerstoffpreis von $35/t würden diese Einsparungen selbst dann, wenn die Anlage über 100 % der Zeit mit Sauerstoff gefahren würde, erst nach 8 Jahren aufgezehrt sein.

Kostenbeispiel für die Nachrüstung einer Anlage mit einem dritten Claus-Reaktor
Kapazität: 30.000 t/a Schwefel (Schwefelrückgewinnungsgrad 94 - 96 % für eine zweistufige Anlage); Gasvolumenstrom: 60^6 m^3/a; SO_2-Ausgangskonzentration: 34.000 mg/m^3 (1,2 Mol.-% oder 2,3 Gew.-%, der Rest besteht aus Luft) Die Investitionskosten für die Nachrüstung mit einem dritten Reaktor liegen zwischen EUR 2 bis 3 Mio., die Betriebskosten bei EUR 0,1 Mio. pro Jahr.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Schwefelemissionen

Anwendungsbeispiele
Auf dem Markt wird diese Technologie von mehr als 5 Lizenzgebern angeboten. Das Claus-Verfahren ist nicht geschützt und wird in praktisch allen Raffinerien eingesetzt. Zweistufige Claus-Anlagen sind die gängigste Variante in Europa. Weltweit sind über 30 OxyClaus-Anlagen in Betrieb.

Literatur
[250, Winter, 2000], [258, Manduzio, 2000], [115, CONCAWE, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [181, HP, 1998], [114, Ademe, 1999]

4.23.5.2.2 Claus-Tailgasanlage

Beschreibung
Zur Schwefelrückgewinnung aus schwefelwasserstoffhaltigen Gasströmen wird heutzutage in der Regel das Claus-Verfahren (siehe oben) in Kombination mit einer nachgeschalteten Tailgasanlage eingesetzt. Da die im eigentlichen Claus-Prozess erreichbaren Schwefelausbeuten auf ca. 96 % (bei 2 Reaktoren) begrenzt sind, wird in vielen Fällen ein Tailgasprozess zur Steigerung der Schwefelausbeute nachgeschaltet.

Zur Steigerung der Schwefelrückgewinnung aus Erdgas bzw. Raffinerieabgasen stehen mehr als 20 Tailgasverfahren zur Verfügung, die sich entsprechend ihres Wirkungsprinzips grob in folgende Kategorien unterteilen lassen:

- *Trockene Festbettverfahren,* bei denen der Hauptverfahrensschritt an einem Festbettkatalysator abläuft. Diese untergliedern sich nochmals in Verfahren, bei denen a) die Claus-Reaktion in einem Katalysatorbett fortgeführt wird und b) die Schwefelverbindungen vor Absorption oder Reaktion zu SO_2 umgesetzt werden.

- *Flüssigphaseverfahren,* bei denen die Claus-Reaktion in der Flüssigphase bei Temperaturen unter dem Schwefeltaupunkt fortgeführt wird.

- *Nasswaschverfahren,* bei denen zwischen H_2S-Wäsche und SO_2-Wäsche unterschieden wird. In der Regel wird hier das zurückgewonnene H_2S oder SO_2 zur Claus-Anlage zurückgeführt.

- *Flüssigphase-Redox-Verfahren*. Oxidation in der flüssigen Phase zur H_2S-Absorption.

Je nach angewandtem Verfahren zur Schwefelrückgewinnung lassen sich die Festbett- und Nasswaschverfahren nochmals in weitere Untergruppen unterteilen. Da bei manchen Anlagenschaltungen die Wirkungsprinzipien beider Verfahrenskategorien kombiniert werden, sind die Übergänge jedoch fließend. Im Folgenden werden einige der Verfahren aus den obengenannten Kategorien näher beschrieben, ohne Anspruch auf Vollständigkeit.

Die ***H_2S-Wäsche*** ist das am weitesten verbreitete Verfahren zur Tailgasbehandlung und umfasst die folgenden Teilschritte:

- Hydrierung und Hydrolyse aller Schwefelverbindungen zu H_2S an einem Kobalt- Molybdän-Katalysator unter Zugabe eines gasförmigen Reduktionsmittels
- Absorption of H_2S in einer Aminwaschlösung (generisches Amin oder Spezialamin)
- Regeneration der Aminlösung und H_2S-Rückführung zum ersten Claus-Reaktor.

Von mehreren Lizenzgebern werden derzeit Varianten des H_2S-Waschverfahrens angeboten, die mit auf dem Markt frei erhältlichen oder patentierten Lösungsmitteln arbeiten.

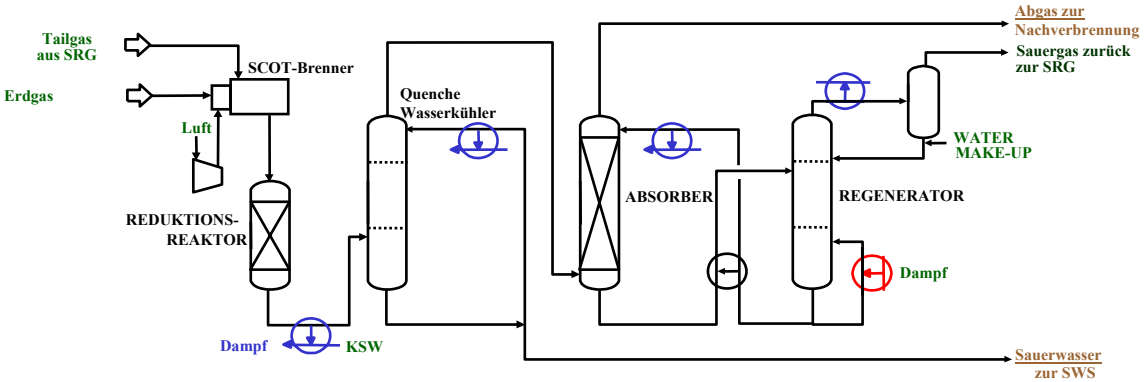


Abb. 4.13: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Tailgas-Anlage (SCOT-Verfahren)

Das ***Sulfreen****-Verfahren* ist ein Trockenfestbettverfahren zur katalytischen Umsetzung von H_2S zu Schwefel bei Temperaturen unterhalb des Schwefeltaupunkts, d.h. Fortführung der Claus-Reaktion. 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 vom Katalysator absorbiert wird, muss dieser regeneriert werden, um die erforderliche Aktivität aufrechtzuerhalten. Aus dem Regenerationsgas wird der Schwefel in einem Spezialkondensator durch Kühlen auskondensiert und in flüssiger Form gewonnen. Dieses Verfahren wird in zwei Varianten eingesetzt: Hydrosulfreen und DoxoSulfreen.

Beim *HydroSulfreen*-Verfahren wird dem ersten Sulfreen-Reaktor eine Hydrolysestufe vorgeschaltet, in der COS und CS_2 mit Wasserdampf an einem aktivierten Titanoxid-Claus-Katalysator in H_2S überführt werden. Die eigentliche Claus-Reaktion findet im 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 H_2S-Überschuss gegenüber dem für die Claus-Reaktion benötigten H_2S/SO_2-Verhältnis erzeugt wird. Auf diese Weise erhält man eine nahezu vollständige SO_2-Umsetzung an einem konventionellen Sufreen-Katalysator. Restschwefelwasserstoff wird anschließend direkt zu Elementarschwefel oxidiert.

Beim **Beaven-Verfahren** kann der im Claus-Tailgas mit relativ niedriger Konzentration vorliegende Schwefelwasserstoff nahezu vollständig durch Absorption in einer Chinonlösung abgeschieden werden. Der gelöste Schwefelwasserstoff reagiert mit der Waschlösung unter Bildung eines Gemisches von Elementarschwefel und Hydrochinon. Durch Luft- oder Sauerstoffeindüsung in diese Lösung wird das Hydrochinon wieder zu Chinon zurückoxidiert. Der erzeugte Schwefel wird anschließend in einem Filter oder einer Zentrifuge abgetrennt und die Chinonlösung wieder in den Prozess zurückgeführt. Das Beaven-Verfahren eignet sich auch zur effektiven Abscheidung kleinerer Mengen Schwefeldioxid, Carbonylsulfid und Schwefelkohlenstoff, die im Claus-Prozess nicht umgesetzt werden. Zu diesem Zweck wird dem Beavan-Prozess ein Verfahrensschritt vorgeschaltet, bei dem diese Stoffverbindungen bei höheren Temperaturen an einem Kobalt-Molybdän-Katalysator in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden.

Das **CBA** (Cold Bed Absorption)-Verfahren unterscheidet sich vom Sulfreen-Verfahren nur darin, dass hier die Regenerierung des schwefelbeladenen Katalysators mit einem 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 in Polyethylenglykol absorbiert und anschließend an einem gelösten Katalysator (Natriumsalicylat), der eine hohe Selektivität für H_2S und SO_2, jedoch nicht für Flüssigschwefel, besitzt, in der flüssigen Phase zu Schwefel umgesetzt. 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 ***Superclaus***-Verfahren basiert auf zwei Wirkungsprinzipien:

- Fahrweise der Claus-Anlage mit einem H_2S-Überschuss, um ein Claus-Tailgas mit einem möglichst niedrigen SO_2-Gehalt zu erhalten. Dies ermöglicht eine einfachere und flexiblere Regelung der Luftzahl.
- Selektive Oxidation des Rest-H_2S im Claus-Tailgas mit Hilfe eines Spezialkatalysators, an dem Rest-H_2S in Gegenwart von Wasserdampf und Überschusssauerstoff effektiv 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.

Beim ***LO-CAT***-Verfahren finden Absorption und Regeneration 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 einem Reaktor stattfinden, hat dieses Verfahren den Nachteil einer vermehrten Bildung von Nebenprodukten. Dem stehen jedoch niedrigere Investitionskosten als Vorteil gegenüber.

Bei der SO_2–*Wäsche* handelt es sich um ein physikalisches Waschverfahren zur Entschwefelung der Rauchgase aus der Claus-Tailgasnachverbrennung. Das abgeschiedene SO_2 wird in die Claus-Anlage zurückgeführt.

Ökologischer Nutzen

Durch die Tailgasbehandlung wird der Gesamt-H_2S-Umsatz gesteigert und somit die Schwefelemission der Raffinerie gesenkt. So emittiert beispielsweise eine Raffinerie mit einer zweistufigen Claus-Anlage mit einer Kapazität von 100 t/d etwa 5 t/d Schwefel. Durch Nachrüstung mit einer Tailgasanlage können die Schwefelemissionen bis auf 0,5 t/d gesenkt werden, entsprechend einer Verringerung der Schwefelemissionen aus der Schwefelrückgewinnungsanlage von 90 %. In der nachfolgenden Tabelle sind die für die oben beschriebenen Tailgas-Verfahren zu erwartenden Gesamtschwefelausbeuten, die resultierende zusätzliche Schwefelausbeute sowie die zu erwartenden Schwefelemissionen (angegeben als SO_2, trockenes Abgas) nach der Nachverbrennung aufgeführt.

Verfahren	Zu erwartende Schwefelausbeute (%)	Zu erwartende zusätzliche Schwefelausbeute t / d	Zu erwartende SO_2 - Emissionen mg / Nm^3 (trocken)
Claus	96,01	-	13652
Superclaus	98,66	2,77	4631
Sulfreen	99,42	3,56	2010
Beavon	99-99,9	-	-
CBA	99 - 99,50	3,65	1726
Clauspol	99,5 – 99,9		
Clauspol II	99,60	3,75	1382
SO_2-Wäsche	99,9		
HydroSulfreen (1)	99,67	3,82	1066
DoxoSulfreen (2)	99,88	4,04	414
RAR	99,94	4,10	242
LO-CAT II (3)	99,99	4,16	18
SCOT	99,5-99,99		

(1) Sulfreen-Reaktoren und Hydrolysestufe
(2) Sulfreen-Reaktoren, Hydrolysestufe und DoxoSulfreen-Reaktoren
(1) Da bei LO-CAT II eine Nachverbrennung der Tailgase nicht möglich ist, liegt der Schwefel in Form von H_2S vor.

Tabelle 4.37: Zu erwartende Gesamtschwefelausbeute, zusätzliche Schwefelausbeute und SO_2-Emissionen (trockenes Abgas) nach der Nachverbrennung.

Medienübergreifende Auswirkungen

Die Verringerung der SO_2-Emissionen geht mit einer Erhöhung der CO_2-Emissionen einher. So können zum Beispiel die SO_2-Emissionen durch Nachrüstung mit einer Tailgasanlage um 96 % verringert werden (gegenüber einer dreistufigen Claus-Anlage), jedoch auf Kosten einer Erhöhung der CO_2-Emissionen um 110 %. In einer dreistufigen Claus-Anlage mit einer Kapazität von 100 t/d Schwefel führt eine Claus-Tailgasbehandlung zu einer Verringerung der SO_2-Emissionen auf 0,1 t/d im Vergleich zu einer Erhöhung der CO_2-Emissionen auf 18 t/d.

Emissionen basierend auf einer SRG/Claus-Tailgasanlage mit einer Kapazität von 20.000 t/a				
	Emissionsquelle	**Volumen-strom**	**Zusammen-setzung Min./Max.**	**Bemerkungen**
Abwasser	Sauerwasser aus der Quenchkolonne für SRG-Abgas	1 m^3/t erzeugter Schwefel (2 m^3/h)	H_2S: 50 mg/l; Phenol: 100 mg/l; NH_3: 2000 mg/l	Muss dem Sauerwasserstripper zur Behandlung zugeführt werden
Abfall: SCOT	Verbrauchter Katalysator aus der Tailgasbehandlung	Regenerierung und Entsorgung 20 - 100 t/a	2 - 8 % Ni/Mo auf Al_2O_3, S: 5 - 15 %; Koks: 10 - 30 %	Aufgrund seiner pyrophorischen Eigenschaften muss der erschöpfte Claus-Katalysator mit N_2 inertisiert werden.

Tabelle 4.38: Medienübergreifende Auswirkungen einiger Tailgas-Verfahren

Betriebsdaten

Eine gute Prozessführung und hohe Verfügbarkeit sind ausschlaggebend, um die Auslegungsziele zu erreichen. Eine Betriebskostenabschätzung unter Berücksichtigung der erzeugten Schwefelmengen, Betriebsmittel und Chemikalien einschließlich zusätzlicher Personalkosten ist in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

	BETRIEBSKOSTENABSCHÄTZUNG						
	Betriebsmittel verbrauch	Betriebsmittel -erzeugung	Katalysator-verbrauch	Chemikalien-verbrauch	Betriebs-kosten	Zurückgew. Schwefel	**Insgesamt**
Verfahren	**k$ / a**	**k$ / a**	**k$ / a**	**k$ / a**	**k$ / a**	**k$ / a**	**k$ / a**
Sulfreen	52	-6	37	n/a	20	-24	**79**
HydroSulfreen	82	-22	74	n/a	20	-26	**128**
DoxoSulfreen	125	-29	264	n/a	30	-27	**363**
CBA	36	n/a	13	n/a	10	-25	**34**
Superclaus	106	-32	44	n/a	10	-19	**109**
Clauspol II	52	n/a	26	26	20	-25	**99**
RAR	133	n/a	16	10	30	-28	**161**
LO-CAT II	138	n/a	15	148	30	-28	**303**

Tabelle 4.39: Betriebskosten der verschiedenen Tailgasverfahren

Anwendbarkeit

Sowohl für Neuanlagen als auch für die Nachrüstung bestehender Anlagen geeignet. Claus-Anlagen mit nachgeschalteter Tailgasanlage sind für Kapazitäten von 2 bis über 2000 t/d Schwefel installiert.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten einer Schwefelrückgewinnungsanlage werden maßgeblich durch die Art des Tailgasverfahrens beeinflusst. Wirtschaftlichkeitsbeispiele für verschiedene Tailgasverfahren sind in den nachfolgenden Tabellen dargestellt.

Minderungsmaßnahme	**Kapazität**	**Überschlägige Investitions-kosten (in Mio. EUR)**	**Überschlägige Betriebskosten pro Jahr**
SRG einschl. Tailgas-Anlage zur Steigerung des Schwefelrück-gewinnungsgrads auf >99 %	50 t/d 100 t/d 250 t/d	12 19 35	Betriebskosten für neue SRG in etwa vergleichbar mit denen der bestehenden Anlage.
Tailgas-Anlage zur Steigerung des Schwefelrückgewinnungsgrads auf 99 %	50 t/d 100 t/d 250 t/d	1.6 2.1 2.9	Betriebskosten relativ niedrig
Tailgas-Anlage zur Steigerung des Schwefelrückgewinnungsgrads auf 99,8 %	50 t/d 100 t/d 250 t/d	3.5 4.4 6.3	Betriebskosten relativ niedrig
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 vorhandene Anlage und Inbetriebnahme. Nebenanlagen (Offsites) sind nicht berücksichtigt. Abhängig von standortspezifischen Faktoren, wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbaumaßnahmen an der bestehenden Anlage können sich die Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.			

In der Praxis ist es üblich, die Investitionskosten für eine Tailgas-Anlage in Relation zu den Kosten der vorgeschalteten Claus-Anlage anzugeben. Die nachfolgende Tabelle vermittelt einen Überblick über die anteiligen Kosten verschiedener Tailgasverfahren für eine Claus-Anlage mit einer Kapazität von 100 t/d (einschl. Katalysator) im Raffineriebereich.

	Ohne Lizenzgebühren, Katalysator und Chemikalien	Mit Lizenzgebühren, Katalysator und Chemikalien
Verfahren	**(%)**	**(%)**
Sulfreen	29,2	30,9
HydroSulfreen (1)	44,7	47,6
DoxoSulfreen (2)	67,0	76,0
CBA	35,4	36,1
Superclaus	12,3	15,3
Clauspol II	33,7	37,3
RAR	67,2	67,5
LO-CAT II	46,8	49,0
(1) Sulfreen-Reaktoren und Hydrolysestufe (1) Sulfreen-Reaktoren, Hydrolysestufe und DoxoSulfreen-Reaktoren		

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 erhebliche Unterschiede aufweisen können, ist ein Vergleich der hier angegebenen Kosten mit anderen Studien nicht ohne weiteres möglich.

Tabelle 4.40 zeigt eine detaillierte Kostendarstellung für eine dreistufige Claus-Anlage mit nachgeschalteter Tailgasbehandlung nach dem Superclaus-Verfahren

Dreistufige Claus-Anlage plus Superclaus (1997)		
BESCHREIBUNG	k EUR	%
INDIREKTE KOSTEN		
Detail Engineering	8,0	27
Montageüberwachung	1,6	5
Betreiber	2,4	8
Zwischensumme	12,0	40
DIREKTE KOSTEN – AUSRÜSTUNGEN		
Materialien	7,3	25
Katalysatoren und Chemikalien	0,6	2
Zwischensumme	7,9	27
SONSTIGE DIREKTE KOSTEN		
Untervergaben	8,6	29
Provisorien & Verbrauchsstoffe	0,4	1
Zwischensumme	9,0	30
Gesamtinvestitionskosten	28,9	97
SONSTIGE AUFWENDUNGEN		
Lizenzgebühr	0,5	2
Zwischensumme	0,5	2
Gesamtkosten:	29,4	99

Tabelle 4.40: Kostenangaben für Claus-Tailgasanlagen

Eine weitere Wirtschaftlichkeitsstudie für Claus-Tailgasanlagen nennt Investitionskosten (ohne Engineering und Lizenzgebühren) in Höhe von US$ 3 Mio. für eine Clauspol-Anlage zur Behandlung eines typischen Claus-Tailgases aus einer Schwefelrückgewinnungsanlage mit einer Gesamtkapazität von 100 t/d Schwefel (ISBL 1998; Standort US Gulf Coast).

Die spezifischen Kosten für die SO_2-Minderung auf der Grundlage der in Anhang IV genannten Annahmen sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

Verfahren	EUR/t abgeschiedenes SO_2 (1)	EUR/t abgeschiedenes SO_2 (2)
Dritter Reaktor		32
Nur SCOT-Anlage	321-538	32
SCOT in Kaskadenschaltung mit gemeinsamem Regenerator		32
Super Claus	155-228	32-161
Super Claus + Claus-Stufe		32-160
Clauspol	198-330	32
Sulfreen	174-288	32-160
Hydro-Sulfreen	253-417	32-160
CBA/AMOCO	169-300	-
(1) [346, France, 2001]. Berechnungsgrundlagen, siehe Anhang IV (2) [115, CONCAWE, 1999] Berechnungsgrundlagen, siehe Anhang IV		

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung von Schwefelemissionen und Rückgewinnung von Schwefel.

Anwendungsbeispiele

Verfahren	Installierte Anlagen weltweit
Beaven	über 150 Anlagen
Clauspol	über 50 Anlagen
Sulfreen/Hydrosulfreen	über 150 Anlagen in Betrieb
Superclaus	über 70 großtechnische Anlagen

Tabelle 4.41: Ungefähre Anzahl großtechnischer Anlagen weltweit

Literatur
[195, The world refining association, 1999], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [309, Kerkhof, 2000], [257, Gilbert, 2000], [115, CONCAWE, 1999], [107, Janson, 1999], [181, HP, 1998], [114, Ademe, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [346, France, 2001]

4.23.5.2.3 Schwefellagerung

Beschreibung
Zur Verringerung der H_2S-Emissionen aus der Lagerung und dem Transport von Flüssigschwefel kann der H_2S- und Polysulfidgehalt des Schwefels durch Oxidation oder Behandlung mit einem geeigneten Additiv auf <10 ppm gesenkt werden.

Literatur
[268, TWG, 2001]

4.23.5.3 Abscheidung von Schwefelwasserstoff und leichtflüchtigen Merkaptanen

Beschreibung
Festbettreaktor oder intermittierende Dosierung eines körnigen Adsorbens in den zu behandelnden Abgasstrom.

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 Öllagerung und Transport sowie in Bitumenanlagen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verfahren zur Minderung von Geruchsbelästigungen und zur Feinreinigung von Abgasströmen.

Anwendungsbeispiele
Über 1000 Anwendungen weltweit.

Literatur
[181, HP, 1998]

4.23.5.4 Maßnahmen zur Minderung von Schwefeldioxidemissionen

Die Rauchgasentschwefelung dient der Abscheidung von SO_2 aus Rauch- oder sonstigen Abgasen. Häufig wird hierzu ein alkalisches Sorptionsmittel eingesetzt, in das das SO_2 unter Bildung eines festen Reaktionsprodukts eingebunden wird. Ohne nachgeschaltete Minderungsmaßnahmen können Raffinerieabgase SO_2-Konzentrationen im Bereich von 1500 - 7500 mg/m^3 aufweisen. Für die Rauchgasentschwefelung stehen verschiedene Verfahren mit unterschiedlichen SO_2-Minderungsgraden zur Verfügung. Vorherrschend ist das sogenannte Kalkstein-/Kalkhydratwaschverfahren, gefolgt von Sprühsorptions-, Trockenadditiv- und regenerativen Verfahren. Eine detaillierte Beschreibung ist im BVT-Merkblatt Abwasser und Abgas [312, EIPPCB, 2001] 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. Einige dieser Kombiverfahren sind bereits großtechnisch erprobt, doch befinden sich die meisten noch im Entwicklungsstadium. Kombiverfahren sind bereits oder werden in absehbarer Zeit konkurrenzfähig sein mit Verfahren, bei denen jeweils separate Aggregate zur Entschwefelung (d.h. Nasswäscher) und Entstickung (d.h. SCR) eingesetzt werden.

Beschreibung
Trockenadditiv- (TAV) und *Sprühsorptionsverfahren* zur Abgasentschwefelung arbeiten nach demselben Prinzip wie Nasswaschverfahren (Reaktion mit einem Absorbens auf Calciumbasis), allerdings ohne den großen verfahrenstechnischen Aufwand zur Erzeugung von hochwertigem Gips als Nebenprodukt (d.h. Vorwaschstufe und Oxidation). Als Reaktionsprodukt fällt ein Gemisch aus Sulfiten, Sulfaten und Flugasche an, für das es wenige bzw. keine Verwertungsmöglichkeiten gibt.

Mit dem *Trockenadditivverfahren* können bei relativ niedrigen SO_x-Konzentrationen im Abgas mittlere SO_2-Abscheidegrade erreicht werden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein pulvriges Sorptionsmittel in den Verbrennungsraum zugegeben wird. Als trockene Sorptionsmittel kommen Kalkstein oder Kalkhydrat zum Einsatz (bei kleineren Kesseln wird reaktiveres Natriumbikarbonat ($NaHCO_3$) in den Rauchgaskanal dosiert).

Das *DESONOX-Verfahren* zeichnet sich durch hohe Minderungsgrade für SO_2, NO_x und Staub aus. Weitere Informationen sind Abschnitt 4.23.8 zu entnehmen.
Das *Meerwasserwaschverfahren* macht sich die natürliche Alkalität (Bicarbonate) von Meerwasser für die SO_2-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* (WA)-Verfahren wird wässriges Ammoniak in den Abgasstrom eingedüst und reagiert mit SO_2 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.

Das *Wellman-Lord*-(WL)-Verfahren ist das am häufigsten eingesetzte regenerative Absorptionsverfahren. Bei diesem Verfahren wird das SO_2 unter Ausnutzung des Natriumsulfit-/Natriumbisulfit-Gleichgewichts aus dem Rauchgas absorbiert.

Die heutigen *Kalksteinwäscher* zeichnen sich gegenüber früheren Wäschergenerationen durch wesentliche Verbesserungen in der Auslegung und eine einfachere Ausführung aus. Als Sorptionsmittel wird in der Regel eine Kalkstein-/Wassersuspension eingesetzt. Zur Gipserzeugung wird Luft in den Wäschersumpf eingeblasen (Zwangsoxidation).

Ökologischer Nutzen

Entschwefelungsverfahren	**SO_2-Minderungsgrad (%)**	**Weitere Vorteile**
Trockenadditiv-(TAV) und Sprühsorptionsverfahren	> 92	Wie die Nasswaschverfahren zeichnet sich auch das Sprühsorptionsverfahren durch gute Abscheidegrade für SO_2, SO_3, Chlor und Fluor (> 90 % für Schwefelverbindungen, 70 - 90 % für Halogenide) aus.
TAV	50 – 70	
Meerwasserwäsche	99	Das beladene sauere Waschwasser fließt vom Absorber im freien Gefälle zu einer Wasseraufbereitung. 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 gereinigte Abwasser wird direkt ins Meer eingeleitet.
DESONOX	99,9	Minderungsgrade bis zu 95 % für Stickstoffoxide. Staub wird mehr oder weniger vollständig abgeschieden.
Walther	> 88	Als Endprodukt entsteht ein verkaufsfähiges Düngemittel, für das bestimmte Qualitätsanforderungen einzuhalten sind (insbesondere in Bezug auf den Schwermetallgehalt.)
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).
Kalksteinwaschverfahren	90 – 98	Bei niedrigem Chlorgehalt des Rauchgases entsteht kein Abwasser.

Tabelle 4.42: Ökologischer Nutzen der verschiedenen Rauchgasentschwefelungsverfahren

Medienübergreifende Auswirkungen

Entschwefelungsverfahren	Medienübergreifende Auswirkungen
Trockenadditiv-(TAV) und Sprühsorptionsverfahren	Das bei diesem Verfahren entstehende Reaktionsprodukt enthält unreagierten Kalk und muss daher vor Deponierung einer Behandlung unterzogen werden.
TAV	Für die Entsorgung des Reaktionsprodukts gelten die gleichen Auflagen wie für das Reaktionsprodukt aus dem Sprühsorptionsverfahren.
Meerwasserwäsche	Flugasche sowie staubgebundene Schwermetalle und organische Verbindungen werden ausgewaschen/absorbiert und gelangen mit dem beladenen Waschwasser ins Meer.
DESNOX	
Walther	Bei diesem Verfahren fallen weder feste Reaktionsprodukte noch Abwasser an. Bei Anwesenheit von Staub und eventuell staubgebundenen Schwermetallen im zu reinigenden Abgas werden diese in das Produkt eingebunden.
Wellman Lord	Staub: Da NH_3 zur Umsetzung von SO_3 eingedüst wird, besteht das getrocknete Reaktionsprodukt zu 80 % aus $(NH_4)_2SO_4$ 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.
Kalksteinwaschverfahren	Das bei der Gipsentwässerung anfallende Abwasser enthält suspendierte Feststoffe sowie Spuren anderer 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.
Behandlung mit Eisenkomplex-bildnern Lösungsmittelextraktion, NaOH –Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Bei diesen Verfahren entstehen in der Regel große Abfallmengen.

Tabelle 4.43: Medienübergreifende Auswirkungen der verschiedenen Rauchgasentschwefelungs-verfahren

Betriebsdaten

Entschwefelungsverfahren	Betriebsdaten
Trockenadditiv-(TAV) und Sprühsorptionsverfahren	Da es sich hier um ein Trockenverfahren handelt, ist die Korrosionsgefahr niedriger als bei Nasswaschverfahren. Dies ermöglicht in der Regel den Einsatz von Wäschern aus Normalstahl (ohne Innenbeschichtung). Allerdings ist ein Säurangriff 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.
TAV-Verfahren	Da HCl mit diesem Verfahren nicht effektiv abgeschieden wird, darf die Cl-Konzentration des Abgases 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.
Wellman Lord	Betriebsprobleme können sich hinsichtlich Verstopfungen, Korrosion und Erosion ergeben. Im Vorwäscher können sich Ammoniumsulfat-ablagerungen bilden. Die Verdampfereinheit ist aufgrund der abrasiven Salzsuspension verschleißanfällig. Hinzu kommen das Risiko der Stillstandskorrosion und mechanische Beanspruchungen durch die Hochleistungszentrifuge.
Kalksteinwasch-verfahren	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. Darüber hinaus 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 Einsatz organischer Puffer (wie z.B. Adipate und zweibasische Säuren) zur pH-Wertregelung kann der SO_2-Stoffumsatz in der Regel um 4 % erhöht werden. Die früheren Korrosionsprobleme sind mittlerweile unter Kontrolle; häufig ist der Absorber mit einer Innengummierung versehen, die allerdings verschleißanfällig ist.

Tabelle 4.44: Betriebsdaten der verschiedenen Rauchgasentschwefelungsverfahren

Anwendbarkeit

Entschwefelungsverfahren	Anwendbarkeit
Meerwasserwäsche	Da die (eventuell schwermetallhaltigen) Staubpartikel ausgewaschen und mit dem Meerwasser ausgetragen werden, muss dem Meerwasserwäscher eine Entstaubungseinrichtung vorgeschaltet werden.
DESONOX	In Raffinerien wird dieses Entschwefelungsverfahren hauptsächlich in den folgenden drei Bereichen eingesetzt: zur H_2S-Abscheidung, Vorort-Regenerierung von H_2SO_4 in der Alkylieranlage und Entschwefelung des Regeneratorrauchgases in der FCC-Anlage.
Walther	Dieses Verfahren eignet sich nicht für Brennstoffe mit hohem Schwefelgehalt, da in diesem Fall Ammoniumsulfate gebildet werden, die zu einem erhöhten Ammoniakschlupf führen. Diese Sulfate sind problematisch wegen der damit verbundenen Korrosionsgefahr und Aerosolemissionen.
Wellman Lord	Trotz der erreichbaren hohen Reingasqualität konnte sich dieses Verfahren aufgrund seiner komplexen Verfahrenstechnik am Markt nicht durchsetzen.
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, Lösungs-mittelextraktion, NaOH–Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Diese Verfahren werden aufgrund der dabei entstehenden Abfallströme i.d.R. nur zur Reinigung von Abgasströmen mit geringer SO_2-Konzentration eingesetzt, wie z.B. in kleinen spezialisierten Raffinerien oder Erdgasanlagen.

Wirtschaftlichkeit

Entschwefelungsverfahren	Wirtschaftlichkeit
TAV	EUR 35 - 55/kWth (Kapazität: 75 - 300 MWth). Jährliche Betriebskosten in etwa in Höhe der Investitionskosten.
Meerwasserwäsche	Niedrige Investitions- und Betriebskosten (Es werden keine Chemikalien zur Herstellung der Waschlösung benötigt; in Einzelfällen wird Magnesiumhydroxid zur pH-Werteinstellung zugegeben).
Wellman Lord	Die Investitionskosten für eine Anlage zur Reinigung eines Rauchgasvolumenstroms von 500.000 Nm^3/h mit einer SO_2-Konzentration von 0,8 % werden auf $50 Mio. beziffert. Berücksichtigt sind hierbei Lizenzgebühren, Engineering, Lieferung der Ausrüstungen, Montage und Inbetriebnahme.
Kalksteinwaschverfahren	EUR 75 - 180/kWth (Kapazität: 75 - 300 MWth). Die jährlichen Betriebskosten liegen in etwa in Höhe der Investitionskosten. Investitionskosten: EUR 10 - 20 Mio. Betriebskosten EUR 1,6 - 4 Mio./a (hauptsächlich für Natronlauge). Rauchgasmenge: 200.000 bis 650.000 Nm^3/h Die genannten Kosten verstehen sich als Richtwerte. Sie basieren auf Preisen von 1998 und enthalten Positionen wie Ausrüstungen, Lizenzgebühren, Fundamente, Montage und Inbetriebnahme. Nebenanlagen (Offsites) sind nicht berücksichtigt. Abhängig von standortspezifischen Faktoren, wie Anordnung, Platzverhältnisse und notwendige Umbaumaßnahmen an bestehenden Anlagen, können sich die Kosten wesentlich, in einigen Fällen um bis zu 50 % erhöhen.
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, Lösungs-mittelextraktion, NaOH–Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Im Vergleich zu anderen Rauchgasentschwefelungsverfahren sind diese Verfahren sehr kostengünstig.

Treibende Kraft für die Anwendung

Entschwefelungsverfahren	Treibende Kraft für die Anwendung
Wellman Lord	Aufgrund der spezifischen Verfahrensmerkmale ist diese Technologie insbesondere für Standorte interessant, an denen Brennstoffe mit hohem Schwefelgehalt eingesetzt werden (in den USA, Japan und Österreich wird dieses Verfahren in Raffinerien eingesetzt).
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, Lösungs-mittelextraktion, NaOH–Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Entschwefelung von Abgasen mit niedrigen SO_2-Konzentrationen

Anwendungsbeispiele

Entschwefelungsverfahren	Anwendungsbeispiele
Meerwasserwäsche	Das Verfahren wird zum Teil (Stand 1994: 2500 MWe / 47 Anlagen) in Hüttenwerken, Raffinerien und hinter Ölfeuerungen (bei 3 % S) eingesetzt.
DESONOX	Über 25 Anlagen weltweit erfolgreich in Betrieb. In Italien wird dieses Verfahren in einer großen Ölraffinerie eingesetzt, in der Petrolkoks erzeugt und verfeuert wird.
Wellman Lord	Über 40 Anlagen weltweit in Betrieb.
Kalksteinwäsche	Dieses Verfahren hat sich in der Praxis hervorragend bewährt und ist gekennzeichnet durch eine hohe Verfügbarkeit. Kalksteinwäscher werden in vielen Kraftwerken eingesetzt.
Behandlung mit Eisenkomplexbildnern, Lösungs-mittelextraktion, NaOH–Wäsche oder Adsorption an Molekularsieben	Diese Verfahren werden in einigen kleineren Raffinerien sowie in Erdgasanlagen eingesetzt.

Literatur

[250, Winter, 2000], [257, Gilbert, 2000], [181, HP, 1998], [258, Manduzio, 2000]

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 flüchtigen organischen Verbindungen um Ozonvorläufersubstanzen handelt, werden diese Umschlagsvorgänge als umweltgefährdend eingestuft. Gemäß den Anhängen zur EU-Richtlinie 94/63/EG, Stufe 1 sind die Mitgliedsländer dazu verpflichtet, spezifische Maßnahmen zur Begrenzung dieser Emissionen vorzuschreiben. Darüber hinaus schreibt die Richtlinie den Einsatz von Dämpferückgewinnungsanlagen vor, um die Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen in die Atmosphäre zu vermeiden. Dämpferückgewinnungsanlagen dienen der Rückgewinnung und Verwertung von Kohlenwasserstoffen. Wenn eine Dämpferückgewinnungsanlage aus wirtschaftlichen Gründen nicht gerechtfertigt ist, kann einer Dämpfebehandlungsanlage der Vorzug gegeben werden

4.23.6.1 Anwendung eines Programms zur Vermeidung, Erkennung und Verminderung von diffusen Emissionen

Beschreibung

Maßnahmen zur Verringerung von diffusen Emissionen umfassen die Minimierung von Leckagen und Produktaustritten durch konstruktive Änderungen an Ausrüstungen, geänderte Vorgehensweisen, verbesserte Überwachung, gute Betriebsabläufe und Wartungspraktiken. Ziel bei allen Raffinerieprozessen sollte es sein, die Freisetzung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC-Emissionen) zu vermeiden oder zu minimieren. Aufgrund der Größe von Raffinerien, des Umfangs der Verarbeitungsschritte und der Art der verarbeiteten Stoffe ist dies eine Herausforderung, die eine Gesamtstrategie erfordert, die sich bis hin zu Einzelmaßnahmen in den Teilanlagen und auf Ausrüstungsebene erstreckt. Die Hauptquellen diffuser VOC-Emissionen sind Armaturen, Flansche, Wellenabdichtungen an Pumpen und Apparateentlüftungen. Schon eine kleine Raffinerie hat mehr als 10000 potenzielle Emissionsquellen, und das Problem vergrößert sich entsprechend bei großen, komplexen Raffinerien.

Zur Verringerung von diffusen Emissionen aus Prozessausrüstungen bietet sich als einzige praktische Möglichkeit die Anwendung eines kontinuierlichen Lecksuch- und Reparaturprogramms (LDAR) an. Das LDAR-Programm sollte auf die spezifische Situation zugeschnitten sein, geeignete Maßnahmen umfassen und die Häufigkeit der Messungen einschließlich Prioritäten festlegen. Ferner sind im Rahmen eines solchen Programms diffuse VOC-Emissionen annäherungsweise zu quantifizieren, um den Erfolg von Maßnahmen beurteilen und weitere Maßnahmen zur Verringerung einleiten zu können. Ein Lecksuch- und Reparaturprogramm enthält folgende Elemente:

- Art der durchzuführenden Messung (z.B. Grenzwert von 500 ppm für Armaturen und Flansche, gemessen an der Flanschdichtfläche)
- Häufigkeit der Messungen (z.B. halbjährlich)
- Art der zu überwachenden Ausrüstungen (z.B. Pumpen, Regelarmaturen, Wärmetauscher, Verbindungen, Flansche)
- Art der zu überwachenden Rohrleitungen (z.B. nur Leitungen, die Flüssigkeiten mit einem Dampfdruck über 13 kPa führen)
- Prioritäten, d.h. welche Leckstellen sind vorrangig zu reparieren und wie schnell.

Die Hauptbereiche, in denen diffuse Emissionen auftreten, sind bekannt und deren Minimierung war und ist Gegenstand vieler Untersuchungen und Maßnahmen in Raffinerien weltweit, die in erster Linie von Betreibern veranlasst wurden, um die Einhaltung strenger Umweltschutzauflagen zu gewährleisten. Folgende Maßnahmen kommen in Betracht:

- Der erste Schritt eines LDAR-Programms ist die Erstellung eines Katasters diffusionsbedingter VOC-Emissionen in der Raffinerie. Dies umfasst in der Regel eine Kombination von Probenahmen, Messungen, Immissionsmessungen, Modellierung der atmosphärischen Ausbreitung und Prognosen auf der Grundlage von Emissionsfaktoren.
- Ermittlung aller potenziellen VOC-Emissionsquellen durch eine Bestandsaufnahme aller Ausrüstungen und Komponenten anhand aktueller R&I-Schemata für alle Prozesse. Hierbei sind alle Ausrüstungen, die

Gase, Dämpfe und flüssige leichte Kohlenwasserstoffe mit hohem Dampfdruck führen, einzubeziehen.

- Quantifizierung der VOC-Emissionsquellen, zunächst als "grobe" Schätzung und anschließende schrittweise Verfeinerung. Geeignete Instrumente hierzu sind das "1995 Protocol for Equipment Leak Emission Estimates" (*Prognoseprogramm für Emissionen aus undichten Ausrüstungen)* (USAEPA-453/R-95-017) für Leckverluste von Prozessausrüstungen und die API-Vorschriften (9) für Leckverluste von Lagertanks. Einige Großunternehmen haben ihre eigenen Verfahren und Programme entwickelt. In der EPA-Richtlinie wird ein Emissionswert von 10.000 ppm festgelegt, der wohl eher auf Anlagen zutrifft, die bislang noch kein LDAR-Programm eingeführt haben. Eine in jüngerer Zeit durchgeführte Studie, in der 1000 Armaturen getrennt nach Typ untersucht wurden, nennt durchschnittliche Leckverluste von über 70.000 ppm für Regelarmaturen. Einige Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe (TWG) bezweifeln diese hohe Leckagerate und schlagen einen Grenzwert von 500 - 1000 ppm vor, insbesondere für Komponenten, die kleinere Stoffmengen führen.
- Einsatz geeigneter Modellierungsverfahren zur Berechnung der atmosphärischen Ausbreitung, des atmosphärischen Massenflusses und der Konzentrationen
- Immissionsmessungen, um einen Vergleich von Messergebnissen mit den prognostizierten Werten zu ermöglichen
- Ermittlung der Prozesse mit erhöhten diffusen VOC-Emissionen
- Außerdem müssen VOC-Emissionen aus den Betriebsmittelsystemen und Nebenanlagen der Raffinerie sowie aus der Anlagenwartung und Reinigungsvorgängen verringert werden. Kohlenwasserstofffrachten von Kühlwasser sind zu minimieren. In diesem Zusammenhang sind auch geeignete Abscheider für den Fall einer Kohlenwasserstoffverunreinigung von Kühlwässern vorzusehen. Ist eine Innenbegehung von Apparaten erforderlich, so müssen diese nach Außerbetriebnahme zur Fackel entspannt und anschließend zur Fackel ausgedämpft werden, bevor sie geöffnet werden. Dabei ist die Restflüssigkeit in das Slopsystem und nicht etwa in das Entwässerungssystem zu leiten.
- Dämpferückgewinnung/-verbrennung/-verwertung
- Darüber hinaus kann ein Programm zur Verringerung von VOC-Emissionen eine umfassende Emissionsinventur und –quantifizierung mittels DIAL LIDAR-Technik (Differential-Absorptions-LIDAR) (siehe auch Abschnitt **3.26**) umfassen.
- Emissionen, die bei Ansprechen von Sicherheitsventilen entstehen, sind zur Fackel oder zu speziell hierfür vorgesehenen Verbrennungseinrichtungen zu führen und dürfen nur in Ausnahmefällen in einen sicheren Bereich abgeleitet werden.
- Zur Verringerung diffuser VOC-Emissionen (die ggf. auch H_2S enthalten können) können Pumpen, Verdichter oder Rührwerke mit Doppelgleitringdichtungen ausgestattet werden. Durch Einsatz druckbeaufschlagter Doppelgleitringdichtungen an Pumpenwellen kann ein Austritt des Fördermediums in die Umgebung praktisch komplett verhindert und eine quasi Nullemission erreicht werden, d.h. die Emissionen liegen unter der Nachweisgrenze der heute verfügbaren Messtechnik.
- Einsatz von emissionsarmen Spindelabdichtungen (500 ppm) für kritische Armaturen, wie z.B. kontinuierlich eingesetzte regelnde Schieber mit steigender Spindel, insbesondere bei Förderung von Gasen/Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck bei hohen Temperaturen/Drücken. Armaturen gehören zu den Komponenten, von denen der größte Anteil der Emissionen ausgeht (40 - 65 %). Ventile mit steigender Spindel und insbesondere Regelventile sind Hauptemissionsquellen und können bis zu 64% der Leckverluste einer Anlage ausmachen. Aus diesem Grund wird empfohlen, für solche Ventile hochwertige Dichtungssysteme einzusetzen, mit denen Emissionswerte von unter 500 ppm ereicht werden können und die gleichzeitig auch feuerfest sind. Zur Gewährleistung der langfristigen Dichtigkeit können die Schrauben der Stopfbuchsbrille mit Federpaketen ausgestattet werden, die auf Dauer die notwendige Anpresskraft sichern, auch dann wenn das Dichtungsmaterial mit der Zeit nachgibt. Als maximal erreichbare Minderungstechnik (MACT) stehen Regelventile mit extern vorgespannten Dichtungen zur Verfügung, die Emissionswerte unter 500 ppm über einen Zeitraum von 3-5 Jahren erreichen. Emissionsarme Dichtungen sollten bei der Beschaffung von Ventilen spezifiziert werden und von einer anerkannten unabhängigen Prüfbehörde zertifiziert sein. Ferner ist darauf zu achten, dass die Dichtungsmaterialien feuerbeständig sind. Trotz Einsatz emissionsarmer Dichtungen können Regelventile mit steigender Spindel erhebliche Leckagen aufweisen, wenn die Stopfbuchsdichtung mit der Zeit nachgibt. Untersuchungen eines französischen Forschungsinstituts haben durchschnittliche Leckagekonzentrationen von bis zu 70000 ppm gezeigt. In der chemischen und petrochemischen Industrie wie auch in Raffinerien werden Ventile mit extern vorgespannten Dichtungssystemen eingesetzt, die bei Nachgeben des Dichtungsmaterials oder Temperaturwechsel-

beanspruchung und mechanische Schwingungen ein Nachlassen der Anpresskraft zuverlässig kompensieren. Mit extern vorgespannten Dichtsystemen kann eine wesentliche Verbesserung bei der langfristigen Dichtigkeit von Schiebern mit steigender Spindel, Durchgangsventilen und Regelventilen (problematischster Fall) erreicht werden. Bei häufig betätigten Ventilen mit steigender Spindel (besonders problematisch) kann durch extern vorgespannte Dichtsysteme eine wesentliche Verbesserung des Emissionsverhaltens erzielt werden (< 500 ppm über 3-5 Jahre). Armaturen, insbesondere häufig betätigte Ventile mit steigender Spindel sind die Hauptquelle diffuser Emissionen in Raffinerien.

- Einsatz alternativer, betriebsbewährter Armaturen mit niedriger Leckagerate, dort wo Schieber nicht unbedingt erforderlich sind, z.B. Hähne und Kegelventile mit zwei separaten Abdichtungen zwischen Kegel und Gehäuse.
- Einsatz von Abblaseventilen mit Faltenbalgabdichtungen zur Minimierung von Ventilleckagen außerhalb des Auslegungshubbereichs und Ableitung der Abblasegase in das Raffinerieheizgasnetz oder Fackelgassystem, in der Regel über Phasentrennung ohne Gegendruck in der Sammelleitung.
- Minimierung von Flanschverbindungen an Rohrleitungen und Einsatz hochwertiger und feuerbeständiger Flanschdichtungen. Bei kritischen Betriebsbedingungen, insbesondere bei Temperaturwechsel- oder möglicher Schwingungsbeanspruchung, können Federscheiben zwischen Schraubenkopf und Flanschblatt eingelegt werden, die Temperaturwechsel-beanspruchungen sowie auch ein Nachgeben des Dichtungsmaterials kompensieren. Mit diesen Maßnahmen in Verbindung mit dem Einsatz von Hochleistungs-dichtungswerkstoffen lassen sich Emissionswerte von <500 ppm über einen Zeitraum von 3-5 Jahren erzielen. Meist werden Wärmetauscher bei der Betrachtung diffuser Emissionen nicht gesondert berücksichtigt. In einer typischen Raffinerie können mehrere hundert Wärmetauscher installiert sein. Aufgrund der Größe der Flanschverbindungen, der großen Anzahl von Schrauben, der ungleichmäßigen Temperaturverteilung über den Flansch sowie der häufig vorliegenden Temperatur-wechselbeanspruchungen wird empfohlen, Federscheiben zwischen Schraubenkopf bzw. Mutter und Flanschblatt zu montieren, um eine gleichmäßige Anpresskraft der Dichtungen zu gewährleisten. Wärmetauscherflansche sind aufgrund ihrer Nennweiten und insbesondere bei Temperaturwechsel-beanspruchung weitaus leckageanfälliger als normale Rohrleitungsflansche. Anstelle der üblichen, von den einschlägigen Regelwerken vorgeschriebenen metallummantelten Dichtungen werden hier hochwertige Dichtungsmaterialien empfohlen.
- Einsatz von Spaltrohrmotorpumpen oder herkömmlichen Pumpen mit Doppelgleitringdichtung. Der Einsatz leckagefreier Pumpen wie z.B. Membranpumpen, Faltenbalgpumpen, Spaltrohrmotorpumpen oder Pumpen mit Magnetkupplung sollte in Erwägung gezogen werden. Magnetpumpen eignen sich nicht zur Förderung reiner Flüssigkeiten bei niedriger Temperatur. Durch Einsatz von Gleitringdichtungen anstelle von Stopfbuchpackungen können Emissionen aus Kreiselpumpen auf 33 % reduziert werden. Turboverdichter können mit Labyrinthdichtungen oder mit Gleitringdichtungen mit Sperrflüssigkeit ausgestattet werden. Einem Austritt des Fördermediums sollte durch Einsatz eines Sperrmediums, z.B. Inertgas oder eine druckbeaufschlagte Sperrflüssigkeit, vorgebeugt werden. Bei Einsatz von Magnetkupplungspumpen und Spaltrohrmotorpumpen sind einige Einschränkungen zu beachten. Besondere Vorsicht ist geboten, wenn diese Pumpen zur Förderung verunreinigter Prozessströme, feststoffbeladener Prozessströme oder bei hohen Drücken eingesetzt werden. Außerdem ist zu beachten, dass Magnetpumpen einen geringeren Wirkungsgrad als konventionelle Pumpen und somit einen höheren Stromverbrauch haben, was im Endeffekt eine Verlagerung der Emissionen von der Pumpe zum Kamin bedeutet (statt VOC-Emissionen entstehen CO_2-, SO_2- und NO_2-Emissionen).
- Führen von Kompressorentlüftungs- und Spülleitungen zum Raffinerieheizgas- oder Fackelgassystem.
- Verschließen offener Leitungsenden mit Kappen oder Stopfen; Sicherstellen vollkommen geschlossener Spülkreisläufe an Flüssigkeitsprobenahmestellen (nicht möglich, wenn die zu beprobende Flüssigkeit umgepumpt wird (Pumpenablauf) oder bei Lagertanks). Minimierung von Emissionen aus Prozessanalysegeräten für Kohlenwasserstoffe durch Optimierung des Probenahmevolumens, der Probenahmehäufigkeit und Entlüftung zum Raffinerieheizgasnetz oder Fackelgassystem.
- Anwendung eines Entleerungssystems für Wartungszwecke, um Emissionen aus offenen Entwässerungssystemen zu vermeiden
- Sicherung vollkommen geschlossener Kreisläufe bei allen Routineprobenahmegeräten. Zur Einhaltung der Produktspezifikationen, Prüfanforderungen und Umweltvorschriften wird in der Regel ein Probenahmeplan aufgestellt. Routineprobenahmegeräte sind Probenahmeeinrichtungen, die häufig benutzt oder benötigt werden. Hierzu zählen unter anderem Probenahmegeräte zur Überwachung der Abwasserqualität, zur täglichen Bestimmung der Schwefelkonzentration des in der Raffinerie

eingesetzten, aufbereiteten Rohölbrennstoffs, Heizgases und bestimmter Einsatzprodukte FCC-Anlage) sowie Probenahmeeinrichtungen für Zwischen- und Endprodukte, Lagertanks, usw.

Ökologischer Nutzen

Diffuse Emissionen sind eine der Hauptursachen von Kohlenwasserstoffemissionen in Raffinerien. Bei einem Lecksuch- und Reparaturprogramm (LDAR) werden Armaturen, Flansche und Pumpenabdichtungen in regelmäßigen Abständen mittels tragbarer VOC-Messgeräte auf Leckagen überprüft. Festgestellte Undichtigkeiten werden umgehend repariert oder zur schnellstmöglichen Reparatur vorgemerkt. Je nach Länge der Inspektionsintervalle kann mit einem Lecksuch- und Reparaturprogramm eine Reduzierung diffuser Emissionen um 40 bis 64 % erreicht werden.

Maßnahmen zur Verringerung von VOC-Emissionen umfassen effektive Dichtungen und Armaturen, gute Wartungsprogramme und Emissionsüberwachung. Bei üblichen theoretischen Leckverlusten von 0,03 Gew.-% des Durchsatzes ist mit diesen Maßnahmen eine Reduzierung leckagebedingter Emissionen auf 0,01 Gew.-% möglich. Die Investitionskosten für diese Maßnahmen sind vernachlässigbar; die Betriebskosten liegen bei ca. EUR 0,1 Mio. pro Jahr (gegenüber Einsparungen von EUR 190 pro Tonne vermiedener VOC-Verluste).

Rund 93 % der Quellen diffuser Emissionen sind zugänglich. Je nach Zustand der Komponenten ist in der Regel eine Verringerung der Emissionen um mindestens 50 bis 75 % bezogen auf den Emissionsfaktor möglich. Die Effizienz von vierteljährlichen Inspektionen und Wartungsprogrammen wird auf 80 bis 90 % geschätzt. Bei Intensivierung der Inspektions- und Wartungsprogramme ist eine höhere Effizienz möglich.

Ein gutes Inspektions- und Wartungsprogramm für Armaturen und Flansche ist eine kosteneffiziente Maßnahme zur Reduzierung von NMVOC-Emissionen in Raffinerien. Die erreichbaren Einsparungen liegen bei EUR 0,19/kg zurückgehaltene Kohlenwasserstoffemissionen.

Anwendbarkeit

Uneingeschränkt anwendbar. Nähere Einzelheiten sind unter dem Punkt „Anwendbarkeit“ in der Beschreibung der einzelnen Maßnahmen zu finden.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten eines Programms zur Überwachung von etwa 3000 Raffineriekomponenten (hauptsächlich Pumpenwellenabdichtungen und Armaturen in Systemen, die Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck oder Gas führen, sowie beim Verladen in Straßentankfahrzeuge/ Eisenbahnkesselwagen) werden auf ca. EUR 87.500 geschätzt, ohne Optimierung von Komponenten mit hoher Leckrate und Personalkosten.

Laut einer Veröffentlichung der OECD entstehen bei einem jährlichen Inspektionsprogramm für eine 50 %ige Reduzierung von Leckverlusten keine Kosten, sondern ein Gewinn aufgrund der Vermeidung von Kohlenwasserstoffverlusten. Eine Reduzierung um 80 % durch vierteljährliche Inspektions- und Wartungsprogramme kostet etwa EUR 193/t zurückgehaltene NMVOC-Emissionen. Für ein einfaches Inspektions- und Wartungsprogramm in einer kleineren Anlage ist mit Kosten von EUR 44.000 pro Jahr zu rechnen, für eine große Anlage mit strengen Auflagen mit etwa EUR 875.000 pro Jahr.

Die Kosten eines Lecksuch- und Reparaturprogramms für Pumpen und Verdichter liegen bei EUR 1,75 – 2,5 pro kg zurückgehaltene Kohlenwasserstoffemissionen.

Emissionsquelle	**Prozessanlagen und –ausrüstungen in einer Raffinerie (Neuanlagen und Nachrüstungen)**
Minderungsmaßnahme	Lecksuch- und Reparaturprogramm
Minderungsgrad	50 - 90 %
Investitions-kosten	im mittleren Bereich
Betriebskosten	EUR 0,1 – 0,15 Mio. für eine Raffinerie(1) mit einer Kapazität von 5 Mt/a EUR 0,06 Mio. für einer Raffinerie(2) mit einer Kapazität von 5 Mt/a EUR 0,04 – 0,08 Mio./a für ein Programm zur Reduzierung auf 10000 ppm bis zu EUR 0,8 Mio./a für ein 100 - 500 ppm Programm (3)
Sonstige Auswirkungen	Reparaturkosten sind bei den o.g. Kosten nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.45: VOC-Minderungsmaßnahme in Raffinerien

Quelle	**(1)**	**geschützte Branchenangaben**
	(2)	**UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5**
	(3)	**Hydrocarbon Processing, September 1996, S. 121**

Treibende Kraft für die Anwendung
Verminderung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen

Anwendungsbeispiele
Lecksuch- und Reparaturprogramme werden weltweit erfolgreich zur Verringerung von VOC-Emissionen eingesetzt. Aus einschlägigen Untersuchungen geht hervor, dass 90 % der geschätzten diffusen Emissionen oder mehr auf undichte Ventil- und Pumpendichtungen zurückzuführen sind, wobei diese 90 % wiederum von einem kleinen Anteil von Armaturen, die fast ausschließlich in gasführenden Leitungen oder Leitungen, die leichtflüchtige Stoffströme mit hohen Temperaturen führen, verursacht werden.

Literatur
[107, Janson, 1999], [45, Sema and Sofres, 1991], [112, Foster Wheeler Energy, 1999], [79, API, 1993], [127, UN/ECE, 1998], [19, Irish EPA, 1993], [260, Sandgrind, 2000], [350, Europäische Sealing Association, 2001]

4.23.6.2 Dämpferückgewinnungsanlagen

Beschreibung
Dämpferückgewinnungsanlagen dienen der Verringerung von VOC-Emissionen, die beim Umschlag von leichtflüchtigen Produkten freigesetzt werden. Da die Dämpferückgewinnung nur ein Element innerhalb des Maßnahmenprogramms 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 stehen mehrere Verfahren großtechnisch zur Verfügung, die sich entsprechend dem Prinzip der VOC-Abscheidung aus der Abluft grob in zwei Gruppen unterteilen lassen. Zur ersten Gruppe zählen die Druckwechseladsorption an Aktivkohle, die selektive Absorption durch eine Kerosin-Wäsche (lean-oil wash), die Trennung an selektiven Membranen oder Kondensation durch Kühlung oder Verdichtung (hierbei handelt es sich um einen Sonderfall, da die VOC-Abscheidung und Rückverflüssigung in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden). Die zweite Gruppe umfasst Verfahren, bei denen die Abtrennung der flüchtigen organischen Verbindungen durch Verflüssigung erfolgt. Hierzu gehören die Absorption in Benzin oder Rohöl, Kondensation und Kompression.

- Absorption: Die Dämpfemoleküle gehen in einer geeigneten Waschflüssigkeit in Lösung und werden absorbiert (Wasser, Laugen, Glykole oder Mineralölfraktionen wie z.B. Reformat)
- Adsorption: Anlagerung der Dämpfemoleküle an den aktiven Zentren eines porösen Feststoffs, z.B. Aktivkohle (AC) oder Zeolith, durch Oberflächenbindungskräfte.
- Hybridsysteme: Inzwischen sind neue Verfahrenskombinationen zur Dämpferückgewinnung auf dem Markt, mit denen sich sehr niedrige Emissionsstandards einhalten lassen. Typische Beispiele sind kombinierte Kühl-/Absorptionsverfahren und Kompressions-/Absorptions-/Membrantrennverfahren.

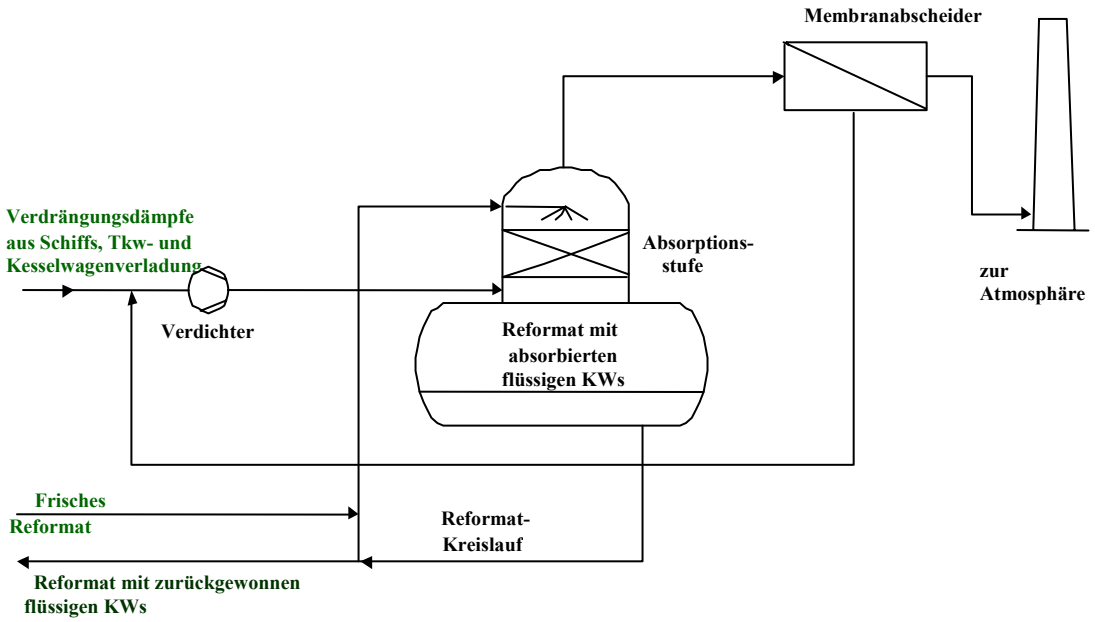


Abb. 4.14: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Dämpferückgewinnungsanlage (Kompression/Absorption/Membranverfahren)

- Membranverfahren: Die Dämpfemoleküle diffundieren an der Membran, werden dort gelöst und diffundieren daraufhin weiter auf die Permeatseite, wo sie desorbiert werden. Die treibende Kraft stellt hierbei die Druckdifferenz zwischen Rohgasseite und Permeatseite dar. Da die Dämpfemoleküle gegenüber den Gasmolekülen bevorzugt von der Membran absorbiert werden, stellt sich auf der Permeatseite der Membran eine höhere Konzentration ein.
- Kühlung/Kondensation: Durch Kühlen des Dämpfe-/Gasgemischs werden die Dämpfemoleküle kondensiert und in flüssiger Form abgeschieden.

Ökologischer Nutzen

Dämpferückgewinnungs-verfahren	**VOC-Minderungsgrad (%)**
Absorption	99 – 99,95
Adsorption	99,95 – 99,99
Membrantrennverfahren	99 – 99,9
Kühlung/Kondensation	99,8 – 99,95 Mit diesem Verfahren können bei ausreichender Kühltemperatur niedrige Reingaswerte erzielt werden. 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.
Die angegebenen Bereiche ergeben sich aus ein- und zweistufigen Anlagen. Höher Minderungsgrade sind nur bei entsprechend höheren Eingangskonzentrationen erreichbar.	

Die mit den einzelnen Verfahren erreichbaren Reingaswerte ergeben sich direkt aus den o.g. Minderungsgraden, wobei extrem niedrige Werte von 10 mg/Nm^3 (ohne Berücksichtigung von Methan) erreicht werden können. Bei einem Minderungsgrad von 99,9 % sind Reingaswerte von 150 mg/Nm^3 (ohne Berücksichtigung von Methan) bzw. 2500 mg/Nm^3 (einschl. Methan) erreichbar.

Medienübergreifende Auswirkungen
Als Abwasser fällt in der Regel nur Kondensat an, das vernachlässigbar ist.

Dämpferückgewinnungs-verfahren	
Absorption	Wird Wasser als Waschflüssigkeit verwendet, kann die Regeneration der Waschflüssigkeit entfallen, da das beladene Waschwasser in der Abwasseraufbereitungsanlage aufbereitet werden kann. Durch eine Regeneration erhöhen sich die Investitions- + Energiekosten um mehr als das Doppelte. Als einziger Abfallstrom fällt beladene Waschflüssigkeit an, die im Zeitraum von mehreren Jahren ersetzt werden muss.
Adsorption	Feste Abfälle entstehen nur bei Einsatz von Festbettadsorbern.

Betriebsdaten

Aufgrund der Explosionsgefahr und Anwesenheit von toxischen Verbindungen, wie z.B. Benzol, erfordert die Handhabung von flüchtigen organischen Verbindungen grundsätzlich erhöhte Sicherheitsvorkehrungen (Flammendurchschlagsicherungen). Dämpferückgewinnungsanlagen zeichnen sich durch eine kompakte Bauart sowie einen sehr niedrigen Energie- und Hilfsstoffverbrauch aus. Die Standzeiten liegen gewöhnlich bei über zwei Jahren.

Dämpferückgewinnungs-verfahren	
Absorption	Wird Reformat als Waschlösung eingesetzt, so wird die beladene Waschlösung zu den Mischtanks zurückgeführt.
Hybridsysteme	Aufgrund der komplexen Verfahrenstechnik gestaltet sich die Aufrechterhaltung einer hohen Leistung schwierig.

Anwendbarkeit

Dämpferückgewinnungsanlagen dienen der Verringerung von VOC-Emissionen, die beim Umschlag von leichtflüchtigen Produkten emittiert werden. In einer Raffinerie betrifft dies insbesondere die Lager- und Verladebereiche für Benzin und Produkte mit ähnlichen Flüchtigkeitskennwerten, wie z.B. Naphtha und BTEX.

Dämpferückgewinnungs-verfahren	
Adsorption	Aufgrund der freigesetzten Adsorptionswärme eignet sicht dieses Verfahren nicht für hohe Eintrittskonzentrationen (Selbstentzündung). Bei höheren Eintrittskonzentrationen tritt eine rasche Sättigung der Aktivkohle ein, so dass eine Regeneration erforderlich wird. Adsorptionsanlagen zur Dämpferückgewinnung werden daher i.d.R. zweistufig ausgeführt. Als fester Abfallstoff fällt lediglich erschöpfte Aktivkohle aus dem alle paar Jahre erforderlich werdenden Austausch des Aktivkohlebetts an.

Die Installation einer Dämpferückgewinnungsanlage erfordert keine großen Flächen. Im Allgemeinen werden die Anlagen im Werk vormontiert und als mobile Kompaktanlagen geliefert. Dämpferückgewinnungsanlagen für Durchsätze von 500 - 2000 Nm^3/h sind auf dem Markt erhältlich.

Nach Inkrafttreten der EU-Richtlinie 96/63/EG, Stufe 1 wurden in Westeuropa zahlreiche Dämpferückgewinnungsanlagen zur Verringerung von VOC-Emissionen in Tank- und Abfüllanlagen für Ottokraftstoffe installiert. Dabei finden Hybridanlagen aufgrund ihres einfachen Aufbaus, ihrer einfachen Bedienung und hohen Leistungsfähigkeit bevorzugt Verwendung.

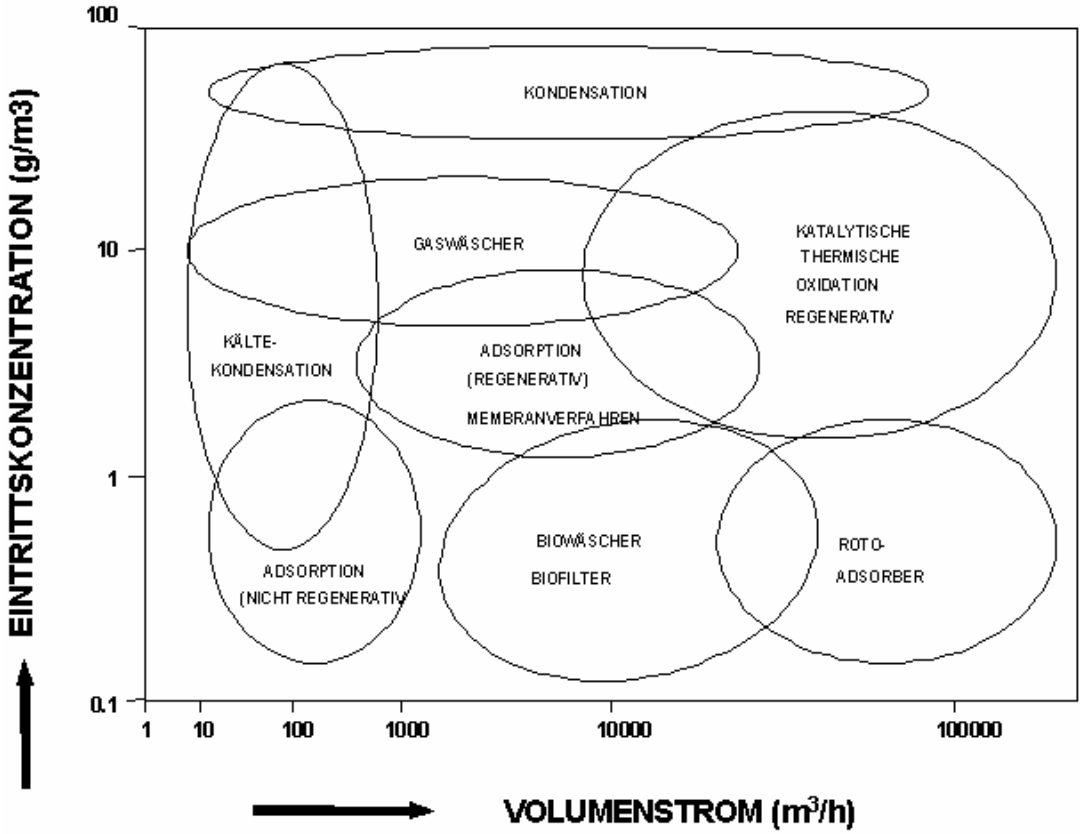


Abb. 4.15: Anwendbarkeit der verschiedenen Sekundärmaßnahmen zur VOC-Abscheidung

Wirtschaftlichkeit

Die Investitionskosten für eine typische Dämpferückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von 1000 Nm^3/h liegen im Bereich von EUR 2 Mio. zuzüglich eines Installationsfaktors von 1,5 (für Package Units) bis zu 5 Mio. (in Ausnahmefällen). Die Investitionskosten werden maßgeblich von standortspezifischen Faktoren bestimmt, wie z.B. die Anzahl der an das System angeschlossenen Füllstellen, die Entfernung der Füllstelle von der Emissionsschutzeinrichtung (Kosten für Rohrleitungssystem), eventuell erforderliche Gebläse, Sicherheitssysteme (Explosionsklappen und Flammendurchschlagsicherungen). Die Investitionskosten für eine Dämpferückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von 2000 Nm^3/h bewegen sich zwischen EUR 4 - 20 Mio. Für die Dämpferückgewinnung aus Verladevorgängen (Restentleerung, Verladen auf Straßentankfahrzeuge und Eisenbahnkesselwagen, raffinerieinterne Umlagerung) mit einem Wirkungsgrad von 99,2 % werden die Investitionskosten auf EUR 2 - 25 Mio. beziffert. Die Kosten für eine Dämpferückgewinnungsanlage mit einer Kapazität von 2000 Nm^3/h einschließlich Betriebsmittel sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

BEZEICHNUNG		k EUR	%
INDIREKTE KOSTEN			
230	Detail Engineering	275	7
213	Montageüberwachung	137	3
213	Inspektion	83	2
260	PM-QS - Betreiber	424	10
	Zwischensumme	919	22
DIREKTE KOSTEN – AUSRÜSTUNGEN			
311	Wärmetauscher	0	0
314	Kolonnen	0	0
315	Behälter	0	0
316	Reaktoren	943	22
324	Pumpen und Antriebe	13	<1
326	Zylindrische und Kugelbehälter	0	0
347	Kühltürme	0	0
	Zwischensumme	956	22
DIREKTE KOSTEN – SONSTIGE			
208	Gerüste	25	<1
209	Reinigung der Baustelle	8	<1
216	Baustelleneinrichtung	16	<1
307	Aushubarbeiten & Kabelgräben	142	3
308	Betonarbeiten und Oberflächenbefestigung	216	5
309	Pfählung	33	1
313	Rohrleitungen	1179	28
318	Stahlbau	77	2
322	MSR	285	7
328	Straßen, Wege, Einfriedung	15	<1
337	Elektroinstallation und Beleuchtung	107	3
345	Kommunikationseinrichtungen	0	0
348	Isolierung	3	<1
349	Anstrich	167	4
380	Reserveausrüstungen	0	0
	Zwischensumme	2273	54
	Investitionskosten, insgesamt	4148	98
Aufwendungen			
101	Demontage	17	<1
102	Räumen der Baustelle	0	0
103	Versetzen von Ausrüstungen	7	<1
104	Rekonditionierung	0	0
105	Provisorische Bypass-Systeme	0	0
111	Inertisieren & Reinigen	8	41
165	Weiterbelastete Betreiberaufwendungen	81	2
	Zwischensumme	113	2
	Gesamtkosten	**4261**	**100**

Tabelle 4.46: Gesamtinvestitionskosten für eine Dämpferückgewinnungsanlage

Treibende Kraft für die Anwendung

In einigen europäischen Ländern sind Vorschriften für die Lagerung und den Umschlag von flüssigen Kohlenwasserstoffen mit einem Dampfdruck von > 1 kPa (10 mbar) bei Umgebungstemperatur zu beachten. Darüber hinaus wurden nach Inkrafttreten der EU-Richtlinie 96/63/EG die spezifischen Anforderungen an die Lagerung und den Umschlag von Ottokraftstoffen in nationalen Gesetzten festgelegt. In Raffinerien stellen Ottokraftstoffe aufgrund ihres hohen Dampfdrucks (>27,6 kPa), dem hohen Durchsatz und der großen Anzahl an Verladevorgängen auf Straßentankwagen, Eisenbahnkesselwagen und Schiffe die größte Quelle von VOC-Emissionen dar und erfordern entsprechende Emissionsminderungsnahmen.

Anwendungsbeispiele

Dämpferück-gewinnungsverfahren	
Membrantrennverfahren	Diese neue Technologie wird derzeit in verschiedenen Raffinerien eingesetzt.

Literatur
[258, Manduzio, 2000], [181, HP, 1998], [115, CONCAWE, 1999]

4.23.6.3 Dämpfebehandlung
Eine Alternative zur Dämpferückgewinnung ist die Dämpfebehandlung.

Beschreibung
Hierfür kommen zweierlei Verfahren in Betracht:

- Verbrennung: Die Dämpfemoleküle werden entweder durch thermische Verbrennung bei hohen Temperaturen oder durch katalytische Verbrennung bei niedrigeren Temperaturen in CO_2 und H_2O umgewandelt. Die EU-Richtlinie 96/63/EG erlaubt die Dämpfeverbrennung nur in Ausnahmesituationen, z.B. bei Rückgewinnung der Energie über einen Gasmotor.
- Biologische Abgasreinigung: Hier erfolgt die Umsetzung zu CO_2 und H_2O bei Temperaturen, die nur wenig über der Umgebungstemperatur liegen, durch Mikroorganismen die auf einem Trägermaterial mit Feuchtigkeitsfilm aufwachsen.

Erfassung und Verbrennung VOC-beladener Abluftströme
Eine weitere Minderungsmaßnahme besteht in der Erfassung VOC-beladener Abluftströme aus Entlüftungen, Pumpen und Kompressoren und deren anschließender Abfacklung.

Ökologischer Nutzen
Wirkungsgrade: thermische Verbrennung: 99 - 99.9 %, katalytische Verbrennung: 95 - 99 %, Biofilter: 95 - 99 %. Der Wirkungsgrad von Biofiltern ist umstritten. Da hohe Stoffumsätze nur bei entsprechend hohen Eintrittskonzentrationen erreichbar sind, werden nur selten Reingaskonzentrationen unter 50 mg/Nm^3 NMVOC erreicht.

Biofilter: Die Anlagen sind robust, wartungsarm, erzeugen keinen Lärm und benötigen keine Betriebsmittel. Brennstoffe oder Chemikalien sind nicht erforderlich. Biofilter eignen sich zur Abscheidung oder zum Abbau aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe, sonstiger flüchtiger organischer Verbindungen, H_2S und Geruchsstoffen aus Abgasen von Prozessströmen, Tankentlüftungen, Sicherheitsabblas-einrichtungen sowie zur Behandlung von Bodenluft und Abgasen aus der Abwasserreinigung u.s.w.

Medienübergreifende Auswirkungen
Bei der thermischen Verbrennung können unerwünschte Verbrennungsprodukte wie zum Beispiel NO_x entstehen, die in einer weiteren Abgasreinigung bedürfen. Die katalytische Verbrennung benötigt eine geringere Aktivierungsenergie für den Ablauf der Oxidationsreaktionen und kann bei niedrigen Eintrittskonzentrationen mit der thermischen Verbrennung konkurrieren. Bei der thermischen Verbrennung der VOC's sind zur Vermeidung von Explosionen gute primäre und sekundäre Sicherheitsvorkehrungen erforderlich, während der Wirkungsgrad von katalytischen Verbrennungsanlagen sich mit zunehmender Standzeit des Katalysators sowie auch durch Katalysatorvergiftung verschlechtern kann. Bei der thermischen Verbrennung entsteht darüber hinaus CO_2. Für die Aufheizung des Katalysators sowie zur Stützfeuerung bei schwachbelasteten Abluftströmen wird zusätzlicher Brennstoff verbraucht.

Feste Abfallstoffe fallen nur bei Austausch des Biofilterbetts an. Es entstehen keine sekundären Schadstoffe oder Abfallstoffe.

Betriebsdaten
In der Regel werden Standzeiten von über zwei Jahren erreicht. Die Abgastemperatur am Biofiltereintritt sollte zwischen 5 - 55 ºC liegen. Außerdem muss das Abgas wasserdampfgesättigt sein.

Anwendbarkeit
Biofilter: Jedes Gas, das unter Luftzufuhr verbrannt werden kann, eignet sich auch zum oxidativen Abbau in Biofiltern. Biologische Abgasreinigungsanlagen mit Durchsätzen von 17 m^3/h bis zu 135.000 m^3/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 (>1Vol.-%) aufweisen und aufgrund 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.

Wirtschaftlichkeit

Thermische Verbrennung flüchtiger organischer Verbindungen. Die Wirtschaftlichkeit einer thermischen Verbrennungsanlage mit Wärmerückgewinnung wird von mehreren Faktoren beeinflusst, einschließlich des Heizwerts des Abgasstroms. Wird die thermische Verbrennungsanlage mit einem Gas-/Gaswärmetauscher mit einem Wirkungsgrad von 60% und einem Gasdurchsatz von 4720 l/s ausgerüstet, amortisiert sich die Anlage aufgrund der zurückgewonnenen Wärme innerhalb kürzester Zeit. Annahme: Einsatz von Erdgas zur Stützfeuerung, Kosten $20/Million kcal und Stromkosten von $ 0,08/kWh. Wird die Anlage rund um die Uhr betrieben, sind die zusätzlichen Investitionskosten von $ 200.000 für einen industriellen Wärmetauscher in weniger als fünf Monaten amortisiert.

Biofilter: Biofilter sind wesentlich kostengünstiger als andere Abgasreinigungseinrichtungen. Die Investitionskosten sind abhängig vom Durchsatz, beginnend mit etwa $15/m^3/h, und dem Abbau-/Abscheidegrad. Da das Verfahren weder Brennstoff noch Chemikalien benötigt, sind die Betriebskosten sehr niedrig.

Emissionsquelle	**Raffinerieanlagen und –ausrüstungen (Neuanlagen und Nachrüstungen)**
Minderungsmaßnahme	Erfassung flüchtiger organischen Verbindungen aus atmosphärischen Behältern und Abblasevorgängen und Zuführung zur Fackel/Verbrennungseinrichtung.
Wirkungsgrad	bis zu 99,5 % bei Verbrennung
Investitionskosten	EUR 1,3 Mio. für eine Raffinerie mit einer Kapazität von 5 Mt/a
Betriebskosten	EUR 3,0 Mio.
Andere Auswirkungen	Anstieg der CO_2-Emissionen aufgrund der Verbrennung

Tabelle 4.47: Maßnahmen zur Verringerung von VOC-Emissionen in Raffinerien
Quelle: UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5

Treibende Kraft für die Anwendung

Verminderung von Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen

Anwendungsbeispiele

Thermische Verbrennung: Weltweit sind mehr als 107 fest installierte Anlagen in Betrieb. Hinzu kommen über 76 mobile Anlagen.

Literatur

[118, VROM, 1999], [181, HP, 1998]

4.23.7 Fackelsystem

Beschreibung

Das Fackelsystem ist eine notwendige Sicherheitseinrichtung in Raffinerien und dient der sicheren und umweltverträglichen Beseitigung von unerwünschten oder überschüssigen Kohlenwasserstoffen sowie von größeren Gasmengen, die beim Notabfahren oder bei Betriebsstörungen entweichen. Fackeln müssen in der Regel eine rauchlose Verbrennung der im täglichen Betrieb zu erwartenden Fackelgasmengen – d.h. etwa 15 bis 20 % des maximalen Auslegungsdurchsatzes der Fackel - gewährleisten. Fackelanlagen können ein bedeutender Emittent hoher SO2-Emissionen sein, wenn ansonsten schwefelarme Brennstoffe in der Raffinerie eingesetzt werden.

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 vereinfachtes Schema einer Fackelanlage ist in Abb. 4.16 dargestellt.

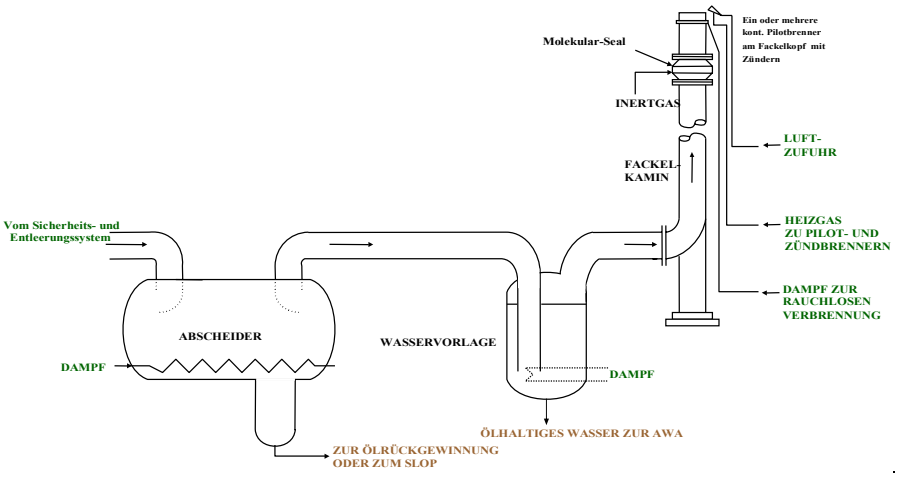


Abb. 4.16: Vereinfachtes Schema einer Fackelanlage

Zur Verringerung von Emissionen aus Fackelanlagen können folgende Maßnahmen vorgesehen werden:

- Einsatz von Pilotbrennern. Diese sind keinen Windeinflüssen ausgesetzt und ermöglichen so eine sichere Zündung der Abblasegase.
- Einblasen von Dampf in den Fackelkamin zur Verringerung staubförmiger Emissionen
- Vermeidung von Koksbildung am Fackelkopf
- Überschüssiges 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 versehen werden. Das Wasser aus den Wasservorlagen sollte dem Sauerwassersystem zugeführt werden.
- Fackelgasrückgewinnungssysteme, in denen das Fackelgas gesammelt und nach Rekompression einer Verwertung zugeführt wird, wurden aus Umweltschutz- und Wirtschaftlichkeitsgründen entwickelt. 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.
- Angesichts der weiter verschärften Auflagen bezüglich sichtbarer Flamme, Luft- und Lärmemissionen bieten der Einsatz von eingehausten Bodenfackeln den Vorteil, dass die Flamme verdeckt ist, Luftemissionen überwacht werden können und auch geringere Lärmemissionen entstehen. Bei großen Fackelgasmengen sind Bodenfackeln aufgrund der hohen Investitionskosten jedoch keine Alternative für Hochfackeln. Ein wesentlicher Nachteil von Bodenfackeln ist die potenzielle Bildung einer

Dämpfewolke bei Betriebsstörungen. Aus diesem Grund sind Bodenfackeln in der Regel mit speziellen Sicherheitsableiteinrichtungen ausgestattet und erfordern einen höheren messtechnischen Überwachungs- und Kontrollaufwand als Hochfackeln.

Ökologischer Nutzen
Gut betriebene Raffineriefackelsysteme erreichen im Allgemeinen einen Kohlenwasserstoff-umsatz zu 98 % CO_2, 1.5 % unvollständig verbrannter Komponenten (fast ausschließlich CO) und 0.5 % Unverbranntes. Bodenfackeln bieten gegenüber Hochfackeln den Vorteil geringerer Lärmemissionen und Rauchentwicklung.

Medienübergreifende Auswirkungen
Fackelsperrwasser muss vor Einleitung in den Vorfluter einer Behandlung unterzogen werden.

Betriebsdaten
Bei Niedriglastbetrieb der Fackel kann sich durch Anwesenheit von Luft im Fackelkamin ein explosives Gemisch mit dem einströmenden Fackelgas bilden. Aus diesem Grund muss ein kontinuierlicher Inertgasstrom durch die Fackel geleitet werden. Zur Reduzierung der benötigten Inertgasmengen wird in vielen Raffinerien ein Molekular-Seal eingesetzt.

Anwendbarkeit
Beim Abfackeln von toxischen Gasen (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 Freie 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.

Grundsätzlich stehen zwei Fackeltypen zur Verfügung: Bodenfackeln und Hochfackeln. Bodenfackeln werden eingesetzt, wenn (aus welchen Gründen auch immer) keine Flamme sichtbar sein darf. Andernfalls wird in der Regel eine Hochfackel gewählt, da diese große Gasmengen wirtschaftlicher durchsetzten kann. Einige Raffinerien haben sowohl eine Boden- als auch eine Hochfackel. In diesem Fall wird die Bodenfackel zum Abfackeln kleinerer kontinuierlich anfallender Gasmengen aus Entlüftungen und Abblaseinrichtungen eingesetzt.

Die Hochfackel ist ein unerlässlicher Bestandteil der Raffinerie und dient in erster Linie der Sicherheit. Zweck des Fackelsystems ist es, leicht entzündbare und toxische Dämpfe aus den Prozessanlagen an einen in sicherer Entfernung gelegenen Ort zur Verbrennung zu leiten. Eine Hochfackelanlage besteht aus einer Wasservorlage, um einen Rückschlag der Flamme in die Prozessanlagen zu verhindern, sowie einem Hochkamin mit Zündbrenner und Dampfeinspritzdüsen am Fackelkopf. Um dem unterschiedlichen Verbrennungsverhalten der anfallenden Gase Rechnung zu tragen, wird häufig eine separate Fackel zur Abfacklung der Sauergase vorgesehen. Anstelle der in der Hauptfackel eingesetzten Brenner für Kohlenwasserstoffe sind diese mit Spezialbrennern für eine effiziente Verbrennung von Sauergasen (H_2S) ausgerüstet.

Treibende Kraft für die Anwendung
Das Fackelsystem dient der Erfassung und kontrollierten Verbrennung von Abgasen aus Entlüftungen (z.B. Entspannung der Fraktionierkolonne zur Fackel) sowie großer Blowdown- mengen, die beim Notabfahren oder bei Betriebsstörungen, bei Ansprechen der Sicherheitsabblaseinrichtungen, bei Entspannungsvorgängen, beim Inertisieren der Prozessanlagen, beim Anfahren bestimmter Teilanlagen oder vor einem geplanten Anlagenstillstand freigesetzt werden. Das Fackelsystem verfügt über Einrichtungen zur Abtrennung der Flüssigkeit aus den Gasströmen sowie zur Verbrennung der freigesetzten Kohlenwasserstoffdämpfe. Die abgeschiedene Flüssigkeit wird i.d.R. in die Prozessanlagen oder Lagertanks zurückgeführt. Um zu jedem Zeitpunk eine sichere Zündung der Fackelgase zu gewährleisten, werden in der Regel Pilotbrenner vorgesehen. Zur rauchlosen Verbrennung wird darüber hinaus Wasserdampf unter kontrollierten Bedingungen in den Bereich der Flamme eingeblasen.

Fackelgasrückgewinnungssysteme werden zur Einhaltung der standortspezifischen Auflagen für den Fackelbetrieb installiert und sind daher so auszulegen, dass die vorgeschriebenen Grenzwerte eingehalten werden.

Anwendungsbeispiele
Fackelsysteme gehören zu den Standardeinrichtungen einer Raffinerie.

Literatur
[101, World Bank, 1998], [19, Irish EPA, 1993], [117, VDI, 2000], [118, VROM, 1999]

4.23.8 Kombinierte Maßnahmen zur Minderung von Luftemissionen

Beschreibung
Das SNOX-Verfahren ist ein kombiniertes Verfahren zur katalytischen NO_x-Reduzierung, SO_2-Abscheidung und Entstaubung. Das Verfahren wird in der Raffinerie GELA zur Rauchgasreinigung im raffinerieeigenen Kohlekraftwerk eingesetzt.

Das DESONOX-Verfahren beruht auf der katalytischen Umsetzung von NO_x und SO_2 und benötigt außer Ammoniak für die NO_x-Reduzierung keine weiteren Reagenzien. Darüber hinaus werden für den Betrieb der Anlage Erdgas und Wasser sowie kleinere Mengen Silikonöl für den Säurenebelabscheider benötigt.

Als Endprodukt fällt eine 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 Ammoniakschlupf in der SO_2/SO_3-Oxidationsstufe umgesetzt wird, können hohe NO_x-Minderungsraten bei hohem Ammoniakschlupf ohne Risiko von Ammoniumsulfatablagerungen erreicht werden. Das Verfahren arbeitet abwasserfrei, erzeugt keine festen Abfallströme 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. Die Rauchgasreinigungsanlage besteht folglich aus einem Luftvorwärmer, Hochtemperatur-Elektrofilter, kaltgasseitigen regenerativen Wärmetauscher, DeNOx–Reaktor, einer Wärmeversorgung, SO_2/SO_3-Oxidationsreaktor, heißgasseitigen regenerativen Wärmetauscher und einem Säurekondensator (in dem SO_3 bei Temperaturen von 240 - 100 °C hydratisiert und die gebildete Schwefelsäure auskondensiert wird). Die freigesetzte Kondensationswärme wird zur Verbrennungsluftvorwärmung genutzt. Bei der SO_2/SO_3-Oxidation werden 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, SO_2/SO_3-Reaktor und Fallfilm-Säurekondensator (Wärmetauscherbündel aus Borosilikatglas).

Das SNOX-Verfahren läuft in vier Teilschritten ab:
- Entstaubung (Elektrofilter). Siehe 4.23.4
- Selektive katalytische NO_X-Reduktion (SCR). Siehe 4.23.3.3
- Katalytische Oxidation von SO_2
- H_2SO_4 -Kondensation

Entstaubung (Elektrofilter)
Eine weitgehende Entstaubung des Rauchgases ist erforderlich, um:
- eine lange Standzeit des DeNOx-Katalysators zu gewährleisten
- lange Laufzeiten des Oxidationskatalysators vor Katalysatorabsiebung
- die Erzeugung von Schwefelsäure hoher Reinheit

zu gewährleisten.

Katalytische Oxidation von SO_2
Das den SCR-Reaktor verlassende Rauchgas wird gleichmäßig über den Oxidationskatalysator im SO_2/SO_3-Reaktor verteilt. Hier erfolgt die Umsetzung des im Rauchgas enthaltenen SO_2 zu SO_3 gemäß folgender Reaktionsgleichung:

1) $2\ SO_2 + O_2$ ----> $2\ SO_3 + 23.6$ kcal/gmol SO_2

Kondensation von H_2SO_4
In einem nachgeschalteten Gas-/Gaswärmeübertrager wird das den SO_2/SO_3-Reaktor mit einer Temperatur von etwa 422°C verlassende SO_3-reiche Rauchgas im Wärmeaustausch mit kaltem Rohgas auf 260°C abgekühlt und anschließend zum Schwefelsäurekondensator geleitet.
Bei der Abkühlung im Kondensator wird SO_3 zu dampfförmiger Schwefelsäure gemäß folgender Reaktionsgleichung hydratisiert:

1) $SO_3 + H_2O$ ----> $H_2SO_4 + 24.1$ kcal/gmol SO_3

Das gereinigte Gas wird mit einer Temperatur von 106°C über einen Kamin in die Atmosphäre geleitet.

Ökologischer Nutzen
- Eignung zur Reinigung von Rauchgasen mit hohem SO_2-Gehalt (wie in der Raffinerie GELA)
- Hohe Abscheidegrade für SO_2, NO_x und Staub
- Geringe Umweltauswirkungen: kein Rohstoffverbrauch (außer Ammoniak für die Rauchgasentstickung), kein Abwasser- oder Abfallanfall
- Kein Kühlwasserverbrauch
- Erzeugung verkaufsfähiger Schwefelsäure als Nebenprodukt
- Hohe Wärmerückgewinnung

Reingasstaubgehalt:	unter 10 mg/Nm^3 am Elektrofilteraustritt
NO_x–Minderungsgrad:	90 – 94,7 %
SO_2-Minderungsgrad:	94 - >96 % bei 5 Vol.-% O_2 und einer Temperatur von 410°C am Eintritt des SO_2/SO_3-Reaktors

Medienübergreifende Auswirkungen
Erzeugung von 13 t/h Schwefelsäure (mit einer Konzentration von 95 Gew.-%) bei Einsatz von Petrolkoks mit einem Schwefelgehalt von 5,5 Gew.-% als Brennstoff.

Anwendbarkeit
Die SNOX-Anlage in der Raffinerie GELA wurde zur Rauchgasentschwefelung hinter einem mit einem Gemisch von schwefelreichem Heizöl und schwefelreichem Petrolkoks befeuerten Dampferzeuger ausgelegt.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für die SNOX-Anlage, die für eine Rauchgasmenge von 10^6 Nm^3/h, gemessen am Austritt des vorhandenen Saugzuggebläses, ausgelegt ist, betrugen EUR 100 Mio.

Treibende Kraft für die Anwendung
Angesichts der verschärften Emisssionsgrenzwerte (insbesondere für SO_2) der italienischen Umweltschutzvorschriften (D.P.R. 203/88) sah sich AgipPetroli gezwungen, einen Weg zu finden, um weiterhin schwefelreichen Petrolkoks in den Feuerungsanlagen der Raffinerie Gela verbrennen zu können.

Anwendungsbeispiele
Raffinerie GELA AgipPetroli, seit September 1999 in Betrieb

Literatur
[297, Italy, 2000]

4.23.9 Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Geruchsemissionen

Beschreibung
Zur Reinigung geruchsbeladener Abgasströme sowie von Abgasströmen mit niedrigen VOC-Konzentrationen kann eine Abgaswäsche mit einer aktiven Hypochloritlösung eingesetzt werden.

4.23.10 Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Lärmemissionen

Beschreibung
Lärmemissionen in Raffinerien entstehen durch Fackeln, Verdichter, Pumpen, Turbinen und Luftkühler. Maßnahmen zur Lärmminderung in Raffinerien konzentrieren sich in der Regel auf diese Ausrüstungen.

4.24 Abwasserbehandlung

Dieser Abschnitt behandelt zusammen mit Abschnitt 4.23 und 4.25 Sekundärmaßnahmen oder sogenannte End-of-Pipe-Techniken für Raffinerien. Weitergehende Informationen zu den hier beschriebenen Maßnahmen und Verfahren sind dem horizontalen BVT-Merkblatt Abgas und Abwasser zu entnehmen. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden diese Maßnahmen hier für die Raffinerie insgesamt beschrieben und erscheinen nicht unter den jeweiligen Prozessen/Aktivitäten in den vorhergehenden Abschnitten. Der vorliegende Abschnitt enthält allgemeine Informationen über ökologischen Nutzen, medienübergreifende Auswirkungen, Betriebsdaten und Anwendbarkeit. Prozessspezifische Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Umweltverschmutzung sind jeweils in den Abschnitten zu den einzelnen Produktionsprozessen aufgeführt. In Ergänzung zu den an anderer Stelle in diesem Dokument beschriebenen Wassermanagementsystemen werden nachstehend die in Betracht kommenden Abwasserbehandlungsverfahren dargestellt. Diese Verfahren werden ausschließlich in diesem Abschnitt behandelt.

In Raffinerien fallen im Großen und Ganzen zwei Abwasserströme an, die vor Ableitung behandelt werden müssen: Prozessabwasser und verschmutztes Niederschlagswasser. Prozessabwässer entstehen in den verschiedenen Verarbeitungsanlagen der Raffinerie infolge von Dampfzugabe zum Prozess und/oder der Nasswäsche von Kohlenwasserstofffraktionen. Da das Waschwasser dabei direkt in Berührung mit den Kohlenwasserstofffraktionen kommt, weist das Prozessabwasser in der Regel hohe Frachten gelöster organischer Verbindungen auf. Schwefelwasserstoff- und ammoniakhaltige Prozessabwässer werden im Sauerwasserstripper (SWS) aufbereitet und anschließend als Waschwasser für den Entsalzer wiederverwendet. Das dort anfallende Abwasser ist gekennzeichnet durch hohe Öl- und Feststofffrachten sowie einen hohen CSB-Gehalt (CSB 300 bis >600 mg/l). Darüber hinaus kann dieser Abwasserstrom weitere Schadstoffe enthalten, für die gesetzlich vorgeschriebene Grenzwerte einzuhalten sind. Der zweite wesentliche Abwasserstrom, der einer Behandlung zugeführt werden muss, ist verschmutztes Niederschlagswasser, auch als Oberflächenwasser bezeichnet, das in der Regel einen CSB-Gehalt von unter 100 mg/l hat, so dass hier eine Öl- und Feststoffabscheidung genügt. Vor der Abwasserbehandlung sind zunächst eine getrennte Erfassung der verschiedenen Abwasserströme und ein integriertes wasserwirtschaftliches Konzept in Betracht zu ziehen. Als weitere Abwasserströme fallen in einer Raffinerie Absalzwasser aus den Kühlsystemen, Abwässer aus der Tankentwässerung und Ballastwasser an. Im vorliegenden Abschnitt wird nur auf End-of-Pipe-Techniken zur Behandlung von Raffinerieabwässern eingegangen. Weitere Informationen zu den in diesem Abschnitt behandelten Verfahren sind im horizontalen BVT-Merkblatt Abgas und Abwasser zu finden.

Abwasserbehandlungsanlagen sind moderne Umweltschutzeinrichtungen zur Vermeidung von Schadstoffeinleitungen in Gewässer. Zweck der Abwasserbehandlung ist die Abtrennung von aufschwimmendem und dispergiertem Öl, suspendierten Feststoffen und gelöstem Öl, insbesondere BTEX und Phenol, sowie von anderen Schadstoffen wie z.B. Sulfide, Cyanide, Schwermetalle, Phosphat (sofern eine Polymerisationsanlage in der Raffinerie vorhanden ist), Stickstoffverbindungen und anderen CSB-Komponenten. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, das gereinigte Abwasser einer weitergehenden Behandlung zwecks Wiederverwendung in der Raffinerie zu unterziehen. Die Abwasserreinigung beruht auf der Anwendung (1) spezieller Verfahren zur Abtrennung von dispergiertem und aufschwimmendem Öl sowie von suspendierten Feststoffen und (2) biologischen oder weitergehenden Behandlungsverfahren zur Eliminierung gelöster Verbindungen.

4.24.1 Raffinerieabwassermanagement

Im Folgenden werden eine Reihe möglicher Maßnahmen zum Abwassermanagement innerhalb der Raffinerie näher beleuchtet. In anderen Worten, sollten die Abwässer aus den verschiedenen Prozessen zusammengeführt und einer gemeinsamen Behandlung unterzogen werden oder ist eine Teilstrombehandlung in einer separaten Behandlungsanlage vorzuziehen. Außerdem wird auf Themen im Zusammenhang mit der Abwasserpufferung eingegangen. Betrachtet werden im einzelnen Prozessabwässer, Kühlwasser und Sanitärabwasser, Ballastwasser, Spül- und Reinigungsabwässer, temporär und regelmäßig verschmutzt anfallende Abwässer usw.

Ein integriertes wasserwirtschaftliches Konzept kann an jedem Industriestandort angewendet werden, unabhängig davon, ob es sich um eine Raffinerie oder einen kombinierten Raffinerie- und petrochemischen Komplex handelt. Das Konzept und Instrumentarium zur Entwicklung eines integrierten wasserwirtschaftlichen Konzepts sind in Abschnitt 4.15.7.1 beschrieben. In diesem Zusammenhang wird auch auf das BVT-Merkblatt Abgas und Abwasser verwiesen.

Beschreibung

Im Rahmen des Abwassermanagements kommen u.a. folgende Maßnahmen in Betracht:

1. Weitgehende Wiederverwendung von Sauerwasser zur Rohölentsalzung oder als Waschwasser im Überkopfsystem der Hauptkolonne der FCC-Anlage.
2. Prozesswasser aus der Dimerisierungsanlage sollte aufgrund der hohen Phosphatfracht einer entsprechenden Behandlung unterzogen werden.
3. Einsatz von Ausgleichstanks zur Pufferung von Abwasser
4. Ballastwasserspeichertanks können erhebliche VOC-Emissionen verursachen. Eine Möglichkeit zur Vermeidung solcher Emissionen ist die Abdeckung der Ausgleichstanks in den Abwasserbehandlungsanlagen mit Schwimmdächern. Siehe auch Abschnitt 4.21.13.
5. Überwachung der Abwassertemperatur, um Emissionen infolge von Verdunstung zu minimieren und Betriebsstörungen in der biologischen Abwasserbehandlungsanlage zu vermeiden.
6. Niederschlagswasser aus verschmutzten Anlagenbereichen (Oberflächenwasser) sollte gesammelt und einer Aufbereitungsanlage zugeführt werden. Die Erfassung kann nach dem „First Flush"-Prinzip erfolgen. Je nach anfänglichem Ausmaß der Verschmutzung (hauptsächlich Öl) sollte das verunreinigte Wasser in Öl-/Wasser-/Feststoffabscheidern (API-Abscheider, Flotationsstufen, Sandfilter) bzw. biologischen Behandlungsstufen gereinigt werden. Unbelastetes Wasser kann direkt in den Vorfluter eingeleitet oder zwecks Kosteneinsparung wiederverwendet werden. Die Kapazität der zentralen Abwasserbehandlungsanlage muss ausreichend bemessen sein, um große Niederschlagswassermengen aufnehmen zu können. Zu diesem Zweck muss ausreichend Pufferkapazität vorgesehen werden (Regenwasserrückhaltebecken). An Standorten mit niedrigen Niederschlagsmengen ist eine Trennung von Oberflächenwasser und Prozessabwasserströmen weniger wichtig.
7. 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 Benzinen mit einem Siedeendpunkt von über 400 Grad (F); bei der Innenreinigung von Straßentankfahrzeugen; durch Verwendung von Seifen und Reinigern für verschiedenste Reinigungszwecke. Weiterhin kann die Überdosierung 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: Anhalten des Betriebspersonal zum sparsamen Umgang mit Tensiden, Zuführung tensidhaltiger Abwässer zur Abwasserreinigungsanlage an einer Stelle nach der Flotationsstufe, vermehrter Einsatz von trockenen Reinigungsmethoden und Hochdruckreinigungsverfahren mit Wasser oder Dampf zur Entfernung von Öl und Schmutz von Oberflächen.
8. Installation von Hochdruckreinigungseinrichtungen – Entfetter auf Basis chlorierter Lösungsmittel können durch Hochdruckreinigungseinrichtungen ersetzt werden, die keine lösungsmittelhaltigen Problemabfälle erzeugen.
9. Einsatz von umweltunbedenklichen Entfettungsmitteln – Der Anfall an verbrauchten konventionellen Entfettungsmitteln kann durch Einsatz weniger toxischer bzw. biologisch abbaubarer Entfetter minimiert oder gänzlich vermieden werden.

Ökologischer Nutzen

1. Wiederverwendung von Abwasser in der Raffinerie
   Die zu behandelnde Prozessabwassermenge entspricht in etwa den in den einzelnen Prozessanlagen anfallenden Prozessabwassermengen (ohne Durchlaufkühlwasser). Trotz dieses unmittelbaren Zusammenhangs sind diese Mengen nicht identisch, da auch Abwasser anderer Herkunft in das Raffinerieabwassersystem gelangt, wie z.B. Oberflächenwasser aus den Anlagenbereichen, Wasser aus der Rohölentwässerung, Ballastwasser usw. Andrerseits reduzieren sich die Abwassermengen auch durch Verdunstungvorgänge, Wasser, das bei chemischen Reaktionen verbraucht wird, usw. Die

entsprechenden Abwassermengen für 63 europäische Raffinerien stellen sich wie folgt dar (jeweils Jahresdurchschnittswerte):

Durchschnittliche Abwassermenge pro Jahr	3,6 Mio. m^3/ a
Bereich	0,07 – 21 Mio. m^3/a
Durchschnittl. Abwassermenge/t verarbeitetes Rohöl	0,53 m^3/ t
Bereich	0,09 bis 1,6 m^3/ t

Von einem EU+ Land mit zahlreichen Raffineriestandorten wurden folgende Bereiche für die verschiedenen Raffinerietypen genannt:

0,1 – 0,3 m^3/ t Durchsatzleistung für reine Mineralölraffinerien
0,3 – 0,5 m^3/ t Durchsatzleistung für Schmierölraffinerien
0,5 – 0,8 m^3/ t Durchsatzleistung für Bitumenraffinerien

Ein anderes EU+ Land mit insgesamt drei Raffineriestandorten gab einen Abwasseranfall von 0,18 – 0,21 m^3/ t Durchsatzleistung an.

2. Angemessene Behandlung von Phosphaten vor Einleitung in Gewässer
3. Reduzierung der Ölmengen, die zu den API-Abscheidern geleitet werden
4. Verringerung von VOC-Emissionen aus Abwässern
5. Verringerung von VOC-Emissionen und Sicherung der Leistung in den biologischen Abwasserbehandlungsstufen.

Treibende Kraft für die Anwendung
Wassereinsparung durch Mehrfachnutzung, Reduzierung der zur zentralen Abwasserbehandlungsanlage geleiteten Kohlenwasserstofffracht und Verringerung von VOC- Emissionen.

Literatur
[118, VROM, 1999], [197, Hellenic Petroleum, 1999], [107, Janson, 1999], [262, Jansson, 2000], [268, TWG, 2001]

4.24.2 Sauerwasserstripper (SWS)

Das in den verschiedenen Teilanlagen der Raffinerie anfallende Sauerwasser wird größtenteils in einem Sauerwasserstripper gestrippt und kann in der Regel zusammen mit dem Waschwasser aus dem Überkopfsystem der Rohöldestillation zur Rohölentsalzung eingesetzt werden. Die Rohölentsalzungsanlage ist die größte Quelle für Prozessabwasser in der Raffinerie.

Beschreibung
Die Mehrzahl der Sauerwasserstripper ist *einstufig*, d.h. mit einer Strippkolonne, ausgeführt. Eine typische einstufige Sauerwasserstrippanlage ist in Abb. 4.17 dargestellt. Die Sauerwässer aus den Verarbeitungsanlagen werden zunächst in einem Sauerwasserpufferbehälter gesammelt. Dieses dient zum einen dem Ausgleich von Mengenschwankungen und fungiert gleichzeitig auch als Ölabscheider. Vom Sauerwasserpufferbehälter 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 Feuchtegehalts des Sauergases wird die Strippkolonne in der Regel mit Rückfluss betrieben. Je nach Verwendungszweck des Abgases 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 häufig eine pH-Wert-Regelung vorgesehen.

Die Abgase aus dem Sauerwasserstripper können entweder der Schwefelrückgewinnungsanlage (SRU), einer Nachverbrennungseinrichtung oder einer separaten Sauergasfackel zugeführt werden. Da beim Verbrennen oder Abfackeln weitere SO_2- und NO_x-Emissionen entstehen, sollte dieser Gasstrom bevorzugt in der Schwefelrückgewinnungsanlage weiterverarbeitet werden, was derzeit auch gängige Praxis ist. In der Regel

hat das Abgas des Sauerwasserstrippers am Austritt des Rückflussbehälters einen Wassergehalt von ca. 30 mol%.

Zweistufige Strippanlagen: Bei zweistufigen Sauerwasserstrippanlagen arbeitet die erste Strippkolonne mit einem niedrigeren pH-Wert (6), 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. Im Vergleich zu einstufigen Strippern werden hierdurch wesentlich niedrigere H_2S- und NH_3-Gehalte des zur Abwasserreinigungsanlage geleiteten Stripperablaufs erreicht.

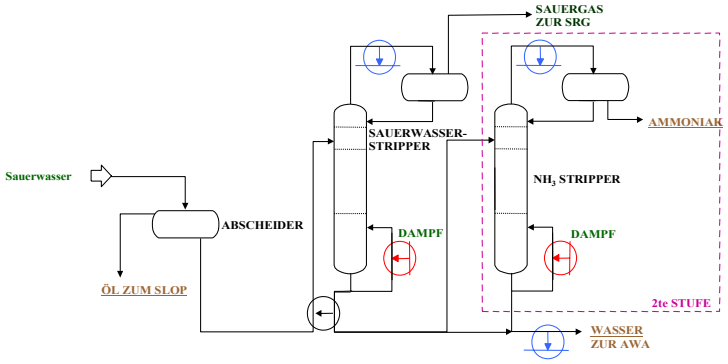


Abb. 4.17: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Sauerwasserstrippanlage (SWS)
Anmerkung: Die zweite Stripperstufe ist durch den gestrichelten Rahmen gekennzeichnet.

Als weitere Maßnahmen kommen in Betracht:

- Reserve-Strippanlagen oder zusätzliche Pufferkapazität für Sauerwasser. Redundante Stripperausführung.
- Abwasserströme, die hohe Sulfidkonzentrationen aufweisen, sollten vor Eintritt in die Abwasserbehandlungsanlage gestrippt werden. Dem Sauerwasserstripper wird üblicherweise ein Abscheider zur Abtrennung mitgerissener Kohlenwasserstoffe nachgeschaltet, um Betriebsstörungen in der nachgeschalteten Schwefelrückgewinnungs-anlage zu vermeiden.

Ökologischer Nutzen

Im Sauerwasserstripper fällt 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.

Emissionen:	Bestimmung	Menge	Zusammensetzung min/max	Bemerkungen
Sauergas	SWS-Abgas zur Schwefelrück-gewinnungs-anlage	anlagen-spezifisch	Hauptsächlich H_2S und NH_3. Die jeweiligen Gehalte sind abhängig von der Rohölqualität und der Raffineriestruktur.	Schwefelrück-gewinnungsanlage
Gestripp-tes Sauer-wasser	SWS-Abwasser zur Wiederverwendung als Entsalzerwasch-wasser oder zur Aufbereitung in der Abwasseraufbe-reitung (AWA).	20 - 50 m^3/h in einer Raffinerie mit einer Durch-satz-leistung 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 gestrip-ptem Sauerwasser kann durch Begrenzung der Frischdampf-zuabe in den Prozessanlagen und verstärkten Ein-satz von Reboilern verringert werden.

Das gestrippte Sauerwasser kann, ggf. nach vorheriger Kühlung, zur Wiederverwendung in die Verar-beitungsanlagen zurückgeführt oder in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage nachbehandelt werden.

Unter der Voraussetzung, dass die maximal zulässigen Schadstoffniveaus eingehalten werden (NH_3 < 150 ppm und H_2S < 20 ppm), ist die Nutzung des gestrippten Sauerwassers als Waschwasser für die Rohölentsalzung 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 einer nachgeschalteten Dampfstrippkolonne (NH_3-Stripper) wird Ammoniak ausgetrieben und zu einer 10 %igen Lösung aufkonzentriert. Das so erzeugte Ammoniakwasser kann anschließend als Reduktionsmittel bei der Rauchgasentstickung eingesetzt werden. Beispielhafte Zulauf- und Ablaufwerte für eine zweistufige Strippanlage sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Frachten (mg/l)	Zulauf zur H_2S-Strippkolonne 1	Ablauf aus NH_3-Strippkolonne 2	Ablauf aus AWA
CSB	14.400	599	37
Kohlenwasserstoffe	98	4	1,1
N (ges. – anorganisch)	1373	6	7
NH_4-N	1372	5	5
Phenole	182	141	0,1
Sulfide	1323	5	0,5

Mit zweistufigen Sauerwasserstrippanlagen können H_2S- und NH_3-Rückgewinnungsraten 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. Das bei der zweistufigen Strippung erzeugte Ammoniak kann in der Raffinerie eingesetzt werden.

Weitere Vorteile des zweistufigen Verfahrens sind die Senkung der Ammoniak- und Schwefelkonzentrationen im SWS-Ablauf. Aufgrund der niedrigen Ammoniakkonzentration kann auf eine Nitrifikation/ Denitrifikation in der zentralen Abwasserbehandlungsanlage verzichtet werden. Ein vorgeschalteter Sauerwasserpufferbehälter 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 Schwefelrückgewinnungsanlage bei. Aufgrund des niedrigeren Kohlenwasserstoffgehalts des Einsatzgases für die Schwefelrückgewinnung, verringern sich die Koksablagerungen auf dem Katalysator.

Medienübergreifende Auswirkungen

Aufgrund des NH_3-Gehalts des SWS-Abgases kann dessen Verarbeitung in der Schwefelrückgewinnungsanlage den Schwefelrückgewinnungsgrad beeinträchtigen und zu Störungen im Anlagenbetrieb führen.

In der Raffinerie Holborn werden mit einer zweistufigen Sauerwasserstrippanlage und Wiederverwendung des erzeugten Ammoniakwassers zur Entstickung des CO-Boiler-Rauchgases eine Verringerung der NO_x-Emissionen um 180 t/a sowie eine Verringerung der NH_4-N-Fracht des Abwassers um 250 t/a erreicht. Damit verbunden sind ca. 10 % weniger zu entsorgender Überschussschlamm aus der Abwasserbehandlungsanlage.

Betriebsdaten

Stromverbrauch (kWh/t)	Dampfverbrauch (kg/t)	Säure- und Laugeverbrauch
2 – 3	100 - 200	k.A.

Dem Sauerwasserstripper ist normalerweise ein Abscheider zur Abtrennung mitgerissener Kohlenwasserstoffe nachgeschaltet, um Betriebsstörungen in der Schwefelrückgewin-nungsanlage zu vermeiden. Zur Einsparung von Strippdampf wird der Sauerwasserstripperzulauf in der Regel unter Nutzung

des Wärmeinhalts des Stripperablaufs auf eine Eintrittstemperatur von 100°C vorgewärmt. Höhere Vorwärmtemperaturen sind nicht ratsam, da ein Verkochen des Einsatzstroms beim Eintritt in den Stripper vermieden werden muss.

Bei einer Senkung des Abgasfeuchtegehalts auf unter 30 mol% wird nicht praktiziert, da sonst Salze aus der Dampfphase auskondensieren und zu Ablagerungsproblemen führen würden. Probleme mit Salzablagerungen ergeben sich insbesondere bei Anwesenheit von CO_2 im Sauergas. Dabei kann sich korrosives Ammoniumbisulfid (NH_4HS) im Kondensatrückfluss zur Strippkolonne auf Werte anreichern, die zu Korrosionsschäden führen können.

Mit dem Einsatz einer zweiten Strippkolonne ist ein zusätzlicher Chemikalienverbrauch für die pH-Wert-Regelung (Säure, Lauge) sowie eine Erhöhung des Energieverbrauchs verbunden.

Anwendbarkeit

Zweistufige Strippanlagen: Wird der Ablauf des Sauerwasserstrippers nicht wiederverwendet, sondern der biologischen Abwasserbehandlung zugeführt, so ist unter Umständen eine weitere Senkung der NH_3-Konzentration erforderlich. Dies kann entweder durch zusätzliche Böden in der Strippkolonne oder durch Installation einer zweiten Sauerwasserstrippkolonne erreicht werden (siehe gestrichelter Rahmen in Abb. 4.17). Das am Kopf der zweiten Strippkolonne abgezogene, mehr oder weniger reine Ammoniak kann dem CO-Boiler der FCC-Anlage oder einer Feuerungsanlage zur Rauchgasentstickung zugeleitet werden.

Wirtschaftlichkeit

Die Kosten für eine neue Dampfstrippanlage liegen je nach Durchsatzleistung zwischen ca. EUR 0,525 – 0,700 Mio.

Die Investitionskosten für die Erweiterung einer vorhandenen Sauerwasserstrippanlage um einen NH_3-Stripper beliefen sich auf ca. EUR 3,3 Mio. Die jährlichen Betriebskosten (Dampf, Energie, Kühlwasser, Schwefelsäure, Natronlauge, Heizgas) für die Gesamtanlage liegen bei etwa EUR 0,45 Mio. Gegenüber dem alleinigen Betrieb des H_2S-Strippers (EUR 0,35 Mio.) erhöhen sich die jährlichen Betriebskosten aufgrund der Erweiterung um den NH_3-Stripper um näherungsweise EUR 75 000.

Weitere zur Verfügung gestellte Daten zeigen folgende Kosten für verschiedene Sauerwasserstripper:

Jahr der Errichtung	Auslegungs-Ablaufwert (mg NH_3/l)	Tatsächl. Ablaufwert (mg NH_3/l)	Auslegungs-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	–

Tabelle 4.48: Kostenangaben und Leistungsdaten für Sauerwasserstripper

Treibende Kraft für die Anwendung

Praktisch alle Raffinerien bedienen sich der Dampfzugabe zur Erhöhung der Ausbeute von Destillations- oder Trennprozessen. Dadurch entstehen (ammoniak- und H_2S-haltiges) Sauerwasser bzw. mit Kohlenwasserstoffen verunreinigtes 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. Auch in der neuen MIDER Raffinerie wurde eine 2-stufige Sauerwasserstrippanlage installiert.

Literatur

[19, Irish EPA, 1993], [257, Gilbert, 2000], [118, VROM, 1999], [211, Ecker, 1999], [127, UN/ECE, 1998], [302, UBA Germany, 2000], [181, HP, 1998], [316, TWG, 2000], [115, CONCAWE, 1999]

4.24.3 Kohlenwasserstoffabscheidung/-rückgewinnung aus Abwasser

Beschreibung

Für die Entfernung von Benzol, Phenolen und Kohlenwasserstoffen aus Abwasser ist eine Teilstrombehandlung am Entstehungsort oft einfacher und effizienter als die Zusammenführung und gemeinsame Behandlung mit anderen Abwasserströmen in der zentralen Abwasser-behandlungsanlage. Folgerichtig ist die Ermittlung der Kohlenwasserstoff-emissionsquellen als erste Maßnahme in Betracht zu ziehen.

1. *Strippen mit Stickstoff oder Luft* zur Rückgewinnung von Benzol aus Abwasser. Benzol und andere leichtflüchtige aromatische Verbindungen können mit Stickstoff aus dem Abwasser ausgestrippt werden. Das dabei anfallende Dämpfegemisch wird anschließend durch einen Aktivkohleadsorber geleitet, wobei die organischen Bestandteile an der Aktivkohle adsorbiert werden. Der den Adsorber verlassende, gereinigte Stickstoff kann wieder zum Abwasserstripper zurückgeführt werden. Das Aktivkohlebett wird periodisch in situ mit Frischdampf regeneriert. Die desorbierten organischen Dämpfe gelangen mit dem Desorptionsdampf in einen Kondensator, werden dort kondensiert und anschließend in eine Kohlenwasserstoff- und eine Wasserphase getrennt. Die zurückgewonnenen Kohlenwasser-stoffe werden in die Raffinerie zurückgeführt und dort als Einsatzstoff wiederverwendet.
2. *Flüssig-/Flüssigextraktion* zur Phenolrückgewinnung aus Abwasser
3. Verminderung von Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen
4. *Hochdruck-Nassoxidation mit Luftsauerstoff:* Die im Abwasser enthaltenen organischen Verbindungen werden unter Zugabe von Luft in Anwesenheit eines Katalysators bei hohen Temperaturen und Drücken (250 ºC, 7 MPa) oxidiert. Schwefelhaltige Verbindungen werden zu Sulfaten, Amine und Nitrile zu elementarem Stickstoff umgesetzt.
5. *Niederdruckoxidation*. Persistente organische Verbindungen werden mit Sauerstoff behandelt und anschließend in der biologischen Abwassereinigungsanlage abgebaut (VOC Gase)
6. *Oxidation mit superkritischem Wasser*. Die organischen Verbindungen werden mit Hilfe von superkritischem Wasser (373 ºC, 221 bar) gelöst und anschließend in einem Reaktor unter Zugabe von Sauerstoff oxidiert.
7. *Energieabsorptionstechnik*. Verursacher kohlenwasserstoffhaltiger Abwässer sind die Entsalzer (40 %), Tanklager (20 %), Slopsysteme (15 %) und andere Teilanlagen (25 %). Mit elektromagnetischen Hochfrequenz-Energieabsorptionsanalysegeräten können Art und Konzentration der Kohlenwasserstoffe im Abwasser direkt am Ort der Entstehung gemessen werden.

Ökologischer Nutzen

1. In einer Raffinerie wird dieses Verfahren zur Behandlung eines Abwasserstroms von 1895 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. Das Verfahren eignet sich ebenfalls zur Rückgewinnung von MTBE.
2. Rückgewinnungsraten von über 99 % oder Raffinatkonzentrationen unter 1 ppm sind mit diesem Verfahren erreichbar. In einem Anwendungsfall wird Abwasser mit einer Phenolkonzentration von > 1 % auf Restwerte von unter 1 ppm im gereinigten Abwasser gereinigt (Wirkungsgrade über 99 %; Koch Process Technology, Inc.). Phenolhaltiges Abwasser ist auch einer biologischen Behandlung zugänglich.
3. Für das Verfahren wird ein Wirkungsgrad von 99 % bei einem CSB von 30.000 mg/l angegeben. Eine Verminderung des Natriumsulfidgehalts der Ablauge von 3 % auf <1 mg/l (160°C; 0,9 MPa) ist erreichbar.
4. k.A.
5. Der erreichbare Wirkungsgrad liegt bei über 99,9 %
6. Mit dieser Maßnahme lassen sich Kohlenwasserstoffemissionen in Prozessabwässer reduzieren (z.B. um 80 % im Falle von Benzol).

Betriebsdaten

1. Strippen mit Stickstoff bietet gegenüber Luft mehrere Vorteile, so z.B. weniger Probleme mit biologischem Wachstum im Stripper aufgrund der Abwesenheit von Sauerstoff und geringeres Risiko der

Bildung explosiver Kohlenwasserstoff-/Luftgemische in der Rückgewinnungsanlage bei Störungen in den vorgeschalteten Prozessanlagen.

2. Typische Betriebsmittelverbräuche pro m^3 zu behandelndes Abwasser:

Elektrischer Strom:	159 kWh
Dampf, 20.7 bar (Ü):	15,6 kg
Dampf, 2.07 bar (Ü):	103 kg
Wasser, vorgewärmt auf 45 ºC, (ΔT = 19 ºC):	5,6 m^3
gekühlt auf	29 ºC, (ΔT = 11 ºC): 2,5 m^3

Anwendbarkeit

1. Dieses Verfahren wird zur Behandlung von Entsalzerabwasser und Abwasser aus den BTEX-Anlagen eingesetzt (Texaco Development Co; AMCEC, Inc.).
2. Flüssig-/Flüssigextraktionsanlagen können zur Behandlung von Abwasserströmen mit Phenolkonzentrationen von mehreren Hundert ppm bis zur Sättigungskonzentration (ca. 7 %) und darüber ausgelegt werden.
3. Das Verfahren wird nicht für große Abwassermengen eingesetzt.

Wirtschaftlichkeit

1. Die Investitionskosten (Engineering und Lieferung) liegen bei ca. $1.250.000, die jährlichen Betriebskosten bei ca. $85.000.
2. Kosteneffizientes Verfahren bei Phenolgehalten über 1 %. In einem Anwendungsfall (Basisfall) werden 27,2 m^3/h Abwasser mit einem Phenolgehalt von 6 % in einer vierstufigen Extraktionsanlage unter Einsatz von 4,3 m^3/h Lösungsmittel gereinigt. Die Phenolrück-gewinnungsrate beträgt 99,3 %.

Investitionskosten für den Extraktionsteil:	$1,32/$m^3$
für die Gesamtanlage:	$3,43/$m^3$
Wert des zurückgewonnen Phenols:	$3.96/$m^3$

3. Kapitalintensives Verfahren

Treibende Kraft für die Anwendung

Verringerung von Kohlenwasserstoffeinleitungen in Gewässer und Rückgewinnung von Kohlenwasserstoffen.

Anwendungsbeispiele

1. In verschiedenen Raffinerien in den USA sind derzeit über 15 Anlagen mit Durchsätzen von 800 bis 12000 l/min in Betrieb. Die Luft-Strippung wird in mindestens einer europäischen Raffinerie zur Rückgewinnung von MTBE eingesetzt.
2. Das Flüsssig-/Flüssigextraktionsverfahren kommt in der Regel bei hohen Phenolkonzen-trationen zum Einsatz.

Literatur

[181, HP, 1998], [211, Ecker, 1999], [316, TWG, 2000], [321, Helm, Spencer et al., 1998]

4.24.4 Mechanische Behandlung

Größte Quelle für Prozessabwasser in Raffinerien ist der Sauerwasserstripper. Weiterhin fallen eine Reihe miteinander nicht verträglicher Prozessabwässer sowie Abwässer aus der Entwässerung von Nebenanlagen (Fackelanlagen und Tanklager) an. 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 unter Umständen eine weitere Ölabtrennung erfolgt.

Beschreibung
Im Bereich der Ölabscheider entstehen häufig Luftemissionen in Form von flüchtigen organischen Verbindungen (einschl. Benzol) und geruchsintensiven Stoffen (Schwefelwasserstoff und Merkaptane), die nicht immer durch vorgeschaltete Maßnahmen beeinflusst werden können. Eine Möglichkeit zur Emissionsminderung ist die Abdeckung der API- und CPI-Abscheider und ggf. die Erfassung der Abluft und anschließende Reinigung (Biofilter oder Rückführung zum Belüftungsbecken). Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen (explosive VOC-/Luftgemische) sind hierbei zu berücksichtigen.

Als weitere Maßnahmen zur Minderung von VOC- und Geruchsemissionen können Wassertauchungen (Geruchsverschlüsse) an Abwasser- und Entwässerungskanälen sowie gasdichte Abdeckungen der Revisionsschächte innerhalb des Kanalsystems vorgesehen werden. Durch Abdecken der Öl-/Wasserabscheider in Kombination mit effizienten Ölskimvorrichtungen kann die Verdunstung von Kohlenwasserstoffen von offenen Flächen vermieden oder verringert werden. Alternativ hierzu können bei abgedeckten API-Abscheidern die Dämpfe erfasst und einer Nachverbrennung zugeführt werden.

Ökologischer Nutzen
Mit Wellplatten- und API-Abscheidern ist eine Ölabscheidung bis auf Restwerte von 50 - 100 ppm im Ablauf erreichbar.
Durch Abdecken der CPI- und API-Abscheider lassen sich NMVOC-Emissionen auf 3 g/m^3 verringern.

Emissionsquelle	**Ölhaltige Abwässer aus Kanalisation/Sümpfen/Abscheidern und Niederschlagswassersystemen**			
Minderungs-maßnahme	Automatische Entwässerungs-einrichtungen	Fest installierte oder schwimmende Abdeckungen auf API-Abscheidern /Sümpfen	Verbrennung	'trockene' Ölerfassungs-systeme
Wirkungsgrad	80 %	80 – 90 %	98 %	90 %
Investitionskosten	EUR 0,002 – 0, 03 Mio. /Tank(1)	EUR 0,001 Mio./m^2 (1)	EUR 1Mio.(1)	k.A.
Betriebskosten	gering	mittel	EUR 0,1 Mio./a(1)	k.A.
Weitere Auswirkungen Bemerkungen	Je nach Lagergut, eventuell nicht für alle Lagertanks geeignet.	Erschwerter Zugang zu den API-Abscheidern. Bei fest installierten Abdeckungen ist eventuell ein Inertisierungssystem erforderlich.	Vorrausetzung sind API-Abscheider mit Abdeckung	k.A.

Tabelle 4.49: Maßnahmen zur Minderung von VOC-Emissionen beim Umgang mit ölhaltigen Abwässern (Neuanlagen und Nachrüstungen)
(1) Quelle: geschützte Branchenangaben

Die Kohlenwasserstoffemissionen aus Abwassersystemen können aus der offenen Fläche des Behandlungsbeckens (API-Abscheiders) und einem empirischen Ölverdunstungsfaktor [117, VDI, 2000] berechnet werden:

- 20 g/m^2/h für offene Ölabscheider und

- 2 $g/m^2/h$ für abgedeckte Ölabscheider

Medienübergreifende Auswirkungen
In abgedeckten API- oder Parallelplattenabscheidern kann leicht die Zünd-/Explosionsgrenze erreicht werden. Daher müssen sowohl Sicherheits- als auch Umweltschutzaspekte berücksichtigt werden.

Betriebsdaten
In abgedeckten Ölabscheidern ergeben sich Probleme mit dem Skimmen des freien Öls.

Anwendbarkeit
Die vorgenannten Systeme sind uneingeschränkt anwendbar. Bei Wellplattenabscheidern ist eine Abdeckung leichter durchzuführen als bei API-Abscheidern.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für die Ausrüstung von Ölabscheidern mit Schwimmdecken liegen bei ca. EUR 460/kt zurückgehaltene Kohlenwasserstoffemissionen. Die Investitionskosten für zwei Schwimmdecken für eine Fläche von je 200 m^2 belaufen sich auf ca. EUR 75.000; die Betriebskosten insgesamt liegen bei ca. EUR 42.800/a.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der VOC-Emissionen und Maximierung der Ölrückgewinnung. 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 das Entwässerungssystem gelangende Öl grundsätzlich zurückgewonnen, bevor das Abwasser der Endbehandlung zugeführt wird.

Anwendungsbeispiele
Bewährte Technologien. In einigen europäischen Raffinerien werden abgedeckte API- und Parallelplatten-Abscheider eingesetzt.

Literatur
[107, Janson, 1999], [115, CONCAWE, 1999], [258, Manduzio, 2000], [127, UN/ECE, 1998], [247, UBA Austria, 1998]

4.24.5 Chemische Abwasserbehandlung

Nach der mechanischen Behandlung fließt das Abwasser in die Flotationsanlage, wo dispergiertes Öl und dispergierte Feststoffen entfernt werden. Zu diesem Zweck werden im Abwasser zunächst durch Zugabe von Polyelektrolyten Mikroflocken gebildet, an denen sich Öl und suspendierte Feststoffen anlagern (gelegentlich werden zu diesem Zweck Sandfilter eingesetzt). Durch Einleiten von Druckluft in das Flotationsbecken bilden sich feinste Luftbläschen, die sich ebenfalls an den Schlammflocken anlagern und bewirken, dass diese zur Wasseroberfläche aufsteigen. Die sich auf der Wasseroberfläche bildende Flotatdecke wird mittels eines Räumers abgezogen, während die Klarwasserphase der biologischen Abwasserbehandlungsanlage zugeführt wird.

Beschreibung
Bei der chemischen Abwasserbehandlung entstehen häufig Luftemissionen in Form flüchtiger organischer Verbindungen (einschließlich Benzol) und geruchsintensiver Stoffe (Schwefelwasserstoff und Merkaptane), die nicht immer durch vorgeschaltete Maßnahmen ausreichend begrenzt
werden können. Eine Maßnahme zur Emissionsminderung bei der Druckentspanunngsflotation ist die Abdeckung der Flotationsbecken und ggf. die Erfassung der Abluft und anschließende Reinigung (Biofilter oder Rückführung ins Belüftungsbecken). Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen (explosive VOC-/Luftgemische) sind dabei zu berücksichtigen.

Als weitere Maßnahmen kommen in Betracht:
- getrennte Behandlung des in der Entspannungsflotation anfallenden Flotats statt Ableitung ins Slopölsystem
- Kontinuierliche Teilstromfiltration, um die Abbauprodukte von Aminen zu entfernen..

Ökologischer Nutzen
Mit Flotationsanlagen ist eine Ölabscheidung bis auf Ablaufwerte von 10 - 20 ppm erreichbar.

Betriebsdaten
Als Chemikalien für die Abwasserflockung werden Säure bzw. Lauge zur pH-Wert-Einstellung sowie Polyelektrolyte oder $FeSO_4$- oder $FeCl_2$-Flockungsmittel benötigt. Aufgrund der erforderlichen pH-Wert-Einstellung und Flockungsmitteldosierung ist eine tägliche Überwachung und ggf. Nachregulierung durch das Betriebspersonal erforderlich. Der Energiebedarf für die Abwasserbehandlungsanlage ist relativ gering; größter Energieverbraucher ist der Luftverdichter.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar

Wirtschaftlichkeit

Jahr der Errichtung	Typ	Auslegungs-durchsatz (m^3/h)	Investitions-kosten (EUR x 10^6)	Betriebskosten/a (EUR x 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	–

*Druckentspanunngsflotation
**Begasungsflotation

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Kohlenwasserstofffracht des Abwassers.

Anwendungsbeispiele
Bewährte Technologien

Literatur
[113, Noyes, 1993], [115, CONCAWE, 1999]

4.24.6 Biologische Abwasserbehandlung

Beschreibung
Die Klarwasserphase aus der Flotationsstufe wird zur biologischen Behandlungsstufe geleitet, in der Regel eine Belebtschlammanlage oder ein Tropfkörper. Hier werden praktisch alle gelösten Kohlenwasserstoffe sowie andere organische Wasserinhaltsstoffe biologisch abgebaut. Ist eine weitergehende Stickstoffeliminierung erforderlich, so bietet sich hierzu die biologische Nitrifikation/Denitrifikation an. In der Nitrifikationsstufe wird Ammonium-stickstoff von autotrophen Bakterien (Nitrifikanten) unter aeroben Bedingungen zu Nitrat oxidiert, das anschließend unter anoxischen Bedingungen in der Denitrifikationsstufe von heterotrophen Bakterien zu elementarem Stickstoff reduziert wird. Dabei entweicht der Stickstoff in Form von Bläschen. Die sich dabei bildende Biomasse, der sogenannte Bioschlamm, wird nach Absetzen in einem Nachklärbecken zum größten Teil wieder in die Belebungsanlage zurückgeführt. Primärschlamm aus der Flockungsstufe und Überschussschlamm aus der biologischen Behandlungsstufe werden in der Regel vor Entwässerung und Entsorgung in einem Schlammeindicker eingedickt (Abb. 4.18).

Als weitere Verfahren/Maßnahmen kommen in Frage:
- Heterotrophe Denitrifikation in Kombination mit autothropher Sulfidoxidation (hier wird das Reduktionspotenzial von Sulfid zur Stickstoffeliminierung durch Denitrifikation genutzt, wobei gleichzeitig eine Sulfidoxidation erfolgt, so dass sich eine Sulfidfällung in der nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufe erübrigt)
- Zugabe von körniger Aktivkohle. Schadstoffe werden an der Aktivkohle adsorbiert und in einer sauerstoffreichen Atmosphäre biologisch abgebaut (erreichbarer CSB-Wert: <100 mg/l)
- Zugabe von pulverförmiger Aktivkohle. Siehe körnige Aktivkohle
- Abdeckung der Abwasserbehandlungsanlage. Fest installierte Abdeckungen sind aus Sicherheitsgründen zu vermeiden (Entwicklung explosiver Dämpfe)
- Bei der biologischen Abwasserreinigung entstehen häufig Luftemissionen in Form von flüchtigen organischen Verbindungen (einschließlich Benzol) und geruchsintensiven Stoffen (Schwefelwasserstoff und Merkaptane), die nicht immer durch vorgeschaltete Maßnahmen beeinflusst werden können. Eine mögliche Maßnahme zur Emissionsminderung ist die Abdeckung der Belüftungsbecken und ggf. die Erfassung und Behandlung der Abluft (Biofilter oder Rückführung ins Belüftungsbecken). Sicherheitsaspekte (explosive VOC-/Luft-Gemische) sind zu berücksichtigen, jedoch ist die Explosionsgefahr geringer als in den vorgeschalteten Anlagen.

Ökologischer Nutzen
In der biologischen Behandlungsstufe können unter normalen Betriebsbedingungen Abbaugrade zwischen 80 und 90 % für gelöstes Öl und CSB sowie von 90 - 98 % für BSB erreicht werden. In Belebtschlammanlagen, die nur auf Kohlenstoffabbau ausgelegt sind, wird in der Regel eine Stickstoffelimination von ca. 10 % erreicht. Biologische Abwasserbehandlungsanlagen mit integrierter Nitrifikation/Denitrifikation erreichen Abbaugrade von 70 - 80 % bzw. von bis zu 90 % mit externer nachgeschalteter Denitrifikationsstufe. Bei gut adaptierter Biozönose sind Abbaugrade von >95 % für monozyklische Aromaten/Phenole erreichbar. Durch Einsatz von reinem Sauerstoff lässt sich der Wirkungsgrad von Belebtschlammanlagen gegenüber Luft um bis zu 50 % und mehr steigern.

Medienübergreifende Auswirkungen
Energieverbrauch, erschöpfte Aktivkohle bei Einsatz von körniger oder pulverförmiger Aktivkohle und Methanolverbrauch, wenn eine Denitrifikation vorgesehen ist. Bei der Abwasserbehandlung entsteht Schlamm. Unsachgemäßer Betrieb der Abwasserbehandlungs-anlage führt zu erhöhten Schlammmengen.

Betriebsdaten
Die biologische Nitrifikation/Denitrifikation ist mit einem hohen Energieeinsatz für Pumpen verbunden. Ist in der biologischen Abwasserbehandlungsanlage 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 Aktivkohle zugegeben, um die Einleitgrenzwerte einzuhalten. Biologische Abwasserreinigungsanlagen reagieren sehr empfindlich auf Schockbelastungen (Konzentrationsspitzen) toxischer Verbindungen (z.B. Sulfolane, MTBE, Phenol, Cyanid, Sulfid). In diesem Zusammenhang kommt Maßnahmen zur Verhinderung von Ölaustritt, einer guten Organisation der Betriebsabläufe und Puffertanks zur Vergleichmäßigung des Zulaufs zur biologischen Abwasserbehandlungsanlage große Bedeutung zu.

Anwendbarkeit
Uneingeschränkt anwendbar. Toxische Abwasserströme sollten nicht zur biologischen Behandlungsstufe geleitet werden.

Wirtschaftlichkeit
Die Investitionskosten für eine Abwasserbehandlungsanlage bestehend aus API-Abscheider, Ausgleichstank, Entspannungsflotationsstufe, biologische Nitrifikations-/ Denitrifkations-stufe und einem Nachklärbecken mit einem Durchsatz von 125 m^3/h belaufen sich bei vorhandener Entwässerungsinfrastruktur auf ca. EUR 15 Mio. Die Betriebskosten bewegen sich in der Größenordnung von EUR 1.5/m^3.

Schwimmdecke: Bei einer Durchsatzleistung von 800 m^3/h ölhaltiges Abwasser können bis zu 1000 t/a VOC freigesetzt werden.
Minderungsgrad: 90 % VOC-Rückgewinnung
Investitionskosten: EUR 0,6 Mio.
Betriebskosten: EUR 0,03 Mio./a

Treibende Kraft für die Anwendung
Biologische Nitrifikations-/Denitrifikationsstufen werden in der Regel eingesetzt, um die Nitratbelastung sensitiver Gewässer zu begrenzen.

Anwendungsbeispiele
Bewährte Technologien. Biologische Nitrifikations-/Denitrifikationsstufen sind in den Raffinerien Harburg, Godorf und Gothenburg installiert.

Literatur
[181, HP, 1998], [45, Sema and Sofres, 1991]

4.24.7 Weitergehende Behandlung

In Ländern mit Wasserknappheit kann es unter Umständen wirtschaftlich interessant sein, die Abwasserqualität weiter zu verbessern, um eine Wiederverwendung als Waschwasser oder zur Erzeugung von Kesselspeisewasser zu ermöglichen. In diesem Fall kann durch Einsatz eines Sandfilters mit einer nachgeschalteten Kombination von Ultrafiltration (UF) oder Aktivkohlefiltration (AK) und Umkehrosmose (RO) zur Salzentfernung eine Wasserqualität erzielt werden, die für den Einsatz in der Kesselspeisewasseraufbereitungsanlage ausreicht. Als weitere Maßnahmen kommen eine Ozonbehandlung/Oxidation, Ionenaustausch und Nassoxidation in Betracht.

Beschreibung
Verfahren zur Verringerung der Salzkonzentration von Abwasser: Ionenaustausch-, Membranverfahren oder Osmose.
Metalle können durch Fällung, Flotation, Extraktion, Ionenaustausch oder Vakuumdestillation entfernt werden.

Ökologischer Nutzen
Siehe Abschnitt 4.24.8

Medienübergreifende Auswirkungen
Energieverbrauch, Anfall von Abfallstoffen, wie erschöpfte Aktivkohle, Membranen und metallhaltige Schlämme.

Betriebsdaten
Bei Einsatz eines Aktivkohlefilters wird Aktivkohle benötigt.

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 ungefähr.

Treibende Kraft für die Anwendung
Diese Anlagen werden an einigen Standorten ausschließlich zur Kesselspeisewasserkonditionierung eingesetzt. Sie kommen in Raffinerien zum Einsatz, in denen mit Wasserversorgungsengpässen zu rechnen ist.

Anwendungsbeispiele
Sandfilter, Ultrafiltration, Aktivkohlefiltration und Umkehrosmose sind bewährte Verfahren.

Literatur
[181, HP, 1998].

4.24.8 Behandlung von Raffinerieabwasser

Im vorliegenden Abschnitt werden die in Raffinerien mit einer umfassenden Abwasserbehandlungsanlage erreichbaren Emissionswerte dargestellt. Die betrachtete Abwasserbehandlungsanlage besteht aus mechanischen, chemischen und biologischen Reinigungsstufen.

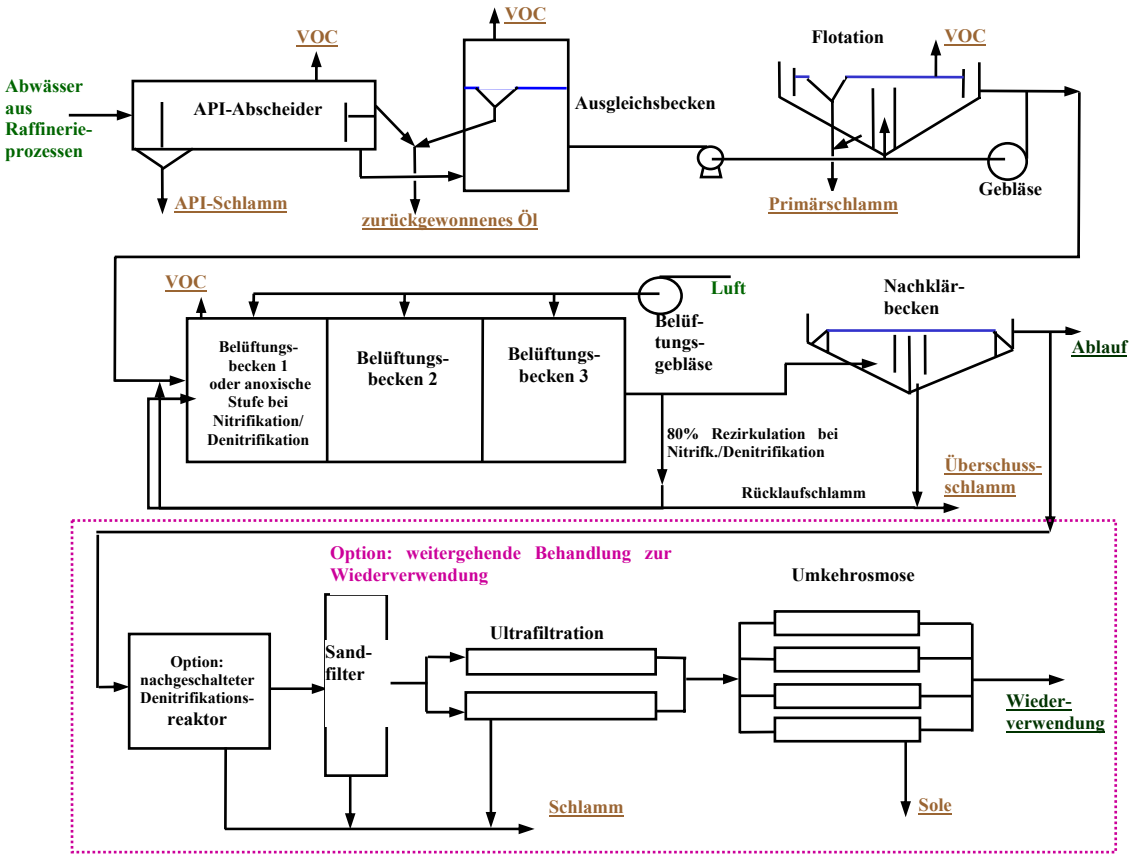


Abb. 4.18: Vereinfachtes Verfahrensschema einer typischen Raffinerieabwasser-behandlungsanlage mit biologischer Denitrifikations-/Nitrifikationsstufe

Erreichbare Ablaufwerte
Mit einer optimalen Kombination der in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren sind im gereinigten Abwasser folgende Konzentrationsbereiche für die raffinerietypischen Parametererreichbar.

Parameter	Konzentration (mg/l)	Fracht (g/t verarbeitetes Erdöl oder verarbeiteter Einsatzstoff) (Jahresdurch-schnittswerte)
Temperatur	30 - 35 ºC	
pH-Wert	6,5 - 8,5	
Gesamtkohlenwasserstoffgehalt	0,05 - 5	0,01 - 3
Biologischer Sauerstoffbedarf (5 Tage ΔTU @ 20 ºC)	2 - 30	0,5 - 25
Chemischer Sauerstoffbedarf (2 Stunden)	30 - 160	3 - 125
Ammoniumstickstoff (als N)	0,25 - 15	0,1 - 20
Gesamtstickstoff (als N)	1 - 100	0,5 - 60
Abfiltrierbare Stoffe (getrocknet bei 105 ºC)	2 - 80	1 - 50
Cyanid	0,03 - 0,1	0,06
Fluor (in Raffinerien mit HF-Alkylierung)	1 - 10	
Nitrate	2 - 35	
Nitrite	2 - 20	
Phosphate (als P)	0,1 - 1,5	
Gesamt-Phosphor (als P)	1 - 2	0,6 - 1,2
Sulfide	0,01 - 0,6	0,3
Sulfite	< 2	
AOX (als Cl)	< 0,1	< 0,06
Benzol	<0,001 - 0,05	
Benzo(a)pyren	< 0,05	
BTEX	<0,001 - 0,1	0,001 – 0,005
MTBE (unterer Wert für Raffinerien ohne MTBE-Produktion)	<0,001 - 0,1	
Phenole	0,03 - 0,4	0,01 - 0,25
Oberfächenaktive Stoffe (ionisch und anionisch)	< 2	
As	0,00055 - 0,1	
Cd	0,0009 - 0,05	
Gesamt-Cr	< 0,5	
Cr (VI) angegeben als Cr	< 0,1	
Co	< 0,5	
Zn	< 0,5 - 1	
Pb	0,024 – 0,5	
Fe	< 3 - 5	
Cu	0,003 - 0,5	
Ni	0,006 - 0,5	
Hg	< 0,0001 –0,05	
V	< 1	
Die in dieser Tabelle angegebenen Werte beziehen sich auf in Abwasserbehandlungsanlagen erreichbare Konzentrationsbereiche. Einige der angegebenen Konzentrationswerte basieren auf unterschiedlichen Mittlungsintervallen. Eine Umrechnung wurde hier nicht vorgenommen. Für die entsprechenden Angaben wurde jeweils der Wert herangezogen, der von 95 % aller Werte unterschritten wird. Bei der Berechnung der Wassermengen wurden Prozessabwässer und Absalzwasser aus geschlossenen Kühlkreisläufen berücksichtigt. Quellen: [101, World Bank, 1998], [181, HP, 1998], [262, Jansson, 2000], [257, Gilbert, 2000], [118, VROM, 1999], HELCOM und OSPAR Empfehlung, [268, TWG, 2001]		

Tabelle 4.50: Emissionskonzentrationen und Frachten für gut betriebene Abwasserbehandlungsanlagen

Abwasserbehandlungsanlagen werden so ausgelegt, dass die wichtigsten Parameter (Schwebstoffe, TOC, CSB und BSB) automatisch überwacht werden können. Daraus ergibt sich ein begrenzter Bedienungsaufwand, der noch weiter reduziert werden kann, indem vorgeschaltete Maßnahmen zur Vergleichmäßigung der Durchflussmengen und Konzentrationen einschließlich Möglichkeiten zur Pufferung vorgesehen werden. TOC und CSB können kontinuierlich überwacht werden, wogegen BSB Analysen mehrere Tage benötigen.

Anwendbarkeit

Der Platzbedarf für Abwasserbehandlungsanlagen in Raffinerien ist beträchtlich. Aufgrund der langsamen biologischen Abbauprozesse trifft dies insbesondere auf die biologische Behandlungsanlage zu. Um Platz einzusparen, sollten Abwasserbehandlungsanlagen im Hinblick auf eine integrierte Wasserwirtschaft ausgelegt werden, um so eine möglichst kompakte Bauweise zu ermöglichen. Für eine komplette Abwasserbehandlungsanlage wird eine Fläche von etwa 1 Hektar benötigt, ohne Kontroll- und Sicherheitsbecken, die in vielen Raffinerien als letzte „Feuerwehrstufe“ installiert sind. Die Niederschlagsmengen hängen natürlich von den klimatischen Bedingungen am Raffineriestandort sowie von der Größe und Lage der Raffinerie ab.

4.25 Abfallmanagement

Dieser Abschnitt behandelt, wie die vorhergehenden Abschnitte 4.23 und 4.24, Sekundärmaßnahmen oder sogenannte End-of-Pipe-Techniken für Raffinerien. Um Wiederholungen zu vermeiden und einen Gesamtüberblick zu geben, werden diese Maßnahmen hier für die Raffinerie insgesamt beschrieben und erscheinen nicht unter den jeweiligen Prozessen/Aktivitäten in den vorhergehenden Abschnitten. Der vorliegende Abschnitt enthält allgemeine Informationen über ökologischen Nutzen, medienübergreifende Auswirkungen, Betriebsdaten und Anwendbarkeit. Prozessspezifische Maßnahmen zur Vermeidung und Verminderung von Abfall sind jeweils in den Abschnitten zu den einzelnen Produktionsprozessen aufgeführt. In Ergänzung zu den an anderer Stelle in diesem Kapitel beschriebenen Maßnahmen zur Abfallvermeidung und -minimierung werden nachstehend die in manchen Raffinerien vorkommenden Verfahren und Maßnahmen zum Abfallmanagement dargestellt. Diese Verfahren/Maßnahmen werden ausschließlich in diesem Abschnitt behandelt.

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 wie Ammoniumsulfat sowie Kalk aus der Wasservorbehandlung, ölkontaminierter Boden, Bitumen, Kehricht, verbrauchte Säuren und Laugen, Chemikalien u.v.m. an. Die Entsorgung dieser Abfälle erfolgt durch thermische Behandlung, externe biologische Behandlung, Ablagerung auf dem Raffineriegelände und auf externen Deponien, chemische Immobilisierung, Neutralisierung und andere Methoden.

4.25.1 Einführung eines Abfallmanagementprogramms

Beschreibung
Maßnahmen zur Abfallvermeidung sowie zum Boden- und Grundwasserschutz sollten im Rahmen des Umweltmanagementsystems (siehe Abschnitt 4.15.1) eingeführt werden. Hierzu kommen folgende Maßnahmen in Betracht:

- Umsetzung eines Maßnahmenplans zur Reduzierung des Schlammaufkommens
- Installation geschlossener Probenahmekreisläufe
- Reinigungs- und Montage-/Demontagearbeiten sollten ausschließlich in speziell hierfür vorgesehenen Bereichen durchgeführt werden, die baulich entsprechend gestaltet sind.
- Aufbau spezialisierter Entwässerungssysteme
- Schaffung physischer Barrieren wie z.B. Tonwände oder Kunststofffolien entlang der Grenze des Raffineriegeländes. Zur wirksamen Vermeidung von Ölverschmutzungen müssen diese bis unter den Grundwasserspiegel geführt werden. Zusätzlich werden Überwachungsbrunnen benötigt, um sicherzustellen, dass Öl, das sich hinter der Dichtwand ansammelt, entfernt wird, bevor es unter die Dichtwand gelangen kann. Als Barriere kann auch ein Graben dienen, der ebenfalls bis unter den Grundwasserspiegel geführt werden muss. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass aus dem Gelände abfließendes Öl über den Graben abfließt. Dort schwimmt es auf dem Wasser auf, ist leicht erkennbar und kann zurückgewonnen werden. Zusätzlich kann der Graben an der Außenseite flüssigkeitsdicht ausgekleidet werden, z.B. mit Beton, Kunststoff, Ton, einer Stahlspundwand, etc.
- Grundwasser wie auch Oberflächenwasser fließen in freiem Gefälle. Um zu verhindern, dass Grundwasser aus dem Raffineriegelände abfließt, kann der Grundwasserspiegel innerhalb des Raffineriegeländes durch Abpumpen abgesenkt werden. Grundwasser kann dann in das Raffineriegelände hineinfließen, aber nicht mehr heraus. Das abgepumpte Wasser muss offensichtlich auch wieder abgeführt werden. Eventuell ist eine betriebsinterne Nutzung als Brauchwasser möglich. Wird das Grundwasser in den Vorfluter geleitet, so ist eine analytische Überwachung erforderlich, um eine Schadstoffbelastung auszuschließen. Schadstoffbelastetes Grundwasser muss einer Behandlung unterzogen werden, wobei die Kapazität der Abwasserbehandlungsanlage der begrenzende Faktor ist.
- Minimierung erdverlegter Rohrleitungen. Unerkannte Leckagen aus erdverlegten Rohrleitungen sind potenzielle Quellen für eine Boden- und Grundwasserverschmutzung. Durch Inspektion, Reparatur oder Ersatz durch oberirdische Rohrleitungssysteme können diese potenziellen Emissionsquellen reduziert oder ausgeschaltet werden. Die nachträgliche Installation von oberirdischen Rohrleitungssystemen kann mit hohen Kosten verbunden sein.

- Durchführen von Risikoanalysen zwecks Risikoeinstufung störfallbedingter Leckagen in der Reihenfolge ihrer Signifikanz (zu berücksichtigen hierbei sind die gelagerten/geförderten Produkte, das Alter der Ausrüstungen, die Beschaffenheit des betroffenen Bodens und Grundwassers). Festlegen von Bereichen, in denen versiegelte Flächen am dringendsten benötigt werden. Erarbeitung eines langfristigen Rahmenplans zur Realisierung der notwendigen Schritte.
- Periodische Sichtprüfung von Abwasserkanälen und Rohrleitungen auf Leckagen
- Verlängerung der Katalysatorstandzeit durch sachgemäße Konditionierung vor Inbetriebnahme
- Verringerung der Koksbildung durch Begrenzung des Natriumgehalts des Visbreaker-Einsatzes
- Prozessoptimierung zur Verringerung des Anfalls nicht spezifikationsgerechter Produkte und somit der Rückführmengen
- Mehrfachnutzung von Laugen, bis sie völlig erschöpft sind
- Das Sortieren von Mischabfällen, z.B. Beton und Metallschrott, kann eventuell Kostenvorteile bieten (günstigere Entsorgungswege für einige Abfallfraktionen) und stellt außerdem sicher, dass Störstoffe ausgeschleust werden.
- Asbestisoliermaterial: Spezialausrüstungen zur Verdichtung & Verpackung
- Bleitetraethyl-/Bleitetramethylablagerungen & Schlamm: Spurenkonzentration können durch Behandlung mit Permanganat beseitigt werden.
- Ölhaltige Feststoffe (Boden): Entölung in einer Ölextraktionsanlage
- Neutralisation: Zugabe von Kalk zum Polymerisationskatalysator (H_3PO_4)
- In-situ-Behandlung durch Ausdämpfen, Rückspülen oder Regenerieren vor Entsorgung: Bleicherde- und Sandfilter; Katalysatoren
- 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 Feststsstoffen (hauptsächlich Erde) an, die anschließend im API-Abscheider in Form von ölhaltigen Schlämmen abgetrennt werden. Bei einem typischem Schlammfeststoffgehalt von 5 bis 30 Gew.-% fallen pro kg Feststoffe, die nicht in das Abwassernetz gelangen, 3 bis 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 1000 Tonnen Feststoffe in das Raffinerieabwassernetz eingetragen werden. Maßnahmen zur Reduzierung des Feststoffeintrags in das Abwasserkanalnetz umfassen regelmäßiges Kehren befestigter Flächen, Versiegelung unbefestigter Flächen, Begrünung unbefestigter Flächen, Neuauskleidung von Abwasserkanälen, Reinigen von Gräben und Auffangbecken und Verringerung des Feststoffanfalls bei der Reinigung von Rohrbündel-Wärmetauschern 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. Außerdem bieten kleinere hochkonzentrierte Prozessabwasserströme ein höheres Ölrückgewinnungspotenzial.

Ökologischer Nutzen
Ziel eines Abfallmanagementprogramms ist die Vermeidung von Boden- und Grundwasserverschmutzung sowie die Reduzierung des Abfallaufkommens.

Literatur
[195, The world refining association, 1999], [316, TWG, 2000], [115, CONCAWE, 1999]

4.25.2 Schlammmanagement und -behandlung

Beschreibung
Schlämme sind definiert als durch Feststoffe stabilisierte Öl-in-Wasser-Emulsionen. In Raffinerien fällt eine Reihe verschiedenartiger Schlämme in folgenden Bereichen an: Rohöl- und Produktlagertanks (Tankbodenrückstände), API-Abscheider, Flockungs- und Flotationsanlagen, Entspannungsflotationsanlage und verschmutzte Böden. Hinzu kommt der Schlamm aus der biologischen Abwasserbehandlung, der sich jedoch hinsichtlich Ölgehalt und Entwässerungseigenschaften stark von den vorgenannten Schlämmen unterscheidet. Laut einem von CONCAWE veröffentlichten Bericht wurden 1993 in europäischen Raffinerien 44 %

der Schlämme thermisch entsorgt, 9 % in der Landwirtschaft verwertet und 30 % deponiert. Da die Deponierung und landwirtschaftliche Nutzung durch die geplante EU-Gesetzgebung in Zukunft zunehmend eingeschränkt wird, gewinnen Maßnahmen zur Schlammvermeidung und –reduzierung wie auch die Schlammverbrennung in externen thermischen Entsorgungsanlagen zunehmend an Bedeutung.

Zweck der Schlammbehandlung durch Entwässern, Trocknen und/oder Verbrennen 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 sowohl ölhaltigen als auch Bioschlämmen. Dampftrockner werden fast ausschließlich für Bioschlamm eingesetzt, häufig als Vorbehandlungsstufe vor der Verbrennung. Die Verwertung des entwässerten Schlamms in der Landwirtschaft wird derzeit noch praktiziert, wird aber in Anbetracht des Emissions- und Bodenverschmutzungsrisikos zunehmend eingeschränkt.

Zur Schlammentwässerung und –entölung werden in der Industrie (Raffinerien) 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 von ölhaltigen Schlämmen wird in Raffinerien nur praktiziert, wenn der Schlamm extern entsorgt wird. Zweck dabei ist die Reduzierung der zu entsorgenden Volumina und die Einsparung von Entsorgungskosten. Externe Entsorgungsmöglichkeiten bestehen in der Zementindustrie, Kohlekraftwerken, Schlamm-Monoverbrennungsanlagen, Abfall- und Sonderabfallverbrennungsanlagen, und werden genutzt. Die Schlammtrocknung wird wegen der damit verbundenen Sicherheitsrisiken in Raffinerien derzeit kaum angewendet. Als Rückstand fallen bei der Schlammentölung/-entwässerung (in Zentrifugen oder Filterpressen) kleine Mengen an Schlammkuchen mit niedrigem Lösungsmittelgehalt an.

Abb. 4.19 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensschema einer Schlammentwässerungseinrichtung in Kombination mit einem Wirbelschichtofen - die für die Schlammverbrennung am besten geeignete Technologie. Die Aufgabe des Schlammkuchens in das Sandbett des Wirbelschichtofens kann mittels einer Verdrängerpumpe erfolgen. Das Wirbelbett wird von unten über die Windbox und den Düsenboden mit Luft angeströmt. Diese Luft stellt den für die Verbrennung erforderlichen Sauerstoff zur Verfügung und bewirkt die Verwirbelung und intensive Vermischung von Bettmaterial und Schlamm. Die ausgebrannte Asche wird mit dem Rauchgas aus dem Wirbelschichtofen ausgetragen und in der nachgeschalteten Rauchgasreinigungsanlage abgeschieden. Letztere kann aus einem Abhitzekessel, einem Elektrofilter, einem Wäscher, einer Rauchgaswiederaufheizung (zur Vermeidung einer sichtbaren Rauchgasfahne), Rauchgasgebläse und Kamin bestehen. Die abgeschiedene Asche wird über eine Kombination von Redler und Becherwerk oder eine pneumatische Förderanlage aus dem Staubbunker ausgetragen und muss normalerweise in einem Doppelpaddelmischer befeuchtet und agglomeriert werden, um Staubemissionen zu vermeiden. In kleineren Schlammverbrennungsanlagen wird das Rauchgas in einer Wasserquenche von 850°C auf 150 °C gekühlt und anschließend in einem Gewebefilter (Schlauchfilter) entstaubt.

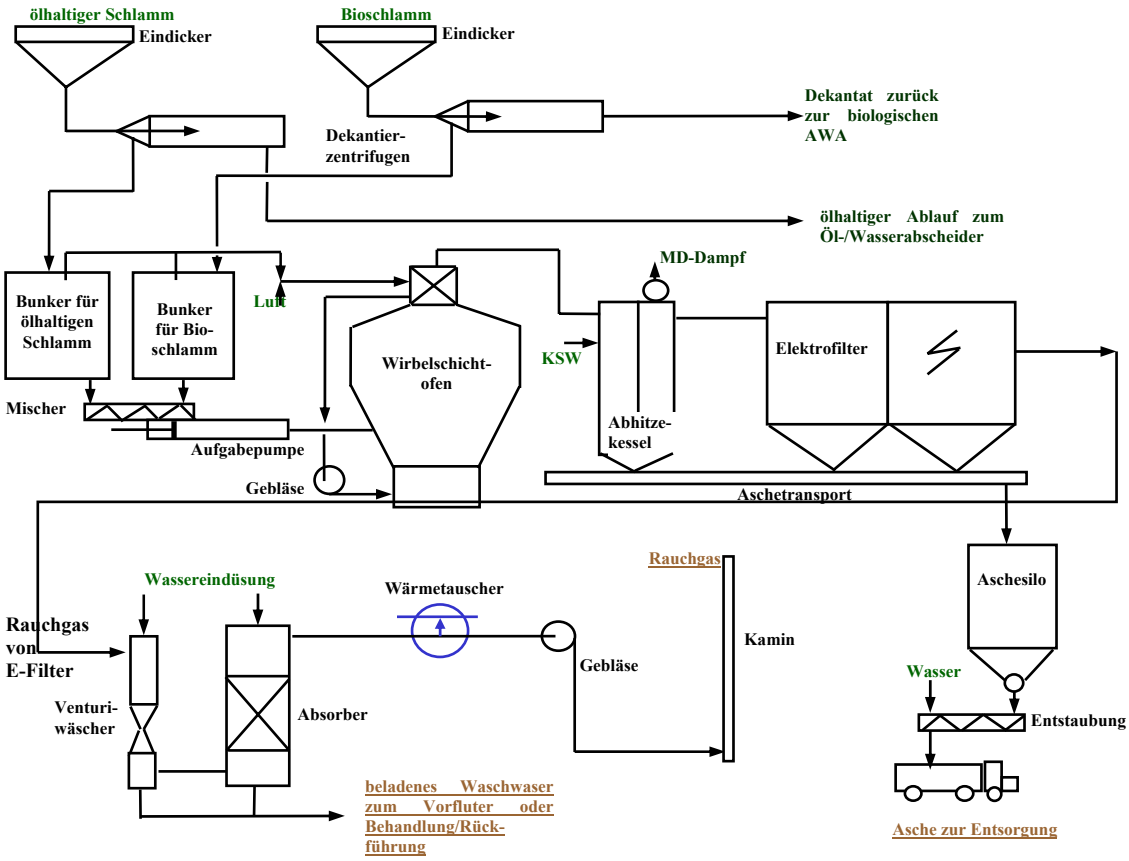


Abb. 4.19: Vereinfachtes Verfahrensschema einer Schlammentwässerungs- und Verbrennungsanlage

Die Verbrennung im Wirbelschichtofen kann auf Betttemperaturen zwischen 800 – 850 °C bzw. 850 – 950 °C eingestellt werden. Der Abhitzekessel arbeitet bei Temperaturen zwischen 250 und 450 °C, das Elektrofilter bei 220 °C und der Wäscher bei Temperaturen zwischen 200 und 50 °C. In Wirbelschichtöfen wird die gesamte Asche mit dem Rauchgas aus dem System ausgetragen, mit dem Ergebnis einer entsprechend hohen Staubbelastung (i.d.R. 50.000 mg/Nm^3) für den Abhitzekessel und das Elektrofilter. Etwa 50 % der Asche werden im Abhitzekessel abgeschieden, der die Funktion einer Absetzkammer übernimmt. Typische Staubabscheidegrade von Elektrofiltern liegen bei 99 %. Das Rauchgas nach dem Elektrofilter hat noch einen Reststaubgehalt von ± 500 mg/Nm^3 und muss in einem nachgeschalteten (Venturi-)wäscher feinentstaubt werden, um den von der Europäischen Kommission vorgeschriebenen Emissionsgrenzwert von 5 mg/Nm^3 einzuhalten. Je nach Qualität kann die Asche als Beton- oder Asphaltzuschlagstoff eingesetzt werden.

Es versteht sich, dass die in diesen Anlagen entstehenden Emissionen von SO_2, NO_x, CO, organischen Verbindungen, PAK und Schwermetallen durch geeignete Rauchgasreinigungseinrichtungen zurückgehalten werden sollten.

Ökologischer Nutzen

Diese Verfahren ermöglichen eine Reduzierung der in der Raffinerie anfallenden Schlammvolumina auf 0,1 bis 0,5 kg pro Tonne verarbeitetes Öl.

Medienübergreifende Auswirkungen

Enthält das Rauchgas saure Komponenten (SO_2 und NO_x), für die gesetzliche Grenzwerte einzuhalten sind, kann eine alkalische Rauchgaswäsche erforderlich werden. Der Wirbelschichtofen einschließlich Rauchgasreinigungsanlage und Aschetransportsystem arbeiten vollautomatisch und bilden ein vollständig geschlossenes System, das unter leichtem Unterdruck gehalten wird. Das beschriebene Anlagenkonzept gilt als „State of the art“ für die Schlammverbrennung und kann alle gesetzlich vorgeschriebenen Emissionsgrenzwerte am Schornstein einhalten. Bei hoher Chlorbelastung der Schlämme und nicht optimalem Anlagenbetrieb können Dioxinemissionen (PCDD/F) ein Problem darstellen. In kommunalen Klärschlammverbrennungsanlagen wird als letzte Rauchgasreinigungsstufe ein Adsorber zur Abscheidung von Quecksilber/Dioxin an imprägnierter Aktivkohle oder Zeolith vorgesehen. In den Rauchgaswäschern können beträchtliche Abwassermengen anfallen. Die Rückführung von Waschwasser ist nur dann eine kosteneffiziente Lösung, wenn dieses vor Einleitung in den Vorfluter gereinigt werden muss.

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 anaeroben und pyrophoren Schlämmen (aus der Tankreinigung) können Sicherheitsprobleme bei der Lagerung und Trocknung auftreten. Der Energiebedarf für die Schlammtrocknung und –verbrennung wird entscheidend durch die Eigenschaften des entwässerten Schlamms (Wasser- und Restölgehalt) beeinflusst. Eine Energieintegration mit dem Wirbelschichtofen findet in zweifacher Weise statt: 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
In Anbetracht der hohen Kosten einer Schlammverbrennungsanlage sollten vorrangig Maßnahmen zur Verringerung/Verwertung der anfallenden Schlämme eingesetzt werden. Wirbelschichtverbrennungsanlagen sind eine geeignete Alternative für externe Entsorgungsunternehmen, die Industrieabfälle mitverbrennen.

Wirtschaftlichkeit
Eine Wirbelschichtverbrennungsanlage mit einer Durchsatzleistung von 4 t/h entwässerter Schlamm (20 % TS) benötigt eine Grundfläche von etwa 50x100m einschließlich Rauchgasreinigung und Aschetransportsystem. Die Anlagenkomponenten haben in der Regel eine Höhe von 12 - 15m (Silos, WS-Ofen, Abhitzekessel, Elektrofilter, Aschebunker) bzw. von mindestens 40m 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 Industrieschlämme mitverbrennen dürfen, ist die Errichtung einer raffinerieeigenen Schlammverbrennungsanlage wirtschaftlich nicht gerechtfertigt. Dies trifft ohne Frage auf kleinere Raffinerien zu, für die die Schlammentwässerung, -trocknung und –verbrennung durch externe Entsorgungsunternehmen eine wettbewerbsfähige Lösung ist.

Für Schlammentwässerungseinrichtungen 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 Anwendung
Einige Raffinerien sind in den letzten 5 bis 10 Jahren dazu übergegangen, den Schlammanfall zu minimieren, die Restschlämme in Tanks oder Becken zu sammeln und nach Schwerkraftabscheidung die Öl- und Wasserphasen weitgehend zurückzugewinnen.

Anwendungsbeispiele
Dekantierzentrifugen sind zuverlässige, technisch ausgereifte und bewährte Einrichtungen mit minimalen Emissionen. Festinstallierte Dekantierzentrifugen werden 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 State of the art, 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, von denen bereits einige wieder demontiert wurden, 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 ein interessante Entsorgungsalternative, vorausgesetzt diese Anlagen sind mit ordnungsgemäßen Abgasreinigungseinrichtungen ausgestattet. Internationale Schlammentsorgungs-unternehmen 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 Metallrückgewinnung aus Sekundärrohstoffen (z.B. Raffineriekatalysatoren) ist in dem bereits veröffentlichten BVT-Merkblatt Nichteisenmetalle ausführlich beschrieben.

Der Einsatz katalytischer Verfahren in Raffinerien ist in den letzten 20 Jahren drastisch gestiegen. Dies ist hauptsächlich zurückzuführen auf die Einführung katalytischer Konversionsverfahren für Rückstände, wie z.B. Kracken von Schwerölrückständen, Hydrokracken und Hydrokonversion von Rückständen, Hydroentmetallisierung und Hydrofinishing, einschließlich Wasserstofferzeugung. Seit 1988 wurden außerdem die Hydrotreating-, Hydroentschwefelungs- und Schwefelrückgewinnungskapazitäten einschließlich Claus- und 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.

Beschreibung
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. Metallrückgewinnung hat die Umwandlung von verbrauchten Katalysatoren in Wertstoffen zum Ziel, 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 gehandhabt werden. 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 kostengünstigerer Alternativen kaum Anwendung. In einigen Fällen kann eine Verwertungs-möglichkeit für das Trägermaterial (Aluminiumoxid bzw. Siliziumdioxid) gefunden werden; andernfalls muss es entsorgt werden. In einigen Raffinerien wird verbrauchter Katalysator mit Genehmigung der Aufsichtsbehörde vor Ort gelagert. Verbrauchte Katalysatoren unterscheiden sich nach Art, Verfahren, Zusammensetzung und Recyclingfähigkeit. Eine zusammenfassende Darstellung ist in Table 3.78 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 Hydroraffination 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 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 Eisenlegierungen 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.

Ökologischer Nutzen
Metallrückgewinnung aus verbrauchten Katalysatoren

Medienübergreifende Auswirkungen
Der Umgang mit verbrauchten Katalysatoren ist insofern umweltschutzrelevant, als bei längerer Lagerung dieser Materialien unter unkontrollierten Bedingungen das Risiko einer Boden- und Grundwasserverschmutzung mit Schwermetallen besteht.

Wenn in der Raffinerie selbst ein gutes Katalysatormanagement eingeführt ist, konzentriert sich die Umweltrelevanz auf die Katalysatorregenerier- und Recyclinganlagen. Heutzutage sind diese Betriebe größtenteils mit ordnungsgemäßen Abgasreinigungs- und Abwasserbehandlungsanlagen ausgestattet, so dass die geltenden Emissionsgrenzwerte eingehalten werden. Dies ist eine Grundvoraussetzung, die von Raffineriebetreibern an Katalysator-Recyclingbetriebe gestellt wird. Überdachung und Abdeckung der Gebrauchtkatalysatorannahmebereiche wird bereits praktiziert oder in Erwägung gezogen.

Betriebsdaten
Aufgrund der toxischen und pyrophoren Eigenschaften der zu verarbeitenden Materialien ist der sichere Umgang mit Chemikalien in Metall-Recyclingbetrieben ein wichtiges Thema. Für die Raffinerie selbst spielen Energie– und Hilfsstoffverbrauch im Zusammenhang mit der Handhabung von verbrauchten Katalysatoren eine eher untergeordnete Rolle.

Wirtschaftlichkeit
Die Kosten für die Verarbeitung und Metallrückgewinnung werden maßgeblich durch die Zusammensetzung des betreffenden verbrauchten Katalysators bestimmt. Für Abfälle mit hohem Metallgehalt erhält der Abfallverursacher sogar eine Vergütung. Die derzeitigen Verarbeitungskosten für einen durchschnittlichen HDS-Katalysator liegen in der Größenordnung von EUR 500/t. Infolge neuerer, international geltender verschärfter Vorschriften, die unter anderem Spezialverpackungen (2 m^3 Mietcontainer zu EUR 5 pro Tag) vorschreiben, eine Kennzeichnungspflicht und Auflagen für die Abnahme von Abfällen einführen, wie auch durch die Transportkosten können sich diese Kosten beträchtlich erhöhen. Die Verarbeitung von verbrauchten Katalysatoren vor Ort ist für Raffinerien keine wirtschaftliche Alternative.

Verbrauchte FCC-Katalysatoren mit begrenzten V/Ni-Gehalten werden mit Genehmigung der Überwachungsbehörden von Rohstofflieferanten für den Straßenbau abgenommen. Dieses Material wird gelegentlich als Zement- und Asphaltzuschlagstoff eingesetzt.

Anwendungsbeispiele
Das Recycling von verbrauchtem Katalysator begann Anfang der achtziger Jahre. Alle Recyclingbetriebe arbeiten mit mehr oder weniger komplexen pyro- und hydrometallurgischen Verfahren mit unterschiedlichen Rückgewinnungsraten und unterschiedlicher Umweltleistung. Die derzeit eingesetzten pyro- und hydrometallurgischen Verfahren gelten als anerkannt und großtechnisch bewährt.

Literatur
[118, VROM, 1999; 122, REPSOL, 2001]

4.25.4 Abfallverwertung/Recycling

Die Abfallverwertung bzw. das Recycling von Abfällen ermöglicht eine Reduzierung der abzulagernden Abfallmengen.

4.25.4.1 Behandlung von schweren Rückständen

Schwere Raffinerierückstände sind die in den verschiedenen Verarbeitungsanlagen der Raffinerie (Destillation, Konversion) anfallen schwersten Fraktionen, die sich nicht zur Weiterverarbeitung zu Produkten eignen, jedoch in der Regel innerhalb der Raffinerie verwertet werden. Diese Rückstände haben einen Heizwert, der energetisch 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 näher erörtert, werden aber hier noch einmal zusammengestellt, um dem Leser einen Überblick über die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zur Verwendung schwerer Rückstände in der Raffinerie zu geben.

1. **Verfahren zur Erhöhung des Wasserstoffgehalts (Hydrierung)**

   - **Katalytische Hydrierung** (siehe Abschnitt 4.13), wie z.B. Resid Fining, RCD UNIBON, Unicracking, HYVAHL-ASVAHL Hydrotreatment, AUROBAN, H-Oil, LC-Fining, HYCON.

   - **Nichkatalytische Hydrierung** (siehe Abschnitt 4.22), wie z.B. Hydrovisbreaking, Dynacracking, Donor Solvent Visbreaking.

2. **Verfahren zur Erhöhung des C-Gehalts**

   - **Katalytisches Kracken** (siehe Abschnitt 4.5), wie z.B. katalytisches Kracken von atmosphärischem Rückstand (RCC), Schwerölkracken, VEBA Combi-Cracking (VCC) oder katalytisches Kracken unter harten Bedingungen (Deep Catalytic Cracking (DCC)).

   - **Nichkatalytisches Kracken** (siehe Abschnitt 4.7 und 4.22), wie z.B. Delayed Coking, Fluid Coking, Flexicoking, LR-Coking, Entasphaltierung: DEMEX, Rose-Technology, Visbreaking, thermisches Kracken 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, Rotationsvakuum-filter, 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 Sonderabfall 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 Behälter für Nass- und Trockenslops vorgesehen. Der Nass-Slopbehälter ist mit Einrichtungen zur Wasser-/Öltrennung (Entwässerung) ausgestattet (um Wasserschläge in der Rohöldestillationskolonne zu verhindern). Einige Raffinerien verfügen über separate Anlagen zur Slopverarbeitung (Destillation) [259, Dekkers, 2000].

Ölhaltige Ströme aus den Abwasserbehandlungsanlagen (z.B. Öl-/Wassergemische aus den Abscheidern) können dem Nass-Slopbehälter, in den Schlammeindickern abgetrenntes Öl (Zentrifugen/Dekanter) den Trocken-Slopbehältern zugeführt werden. Auf diese Weise ist auch eine Ölrückgewinnung aus dem in den Entspannungsflotationsanlagen anfallenden Schlamm möglich [259, Dekkers, 2000].

4.25.4.5 Abfallverwertung /-recycling außerhalb der Raffinerie

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Abfallaufkommens der Raffinerie ist die externe Verwertung bzw. das externe Recycling von Raffinerieabfällen. Folgende Maßnahmen gelten als gute Umweltpraxis:

- Metallrückgewinnung aus bestimmten Katalysatoren (Reforming, Entschwefelung) (siehe Abschnitt 4.25.3)
- Altschmieröle: erneute Raffination (siehe Abschnitt 4.25.4.6)
- Fässer/Container: Wiederaufarbeitung
- Verwertung von Ablaugen (siehe Abschnitt 4.20.2):
- Verwertung des bei der Alkylierung anfallenden CaF_2
  - zur HF-Herstellung
  - als Fließhilfsmittel (in der Stahlindustrie)
- Verkauf des gebrauchten Katalysators aus der Polymerisationsanlage als Düngemittel (4.18.2)
- Verkauf von Gips oder Schwefelsäure aus den Rauchgasentschwefelungsanlagen
- Staub: Beim Wellmann-Lord-Verfahren (regenerative Rauchgasentschwefelung) wird NH_3 dosiert, um die Bildung von SO_3 zu vermeiden. Daher besteht das getrocknete Reaktionsprodukt zu bis zu 80 % aus $(NH_4)_2SO_4$, das entweder als Düngemittel oder als Ausgangsstoff für die NH_3-Produktion eingesetzt werden kann [250, Winter, 2000].
- Papier, Holz, Glas, Schrott
- Bau-/Abbruchschutt:
  - Zerkleinerung von Beton in einem Brecher und Verwendung im Straßenbau u.ä.
  - Wiederverwendung von Ausbauasphalt, z.B. im Straßenbau

Hierzu ist anzumerken, dass die Möglichkeit der externen Verwertung von Abfallfraktionen/Reststoffen nur dann gegeben ist, wenn diese Abfallfraktionen 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).

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 Anfalls an Altschmierstoffen in der Raffinerie und Verarbeitung von Altölen Dritter.

Medienübergreifende Auswirkungen
Altschmieröle können mit unterschiedlichsten Additiven und Schadstoffen (bis hin zu PCBs) belastet sein, und ihre Zusammensetzung ist in der Regel nicht bekannt. Die Zugabe verunreinigter Altschmieröle zu handelsüblichem Heizöl ist mit einem hohen Gesundheitsrisikos für die Verbraucher verbunden, während die Zugabe zum Raffineriebrennstoff zu einem Sicherheitsrisiko führt.

Anwendbarkeit
Bezüglich der Anwendbarkeit ergeben sich einige Probleme. So können zum Beispiel Altschmieröle aus Autowerkstätten 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 Altschmierstoffe, die direkt in der Raffinerie anfallen und deren Zusammensetzung bekannt ist. In diesem Fall ist eine Verwendung als Brennstoffkomponente möglich.

Treibende Kraft für die Anwendung
Verringerung der Altschmierölmengen

Literatur
[259, Dekkers, 2000].

4.25.4.7 Recycling von Laborproben

Laborproben können über das Ölrückgewinnungssystem in den Produktionsprozess zurückgeführt werden.

4.25.5 Biologische Abfallbehandlung

In diesem Abschnitt werden biologische Verfahren zur Behandlung von Raffinerieabfällen beschrieben, die sich speziell für den direkten Einsatz vor Ort eignen. Wie bereits eingangs unter „Umfang“ erwähnt, sind Verfahren zur Sanierung kontaminierter Böden nicht Gegenstand dieses BVT-Merkblatts.

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 behandelten 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.

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 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 Verunreinigungen oder anderen Verbindungen
- Einstellung eines ausreichenden Feuchtegehalts
- ausreichende Nährstoffversorgung (hauptsächlich P und N in einem Verhältnis von 1:10)
- ausreichende Sauerstoffversorgung bei aeroben Verfahren und sauerstofffreies Milieu bei anaeroben Verfahren
- günstiger Temperaturbereich (20 - 30°C)
- pH-Wert von 6 - 8
- Temperaturregelung
- Die Freisetzung von flüchtigen Schadstoffen oder Zersetzungsprodukten in die Atmosphäre ist durch geeignete Maßnahmen zu vermeiden (Abdeckung des Bereichs und Ablufterfassung 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 inklusive gute Durchmischung von Nährstoffen, Abfall, Inertmaterial (z.B. Erde) und Schadstoffen.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999]

4.25.6 Stabilisierung/Verfestigung von Abfällen

Beschreibung
Zur Stabilisierung/Verfestigung von Abfällen werden gewöhnlich folgende Verfahren eingesetzt:

Verfestigung – Hierbei handelt es sich um die Zugabe von Zuschlagstoffen zum Abfall mit dem Ziel der Erzeugung eines festen Endprodukts**.** Unterschieden wird zwischen physikalischer Einbindung der Schadstoffe durch Zugabe von Bindemitteln (d.h. Zement oder Kalk) und Fixierung (d.h. Sorbentien). Als Verfestigungsprodukt entsteht in der Regel ein leicht handhabbarer Abfall mit niedriger Eluierbarkeit. Folgende Verfahren stehen Verfügung:

- *Verfahren auf Zementbasis:* Dem zu behandelnden Abfall wird Zement und Wasser zugegeben. Beim Aushärten werden die Schadstoffe in die starre Betonmatrix eingebunden. Die Verwertung von FCC-Katalysator als Additiv in der Zementherstellung beruht auf dem gleichen Prinzip. Bei der anschließenden Verarbeitung des Zements reagieren die Katalysatorkomponenten mit der in der Zementmischung vorhandenen Kreide unter Bildung unlöslicher Hydrate. Auf diese Weise werden auch Schwermetalle vorteilhaft immobilisiert.
- *Thermoplastische Verfahren:* Diese eignen sich in der Regel nur für trockene, feste Abfallstoffe.
- *Vermischen mit Bitumen:* Diese Entsorgungsmethode findet in der Mineralölindustrie Anwendung und eignet sich für kontaminierte Böden mit hohen Konzentrationen (bis zu 10%) an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen.

Stabilisierung – Unter Stabilisierung versteht man die Überführung der im Abfall enthaltenen Schadstoffe in eine nicht mobile, chemisch stabile Form**.** Dies kann ggf. durch pH-Wert-Einstellung erreicht werden. Mit der Stabilisierung ist im Allgemeinen eine Verfestigung verbunden (monolithische Masse oder trockenes Granulat).

- *Chemische Stabilisierung:* Diese Verfahren beruhen auf der Reaktion der im Abfall enthalten Schadstoffe mit Kalk und Wasser unter Bildung eines chemisch stabilen Produkts, das nach Verdichtung eine niedrige Wasserwegsamkeit aufweist und somit das Auslaugungsrisiko begrenzt.

Einkapselung – Vollständiges Umhüllen oder Einschluss des Abfalls in ein anderes, wasserundurchlässiges Material. Dabei unterscheidet man zwischen Mikro- und Makroeinkapselung**.**

Bei der *Mikroeinkapselung* werden die einzelnen Abfallpartikel in eine harte monolithische Masse mit extrem niedriger Wasserwegsamkeit überführt und damit eine Reduzierung des Flächen-/Volumenverhältnisses erreicht.

Unter Makroeinkapselung versteht man den Einschluss relativ großer Abfallmengen, z.B. eines kompletten Abfallcontainers. Dabei werden die Abfälle mit einer lasttragenden Matrix entsprechender Steifigkeit umgeben, die ihrerseits nochmals durch einen fugenlosen Außenmantel geschützt ist.

Ökologischer Nutzen
Mit Stabilisierungs- und Verfestigungsverfahren werden die Handhabbarkeit und physikalischen Eigenschaften der Abfälle verbessert, die Oberflächen, über die Schadstoffe ausgelaugt werden können, verringert oder die Löslichkeit gefährlicher Abfallinhaltsstoffe begrenzt.

Anwendbarkeit
Verfahren auf Zementbasis: Diese Verfahren eignen sich insbesondere zur Behandlung von metallhaltigen Abfällen, da aufgrund des hohen pH-Werts der Zementmischung Schwermetallverbindungen weitgehend zu unlöslichen Metallhydroxiden umgesetzt werden. Bei verbrauchten Katalysatoren liegen die Metallverbindungen größtenteils als Hydroxide vor, was zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit und Stabilität des so erzeugten Betons beitragen kann. Andrerseits kann die Anwesenheit organischer Verunreinigungen das Abbinden des Betons beeinträchtigen, wodurch sich gewisse Einschränkungen für diesen Entsorgungsweg ergeben.

Thermoplastische Verfahren: Die Anwendung dieser Verfahren ist im Allgemeinen auf trockene, feste Abfälle begrenzt. Nicht geeignet sind diese Verfahren für Abfälle, die folgende Komponenten enthalten:

- organische Chemikalien (die als Lösemittel wirken können)
- oxidierende Salze (diese können mit organischen Substanzen reagieren und das Matrixmaterial schädigen; bei erhöhten Temperaturen sind diese Gemische leicht entzündlich)
- dehydratisierte Salze (z.B. Bei den zum Verarbeiten von Bitumen benötigten Temperaturen neigt Natriumsulfat zur Dehydratation. Wenn sich die Bitumenmatrix mit Wasser voll saugt, kann es zu einer Rehydratation des Natriumsulfats kommen, so dass das Bitumen aufquillt und aufbricht).

Vermischen mit Bitumen. Diese Entsorgungsmethode wird für verbrauchten FCC-Katalysator angewendet. Als Verfestigungsprodukt entsteht ein Asphaltzuschlagstoff mit geringen Anteilen an Katalysator, der im Straßenbau eingesetzt werden kann. Da die Katalysatorpartikel bei diesem Verfahren vollständig eingekapselt werden, ist eine Auslaugung so gut wie ausgeschlossen. Diese Methode eignet sich auch zur Behandlung kontaminierter Böden mit hohen Konzentrationen (bis zu 10 %) an hochsiedenden Kohlenwasserstoffen. Zu diesem Zweck wird der zu behandelnde Boden mit Bitumen vermischt, wobei ein Stabilisat entsteht, das im Straßenbau eingesetzt werden kann.

Chemische Stabilisierung. Diese Methode eignet sich zur Immobilisierung von wässrigen Schlämmen. Als Endprodukt entsteht ein pulverförmiges hydrophobes Material, das verdichtet werden kann. Das immobilisierte Produkt ist wasserabweisend, härtet mit der Zeit aus und weist häufig Eigenschaften auf, die eine Verwendung im Bausektor, z.B. für Fundamente, Tankbodenplatten, Aufkantungen von Tanktassen und im Straßenbau, ermöglichen.

Einkapselung: Diese Methode eignet sich zur in-situ Behandlung von auf dem Raffineriegelände abgelagerten Säureteeren und ölhaltigen Schlämmen, die ansonsten schwierig zu transportieren oder zu entsorgen sind. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, dass das erzeugte Stabilisat großvolumiger ist als der ursprüngliche Schlamm. Da dieses Verfahren vor Ort eingesetzt werden kann, kommt es für

Einzelanwendungen, wie z.B. die Sanierung von Raffineriegelände nach Stilllegung oder die Sanierung verschmutzter Flächen nach einem Ölunfall, in Betracht. Faktoren, die die Anwendung dieses Verfahren bestimmen, sind die geplante zukünftige Nutzung des Geländes sowie die lokalen Gesetze. Aufgrund der Vergrößerung des zu entsorgenden Abfallgewichtes ist dieses Verfahren weniger geeignet zur Behandlung von regelmäßig anfallenden Schlämmen.

Literatur
[115, CONCAWE, 1999]

4.25.7 Abfalllagerung

Die Zwischenlagerung von Abfällen vor der Entsorgung sollte in einer umweltverträglichen Weise unter Beachtung der Auflagen der örtlichen Überwachungsbehörde zu erfolgen. Sekundäre Umweltbelastungen, wie z.B. Geruchsbelästigung oder Grundwasserverschmutzung durch einsickerndes Regenwasser bzw. ablaufendes Sickerwasser sollten vermieden werden. Die Lagerung sollte vorzugsweise in geschlossenen Behältern, Containern oder Säcken erfolgen, die ihrerseits in einem Bereich zu lagern sind, der mit einer Tanktasse oder Umfassungswand und einer Entwässerung in ein geeignetes System versehen ist. Es versteht sich, dass für die Lagerung pyrophorer Abfälle spezielle Sicherheitsmaßnahmen zum Brandschutz erforderlich sind. Diese Abfälle sind feucht zu halten oder in verschlossenen bzw. stickstoffbeaufschlagten Behältern zu lagern.

5 BESTE VERFÜGBARE TECHNIKEN (BVT)

Zum Verständnis dieses Kapitels und seines Inhalts wird die Aufmerksamkeit des Lesers auf das Vorwort des vorliegenden Dokuments, insbesondere dessen fünften Abschnitt, gerichtet: „Anleitung zum Verständnis und zur Benutzung des Dokuments“. Die Bewertung der im vorliegenden Kapitel beschriebenen Techniken und der mit ihnen verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte bzw. Wertebereiche erfolgte iterativ in folgenden Schritten:

- Bestimmung der wichtigsten vom Sektor der Mineralöl- und Gasraffinerien ausgehenden umweltrelevanten Auswirkungen
- Prüfung der Verfahren mit der höchsten Relevanz für diese Umweltauswirkungen
- Bestimmung der besten Umweltschutzleistung auf der Grundlage der in der Europäischen Union und weltweit zur Verfügung stehenden Daten
- Prüfung der Bedingungen, unter denen diese Werte erreicht wurden, wie zum Beispiel Kosten, medienübergreifende Auswirkungen, wichtigste treibende Kräfte bei der Einführung dieser Verfahren
- Auswahl der besten verfügbaren Techniken (BVT) und der damit verbundenen Emissions- und/oder Verbrauchswerte für den Sektor Raffinerien im Allgemeinen gemäß Artikel 2 Absatz 11 und Anhang IV der Richtlinie

Bei allen diesen Schritten kam der Beurteilung durch Sachverständige des Europäischen Büros für die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU) und der jeweiligen Technischen Arbeitsgruppe eine entscheidende Rolle zu, auch die Form der Darstellung der Informationen im vorliegenden Dokument wurde maßgeblich von ihnen geprägt.

Ausgehend von dieser Bewertung werden im vorliegenden Kapitel die Verfahren und, soweit möglich, auch die mit der Anwendung der BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte vorgestellt, die als relevant für den Sektor insgesamt gelten und in vielen Fällen den derzeitigen Leistungsstand mancher Anlagen des Sektors widerspiegeln. Werden die „mit den besten verfügbaren Techniken verbundenen“ Emissions- und Verbrauchswerte angegeben, sind diese so zu verstehen, dass sie das Umweltschutzniveau verkörpern, das bei Anwendung der beschriebenen Verfahren im Sektor unter Berücksichtigung eines ausgewogenen Kosten-Nutzen-Verhältnisses gemäß der BVT-Definition zu erwarten ist. Sie stellen jedoch keine Emissions- oder Verbrauchsgrenzwerte dar und sind auch nicht als solche zu verstehen. In einigen Fällen mögen bessere Emissions- und Verbrauchswerte technisch durchaus erreichbar sein, aufgrund des Kostenfaktors oder ihrer medienübergreifenden Auswirkungen kommen sie jedoch nicht im gesamten Sektor als BVT in Frage. Dennoch können solche Werte in Sonderfällen aus bestimmten Gründen als gerechtfertigt erscheinen.

Die mit der Anwendung der BVT verbundenen Emissions- und Verbrauchswerte müssen gemeinsam mit den angegebenen Referenzbedingungen (z. B. Zeiträume für Mittelwertbildung) betrachtet werden.

Der Begriff der „mit der Anwendung der BVT verbundenen Werte“ ist von dem an anderer Stelle im vorliegenden Dokument verwendeten Begriff der „erreichbaren Werte“ zu unterscheiden. Wird ein Wert als bei Anwendung eines bestimmten Verfahrens oder einer Verfahrenskombination als „erreichbar“ beschrieben, so ist dies so zu verstehen, dass die Einhaltung dieses Wertes über einen längeren Zeitraum in einer gut gewarteten und betriebenen Anlage bzw. einem Prozess unter Verwendung dieser Techniken erwartet werden kann.

Soweit verfügbar, wurde die Beschreibung der Verfahren in den vorherigen Kapiteln auch durch Angaben zu den Kosten ergänzt, so dass eine ungefähre Vorstellung von der Größenordnung der Kosten vermittelt wird. Jedoch hängen die tatsächlichen mit der Anwendung eines Verfahrens verbundenen Kosten nicht unwesentlich von den im konkreten Fall gegebenen Bedingungen, wie zum Beispiel der Besteuerung, den erhobenen Gebühren und den technischen Merkmalen der betreffenden Anlage, ab. Eine umfassende Bewertung solcher standortspezifischer Faktoren kann im vorliegenden Dokument nicht vorgenommen werden. Liegen keine Kostendaten vor, so werden Schlussfolgerungen zur wirtschaftlichen Tragfähigkeit der Verfahren anhand von Beobachtungen an vorhandenen Anlagen gezogen.

Die im vorliegenden Kapitel aufgeführten allgemeinen BVT sollen als Vergleichsstandard für die Beurteilung der derzeitigen Leistung vorhandener Anlagen oder von Vorschlägen für neue Anlagen dienen. Auf diese Weise helfen sie bei der Bestimmung geeigneter „BVT-gestützter" Bedingungen für die Anlage oder bei der Festlegung allgemein bindender Vorschriften gemäß Artikel 9 Absatz 8. Voraussichtlich können neue Anlagen so konzipiert werden, dass sie das Niveau der hier vorgestellten allgemeinen BVT oder sogar noch bessere Werte erreichen. Es ist außerdem anzunehmen, dass in vorhandenen Anlagen je nach der technischen und wirtschaftlichen Anwendbarkeit der Methoden eine Annäherung an die Werte der allgemeinen BVT oder bessere Werte möglich sind.

Die BVT-Merkblätter enthalten keine rechtlich verbindlichen Werte, sondern sie dienen der Unterrichtung der Branche, der Mitgliedstaaten und der Öffentlichkeit darüber, welche Emissions- und Verbrauchswerte bei Anwendung bestimmter Verfahren erreicht werden können. In jedem einzelnen Fall sind die jeweiligen Grenzwerte unter Berücksichtigung der Zielsetzungen der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung wie auch lokaler Aspekte festzulegen.

Ergänzend zu den obigen Ausführungen lässt sich der im vorliegenden Dokument praktizierte Ansatz für die Beurteilung der BVT in den folgenden Schritten zusammenfassen:

1) Das Hauptkriterium für die Bestimmung der BVT ist die mit der jeweiligen Technik verbundene Umweltschutzleistung, wobei auch die medienübergreifenden Auswirkungen auf die Umwelt Berücksichtigung finden. Ferner muss ein als BVT in Frage kommendes Verfahren seine Anwendbarkeit im Raffineriesektor oder einem anderen Industriebereich nachgewiesen haben. Im letztgenannten Fall müssen die Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe zu dem Schluss gelangen, dass es keine technischen Einschränkungen für den Einsatz des betreffenden Verfahrens im Raffineriesektor gibt.
2) Ein als BVT in Frage kommendes Verfahren muss im betreffenden Sektor wirtschaftlich vertretbar sein. Dieses Kriterium gilt als erfüllt, wenn das Verfahren bereits mehrfach im Raffineriesektor oder ähnlich gelagerten Branchen eingesetzt wurde (je komplizierter und kostenintensiver das Verfahren ist, desto höher ist die Zahl der nachzuweisenden Anwendungsbeispiele).
3) Betriebsdaten und Anwendbarkeit sind Kriterien, die unter bestimmten Umständen den Einsatz der BVT einschränken. Manche dieser Einschränkungen werden zusammen mit den jeweiligen BVT aufgeführt (z. B. neue Anlagen gegenüber bestehenden). Probleme allgemeiner Art mit der Anwendbarkeit der Verfahren in vorhandenen Anlagen (z. B. räumliche Bedingungen, Betriebsprobleme) werden im vorliegenden Kapitel nur dann erwähnt, wenn sie sehr spezieller Art sind (in Kapitel 4 wird darauf eingegangen).

Wie an anderer Stelle und im Vorwort bereits erwähnt, sind, soweit dies möglich ist, in Kapitel 5 die Bereiche für die Emissions- oder Verbrauchswerte aufgeführt, die bei Anwendung eines als BVT in Frage kommenden Verfahrens oder einer Verfahrensgruppe erreicht werden können. Bei allen im vorliegenden Kapitel für die BVT genannten Emissionswerten handelt es sich, sofern nicht anders angegeben, um Tagesdurchschnittswerte. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Konzentrationswerte im Gas auf 3 % O_2 und trockene Bedingungen korrigiert. Kommt derzeit nur ein Verfahren als BVT in Frage, können die Emissions- und Verbrauchswerte wegen praktischer Unterschiede bei den Einsatzstoffen, dem Integrationsgrad, Verfahrensabweichungen oder sonstigen Umständen nicht als Einzelwert dargestellt werden. Handelt es sich bei den BVT um eine Verfahrensgruppe oder -kombination, wird für jedes Verfahren dieser Gruppe ein eigener Wertebereich angegeben. Die für die einzelnen Verfahren geltenden Bereiche werden jedoch zu einem Gesamtbereich zusammengefügt, der meist breiter als der eines einzelnen Verfahrens ist. Bezüglich mancher extremer Werte wurde angegeben, dass sie nur durch Kombination von mindestens zwei Verfahren erreicht wurden.

Die angegebenen Bereiche enthalten die niedrigsten in Kapitel 4 aufgeführten Emissionswerte, sofern diese nicht unter speziellen lokalen Umständen erreicht wurden. Der obere Wert des Bereichs entspricht nicht generell dem in Kapitel 4 angegebenen Höchstwert, sondern wird anhand der besseren Umweltschutzleistungswerte bestimmt. Berücksichtigt sind darin jedoch auch die Kosten für die Verringerung der Emissionen sowie die verfahrensbedingten Einschränkungen. Unter Berücksichtigung dieser Umstände entspricht der angegebene Bereich der BVT-Definition. Für bestimmte Verfahren sind die

prozentuale Reduzierung der Emissionen wie auch die entsprechenden Emissionswerte aufgeführt. Dabei bezieht sich die prozentuale Verringerung (auf der Grundlage der Werte der vorhergehenden Kapitel) auf die dem Verfahren innewohnenden Möglichkeiten. Ist das zu verarbeitende Einsatzgut stärker belastet, so ist eine höhere prozentuale Verringerung erforderlich, damit die mit den BVT verbundenen Emissionswerte erreicht werden können. Beide Vorgehensweisen haben ihren eigenen Anwendungsbereich und ihre Daseinsberechtigung und können sich während des Genehmigungsverfahrens als nützliches Hilfsmittel erweisen.

Bezüglich der Bestimmung des Höchstwertes für den Emissionsbereich im vorliegenden Kapitel vertreten die Branche und zwei Mitgliedstaaten eine abweichende Meinung. Sie sind der Auffassung, dass der Höchstwert in Kapitel 5 mit dem Höchstwert in Kapitel 4 übereinstimmen sollte. Sie begründen ihren Standpunkt damit, dass bei einem als BVT bewerteten Verfahren, das bereits in einer Anlage eingesetzt wird und zu einem bestimmten Wert führt, dieser Wert auch in den Bereich der mit diesem Verfahren verbundenen Emissionswerte aufgenommen werden sollte.

Hinweise für die Nutzer/Leser des vorliegenden Dokuments
Während der Erarbeitung des vorliegenden Merkblatts wurden von der Technischen Arbeitsgruppe verschiedene wichtige Fragen aufgeworfen und erörtert, die sich für die künftigen Nutzer/Leser als hilfreich erweisen können.

- Wegen der Komplexität von Raffinerien, der Vielfalt der unterschiedlichen Raffineriekonfigurationen und des hohen Prozessintegrationsgrades wird sehr empfohlen, bei der Suche nach der besten Lösung für eine bestimmte Raffinerie Kapitel 5 in Verbindung mit Kapitel 4 zu lesen. Um dem Leser dabei behilflich zu sein, wird in Kapitel 5 auf Kapitel 4 verwiesen.

- Da in Europa kaum mit dem Neubau von Anlagen zu rechnen ist, wird ein besseres Umweltschutzniveau normalerweise durch den Einsatz der BVT in bestehenden Anlagen erreicht. Diese Nachrüstungsmaßnahme wird oftmals als „Revamp“ bezeichnet. Im vorliegenden Dokument sind die Unterschiede zwischen neuen und vorhandenen Anlagen berücksichtigt, soweit diese relevant und quantifizierbar sind.

- Bezüglich eines integrierten Ansatzes in Raffinerien ist zu beachten, dass die Integration sowohl die Integration der Umweltaspekte der Einzelanlage als auch die der Raffinerie insgesamt umfasst. Dies zeigt sich bei der Planung des Neubaus einer Anlage oder des Ersatzes einer vorhandenen Anlage in einer Raffinerie darin, dass die neue Anlage Einfluss auf den Betrieb der meisten (wenn nicht sogar aller) anderen Anlagen in der Raffinerie hat und somit die Umweltschutzleistung der Raffinerie insgesamt beeinflussen wird.

- Die Anwendung bestimmter in den folgenden Abschnitten beschriebener Verfahren zur Verhinderung der Umweltverschmutzung (z. B. Ersatz eines Alkylierungsprozesses durch ein anderes Verfahren) in vorhandenen Anlagen ist in einigen Fällen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Dies liegt daran, dass die Umstellung von der derzeitigen Praxis zu einem umweltfreundlicheren Verfahren mit bestimmten umweltschutz- und betriebsbedingten Kosten (z. B. für die Außerbetriebsetzung) verbunden ist, die möglicherweise stärker ins Gewicht fallen als die Vorteile, die hinsichtlich Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit mit dem neuen Verfahren verbunden sind. Somit ist der Einsatz neuer Verfahren nur bei größeren Umbau- oder Änderungsmaßnahmen und in neuen Anlagen gerechtfertigt. In vorhandenen Anlagen können Faktoren wie räumliche oder höhenmäßige Beschränkungen den umfassenden Einsatz neuer Verfahren verhindern. Eine sachgerechte Bewertung der Anwendbarkeit eines Verfahrens kann nur vor Ort vorgenommen werden.

- Ungeachtet der Aussagen im vorherigen Abschnitt ist festzustellen, dass die in diesem Kapitel genannten Verfahren zur Emissionsvermeidung und -verminderung weitgehend sowohl bei bestehenden als auch bei neuen Anlagen in der Raffineriebranche eingesetzt werden können.

- Die Entscheidung, ob ein bestimmtes Produktions- oder Emissionsminderungsverfahren in einer Raffinerie eingesetzt werden sollte oder nicht, wird von zahlreichen Faktoren bestimmt. Bei Anwendung des vorliegenden Dokuments auf lokaler Ebene sind solche Faktoren wie die in der

Raffinerie hergestellten Produkte, die Art des verarbeiteten Erdöls und der Raffinerietyp zu berücksichtigen. Auch können sich die tatsächlichen Kosten eines Verfahrens an einem Standort von denen des gleichen Verfahrens an einem anderen Ort unterscheiden; selbst dann, wenn das gleiche Verfahren an einem Standort mehrfach zum Einsatz kommen soll, können in Abhängigkeit von der jeweiligen Situation (z. B. Unterschiede im Ofenlayout, in den räumlichen Gegebenheiten) beträchtliche Kostenunterschiede auftreten. Probleme, die sich in diesem Zusammenhang ergeben, können durch unabhängige Einrichtungen, z. B. Ingenieurbüros, geklärt werden. Eine sachgerechte Klärung kann jedoch nur auf lokaler Ebene erfolgen.

- Handelt es sich um eine bestehende Anlage, deren Umweltschutzleistung der der BVT nahe kommt, ist für die Entscheidung über die Einführung eines neuen Verfahrens zwecks Erreichen der BVT-Werte möglicherweise eine Differenzkostenwirksamkeitsanalyse angebracht (siehe nachfolgende Informationen zur Kostenwirksamkeitsanalyse).

- Neben den in diesem Kapitel genannten BVT gehören zu den BVT für Raffinerien auch Elemente anderer IVU-Dokumente und internationaler Regelungen. Besonders verwiesen wird in diesem Zusammenhang auf die BVT-Merkblätter Lagerung und Umschlag, industrielle Kühlsysteme, Monitoring und Großfeuerungsanlagen bei Einsatz handelsüblicher Brennstoffe (z. B. Erdgas, technisches Heizöl, Gasöl) in Raffinerien.

BVT-bezogene Fragen
Die Erarbeitung dieses Merkblatts führte zu mehreren grundlegenden Erkenntnissen, die für ein umfassendes Verständnis dieses Kapitels von Bedeutung sind.

Grundlage für den Vergleich von Raffinerien
Alle Raffinerien sind unterschiedlich in ihrer Konfiguration, der Prozessintegration, den Einsatzstoffen, der Einsatzstoffflexibilität, ihren Produkten und der Produktpalette, der Größe und Ausführung der Anlagen, ihren Kontrollsystemen und den Einrichtungen für den Umweltschutz. Weitere Gründe für die große Vielfalt an Konzepten, Ausführungen und Betriebsweisen von Raffinerien ergeben sich u.a. aus der Strategie des Eigentümers, der Marktsituation, dem Standort und dem Alter der betreffenden Raffinerie, ihrer historischen Entwicklung, der vorhandenen Infrastruktur und den geltenden Bestimmungen für den Umweltschutz. Gleichwohl sind auch Ansätze zu verzeichnen, die den Versuch der Normierung von Raffinerien unternehmen, zum Beispiel durch Zuweisung so genannter Komplexitätsindizes (siehe Abschnitt 1.3.1) als Hilfsmittel für den Vergleich der Leistung von Raffinerien unterschiedlicher Komplexität (siehe Anwendung in Abschnitt 3.1.2 und 3.10.1).

Kostenwirksamkeit
Bei der Beurteilung, ob ein in Kapitel 4 und 5 aufgeführtes Verfahren allgemein „verfügbar“ ist, erweist sich das Konzept der Kostenwirksamkeit unter Berücksichtigung der Investitions- und Betriebskosten als sinnvolles Hilfsmittel zur Beurteilung des jeweiligen Verfahrens hinsichtlich seiner Eignung als BVT im Vergleich zu alternativen Verfahren, die zu vergleichbaren Werten für die Vermeidung oder Verminderung der Umweltverschmutzung führen. Die verschiedenen Kostenwirksamkeitsanalysen (z. B. Kosten für die Reduzierung der SO_2-Emissionen um eine Tonne pro Jahr) können durch Festlegung so genannter „Referenzwerte für die Kostenwirksamkeit“ hilfreich sein. Solche Indikatoren für die Kostenwirksamkeit finden gelegentlich in anderen Branchen Anwendung. Einige der von der Technischen Arbeitsgruppe in diesem Zusammenhang zur Verfügung gestellten Daten sind in Kapitel 4 und im Anhang IV aufgeführt.

BVT- und Umweltschutzansätze
Bei der Erarbeitung des vorliegenden Dokuments erwies sich die Frage als überaus wichtig, wie die Problematik der Prozessintegration in einer Raffinerie zu berücksichtigen ist. Hier ergeben sich zwei Betrachtungsmöglichkeiten:

a) Der so genannte *Bottom-up-Ansatz*, der dem detaillierten analytischen Ansatz des vorliegenden Dokuments entspricht. In diesem Fall wird jeder Prozess bzw. jede Aktivität der Branche aus der Sicht des Umweltschutzes analysiert. Der Ansatz geht bereits davon aus, dass bestimmte Fragen die gesamte Anlage betreffen oder sich überall stellen können (so genannte horizontale Aktivitäten wie Energiesystem, Lagerung, Kühlung und integriertes Raffineriemanagement) und somit auch für die Anlage insgesamt zu analysieren sind.

b) Bei dem so genannten *Top-down*- oder Glocken-Konzept wird ein bestimmtes Umweltziel für die gesamte Anlage vorgegeben. Dieses Konzept findet gegenwärtig bei den Umweltschutzbestimmungen für Raffinerien, insbesondere hinsichtlich der Luftemissionen, Anwendung. Weitere Informationen sind in Abschnitt 4.15.2. zu finden.

Bei den Gesprächen der Sachverständigen der Technischen Arbeitsgruppe traten Meinungsverschiedenheiten zu Tage, die über den Rahmen der rein technisch-wirtschaftlichen Aspekte hinaus gingen. Diese lassen sich im Wesentlichen auf Unterschiede in den rechtlichen und administrativen Verfahren der Mitgliedstaaten zurückführen, die wiederum durch die unterschiedliche Verwaltungs- und Rechtskultur bedingt sind. Somit sollten die Unterschiede im Ansatz nicht im Rahmen der IVU-Rechtsstruktur als richtig oder falsch klassifiziert werden. Beide Ansätze sollten mit ihren jeweiligen Vorteilen im Genehmigungsverfahren respektiert werden und können sich in ihrer Anwendung eher ergänzen als ausschließen. Die Diskussion über beide Ansätze ergab jedoch eine Reihe wesentlicher Schlussfolgerungen:

- Der Vorteil des Bottom-up-Ansatzes besteht darin, dass die Bewertung der mit der Anwendung eines speziellen Verfahrens in einer separaten Verfahrenseinheit verbundenen Emissionswerte direkter ist und besser mit dem in anderen BVT-Merkblättern verwendeten Ansatz übereinstimmt. Er liefert der Genehmigungsbehörde ein klares Bild dessen, was als beste Umweltschutzleistung eines einzelnen Raffinerieprozesses bzw. einer Aktivität gilt und wie dieses Ziel erreicht werden kann. Dieser Ansatz verlangt dann, dass die Aspekte der Integration der gesamten Raffinerie aus den einzelnen Prozessen/Aktivitäten abgeleitet werden. Geschieht das nicht ordnungsgemäß, kann sich eine suboptimale Lösung ergeben. Dieser Ansatz geht davon aus, dass der Integrationsaspekt und der Glocken-Wert nur an Ort und Stelle richtig bewertet bzw. berechnet werden können.

- Der Top-down-Ansatz kann als wirksames übergeordnetes Hilfsmittel bei der Bestimmung der Prioritäten in der Anwendung von Umweltschutzverfahren in Anlagen eingesetzt werden, ohne dass dabei die komplexen wechselseitigen technisch-wirtschaftlichen Beziehungen in der Raffinerie berührt werden. Jedoch liefert er der Genehmigungsbehörde keine Hinweise darauf, welche umweltschutzrelevanten Ziele bei bestimmten Prozessen/Aktivitäten erreicht werden können oder wie ein bestimmtes umweltschutzrelevantes Ziel erreicht werden kann. Dieser Ansatz ermöglicht dem Betreiber Flexibilität bei den Mitteln und Wegen zum Erreichen eines Ziels.

- Beide Ansätze gehen davon aus, dass in der Praxis eine allgemeine Reduzierung der Gesamtemissionen durch kombinierte Maßnahmen erreicht wird, die auf die Umweltschutzleistung der „Prozesse/Aktivitäten“ (z. B. höherer Wirkungsgrad der Schwefelrückgewinnungsanlage, Anwendung von NO_x-armen Verfahren) und die Leistung der „integrierten/gesamten“ Anlage (z. B. effiziente Energienutzung, Brennstoffmanagement, Schwefelbilanz) gerichtet ist. Aufgrund der großen Unterschiede zwischen den Raffinerien können sich auch die Maßnahmen, die zu den geringsten Gesamtemissionen bei akzeptablen Kosten führen, von Anlage zu Anlage unterscheiden.

- Zwischen den beiden Ansätzen besteht eine direkte Verbindung. Je mehr Umweltschutzmaßnahmen getroffen werden, desto niedriger kann der Glocken-Wert sein. Anhang V enthält Beispiele für die Berechnung des Glocken-Wertes unter Berücksichtigung der mit den BVT verbundenen Emissionswerte für einzelne Prozesse/Aktivitäten.

Hinweise für das Verständnis des folgenden Teils des vorliegenden Kapitels

In den nachfolgenden Abschnitten des vorliegenden Kapitels werden die Schlussfolgerungen hinsichtlich der BVT für die Mineralölraffinerie- und Erdgasanlagenbranche in zwei Kategorien untergliedert. Während sich Abschnitt 5.1 mit den Schlussfolgerungen zu den allgemeinen BVT, die auf beide Sektoren Anwendung finden, befasst, enthält Abschnitt 5.2 Schlussfolgerungen zu den speziellen BVT für verschiedene analysierte Prozesse und Aktivitäten. Somit stellen die BVT für eine konkrete Raffinerie eine Kombination aus nicht anlagenspezifischen Elementen, die für Raffinerien insgesamt gelten (allgemeine BVT), und den anlagenspezifischen BVT dar, die auf den konkreten Fall zugeschnitten sind. Beide Ansätze werden sich unter praktischen Bedingungen eher ergänzen als im Widerspruch zueinander stehen.

5.1 Allgemeine (für die gesamte Raffinerie geltende) BVT

Eine Raffinerie besteht aus einer Vielzahl von einzelnen Verfahrenseinheiten. Die Art und Weise der Verbindung dieser einzelnen Einheiten in einer integrierten Raffinerie kann beachtliche Auswirkungen auf die Emissionen haben. Eine gut integrierte Raffinerie zeichnet sich durch eine vergleichsweise geringe Gesamtschadstoffemission aus. Bei der Bestimmung der BVT sind die Umweltauswirkungen der einzelnen Einheiten wie auch der gesamten Raffinerie zu berücksichtigen. Im vorliegenden Abschnitt sollen die Elemente für die Bestimmung der für die Raffinerien insgesamt geltenden BVT beschrieben werden. Er umfasst die für Mineralöl- und Gasraffinerien geltenden BVT, die sich auf das Umweltmanagement und allgemein die Verringerung der Emissionen in die Luft und in Gewässer sowie die Reduzierung fester Abfälle beziehen. Dieses Kapitel zeigt, dass das größte Umweltproblem der Raffinerien die Ableitungen in die Luft sind.

BVT für eine gute Organisation der Betriebsabläufe und Umweltmanagement:
Unter Bezugnahme auf die Unterabschnitte des Abschnitts 4.15 werden mehrere Umweltmanagementverfahren als BVT bestimmt. Sie stellen Verfahren dar, die der ständigen Verbesserung der Umweltschutzleistung dienen, und liefern die Grundlage für die Bestimmung, Übernahme und Anwendung bedeutsamer BVT-Optionen, auch wenn diese oftmals rein pragmatischer Natur sind. Diese Betriebsablauforganisation, die Managementverfahren und die Hilfsmittel verhindern in vielen Fällen Emissionen.

Zu den BVT gehören folgende Maßnahmen:

- Einführung und Umsetzung eines Umweltmanagementsystems (siehe Abschnitt 4.15.1). Ein gutes Umweltmanagementsystem könnte Folgendes einschließen:
  - Anfertigung und Herausgabe eines jährlichen Berichts über den erreichten Stand des Umweltschutzes. Ein solcher Bericht ermöglicht die Verbreitung erzielter Leistungsteigerungen im Umweltschutz und dient dem Informationsaustausch (Artikel 16 der Richtlinie). Externe Prüfungen können die Glaubwürdigkeit des Berichts unterstützen.
  - Übergabe eines jährlichen Plans zur Verbesserung der Umweltschutzleistungen an die Interessenvertreter. Ein solcher Plan stellt eine kontinuierliche Verbesserung sicher.
  - Durchführung kontinuierlicher Benchmarkings in Bezug auf effiziente Energienutzung und Energieeinsparung, Luftemissionen (SO_2, NO_x, VOC und Stäube), Wassereinleitungen und Abfallerzeugung. Ein Benchmarking der effizienten Energienutzung sollte ein internes System für Verbesserungen bei der Energienutzung oder Benchmarkings der Energieeffizienz innerhalb eines Unternehmens sowie zwischen mehreren Unternehmen mit dem Ziel kontinuierlicher Verbesserungen und des Lernens aus Erfahrungen beinhalten.
  - Jahresbericht der Massenbilanzdaten für den Einsatz und die Freisetzung von Schwefel über Emissionen und Produkte (einschließlich geringwertiger und nicht spezifikationsgerechter Produkte sowie weiterer Verwendungen) (siehe Abschnitt 4.23.5)
- Erhöhung der Stabilität des Anlagenbetriebs durch Anwendung fortgeschrittener Verfahrenssteuerungssysteme und Reduzierung von Anlagenstörungen mit dem Ergebnis der Minimierung der Zeiträume, in denen es zu erhöhten Emissionen kommt (z. B. Anfahr- und Abfahrvorgänge) (siehe Abschnitt 4.15.5)
- Anwendung guter Wartungs- und Reinigungspraktiken (weitere Informationen unter Abschnitt 4.15.3)
- Weckung von Umweltbewusstsein und Einbindung dieser Thematik in Schulungsprogramme (weitere Informationen unter Abschnitt 4.15.4)
- Umsetzung eines Überwachungsprogramms, das eine entsprechende Verfahrens- und Emissionskontrolle ermöglicht. Für weitere Informationen zur Überwachung, siehe Abschnitt 3.26 und das BVT-Merkblatt Überwachung. Ein solches System könnte die folgenden Elemente umfassen:
  - Kontinuierliche Überwachung relevanter Schadstoffe bei großen Volumenströmen mit stark veränderlichen Schadstoffkonzentrationen
  - Regelmäßige Überwachung oder Verwendung von emissionsrelevanten Parametern bei Strömen, die nur geringen Schwankungen unterliegen
  - Regelmäßige Kalibrierung der Messgeräte
  - Periodische Überprüfung der Messungen durch parallele Vergleichsmessungen

Verringerung der Luftemissionen
In der Praxis wird eine Verringerung der Gesamtemissionen in die Luft typischerweise durch kombinierte Anstrengungen in der Leistungsfähigkeit der „Prozesse/Aktivitäten“ (z. B. höherer Wirkungsgrad der

Schwefelrückgewinnungsanlagen, Einsatz von NO_x-armen Verfahren) und der „integrierten/gesamten“ Anlage (z. B. effiziente Energienutzung, Brennstoffmanagement, Schwefelbilanz) erreicht. Jedoch gibt es bei Anwendung des Glocken-Konzepts über eine Reihe von Emissionswerten, die mit den BVT in Verbindung gebracht werden können, keine einheitliche Auffassung. Dafür sind die folgenden Gründe zu nennen:
a) unterschiedliche Auffassungen über die Emissionsbereiche für die einzelnen Verfahren, b) unterschiedliche Auffassungen über die Glocken-Parameter (z. B. Konzentration oder Fracht, jährlich oder täglich, Einbeziehung oder Ausschließung bestimmter Verfahren), c) Art und Weise der Lösung des Flexibilitätsproblems, d) Umweltaspekte (z. B. Festlegung der Glocken-Parameter), e) Verschiedenartigkeit der europäischen Raffinerien (z. B. einfach bzw. komplex, Ölraffinerien bzw. Spezialraffinerien, 100%iger Einsatz von Gas gegenüber Einsatz eines hohen Prozentsatzes von flüssigem Brennstoff, Art der Einsatzstoffe usw.). In Anhang V werden mehrere Beispiele dieser Gründe aufgeführt. Kapitel 5 enthält jedoch verschiedene von der Technischen Arbeitsgruppe unterbreitete Vorschläge oder Vergleichsmaßstäbe. Diese Vergleichsbereiche werden zusammen mit dem zugehörigen Zeitrahmen für die Messwertmittelung aufgeführt (äußerst wichtig wie in Abschnitt 4.15.2 beschrieben).

Zu den BVT gehören folgende Maßnahmen:

- Verbesserung der energiewirtschaftlichen Effektivität (Verringerung des Ausstoßes aller während des Verbrennungsprozesses entstehenden Luftschadstoffe) durch Verbesserung von Wärmeintegration und -rückgewinnung in der gesamten Raffinerie, Anwendung von Energieeinsparungsverfahren und Optimierung der Energieerzeugung/des Energieverbrauchs (in Abschnitt 5.2.10 sind genauere Angaben dazu zu finden, wie das erreicht werden kann). Für die Quantifizierung der effizienten Energienutzung wurden drei Methoden bestimmt (siehe Abschnitt 3.10.1 und 4.10.1.1). Die sachgemäße Anwendung dieser Daten würde zu einer vergleichenden Beurteilung von Anlagen unter Berücksichtigung der lokalen Unterschiede zwischen den einzelnen Einrichtungen führen und somit zur Bestimmung von Bereichen, in denen Verbesserungen möglich sind. Die Technische Arbeitsgruppe lieferte Daten zu EII für lediglich zehn EU+-Raffinerien (siehe Schaubild 3.7). Die Angaben zu diesem Index zeigen, dass der Index für die Raffinerien weltweit zwischen 55 und 165 liegt. Dabei sind die niedrigeren Werte in den energieeffizienteren Raffinerien zu finden. Die von den zehn EU-Raffinerien angegebenen Werte liegen zwischen 58 und 94 und somit mit einer Ausnahme alle unter dem weltweiten Durchschnitt (92). Die niedrigeren Werte werden überwiegend dort erzielt, wo ein externer Austausch von Niedertemperaturwärme möglich ist. Die Technische Arbeitsgruppe gelangte zu dem Schluss, dass für den Vergleich der Energiewirtschaftlichkeit im Sektor eine transparente und standardisierte Methode der Berechnung der Effizienz in der Energienutzung erforderlich ist (siehe Kapitel Abschließende Bemerkungen).

- Verwendung von sauberem Raffinerieheizgas sowie von flüssigem Brennstoff kombiniert mit Verfahren zur Emissionsvermeidung und -verminderung (siehe Abschnitt 5.2.10) oder anderen Heizgasen wie Erdgas oder LPG, sofern für die Deckung des restlichen Energiebedarfs der Raffinerie erforderlich. Werden anstelle von flüssigen Brennstoffen gasförmige Brennstoffe verwendet, so lässt sich die dadurch herbeigeführte Verringerung der SO_2- und NO_x-Emission sowohl für einzelne Verarbeitungseinheiten als auch die Raffinerie insgesamt problemlos berechnen (siehe Abschnitt 4.15.2). Informationen zu den medienübergreifenden Auswirkungen und Einschränkungen hinsichtlich der Möglichkeit der vollständigen Umstellung auf Gas sind in Abschnitt 4.10.2.1 zu finden.

- Verringerung der Schwefeldioxidemissionen durch
  - Quantifizierung der Schwefelemissionen von verschiedenen Raffineriequellen zwecks Bestimmung der wichtigsten Emittenten im konkreten Fall (siehe Abschnitt 3.26). Diese Quantifizierung ist ein Element der Schwefelbilanz. Weitere Informationen über die Schwefelbilanz siehe Abschnitt 4.23.5.
  - Einsatz der BVT zur Verringerung der SO_2-Emissionen im Energiesystem, den FCC-Anlagen und Verkokungsanlagen (siehe Abschnitt 5.2)
  - Effizienter Betrieb der Schwefelrückgewinnungsanlage gemäß Abschnitt 5.2.23
  - Verringerung der SO_2-Emissionen kleiner Emittenten, sobald diese einen signifikanten Teil der Gesamtemissionen ausmachen und wenn eine solche Reduzierung kostengünstig ist (z. B. Abfackeln, Gase der in Öfen verbrannten Vakuumejektorgase) (siehe Abschnitt 4.23.5.7)

Die Technische Arbeitsgruppe konnte bei Anwendung des Glocken-Konzepts keinen gemeinsamen, mit dem Einsatz der BVT verbundenen Emissionsbereich bestimmen (Gründe siehe Einleitung des Abschnitts über die BVT zur Verringerung der Luftemissionen). Gleichwohl wurden mehrere Vergleichswerte festgelegt (siehe Abschnitt 4.15.2):

Glocken-Ansatz bei Bestimmung der Konzentration (alle Angaben in mg/Nm^3 und bei 3% O_2):

- Von einem Mitgliedstaat wurde angeführt, dass die vollständige Anwendung der BVT zu einer Glocke von 60 - 200 (Tagesdurchschnittswert) führt.
- Zwei Mitgliedstaaten gaben an, dass die Anwendung der BVT auf der Grundlage der Berechnungen in Anhang V zu einer Glocke von 100 - 600 (Monatsdurchschnittswert) führt.
- Ein weiterer Mitgliedstaat schlug einen Glocken-Wert von 850 vor (Tagesdurchschnittswert).
- Zwei Mitgliedstaaten setzten sich ausgehend von der derzeitigen Praxis für einen Glocken-Bereich von 800 - 1200 (Monatsdurchschnittswert) ein.
- Die Branche schlug entsprechend dem derzeitigen Stand der Leistungsfähigkeit der europäischen Raffinerien einen Glocken-Bereich von 1000 – 1400 (Jahresdurchschnittswert) vor.

Glocken-Ansatz bei Bestimmung der Frachten (alle Angaben in t SO_2/Mio. t Durchsatzleistung):

- Von einem Mitgliedstaat wurde angeführt, dass die vollständige Anwendung der BVT zu einem Glocken-Bereich von 50 – 230 (Jahresdurchschnittswert) führt.
- Ein Mitgliedstaat schlug ausgehend vom oberen Quartil der spezifischen Emissionswerte 40 bestehender EU-Raffinerien einen Glocken-Wert von 50 - 210 (Jahresdurchschnittswert) vor.

Die genannten Wertebereiche weisen eine große Streubreite auf, und bei einem Vergleich der Tages-, Monats- und Jahreswerte sind Widersprüche erkennbar (die Jahreswerte müssten die niedrigsten sein).

Ein Mitgliedstaat ist mit dem vorstehend beschriebenen Ansatz der Betrachtung der Schwefeldioxidemissionen für die Raffinerie insgesamt nicht einverstanden und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Anwendung.

- Verringerung der Stickoxidemissionen durch
  - Quantifizierung der NO_x-Emissionsquellen zwecks Bestimmung der wichtigsten Emittenten (z. B. Öfen und Kessel, Regeneratoren der FCC-Anlagen und Gasturbinen) im konkreten Fall (siehe Abschnitt 3.26)
  - Einsatz der BVT zur Verringerung der NO_x-Emissionen im Energiesystem und in der FCC-Anlage (siehe entsprechende Abschnitte in 5.2)

Die Technische Arbeitsgruppe konnte bei Anwendung des „Glocken-Konzepts“ keinen gemeinsamen, mit dem Einsatz der BVT verbundenen Emissionsbereich bestimmen (Gründe siehe Einleitung des Abschnitts über die BVT zur Reduzierung der Luftemissionen). Gleichwohl wurden mehrere Vergleichswerte festgelegt (siehe Abschnitt 4.15.2):

Glocken-Ansatz bei Bestimmung der Konzentration (alle Angaben in mg/Nm^3 und bei 3% O_2):

- Vom einem Mitgliedstaat wurde angeführt, dass die vollständige Anwendung der BVT zu einer Glocke von 70 - 150 (Tagesdurchschnittswert) führt.
- Ein Mitgliedstaat gab an, dass die Anwendung der BVT auf der Grundlage der Berechnung in Anhang V zu einer Glocke von 100 - 200 (Monatsdurchschnittswert) führt.
- Ein Mitgliedstaat schlug für die Glocken-Werte bei Anwendung der BVT 150 (monatlich) und 200 (täglich) vor.
- Zwei Mitgliedstaaten schlugen ausgehend von der derzeitigen Praxis einen Glocken-Wert von 250 - 450 vor (Monatsdurchschnittswert).
- Die Branche empfahl entsprechend der derzeitigen Leistungsfähigkeit der europäischen Raffinerien einen Glocken-Bereich von 200 – 500 (Jahresdurchschnittswert).

Glocken-Ansatz bei der Bestimmung der Fracht (alle Angaben in t SO_2/Mio. t Durchsatzleistung):

- Ein Mitgliedstaat schlug ausgehend vom oberen Quartil der spezifischen Emissionswerte 40 bestehender EU-Raffinerien einen Glocken-Wert von 20 - 150 (Jahresdurchschnittswert) vor.
- Von einem Mitgliedstaat wurde angeführt, dass die vollständige Anwendung der BVT zu einem Glocken-Bereich von 80 - 170 (Tagesdurchschnittswert) führt.

Die genannten Wertebereiche weisen eine große Streubreite auf, und bei einem Vergleich der Tages-, Monats- und Jahreswerte sind Widersprüche erkennbar (die Jahreswerte müssten die niedrigsten sein). Ein Mitgliedstaat ist mit dem vorstehend beschriebenen Ansatz der Betrachtung der Stickstoffoxidemissionen in der Raffinerie insgesamt nicht einverstanden und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Anwendung.

- Verringerung der staubförmigen Emissionen durch:
  - Quantifizierung der Quellen von staubförmigen Emissionen (insbesondere Öfen und Kessel, Regeneratoren der FCC-Anlagen und Verkokungsanlagen) zwecks Bestimmung der wichtigsten Emittenten in jedem einzelnen Fall (siehe Abschnitt 3.26)
  - Minimierung der staubförmigen Emissionen beim Umschlag von Feststoffen (Verladung/Entladung von Katalysatoren, Koksumschlag, Schlammtransport) durch Anwendung geeigneter Betriebsführungs- und Kontrollmethoden (siehe Abschnitt 4.5.9.4, 4.7.8, 4.7.11, 4.25.1 und 4.25.3)
  - Einsatz der BVT zur Verringerung der staubförmigen Emissionen im Energiesystem, in den FCC-Anlagen und Verkokungsanlagen (siehe Abschnitt 5.2)

In der Technischen Arbeitsgruppe wurden zu den staubförmigen Emissionen bei Anwendung des Glocken-Konzepts kaum Informationen ausgetauscht, da dieses Konzept vorrangig auf die SO_x- und NO_x-Emissionen und weniger auf die staubförmigen Emissionen angewandt wird. Aus diesem Grund werden auch keine Zahlenangaben vorgelegt. Einige Vergleichswerte sind jedoch in Abschnitt 4.15.2 aufgeführt.

- Verringerung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen durch:
  - Quantifizierung der Emissionsquellen flüchtiger organischer Verbindungen (z. B. mittels DIAL) zwecks Bestimmung der Hauptemittenten in jedem einzelnen Fall (weitere Informationen siehe Abschnitt 3.26)
  - Durchführung von Lecksuch- und Reparaturprogrammen oder ähnlichen Maßnahmen. Ein gutes Lecksuch- und Reparaturprogramm umfasst die Bestimmung der Art der durchzuführenden Messung, der Häufigkeit der Messungen, des Typs der zu prüfenden Komponenten, des Typs der in Frage kommenden Leitungen, welche Leckstellen zu reparieren und wie schnell Maßnahmen zu ergreifen sind (weitere Informationen siehe Abschnitt 4.23.6.1).
  - Anwendung eines Entleerungssystems für Wartungszwecke (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
  - Auswahl und Einsatz von Ventilen mit geringer Leckagerate, wie Ventile mit Graphit- oder einer äquivalenten Dichtung (besonders wichtig für Regelventile), in Leitungen, die Medien mit hohem Dampfdruck führen (siehe Abschnitt 4.23.6.1).
  - Einsatz von Pumpen mit geringer Leckagerate (z. B. dichtungslose Ausführungen, Doppeldichtungen, Gasdichtungen oder gute mechanische Dichtungen) für Produktleitungen, die Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck führen (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
  - Verringerung des Einsatzes von Flanschen (leichter in der Planungsphase umsetzbar), Einsatz von Dichtringen bei undichten Flanschen und Einsatz von hoch beständigen Dichtungen (feuerfest) bei Flanschen (von besonderer Bedeutung bei Wärmetauschern) (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
  - Verschließen offener Entlüftungs- und Ablassventile mittels Blindverschluss, Stopfen oder Deckel (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
  - Führung von Überdruckventilleitungen mit potenziell hohen VOC-Emissionen zur Fackel (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
  - Führung von Kompressorentlüftungsleitungen mit potenziell hohen VOC-Emissionen zurück zum Verfahren. Sollte dies nicht möglich sein (z. B. Entlüftung von abseits gelegenen Kompressorteilen), Rückführung zur Fackel der Raffinerie zwecks Verbrennung (siehe Abschnitt 4.23.6.1)
  - Sicherung vollkommen geschlossener Kreisläufe bei allen Routineprobenahmegeräten (Definition der Routineprobenahmegeräte siehe Abschnitt 4.23.6.1), bei denen die Möglichkeit des Entstehens von VOC-Emissionen besteht
  - Verringerung des Abfackelns (siehe Abfackeln in Abschnitt 5.2.23)
  - z. B. Abdeckung der Abscheider, Becken und Einlassbereiche und Leitung der Abgase in die Abwasserbehandlungsanlage. Einige dieser Verfahren können bei nicht fachgerechter

Konzipierung und Umsetzung den effektiven Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage beeinträchtigen oder zu Sicherheitsbedenken führen. Aus diesem Grunde sind bei der Nachrüstung dieser Verfahren technische Probleme möglich. Sie können Bestandteil von Maßnahmen zur Verringerung der Geruchsbelästigung sein (siehe Abschnitt 4.24.4).

- Einsatz der BVT zur Verringerung der VOC-Emissionen bei der Lagerung und beim Umschlag (siehe Abschnitt 5.2.21)

Bei der Verringerung der Schadstoffeinleitungen in Gewässer gehören folgende Maßnahmen zu den BVT:

- Anwendung eines wasserwirtschaftlichen Managementsystems (als Bestandteil des Umweltmanagementsystems) zwecks Verringerung
  - der in der Raffinerie verbrauchten Wassermenge durch:

Wasserart	**Vergleichswerte für den Wasserverbrauch und die Emission (Jahresdurchschnittswerte) (m^3/t Durchsatz)**
Frischwassereinsatz [1]	0,01 – 0,62[2]
Prozessabwasser [1]	0,09 – 0,53[2]
Anmerkungen: 1 Eine Definition der Wasserarten hinsichtlich ihrer Inhaltstoffe ist in Abschnitt 3.15 zu finden. Wie in Abschnitt 4.15.7.1 und 4.24.1 ausgeführt, hängen diese Werte maßgeblich vom Raffinerietyp ab und sind nicht auf den Einsatz der BVT zurückzuführen. Sie sollten als Vergleichswerte betrachtet werden. 2 Der obere Wert dieser Bereiche entspricht dem Durchschnitt von 63 europäischen Raffinerien. Siehe Abschnitt 4.24.1	

    - Optionen für die Integration der Wasserströme einschließlich Untersuchungen zur Wasserverbrauchsoptimierung (siehe Abschnitt 4.15.7.1)
    - Weitestgehende Wiederverwendung des aufbereiteten Abwassers (siehe Abschnitt 4.15.8.1)
    - Anwendung von Verfahren zur Reduzierung des in den Prozessen/Aktivitäten anfallenden Abwassers (siehe Abschnitt 5.2)

  - der Wasserverunreinigung durch
    - Trennung verunreinigter, wenig verunreinigter und nicht verunreinigter Wasserströme und, wenn möglich, der Entwässerungssysteme (Abschnitt 4.15.6, 4.24.1). Hierzu gehört das komplette System von Frischwasserversorgung, Regenwasser, Ballastwasser, Sanitärwasser, Prozesswasser, Kesselspeisewasser, Kühlwasser, Grundwasser wie auch die Abwassersammlung und -speicherung und die einzelnen Abwasserbehandlungssysteme (mechanische, biologische und weitergehende Behandlung). Ein Großteil dieses Wassers kann nach einer entsprechenden (Vor)behandlung ein und derselben Abwasserbehandlungsanlage zugeführt werden, wo eine Vermischung stattfindet. In vorhandenen Anlagen dürfte die Trennung sehr kostenintensiv sein, zudem muss für Erweiterungen entsprechendes Gelände zur Verfügung stehen.
    - Trennung von Durchlaufkühlwasser und Prozessabwasser bis nach dessen Aufbereitung (Abschnitt 4.8.1)
    - Gute Organisation der Betriebsabläufe und Wartung vorhandener Anlagen (im Rahmen des Umweltmanagementsystems. Verweis auf Abschnitt 4.15.3)
    - Verhinderung und Eindämmung von Ölaustritten (4.25.1, 4.15.3)
    - Anwendung von Verfahren zur Verringerung der Abwasserverunreinigung bei allen Prozessen/Aktivitäten (siehe Abschnitt 5.2).

- Erreichen der folgenden Parameter für den Ablauf aus der Abwasserbehandlungsanlage (siehe Tabelle 4.50 in Abschnitt 4.24.8)

Parameter	Konzentration (mg/l) (Monatsdurch-schnittswert)[2]	Fracht (g/t verarbeitetes Erdöl oder verarbeiteter Einsatzstoff)* (Jahresdurchschnittswert)
Gesamtkohlenwasserstoffgehalt	0,05 – 1,5[1]	0,01 – 0,75[1]
Biochemischer Sauerstoffbedarf (5 Tage ATU bei 20 ºC)	2 – 20	0,5 – 11
Chemischer Sauerstoffbedarf (2 Stunden)	30 – 125[3]	3 – 70[3]
Ammoniakstickstoff (als N)	0,25 – 10[4]	0,1 – 6
Gesamtstickstoff	1,5 – 25[5]	0,5 – 15[6]
Schwebstoffe (getrocknet bei 105 ºC)	2 – 50[7]	1 – 25
Gesamtmetalle (As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V, Zn)#	<0,1 – 4	

Der angegebene Bereich ist nicht so zu werten, dass der Gehalt an äußerst toxischen Metallen (z. B. As, Cd, Hg, Pb) Konzentrationen in dieser Größenordnung annehmen kann. Weitere Angaben zu den erreichbaren Werten für diese Metalle sind in Tabelle 4.50 in Abschnitt 4.24.8 zu finden. Zwei Mitgliedstaaten forderten eine Aufteilung dieser Metalle entsprechend ihrer Toxizität in zwei Gruppen. Ein Mitgliedstaat sprach sich dafür aus, für einzelne Metalle Bereiche anzugeben. Diese beiden letztgenannten Forderungen wurden nach der Vereinbarung der Technischen Arbeitsgruppe über den Gesamtmetallgehalt gestellt.

* Die unteren Belastungswerte sind von der Technischen Arbeitsgruppe angegebene tatsächliche Frachten von Raffinerien. Die oberen Werte wurden gemäß den Vergleichswerten für ein Prozessabwassermenge von 0,53 m^3/t (Durchschnittswert von 63 Raffinerien) berechnet. Die Fracht für eine bestimmte Raffinerie lässt sich problemlos anhand des Konzentrationswertes und der tatsächlichen Abflussmenge berechnen. Ein Mitgliedstaat ist mit den oberen Werten dieser Spalte nicht einverstanden, da diese seines Erachtens nach die tatsächlichen Werte der Raffinerien darstellen sollten, die unter den hier aufgeführten liegen. Die Branche hingegen vertritt die Auffassung, dass die hier genannten Belastungswerte generell keine mit der BVT verbundenen Emissionswerte sein sollten, sondern vielmehr Vergleichswerte, da sie vom Wassereinsatz der Raffinerie abhängig sind und ausgehend von einer willkürlichen Auswahl des durchschnittlichen Wassereinsatzes in 63 Raffinerien berechnet werden (der selbst auf Seite 399 des BVT-Merkblatts nur als Vergleichswert dargestellt ist). Gemäß Ausführungen in der * Fußnote dieser Tabelle lassen sich die tatsächlichen Belastungswerte einer Raffinerie „problemlos anhand des Konzentrationswertes und der tatsächlichen Abflussmenge berechnen“ und dann den Vergleichswerten gegenüberstellen, um die es sich dabei handeln sollte.

1 Bei den analytischen Methoden zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe sind Meinungsverschiedenheiten zu verzeichnen. Während angesichts der heute üblichen dreistufigen Abwasserbehandlung ein Mitgliedstaat und die Branche der Auffassung sind, dass für die tatsächlichen Betriebsdaten bestehender europäischer Raffinationsanlagen ein oberer Wert von 3 mg/l repräsentativ ist, schlug ein anderer Mitgliedstaat ausgehend von derzeitigen Leistungsfähigkeit vorhandener Anlagen im eigenen Land einen oberen Wert von 5 vor.

2 Von einem Mitgliedstaat wird gefordert, dass diese Werte die Tagesdurchschnittswerte sein sollten, da sie sich mit einer gut konzipierten und betriebenen Abwasserbehandlungsanlage problemlos erreichen lassen. Da die Branche jedoch ausschließlich Jahresdurchschnittswerte vorliegen hat, besteht sie auch auf diesen.

3 Ein Mitgliedstaat fordert für die Konzentration einen oberen Wert von 75 und für die Fracht einen Wert von 45, da der CSB-Gehalt in einer üblichen biologischen Behandlungsanlage um 90-97 % reduziert wird. Somit lässt sich in einer gut konzipierten und betriebenen biologischen Reinigungsanlage problemlos ein Wert von 75 erreichen.

4 Ein Mitgliedstaat beharrt auf einem oberen Wert von 5. Diese Werte sind mit Hilfe von Strippern und biologischer Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe erreichbar.

5 Die Branche vertritt den Standpunkt, dass die Denitrifikation in den Fällen, in denen der Stickstoff für das aufnehmende Gewässer kein problematischer Schadstoff ist, nicht als BVT gelten kann, da ihr ökologischer Nutzen für das aufnehmende Gewässer äußerst gering ist, während sowohl die Kosten in Euro (Investitionsausgaben) als auch die CO_2-Emissionen hoch sind.

6 Ein Mitgliedstaat fordert für den Bereich einen Höchstwert von 8 und zeigt (anhand tatsächlicher Daten), dass mit Hilfe eines Strippers oder einer Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe unschwer ein Wert unter 8 erreicht werden kann.

7 Von einem Mitgliedstaat wird ein oberer Wert von 30 gefordert, da der Gehalt an Schwebstoffen durch Sedimentation, Flotation, Filtration bzw. eine Kombination dieser Verfahren um 60 – 99,99 % reduziert werden kann.

- durch eine entsprechende Kombination von:
  - dreistufige Abwasserbehandlungsanlage, bestehend aus Schwerkraftabscheidung, fortgeschrittener physikalischer Abscheidung (z. B. Entspannungsflotation) und biologischer Behandlung (siehe Abschnitt 4.24.4-6)
  - Nitrifikations-/Denitrifikationsverfahren (siehe Abschnitt 4.24.6)
  - Sicherung einer ausreichenden Kapazität in der Auslegung der Abwasserbehandlungsanlage, um toxische Stoßbelastungen der biologischen Reinigungsanlage zu verhindern, z. B. durch Einsatz eines Puffertanks, Umleitungsbehälters, überdimensionierten Reaktors usw. (siehe Abschnitt 4.24.1)

- gute Verfahrenspraktiken und Organisation der Betriebsabläufe zwecks Verhinderung der Verunreinigung von Abwasser (siehe BVT oberhalb der Tabelle)
- Zusammenführung der aus verschiedenen Verfahren stammenden Abwässer mit vergleichbaren Eigenschaften zwecks Vorbehandlung (z. B. Aufbereitung des Sauerwassers aus der Primärdestillationsanlage, der FCC-Anlage, der Verkokungsanlage und aus anderen Sauerwasserquellen durch Strippen; siehe Abschnitt 4.24.1).

Im Bereich der Entsorgung fester Abfälle gehören folgende Maßnahmen zu den BVT:

- Einführung eines Systems für die Entsorgung fester Abfälle (als Teil des Umweltmanagementsystems) (siehe Abschnitt 4.25.1-2 und 4.15.1,3). Hierzu gehören:
  - jährliche Meldung der Abfallmengen
  - Umsetzung eines Maßnahmeplans für die Verringerung der anfallenden Abfallmengen einschließlich Recycling und/oder Rückgewinnung
  - Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage bei maximaler Leistung und gleichzeitiger minimaler Schlammproduktion (Abschnitt 4.24.6)
  - Sicherung einer guten Organisation der Betriebsabläufe
  - Einsatz der im demnächst erscheinenden BVT-Merkblatt zur Abfallthematik bestimmten BVT
- Verringerung von Leckagen und Verhinderung von bodenverunreinigenden Leckagen (im Rahmen einer guten Organisation der Betriebsabläufe (siehe 4.25.1). Hierzu gehören unter anderem:
  - Umsetzung eines Plans für die Verhinderung von Rohrleitungs- und Behälterleckagen (Bestandteil des Umweltmanagementsystems). Dieser Plan kann Inspektions- und Korrosionsüberwachungsmaßnahmen sowie Leckagenachweisgeräte, doppelte Böden usw. umfassen (siehe Abschnitt 4.25.1).
  - Durchführung einer Risikoanalyse zwecks Aufreihung möglicher unbeabsichtigter Leckagen nach ihrer Signifikanz (dabei zu berücksichtigende Elemente sind das Produkt in den Behältern/Rohren, das Alter der Ausrüstung, die Art des Bodens und des Grundwassers, die von der Leckage betroffen wären). Einstufung der Bereiche, in denen undurchlässige Flächen am dringensten benötigt werden, entsprechend ihrer Priorität. Erarbeitung eines mehrjährigen Gesamtplanes, der die erforderlichen Schritte umfasst (Abschnitt 4.25.1 und 4.15.6).
  - Projektierung neuer Anlagen mit einem Minimum an unterirdischer Rohrleitungsführung. Bei vorhandenen Anlagen sind die unterirdischen Leitungen in den oben bezeichneten Risikobewertungsprozess einzubinden (Abschnitt 4.25.1, 4.21.22).
- Anwendung von Verfahren zur Verringerung der bei den einzelnen Prozessen/Aktivitäten anfallenden Mengen an festen Abfällen (siehe Abschnitt 5.2)

5.2 BVT für Prozesse/Aktivitäten

In diesem Abschnitt werden die BVT-Elemente für alle im vorliegenden Dokument erfassten Prozesse/Aktivitäten beschrieben. Die Nummerierung der Überschriften der folgenden BVT-Abschnitte entspricht der in den vorherigen Kapiteln verwendeten Gliederung.

Für die Erstellung dieses BVT-Merkblatts war die Analyse der Produktionsverfahren aus der Sicht der Umwelt ebenso geboten wie der Vergleich eventuell vorhandener Alternativverfahren. Aufgrund fehlender Informationen konnte die letztgenannte Aufgabe jedoch nur in begrenztem Umfang erfüllt werden.

2. Bei der Alkylierung gehören folgende Maßnahmen zu den BVT:

- HF-Alkylierung. Infolge des Einsatzes von HF birgt dieses Verfahren ein hohes Risiko für das Bedienpersonal und die unmittelbare Umgebung in sich. Mit den BVT verbunden ist eine Verringerung der regulären HF-Emissionen auf einen Wert von < 1 mg/Nm^3 durch Abgaswäsche und auf Werte von 20 – 40 ppm F in den Abwässern nach AlF_3- oder CaF_2-Abscheidung. Aus den von der Technischen Arbeitsgruppe zur Verfügung gestellten Angaben lässt sich nicht ableiten, welcher Fluoridgehalt in den bei diesem Verfahren anfallenden Abfallstoffe erreicht werden kann (Abschnitt 4.2.1).
- Schwefelsäurealkylierung. Zu den BVT für dieses Verfahren gehören die Verringerung des Anfalls verbrauchter Schwefelsäure und ihre Regenerierung. Dabei kann es für die Regenerierung erforderlich sein, verbrauchte Schwefelsäure zu transportieren und zu lagern. Das bei diesem Verfahren entstehende Abwasser sollte vor seiner Einleitung in die Abwasserbehandlungsanlage neutralisiert werden (Abschnitt 4.2.2).

3. BVT für die Grundölproduktion:

Hinweis: Die Bestimmung der BVT für Vakuumdestillations- und Verarbeitungsanlagen unter Einsatz von Wasserstoff erfolgt im Zusammenhang mit den jeweiligen Vorgängen (Primärdestillation und Wasserstoff verbrauchende Verfahren).

Zu den BVT gehören folgende Maßnahmen:

- Einsatz von Verdunstungssystemen mit Dreifachwirkung in den Lösemittelrückgewinnungsbereichen der Entasphaltierungs-, Extraktions- und Entparaffinierungsanlagen. In einigen Fällen ist ein Übergang von der Zweifach- zur Dreifachwirkung aus technischen Gründen (Temperatur- und Druckanstieg) nicht möglich. Systeme mit Dreifachwirkung finden meist bei nicht verschmutzenden Einsatzstoffen (z. B. Paraffin) Anwendung (siehe Abschnitt 4.3.1).
- Verwendung von N-Methylpyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel bei der Aromatenextraktion. In einigen Fällen ist ein Wechsel von Furfurol zu NMP technisch oder ökologisch nicht gerechtfertigt, insbesondere bei der Herstellung von Grundölen mit einem niedrigen Siedepunkt (z. B. Transformatoröldestillate). Da mit der Umstellung auf ein anderes Lösungsmittel im Allgemeinen Änderungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Menge des Lösungsmittels erforderlich sind, führt ein solcher Schritt gewöhnlich zu äußerst hohen Kosten (siehe Abschnitt 4.3.2). Die Branche vertritt die Auffassung, dass angesichts der Aussagen im vorliegenden Dokument NMP und Furfurol gleichwertige Lösungsmittel sind. Ferner sei im BVT-Merkblatt keine Aussage getroffen worden, die einen Vorzug für eines der beiden Lösungsmittel begründet.
- Nutzung der Wasserstoff- und Paraffinbehandlung zur abschließenden Reinigung der Grundölströme, wenn eine abschließende Reinigung erforderlich ist. Wird die erforderliche Produktqualität durch die Wasserstoffbehandlung nicht erreicht, kann eine Bleicherdebehandlung gerechtfertigt sein, jedoch entstehen dabei feste Abfallstoffe (siehe Abschnitt 4.3.4,5).
- Soll die Zahl der Öfen reduziert werden, ist eine gemeinsame Heißölanlage für diese Lösungsmittelrückgewinnungssysteme in Erwägung zu ziehen (siehe Abschnitt 4.3.10). Bei separaten Schmierölraffinerien erleichtert dies im Falle der Verwendung von flüssigem Brennstoff die Anwendung einer Rauchgasbehandlung (siehe Abschnitt 5.2.10).
- Anwendung von Verfahren zur Verhinderung von VOC-Emissionen lösungsmittelhaltiger Systeme (z. B. Lagerung) und der Benchmarking-Methode bezüglich des Lösungsmittelverbrauchs (siehe Abschnitt 4.3.6-7).
- Anwendung der BVT in den Schwefelrückgewinnungsanlagen seperater Schmierölraffinerien (siehe Abschnitt 5.2.23).

- Prüfung, ob vor der Wiederverwendung des Abwassers aus der Aromatenextraktion eine Strippung durchgeführt werden kann (siehe Abschnitt 4.3.9).
- Berücksichtigung der Auswirkungen von Lösungsmitteln bei der Auslegung und beim Betrieb der Abwasserbehandlungsanlage. Dies kann als Teil des Wassermanagementprogramms betrachtet werden (siehe Abschnitt über die allgemeinen BVT und Abschnitt 4.3.2).
- Maßnahmen zur Verhinderung von Leckagen bei lösungsmittelhaltigen Systemen zur Verhinderung von Boden- und Grundwasserverunreinigungen durch die eingesetzten wasserlöslichen Lösungsmittel. Dies kann als Bestandteil des Abfallmanagementsystems betrachtet werden (siehe Abschnitt über die allgemeinen BVT und Abschnitt 4.3.7).

4. Bei der Bitumenherstellung gehören folgende Maßnahmen zu den BVT:

- Verringerung von Aerosol- und VOC-Emissionen (gilt als Bestandteil von Maßnahmen zur Geruchsbekämpfung) durch eines der beiden folgenden Verfahren:
  - Rückgewinnung des flüssigen Anteils des zu den Entlüftungsöffnungen geleiteten Aerosols bei der Lagerung und beim Mischen/Abfüllen von Bitumen (z. B. Nass-Elektroabscheider, Ölwäsche). Dieses Verfahren ist besonders dann geeignet, wenn die Entfernungen zwischen dem Lagerort und dem Misch-/Abfüllbetrieb gering sind (weitere Informationen siehe Abschnitt 4.4.2.3).
  - Verbrennung bei einer Temperatur über 800 ºC oder in Prozessfeuerungsanlagen (weitere Informationen siehe Abschnitt 4.4.2.2-3). Die Einbindung eines solchen Systems in eine vorhandene Verbrennungsanlage kann sich als technisch kompliziert erweisen.
- Anwendung von Maßnahmen zur Verhinderung von Leckagen (als Bestandteil des Abfallmanagements) als Abfallvermeidungsmaßnahme (siehe Abschnitt 4.4.4)
- Einsatz der BVT in den Schwefelrückgewinnungsanlagen in separaten Bitumenraffinerien (siehe Abschnitt 5.2.23)
- Anwendung der folgenden Verfahren in Anlagen mit Blasbitumen-Herstellung:
  - Aufbereitung der Kopffraktionen des Oxydationsreaktors zwecks Abscheidung von Luftschadstoffen (z. B. Öl, Feststoffe, VOC) (Bestandteil eines Programms zur Geruchsbekämpfung). Bei Anwendung einer Nasswäsche muss das im Nassabscheider verwendete Wasser vor seiner Wiederverwendung gereinigt werden. Wird die Verbrennung gewählt, kann das Abblasegas Prozessfeuerungsanlagen zugeführt werden (siehe Abschnitt 4.4.2.1).
  - Zuführung des abgeschiedenen Kondenswassers zum Sauerwasserstripper. Ausgehend von der Qualität und Quantität des erzeugten Wassers und einer möglichen Neudimensionierung des Sauerwasserstrippers ist eine solche Verfahrensweise in einigen Fällen aus wirtschaftlichen Gründen nicht zu vertreten (siehe Abschnitt 4.4.3).
  - Einleitung der kondensierten Kohlenwasserstoffe in das Slopölsystem der Raffinerie oder Anwendung einer alternativen Rückgewinnungsmethode (z. B. Schlammrückgewinnung) (siehe Abschnitt 4.4.2.2).

5. FCC

Eine FCC-Anlage ist im Allgemeinen Bestandteil einer Verarbeitungsanlage, die eine Gasaufbereitung, eine Aminwäsche für die leichten Gase (einschließlich C_3/C_4) und Aufbereitungsstufen für verschiedene andere Produktströme umfasst. Die Bestimmung der BVT für diese Aktivitäten erfolgt in den jeweiligen Punkten des vorliegenden Abschnitts (Gastrennverfahren, Wasserstoff verbrauchende Verfahren und Abgasbehandlung). Die wichtigsten speziellen BVT für die FCC-Anlage selbst (Reaktor, Regenerator, Fraktionierkolonne, Katalysatoraufnahme, Lagerung/Verladung, Nassgaskompressor, Absorber und Debutanisierkolonne) sind vorstehend aufgeführt. Bei den Lösungen und Maßnahmen ist ein integrierter Ansatz unter Berücksichtigung der anderen Anlagen erforderlich.

Zu den BVT gehören folgende Maßnahmen:

- Einbindung eines CO-Ofens/-Kessels bei partieller Oxydation. Unter diesen Bedingungen und ohne weitere Maßnahmen zur Emissionsverringerung sind CO-Emissionswerte von 50 - 100 mg/Nm^3 und NO_x-Emissionswerte von 100 – 300 mg/Nm^3 erreichbar (siehe Abschnitt 4.5.3). Niedrige CO- und NO_x-Werte werden in der Regel nicht gleichzeitig erreicht. Ein Mitgliedstaat fordert einen Emissionsbereich von 300 – 450 mg (NOx)/Nm^3, damit der Forderung nach den niedrigen CO-Werten entsprochen werden kann. Die Branche setzt sich weiterhin für einen Wert von 100 - 500 mg/Nm^3 ein, damit der gesamte in Abschnitt 4.5.3 aufgeführte Bereich erfasst wird.

- Überwachung und Regelung von O_2 (zumeist 2 %) bei vollständiger Verbrennung, was zu CO-Emissionen von 50 - 100 mg/Nm^3 und ohne nachgeordneten CO-Kessel von 300 - 600 mg NO_x/Nm^3 führt. Niedrige CO- und NO_x-Werte werden in der Regel nicht gleichzeitig erreicht (siehe Abschnitt 4.5.1).
- Verbesserung der Energieeinsparung durch:
  - Einsatz von Energierückgewinnungsmaßnahmen- (Expandern) im Regeneratorabgas. Bei kleinen oder Niederdruck-Expandern ist dieses Verfahren möglicherweise wirtschaftlich oder ökologisch nicht zu vertreten (siehe Abschnitt 4.5.5).
  - Einsatz von Abhitzekesseln zur Rückgewinnung eines Teils der Energie des von der FCC-Anlage erzeugten Rauchgases (siehe Abschnitt 4.5.5)
- Verringerung der NO_x-Emissionen auf 40 - 150 mg/Nm^3 (der untere Wert gilt nur bei Einsatz der selektiven katalytischen Reduktion und schwefelarmer Einsatzstoffe) durch eine geeignete Kombination der folgenden Verfahren:
  - Modifizierung der konstruktiven Ausführung und des Betriebs des Regenerators, insbesondere zwecks Vermeidung hoher Temperaturbelastungen an bestimmten Punkten. Dieses Verfahren kann zu erhöhten CO-Emissionen führen und ist ökologisch nicht vertretbar, wenn es eine größere oder vollständige Rekonstruktion voraussetzt.
  - Wasserstoffentschwefelung der Einsatzstoffe, wenn dieses Verfahren wirtschaftlich und technisch vertretbar ist (siehe Abschnitt 4.5.4). Bei vorhandener Freikapazität in der Aminwäsche, in der Claus-Anlage und vorhandenem Wasserstoff lässt sich dieses Verfahren leichter umsetzen (siehe Abschnitt 4.5.4).
  - Einsatz der selektiven nicht katalytischen Reduktion (SCNR) zur Reinigung des Rauchgases des Regenerators, wodurch eine Reduzierung der NO_x-Emissionen von 60 - 70 % erreicht wird (siehe Abschnitt 4.5.8.2)
  - Einsatz der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) zur Reinigung des Rauchgases des Regenerators, wodurch ein Verringerung der NO_x-Emission von 85 - 90 % erreicht wird. Die durch den Ammoniakschlupf entstehenden Emissionen betragen 2 – 5 mg/Nm^3. Gegen Ende der Katalysatorlebensdauer kann die Ammoniakschlupfkonzentration steigen (siehe Abschnitt 4.5.8.1).

  Bezüglich des NO_x-Emissionsbereichs wurden von den Mitgliedstaaten drei abweichende Meinungen vertreten. Ein Mitgliedstaat führt an, dass die selektive katalytische Reduktion stets angewandt werden könne und der obere Wert deshalb 100 mg/Nm³ betragen sollte. Ein anderer Mitgliedstaat fordert einen Bereich von 300 – 450 mg/Nm^3, da die Entscheidung für die katalytische Wirbelschicht-krackung in Abhängigkeit vom verarbeiteten Rohöl, der Raffineriekonfiguration und der Produktnachfrage getroffen werde. Folglich könnten die NO_x-Emissionen nicht ausschlaggebend für die Auswahl des jeweiligen Verfahrens für den Produktionsbetrieb sein. Ein dritter Mitgliedstaat spricht sich für einen Bereich von 10 – 450 (mg/Nm³) aus, da die selektive katalytische Reduktion und die selektive nicht katalytische Reduktion nicht in allen vorhandenen Anlagen anwendbar seien.

- Verringerung der staubförmigen Emissionen auf 10 – 40 mg/Nm^3 (Der obere Wert des Bereichs gilt für Einsatzstoffe mit einem äußerst geringen Schwefel-/Metallgehalt. Aufgrund der unzureichenden Zuverlässigkeit des Staubüberwachungssystems und der mit der Modernisierung der vorhandenen Elektrostaubabscheider verbundenen technischen Probleme ist der obere Wert möglicherweise kaum erreichbar. In diesen Fällen gilt ein Wert von 50 (mg/Nm³) als eher erreichbar bei einer entsprechenden Kombination folgender Verfahren:

  - tertiäre und mehrstufige Zyklone (Abschnitt 4.5.9.1)
  - Einsatz eines Elektrostaubabscheiders oder Wäschers für das Regeneratorgas der katalytischen Spaltanlage. Die mit BVT verbundene Abscheideleistung liegt bei 95 – 99 %. Angaben zufolge konnte der obere Wert bei der Gaswäsche noch nicht erreicht werden (Abschnitt 4.5.9.2, 4.5.10.2).
  - Reduzierung der Katalysatorfreisetzung an die Atmosphäre während der Beladung/Entladung (Abschnitt 4.5.9.4)
  - Wasserstoffentschwefelung der Einsatzstoffe, wenn dies wirtschaftlich und technisch vertretbar ist (siehe Abschnitt 4.5.4). Bei vorhandener freier Kapazität in der Aminwäsche, in der Claus-

Anlage und vorhandenem Wasserstoff lässt sich dieses Verfahren leichter umsetzen (siehe Abschnitt 4.5.4). Ferner wirkt es sich auf den Metallgehalt des Staubes aus.
- Verwendung eines abriebbeständigen Katalysators zwecks Verlängerung der Ersatzintervalle und Verringerung der staubförmigen Emissionen (siehe 4.5.6). Das kann sich negativ auf die Leistung der katalytischen Spaltanlage auswirken (siehe Absatz zu den Abfallstoffen).

- Verringerung der SO_2-Emission auf 10 - 350 mg/Nm^3 (der untere Wert des Bereichs ist nur bei Kombination von schwefelarmen Einsatzstoffen mit Rauchgasentschwefelung erreichbar) durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren:
  - Wasserstoffentschwefelung der Einsatzstoffe, wenn dies wirtschaftlich und technisch vertretbar ist (siehe Abschnitt 4.5.4). Bei vorhandener freier Kapazität in der Aminwäsche, in der Claus-Anlage und vorhandenem Wasserstoff ist dieses Verfahren leichter anwendbar (siehe Abschnitt 4.5.4).
  - Verwendung eines DeSOx-Katalysatoradditivs (siehe Abschnitt 4.5.10.1)
  - Rauchgasentschwefelung (Verfahren in Abschnitt 4.5.10.2-6 aufgeführt) des Regeneratorabgases mit einer Abscheideleistung von 95 – 99 % (das Ziel der Emissionsverringerung hängt von der Rohgasbelastung ab), insbesondere wenn die Entschwefelung der Einsatzstoffe nicht möglich ist.

  Ein Mitgliedstaat vertritt die Auffassung, dass die Rauchgasentschwefelung in jedem Fall anwendbar sei und der Bereich somit 10 - 100 (mg/Nm³) betragen solle.

- Verringerung der Einleitungen in Gewässer:
  - Wasserstoffentschwefelung der Einsatzstoffe, wenn dies wirtschaftlich und technisch vertretbar ist (siehe Abschnitt 4.5.4). Bei vorhandener freier Kapazität in der Aminwäsche, in der Claus-Anlage und vorhandenem Wasserstoff lässt sich dieses Verfahren leichter umsetzen (siehe Abschnitt 4.5.4).
  - Reduzierung des Wasserverbrauchs durch Wiederverwendung und Anwendung eines Kaskadensystems unter Berücksichtigung des Korrosionsverhaltens (siehe Abschnitt 4.5.7)
  - Wiederverwendung des Abwassers in Entsalzungsanlagen oder Einleitung in die Abwasserbehandlungsanlage (siehe Abschnitt 4.5.7)

- Verringerung der Abfallmenge durch
  - Verringerung der unkontrollierten Katalysatorverluste (in die Luft, bei der Elektroabscheidung sowie Ablagerungen auf den Produkt- und Slurrytankböden) durch ordnungsgemäße Entsorgung des verbrauchten Katalysators. Anwendung der Benchmarking-Methode (siehe Abschnitt 4.5.12)
  - Verwendung abriebbeständiger Katalysatoren zwecks Verlängerung der Auswechselintervalle und Reduzierung der staubförmigen Emissionen. Dies kann sich negativ auf die Leistung der katalytischen Spaltanlage auswirken (siehe 4.5.6).

  Ein Mitgliedstaat stimmt dem im vorliegenden Abschnitt beschriebenen Ansatz für die SO_x- und NO_x-Emissionen nicht zu und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Anwendung.

6. Zu den BVT für das katalytische Reformieren gehören folgende Maßnahmen:
- Zuführung des während der Katalysatorregenerierung erzeugten Regeneratorgases zu einer Gaswäsche. Der Wasserentnahmestrom von der Gaswäsche wird in die Abwasserbehandlungsanlage geleitet (Abschnitt 4.6.4).
- Optimierung der Menge chlorierter Aktivatoren bei der Regenerierung des Katalysators (siehe Abschnitt 4.6.3)
- Quantifizierung der Dioxinemissionen des Katalysatorregenerators. Weitere Angaben zur Dioxinabscheidung sind in Abschnitt 4.6.6 zu finden. Da alle Verfahren relativ neu und noch nicht weit verbreitet sind, ist eine weitere Erfassung von Daten zu Dioxinabscheideverfahren erforderlich (siehe Abschließende Bemerkungen).

7. Zu den BVT für die Verkokungsprozesse gehören folgende Maßnahmen:

- Einsatz von Abhitzekesseln zur Rückgewinnung eines Teils der bei der Verkokung/Kalzinierung erzeugten Wärme (siehe 4.7.1, 4.7.3-4)
- Erwägung des Einsatzes einer Flexicoking-Anlage (Fluid-Coking + Vergasung) zur Maximierung der Produktion von Heizgas und Verbesserung der Wärmeintegration in der Raffinerie. Soll dieses Verfahren angewandt werden, müssen die Anforderungen an Raffinerieprodukte erfüllt sein (siehe Abschnitt 4.7.4).
- Einsatz von Verkokungsanlagen als Alternative (weitere Alternativen sind z. B. die in Abschnitt 5.2.19 aufgeführten Rohöldestillationsanlagen) zur Beseitigung der öligen Slops und Schlämme (siehe auch die in Abschnitt 4.7.5 aufgeführten Beschränkungen)
- Umwandlung von COS des Koksgases der Flexicoker in H_2S (siehe Abschnitt 4.7.6)
- Einleitung des in den Verkokungsanlagen anfallenden Sauergases in die Schwefelbehandlung (siehe Abschnitt 4.7.6)
- Verringerung der staubförmigen Emissionen (metallhaltig):
  - Weitestgehende Erfassung und Recycling des bei den Verkokungsverfahren in der Raffinerie anfallenden Koksstaubes (siehe Abschnitt 4.7.8 und 4.7.11.1)
  - Sachgerechter Umschlag und Lagerung von Koks einschließlich der Errichtung von Windschutzvorrichtungen um das Rohkokslager oder Lagerung in umschlossenen Anlagen (siehe Abschnitt 4.7.8)
  - Abdeckung der Bandförderer und Unterdruckbetrieb über Filter (siehe Abschnitt 4.7.8)
  - Umschließung von Verladebereichen, Aufrechterhaltung von Unterdruck in diesen Bereichen und Absaugen der angesammelten Luft über Schlauchfilter oder Nutzung von in die Verladeanlagen integrierten Entstaubungseinrichtungen (siehe Abschnitt 4.7.8)
  - Verringerung des Staubgehalts der verschiedenen Rauchgase auf 10 - 50 mg/Nm^3 durch Einsatz von Elektrostaubabscheidern und/oder Zyklonen und/oder Filtern (siehe Abschnitt 4.7.9.1). Die Branche vertritt die Auffassung, dass die Elektrostaubabscheidung aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Koksteilchen nicht anwendbar ist und der obere Wert des Bereichs somit 100 (mg/Nm³) betragen sollte.
- Verringerung der SO_2-Emissionen der bei der Kalzinierung entstehenden Abgase auf 25 - 300 mg/Nm^3 durch Anwendung von Rauchgasentschwefelungsverfahren (Abscheideleistung >90 %) (siehe Abschnitt 4.7.9.2). Die Branche behauptet, dass der obere Wert bei Anwendung der Rauchgasentschwefelung und einer Abscheideleistung von 90 % nicht erreicht werden kann, da die Einsatzstoffe einen sehr hohen Schwefelgehalt aufweisen können. Sie schlägt deshalb vor, diesen Wert auf 500 (mg/Nm³) zu erhöhen.
- Verringerung der Emissionen in Wasser durch:
  - Verwendung von aufbereitetem Wasser aus der Abwasserbehandlungsanlage als Kühl-/Schneidwasser bei den verzögerten Verkokungs-/Kalzinierungsverfahren (siehe Abschnitt 4.7.7)
  - Stripping des bei der Verkokung entstehenden Abwassers vor der Einleitung in die Abwasserbehandlungsanlage (siehe Abschnitt 4.7.10.1)
- Verringerung der Abfallproduktion durch eine höhere Abscheidung von öligem Koksstaub(weitere Informationen in Abschnitt 4.7.10.2).

8. Zu den BVT für Kühlsysteme gehören folgende Maßnahmen:

- Anwendung der BVT aus dem BVT-Merkblatt „Kühlsysteme“
- Reduzierung des Bedarfs an Kühlleistungen in der Raffinerie durch Anwendung eines integrierten Ansatzes und Analyse der Wärmeoptimierung (in Verbindung mit den in Abschnitt 5.2.10, zweiter halbfetter Punkt aufgeführten BVT; siehe Abschnitt 4.10.1.3)
- Zur Maximierung der Wärmerückgewinnung Einsatz von Niedrigtemperatur-Wärmenutzungssystemen (z. B. Fernheizung, Heizung für industrielle Zwecke) bei vorhandenem Bedarf und günstigen wirtschaftlichen Ergebnissen (siehe Abschnitt 4.10.1.3)
- Prüfung der Möglichkeiten des Einsatzes von Luftkühlung bereits in der Entwurfsphase. Beschränkt wird die Anwendung durch Faktoren wie Lärmentwicklung, räumliche Anforderungen und klimatische Bedingungen (siehe Abschnitt 4.8.2).
- Weitestgehende Verhinderung von Ölleckagen, die in Kühlwasserabflüsse fließen (Durchlauf- oder Umlaufsysteme) (siehe Abschnitt 4.8.3)

- Trennung von Durchlaufkühlwasser und Prozesswasser bis nach der Aufbereitung des letztgenannten (siehe Abschnitt 4.8.1)

9. Zu den BVT für das Entsalzen gehören folgende Maßnahmen:

- Einsatz von mehrstufigen Entsalzern in neuen Anlagen. Möglicherweise ist die Umstellung existierender Anlagen auf mehrstufige Entsalzer ökologisch oder wirtschaftlich nicht vertretbar (siehe Abschnitt 4.9.1).
- Anwendung guter Entsalzungspraktiken (beschrieben in Abschnitt 4.9.1-3), die optimale nachgelagerte Verarbeitungsschritte (minimale Korrosion, Einhaltung der Produktspezifikationen und Verringerung der Katalysatorverunreinigung) und eine optimale Abwasserqualität (Öl- und N-Gehalt) gewährleisten
- Maximierung des Einsatzes von gebrauchtem Raffineriewasser für die Entsalzung (siehe Abschnitt 4.9.4)

10. BVT für das Energiesystem:

Wie in den vorherigen Kapiteln bereits erwähnt, werden im vorliegenden Abschnitt alle Anlagen behandelt, die Energie (entweder in Form von elektrischem Strom oder als Wärme) erzeugen. Somit ist dieser Abschnitt im Zusammenhang mit allen Abschnitten zu Prozessen/Aktivitäten oder auch der Analyse von Energieaspekten für die Raffinerie insgesamt zu betrachten.

Zu den BVT gehören folgende Maßnahmen:

- Einführung eines Energiemanagementsystems als Bestandteil des Umweltmanagementsystems (beschrieben im Abschnitt über die allgemeinen BVT) (siehe Abschnitt 4.10.1.2). Das Ziel ist eine effizientere Energienutzung in Raffinerien (siehe unten). Ein gutes Energiemanagementsystem kann folgende Elemente enthalten, die auch im Abschnitt Umweltmanagementsysteme (5.1) aufgeführt sind:
  - Darstellung der Energieeffizienz der Raffinerie und des Plans zu ihrer Verbesserung (im Rahmen des im Umweltmanagementsystem beschriebenen Umweltberichts)
  - Plan zur Verringerung des Energieverbrauchs (im Rahmen des im Umweltmanagementsystem beschriebenen Umweltberichts)
  - Vornahme von Einstufungen/vergleichenden Beurteilungen des Energieverbrauchs (im Rahmen des unter dem Umweltmanagementsystem beschriebenen Benchmarkings)
- Verbesserung der Energieeffizienz der Raffinerien (siehe allgemeine BVT). Verfahren, die zu einer effizienteren Energienutzung beitragen:
  - Anwendung effizienter Energieerzeugungsverfahren wie der Einsatz von Gasturbinen, GuD-/KWK-Anlagen, KWK-Anlagen mit integrierter Vergasung (IGCC), effizient ausgelegte und betriebene Öfen und Kessel und Ersatz ineffizienter Kessel und Öfen. In der Ausführungsphase des Austausches ineffizienter Kessel und Öfen sind bei der Bewertung der Kostenwirksamkeit und der Zeitplanung der Aktion, Faktoren wie Nachrüstbarkeit, Größe, tatsächliche Emissionsmengen, Alter und Restlebensdauer zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 4.10.3).
  - Maßnahmen zur Verbesserung des Verbrennungsvorgangs (siehe Abschnitt 4.10.1.2)
  - Abstimmung von Energieerzeugung und Verbrauch mittels rechnergestützten Steuerungsanlagen (siehe Abschnitt 4.10.1.3)
  - Optimierter Dampfeinsatz bei den Stripp-Verfahren und Einsatz von Kondenswasserabscheidern (siehe Abschnitt 4.10.1.4)
  - Verbesserung der Wärmeintegration der Prozesse/Aktivitäten durch Energieoptimierungsanalyse (siehe Abschnitt 4.10.1.3)
  - Verbesserung der Wärme- und Elektroenergierückgewinnung in der Raffinerie (siehe Abschnitt 4.10.1.3
  - Einsatz von Abhitzekesseln zur Reduzierung des Brennstoffverbrauchs bei der Dampferzeugung (siehe Abschnitt 4.10.1.3)
  - Bestimmung und möglichst Nutzung potenzieller Synergien außerhalb der Raffinerie (z. B. Fern-/Industrieheizung, Stromerzeugung) (siehe Abschnitt 4.10.1.3)
- Verwendung von sauberem Raffinerieheizgas sowie, sofern für die Deckung des restlichen Energiebedarfs der Raffinerie erforderlich, von flüssigem Brennstoff in Kombination mit Verfahren zur Emissionsvermeidung und -verminderung (siehe Abschnitt 5.2.10) oder von anderen Heizgasen

wie Erdgas oder LPG. Werden anstelle von flüssigen Brennstoffen gasförmige verwendet, so lässt sich die dadurch herbeigeführte Verringerung der SO_2- und NO_x-Emissionen sowohl für einzelne Verarbeitungseinheiten als auch für die gesamte Raffinerie problemlos berechnen (siehe Abschnitt 4.15.2). Informationen über die medienübergreifenden Auswirkungen und Einschränkungen einer vollständigen Umstellung auf Gas finden sich in Abschnitt 4.10.2.1.

- Erhöhung des Anteils sauberer Brennstoffe. Dies lässt sich durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren erreichen:
  - Erhöhung des Einsatzes von H_2S-armem Raffineriegas (20 - 150 mg/Nm^3 durch Aminwäsche) (siehe Abschnitt 4.10.2.1-2 und 4.23.5.1). Ein Mitgliedstaat fordert einen Bereich <500 – 1000 ppm für die vorhandenen Raffinerien, weil der H_2S-Gehalt von Raffinerieheizgas vernachlässigbar gering ist, wenn der „Glocken-Grenzwert“ beachtet wird.
  - Austarieren und Steuerung des Raffineriegassystems zwischen geeigneten Druckgrenzwerten zur Sicherung eines flexiblen Systems, wobei mit verfügbarem Frischgas (make-up) aus schwefelfreien Quellen wie LPG oder Importgas (siehe Abschnitt 4.10.2.1)
  - Anwendung moderner Steuer- und Regelungstechnik zwecks Optimierung der Leistung des Raffineriegassystems (siehe Abschnitt 4.10.11.3 und 4.10.12.1)
  - Abfackeln des Raffineriegases nur beim Anfahren/Abfahren/Störungs-/Notbetrieb. Während des normalen Betriebs sollte das Raffineriegas einer nutzbringenden Verwendung einschließlich Verkauf zugeführt werden (dies steht mit den Ausführungen zum Abfackeln am Ende dieses Kapitels in Verbindung) (siehe Abschnitt 4.23.7).
  - Aufbereitung und Reinigung des in der Raffinerie eingesetzten Schweröls zu schwefelarmem flüssigem Brennstoff. Wie im folgenden Abschnitt über die SO_2-Emission dargelegt, gelten auch emissionsmindernde Maßnahmen nach dem Verbrennen von flüssigem Brennstoff als BVT (siehe Abschnitt 4.10.2.3).
- Verringerung der CO_2-Emissionen durch:
  - Effizientere Energienutzung in der Raffinerie (siehe oben und Abschnitt über die allgemeinen BVT)
  - Erhöhung des Einsatzes von gasförmigen Brennstoffen mit höherem Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis (siehe Abschnitt 4.10.2.1)
- Verringerung der CO-Emissionen durch Einsatz effizienter Verbrennungsverfahren
- Verringerung der NO_x-Emissionen:
  - Durch Senkung des Brennstoffverbrauchs (Verbesserung der Energieeffizienz, siehe oben)
  - Durch Ersatz der vorhandenen Brenner durch NO_x-arme Ausführungen während eines längeren Betriebsstillstandes. Es sollten die für den jeweiligen Einsatz geeigneten Brenner mit dem geringsten NO_x-Ausstoß eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.10.4.1.2).
  - von heizgasgefeuerten Kesseln und Öfen auf 20 - 150 mg/Nm^3 (niedrigere Werte für Erdgas und höhere Werte für kleine Öfen mit Primärmaßnahmen. Zwei Mitgliedstaaten fordern einen oberen Wert von 100 (mg/Nm³), da dieser mit Hilfe von Primärmaßnahmen und selektiver katalytischer Reduktion erreicht werden kann.) durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren:
    - Öfen/Kessel mit leistungsfähiger Steuerung und hohem thermischen Wirkungsgrad (z. B. Regelung des O_2-Gehaltes) (siehe Abschnitt 4.10.3.1)
    - Low-NOx-Brenner (siehe Abschnitt 4.10.4.1-2)
    - Rauchgasrezirkulation in den Kesseln (siehe Abschnitt 4.10.4.3)
    - Wiederverbrennung (siehe Abschnitt 4.10.4.5)
    - Selektive katalytische Reduktion/selektive nicht katalytische Reduktion. Der Ammoniakschlupf, der mit der selektiven katalytischen Reduktion verbunden ist, beträgt 2 - 5 mg/Nm^3. Bei neuen Katalysatoren ist der untere Wert erreichbar; der Ammoniakschlupf nimmt mit zunehmendem Alter des Katalysators gewöhnlich zu (siehe Abschnitt 4.10.4.6-7).
  - von heizölgefeuerten Kesseln und Öfen auf 55 - 300 mg/Nm^3 (der untere Wert bezieht sich ausschließlich auf Kessel mit selektiver katalytischer Reduktion und der höhere Wert auf kleine Öfen mit Primärmaßnahmen. Ein Mitgliedstaat führt an, dass bei kleinen Öfen (<50 MW) ein Wert von 200 (mg/Nm³) erreicht werden kann und bei den großen Öfen und Kesseln (>50 MW) die Anwendung der selektiven katalytischen Reduktion gerechtfertigt ist, wodurch Werte unter 100 (mg/Nm³) erreicht werden können. Aufgrund des Stickstoffgehalts des Brennstoffs fordert ein anderer Mitgliedstaat einen Bereich von 200 – 400 (mg/Nm³)) durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren:

  - stickstoffarme Brennstoffe (in Verbindung mit einem geringen Schwefelgehalt) (siehe Abschnitt 4.10.2.3)
  - Low-NOx-Brenner (siehe Abschnitt 4.10.4.1-2)
  - Rauchgasrezirkulation in den Kesseln (siehe Abschnitt 4.10.4.3)
  - Nachverbrennungsverfahren (siehe Abschnitt 4.10.4.5)
  - Anwendung der selektiven katalytischen Reduktion/selektiven nicht katalytischen Reduktion bei flüssigen Brennstoffen, die schwerer als Gasöl sind. Als BVT wird ein Ammoniakschlupf von 2 - 5 mg/Nm^3 betrachtet. Der untere Wert ist bei Einsatz neuer Katalysatoren erreichbar, der Ammoniakschlupf nimmt mit zunehmendem Katalysatoralter gewöhnlich zu (siehe Abschnitt 4.10.4.6-7).
- von Gasturbinen auf 20 – 75 mg/Nm^3 bei 15 % O_2 (Die unteren Werte gelten für Erdgas und die höheren Werte für kleine Gasturbinen und Einsatz von Raffinerieheizgas. Ein Mitgliedstaat vertritt die Auffassung, dass der obere Wert durch Anwendung von Primärmaßnahmen und selektiver katalytischer Reduktion 35 (mg/Nm³) betragen sollte) durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren:
  - Einspritzen eines Verdünnungsmittels (siehe Abschnitt 4.10.4.4)
  - Trockenbrennkammern mit geringem NO_x-Ausstoß (siehe Abschnitt 4.10.4.2)
  - Selektive katalytische Reduktion. Als BVT wird ein Ammoniakschlupf von 2 - 5 mg/Nm^3 betrachtet. Der untere Wert ist bei Einsatz neuer Katalysatoren erreichbar, der Ammoniakschlupf nimmt mit zunehmendem Katalysatoralter gewöhnlich zu (siehe Abschnitt 4.10.4.6-7).

- Verringerung der staubförmigen Emissionen (bei Ölfeuerung enthalten die Schwebstäube Ni, V) auf 5 - 20 mg/Nm^3 durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren:
  - Senkung des Brennstoffverbrauchs (Verbesserung der Energieeffizienz, siehe oben)
  - Erhöhung des Einsatzes von Gas und flüssigen Brennstoffen mit geringem Aschegehalt (siehe Abschnitt 4.10.5.1)
  - Dampfzerstäubung flüssiger Brennstoffe (siehe Abschnitt 4.10.5.2)
  - Elektrostaubabscheider oder Filter für das Rauchgas der Öfen und Kessel bei Einsatz von Schweröl (siehe Abschnitt 4.10.5.3-4)

  Ein Mitgliedstaat fordert einen Staubemissionsbereich von 30 – 50 (mg/Nm³), da dies einer Emissionsverringerung von 95 % entspricht. Die Branche begründet einen Bereich von 5 - 50 mg/Nm^3 damit, dass dies dem gesamten in Kapitel 4 angegebenen Bereich entspricht.
- Verringerung der Schwefeldioxidemissionen:
  - durch Senkung des Brennstoffverbrauchs (Verbesserung der Energieeffizienz)
  - von Verbrennungsprozessen (Kessel, Öfen und Gasturbinen):
    - durch Erhöhung des Anteils sauberer Brennstoffe (Umstellung auf schwefelarmes Schweröl, Gasöl und schließlich Gas) (siehe BVT für saubere Brennstoffe am Anfang von Abschnitt 5.2.10)
    - auf 5 - 20 mg SO_2/Nm^3 bei Einsatz von gereinigtem Raffineriegas als Heizgas (20 – 150 mg H_2S/Nm^3) bei Überwachung des Schwefelgehalts von Raffinerieheizgas. Siehe auch die unterschiedlichen Auffassungen zur H_2S-Konzentration bei den BVT für das Raffinerieheizgas.
    - Erreichen eines durchschnittlichen Emissionswertes von 50 – 850 mg SO_2/Nm^3 (der untere Wert wird bei Rauchgasentschwefelung und weitgehender Wasserstoffentschwefelung aller Flüssigbrennstoffe erreicht) für den gesamten Raffinerieheizölbedarf durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren:
      - Wasserstoffentschwefelung der erforderlichen Menge flüssigen Brennstoffs (siehe Abschnitt 4.10.2.3)
      - Anwendung der Rauchgasentschwefelung (siehe Abschnitt 4.5.10 und 4.23.5.4). Dieses Verfahren ist bei großen Feuerungsanlagen und Kesseln kostengünstiger.

      Ein Mitgliedstaat führt an, dass die Rauchgasentschwefelung in einem jeden Fall einsetzbar sei und der obere Wert aus diesem Grund 200 (mg/Nm³) betragen sollte. Ein Mitgliedstaat und die Branche fordern, dass der Grenzwert nicht unter 1700 mg SO_2/Nm^3 liegen dürfe, was einem Schwefelgehalt des Heizöls von 1 % ohne Maßnahmen zur Emissionsverringerung entspricht.

- Senkung des Wasserverbrauchs durch:
  - Wiederverwendung von Dampfkondensat als Speisewasser für den Kesselspeisewasserentlüfter. Bei zu großer Entfernung zwischen dem Dampfkondensatsammler und der Kesselspeisewasserentlüftung ist diese Lösung nicht in jedem Falle kostengünstig (siehe Abschnitt 4.10.2.3).
  - Vorwärmung des Kesselspeisewassers mit Abwärme. Ist die Entfernung zwischen dem Kesselspeisewasser und der verfügbaren Abwärme zu groß, erweist sich diese Lösung im Vergleich zum erzielten ökologischen Nutzen in einigen Fällen als zu kostenaufwendig (siehe Abschnitt 4.10.2.3).

Ein Mitgliedstaat ist mit dem im vorliegenden Abschnitt dargelegten Lösungsansatz für die Verringerung der SO_x- und NO_x-Emissionen nicht einverstanden und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Anwendung. Ein weiterer Mitgliedstaat stimmt dem Ansatz des vorliegenden Abschnitts nicht zu und vertritt die Auffassung, dass der sich mit der Energieproblematik befassenden BVT das „Glocken-Konzept“ zugrunde liegen solle.

11. Zu den BVT für die Veretherung gehören folgende Maßnahmen:

- Anwendung der Wärmeintegration entweder in der Anlage selbst oder in der Raffinerie (siehe Abschnitt 4.10.1.3)
- Einsatz eines Vorratstanks oder Einsatz von Produktionsplanung zur Kontrolle des anfallenden Abwassers und zur Verhinderung von Störungen der biologischen Abwasserbehandlungsanlage (siehe Abschnitt 4.11.2)

12. Zu den BVT für die Gastrennungsverfahren gehören folgende Maßnahmen:

- Verbesserung der Wärmeintegration mit den prozessvorgelagerten Strömen unter Verwendung von Niedertemperaturwärmeströmen (siehe Abschnitt 4.12.1)
- Wiederverwendung von für die Regeneration von Molekularsieben verwendetem Heizgas (siehe Abschnitt 4.12.4)
- Verhinderung der Freisetzung von Odoranten in Umweltmedien während der Lagerung und des Umschlags (z. B. inertgasbeaufschlagte Lagerung) (siehe Abschnitt 4.12.5, 4.21.21)
- Verringerung der unkontrollierten VOC-Emissionen (siehe Abschnitt 4.12.3 und allgemeine BVT)

13. Zu den BVT für die Wasserstoff verbrauchenden Prozesse gehören die folgenden Maßnahmen:

- Planung und Nachrüstung (wenn möglich) von Hydrospaltanlagen (Reaktor und Fraktionierkolonne) in Anlagen mit hohem Wärmeintegrationsgrad , Nutzung von Energieoptimierungsanalysen und Anwendung eines vierstufigen Abscheidesystems (siehe Abschnitt 4.13.6)
- Wärmerückgewinnung aus Hochtemperatur-Verfahrensströmen im Abhitzekessel und Energierückgewinnung in Hochdruckanlagen (Entspannung von Flüssigkeiten) (Abschnitt 4.13.1-2,6-7)
- Einleitung H_2S-haltiger Abgase zu Aminsystemen und Schwefelrückgewinnungsanlagen (siehe Abschnitt 4.23.5.1)
- Einleitung von Abwässern, die H_2S und N-Verbindungen enthalten, in die jeweilige Abwasserbehandlungsanlage (siehe Abschnitt 4.24.1 und 4.15.6)
- Kontinuierlicher Katalysatorersatz bei Einsatzstoffen mit hohem Metallgehalt (siehe Abschnitt 4.13.4)
- Nutzung der Katalysatorregeneration in Zusammenarbeit mit den Katalysatorlieferanten/-herstellern, soweit dies möglich ist (siehe Abschnitt 4.25.3)

14. Zu den BVT für die Wasserstoffproduktion gehören folgende Maßnahmen:

- Erwägung des Einsatzes der Dampfreforming-Technologie mit Gasbeheizung bei neuen Anlagen einschließlich Rückgewinnung der Wärme des Dampfreformerabgases und Wärmeintegration von Lösungsmittelabsorber und Methanisierungsreaktor (siehe Abschnitt 4.14.1)
- Rückgewinnung des Wasserstoffs der Vergasungsprozesse von Schweröl und Koks, wenn diese Technologie in der Raffinerie eingesetzt wird (siehe Abschnitt 4.14.2)
- Anwendung von Wärmeintegrationssystemen in der Wasserstoffanlage (siehe Abschnitt 4.14.1)
- Einsatz von PSA-Purgegas als Heizgas in der Raffinerie (siehe Abschnitt 4.14.3)

15. BVT für das integrierte Raffineriemanagement

- Die in Abschnitt 4.15 bestimmten BVT erscheinen in Abschnitt 5.1 (allgemeine BVT).

16. Zu den BVT für die Isomerisation gehören folgende Maßnahmen:

- Einsatz der aktiven chloridunterstützten Technologie, wenn entsprechende Garantien für die Qualität der Einsatzstoffe und den Grad der Verunreinigung gegeben werden können (siehe Abschnitt 4.16.1) oder
- Einsatz anderer katalytischer Systeme (z. B. Zeolith) (siehe Abschnitt 4.16.2)
- Optimierung des Einsatzes chlorierter organischer Verbindungen zwecks Erhaltung der Katalysatoraktivität (siehe Abschnitt 4.16.1)

17. Zu den BVT für Erdgasanlagen gehören folgende Maßnahmen:

- Anwendung der allgemeinen BVT (Abschnitt 5.1) einschließlich einer guten Organisation der Betriebsabläufe und eines guten Umweltmanagements sowie der BVT für die Verringerung der Emissionen in die Luft und Gewässer sowie der Feststoffemissionen
- Anwendung der BVT für das Energiesystem (siehe Abschnitt 5.2.10)
- Anwendung der BVT für die Abgasbehandlung (siehe Abschnitt 5.2.23)
- Vorrangiger Einsatz von Heizgas einer verkaufsfähigen Qualität (normalerweise unter 5 mg H_2S/Nm^3) (siehe Abschnitt 4.17.1)
- Erwägung von Alternativen zur direkten Freisetzung von CO_2, insbesondere bei großen Kohlendioxidströmen (siehe Abschnitt 4.17.3)
- Umweltverträgliche Entsorgung des aus dem Rohgas gewonnenen Quecksilbers (wenn zutreffend) (siehe Abschnitt 4.17.7)

18. Zu den BVT für die Polymerisation gehören folgende Maßnahmen:

- Optimierung des Katalysatorverbrauchs (Abschnitt 4.18.1)
- Weitestgehende Wiederverwendung von Phosphorsäure (Katalysator) in der Raffinerie, z. B. biologische Abwasserbehandlung (siehe Abschnitt 4.18.2)
- Ordnungsgemäße Entsorgung des in der Anlage anfallenden nicht benötigten Katalysators oder Wiederverwendung an einem anderen Ort (siehe Abschnitt 4.18.2)

19. BVT für primäre Destillationsanlagen

Der wichtigste Raffinerieprozess ist die atmosphärische Rohöldestillation. Dieser komplizierte Prozess umfasst gewöhnlich einen Entsalzer, eine Gasanlage, Hydrorefininganlagen, Aminwäschen, einen Sauerwasserstripper und manchmal auch eine integrierte Hochvakuumeinheit. Somit sind die für die einzelnen Verarbeitungssysteme (Gasanlagen, Hydrorefininganlagen usw.) bestimmten jeweiligen BVT einzuhalten.

Zu den BVT gehören folgende Maßnahmen:

- Erhöhung der Wärmeintegration durch eines der folgenden Verfahren:
  - Entwurf hochintegrierter Anlagen (z. B. progressive Destillation) (siehe Abschnitt 4.19.1)
  - Erhöhung der Wärmeintegration zwischen der atmosphärischen Rohöldestillationsanlage und der Vakuumanlage oder den anderen Raffinerieprozessen (Abschnitt 4.19.2-3). Die folgenden Verfahren können angewandt werden:
    - Energieoptimierungsanalyse für die Rohölvorwärmung
    - Erhöhung des Rohöldestillationskolonnenumlaufs. Einsatz von Verdampfungsseiten-strippern mit Wärmeübertragungsöl anstelle von Dampfstrippung

- Erhöhung des Einsatzes von Flüssigkeitsringsvakuumpumpen und Oberflächenkondensatoren anstelle von Stufendampfstrahlejektoren für das Kopfprodukt des Vakuumturms. Dies ist besonders geeignet für die letzte Vakuumstufe, da sich die Vermeidung von Wasserverunreinigung auf die Umwelt hier besonders günstig auswirkt. Verringerung des Abwasserstroms/Transfers der darin enthaltenen Gefahrstoffe aus den Vakuumpumpen durch Wiederverwendung des Wassers oder durch abwasser-freie Verfahren. Siehe Anwendungsbeschränkungen und weitere Informationen in Abschnitt 4.19.4.
- Anwendung fortgeschrittener Verfahrenssteuerungen zur Optimierung des Energieeinsatzes (siehe Abschnitt 4.19.2-3)
- Einsatz von Rohöldestillationsanlagen als Alternative (eine weitere ist in Abschnitt 5.2.7 dritter halbfetter Punkt zu finden) zur Wiederaufarbeitung von Slopöl. Dieses Verfahren kann zu Problemen in der Entsalzungsanlage oder zur Verunreinigung der Wärmetauscher führen (siehe Abschnitt 4.19.8).

20. Zu den BVT für die Produktraffination gehören folgende Maßnahmen:

- Wasserstoffentschwefelung von Produkten, wenn bei neuen Anlagen eine Entfernung von Olefinen und Farbteilchen erforderlich ist (siehe Abschnitt 4.20.4)
- Erwägung des Einsatzes der katalytischen Entparaffinierung bei neuen Anlagen (siehe Abschnitt 4.20.6)
- Einführung eines effektiven Managementsystems für den Laugeverbrauch mit dem Ziel des minimalen Einsatzes frischer und des maximalen Einsatzes verbrauchter Lauge (siehe Abschnitt 4.20.1-2). Die folgenden Verfahren können eingesetzt werden:
  - Dem Recycling dienen die Aufkonzentrierung von Lauge durch Kaskaden und die Wiederverwendung verbrauchter Natronlauge nach Strippen.
  - Die Beseitigung erfolgt durch Einspritzen in die Entsalzungsanlagen (diese Option kann zu verstärkter Koksbildung führen, z. B. in den Visbreaker-Anlagen, wie in Abschnitt 5.2.22 vierter halbfetter Punkt dargelegt) oder Nachverbrennung der Restmengen verbrauchter Natronlauge bei hohem CSB (z. B. > 100 g/l).
- Nachverbrennung der bei Süßungsverfahren anfallenden verbrauchten Luft (im Rahmen von Maßnahmen zur Geruchsminderung) (siehe Abschnitt 4.20.3)

21. BVT für die Lagerung und den Umschlag von Raffinerieprodukten:

Anmerkung: Im vorliegenden Abschnitt gelten vorrangig Kohlenwasserstoffverbindungen als Raffinerieprodukte. Die Lagerung sonstiger in einer Raffinerie benötigter Stoffe wie Wasser, Lauge, Säuren usw. wird an dieser Stelle nicht behandelt.

Zu den BVT gehören folgende Maßnahmen:

- Einsatz der im BVT-Merkblatt für die Lagerung bestimmten BVT
- Sicherstellen, dass sich die bevorrateten Flüssigkeiten und Gase in Tanks oder Gefäßen befinden, die für den tatsächlichen Dampfdruck der bevorrateten Produkte geeignet sind (siehe BVT-Merkblatt Lagerung)
- Anwendung der BVT für die Behälter (siehe BVT-Merkblatt Lagerung)
- Einsatz hocheffektiver Abdichtungen bei Schwimmdachtanks (siehe BVT-Merkblatt Lagerung)
- Lagerung der Chemikalien in Auffangwannen, bei unverträglichen Produkten sind separate Auffangwannen erforderlich (siehe BVT-Merkblatt Lagerung)
- Maßnahmen zur Emissionsverringerung bei der Tankreinigung (siehe Abschnitt 4.21.10-11)
- Anwendung der Regeln einer guten Organisation der Betriebsabläufe und eines guten Umweltmanagements (siehe Abschnitt 5.1 und 4.15.3)
- Verringerung der Tankanzahl und des -volumens durch entsprechende Kombination der folgenden Verfahren: Inline Blending, Integration der verfahrenstechnischen Anlagen, Zusammenarbeit mit Partnern in der Industrie. Dieses Verfahren lässt sich bei neuen Anlagen deutlich leichter umsetzen (siehe Abschnitt 4.21.7, 4.21.14, 4.15.5).
- Verbesserung des Dampfausgleichs und der Dämpferückführung bei Be-/Entladevorgängen, z. B. durch Dampfpendelleitungen, die den verdrängten Dampf aus dem Behälter, der gefüllt wird, in den Behälter leiten, der geleert wird. Einschränkungen in der Anwendbarkeit dieses Verfahrens ergeben sich zum Beispiel aus der Unverträglichkeit von Behälterdämpfen und dem Einsatz bei externen Schwimmdachtanks. Bei der Anwendbarkeit sind wirtschaftliche Aspekte, Typ und Größe des verwendeten Behälters (z. B. Tank, Straßentankwagen, Eisenbahnkesselwagen, Schiff), Art der Kohlenwasserstofffraktion und Häufigkeit des Tankeinsatzes zu berücksichtigen. Da dieses Verfahren in Verbindung mit dem im Folgenden aufgeführten Verfahren zu betrachten ist, sind beide bei einem Einsatz an einem konkreten Ort gemeinsam zu beurteilen (siehe Abschnitt 4.21.18).
- Dämpferückgewinnung (nicht anwendbar bei nichtflüchtigen Produkten) bei Tanks, Fahrzeugen, Schiffen usw. im stationären Einsatz und beim Ver-/Entladen. Die erreichten Emissionswerte hängen maßgeblich von der jeweiligen Anwendung ab, Rückgewinnungsraten von 95 - >99 % gelten jedoch als BVT. Sind Dämpferückgewinnungsanlagen für bestimmte Ströme nicht geeignet, gelten Dämpfeverbrennungsanlagen als BVT. Bei der Anwendbarkeit dieser BVT sind die Eigenschaften der Ströme wie Stoffart, Stoffverträglichkeit oder Menge zu berücksichtigen. Ferner sind wirtschaftliche Aspekte, Typ und Größe des verwendeten Behälters (z. B. Tank, Lastkraftwagen, Eisenbahnwaggon, Schiff), Art der Kohlenwasserstofffraktion und Häufigkeit des Tankeinsatzes in Betracht zu ziehen. Da dieses Verfahren in Verbindung mit dem vorgenannten Verfahren zu betrachten ist, sind beide bei

einem Einsatz an einem konkreten Ort gemeinsam zu beurteilen (siehe Abschnitt 4.21.16 und 4.23.6.2).

- Verringerung (des Risikos) der Bodenverunreinigung durch ein Inspektions- und Wartungsprogramm, zu dessen Elementen eine gute Organisation der Betriebsabläufe, Tanks mit doppeltem Boden, undurchlässige Auskleidungen, gute betriebsorganisatorische Verfahren (Entleerung, Probenahme, Tankböden) (als Bestandteil des Umweltmanagementsystems) gehören könnten (siehe Abschnitt 4.21.8 und Abschnitt 4.21.13)
- Montage von selbstabdichtenden Schlauchverbindungen oder Anwendung von Leitungsentleerungsverfahren (siehe Abschnitt 4.21.13)
- Montage von Schranken und/oder Verriegelungssystemen zur Verhinderung von Schäden an den Anlagen durch unbeabsichtigte Bewegungen oder Verfahren von Fahrzeugen (Straßentankwagen oder Eisenbahnkesselwagen) während des Verladebetriebs (siehe Abschnitt 4.21.13)
- Verfahren, die sicherstellen, dass die Verladearme erst dann betätigt werden, wenn sie sich ganz im Behälter befinden, wodurch beim Beladen von oben ein Verspritzen verhindert wird (siehe Abschnitt 4.21.13)
- Einsatz von Geräten oder Verfahren, die ein Überfüllen verhindern (siehe Abschnitt 4.21.13)
- Montage von unabhängigen Füllstandsalarmvorrichtungen zusätzlich zum normalen Tankmesssystem (siehe Abschnitt 4.21.13).

22. Zu den BVT für Visbreaking-Anlagen gehören folgende Maßnahmen:

- tiefe thermische Umwandlung, Einsatz von Hydrovisbreaking-Anlagen oder Soaker-Visbreakinganlagen (siehe Abschnitt 4.22.1-3)
- Süßen des aus der Visbreaking-Anlage kommenden Gases (siehe Abschnitt 4.22.4)
- Behandlung des Schwefelverbindungen enthaltenden Gases und Abwassers (siehe Abschnitt 4.22.4)
- Reduzierung der Koksbildung. Dies kann durch Regelung des Natriumgehalts des Einsatzgutes für die Visbreaker-Anlage oder durch Zugabe von die Koksbildung hemmenden Zusatzstoffen erfolgen (siehe Abschnitt 4.22.5).

23. BVT für die Abgasbehandlung:

Der vorliegende Abschnitt geht nicht auf Verfahren zur Verringerung der Luftemissionen ein. Diese werden in den Abschnitten für die allgemeinen BVT und die BVT für die einzelnen vorstehend genannten Prozesse/Aktivitäten behandelt. Aus der folgenden Tabelle ist ersichtlich, welches die wichtigsten Luftschadstoffe im vorliegenden Kapitel sind:

Luftschadstoff	***Abschnitt in diesem Kapitel, in dem die speziellen Luftschadstoffe in Verbindung mit den BVT aufgeführt sind***
CO	FCC-Anlage, Energiesystem
CO_2	Energiesystem
NO_x	allgemeine BVT, FCC-Anlage, Energiesystem
Stäube	allgemeine BVT, FCC-Anlage, Reformer, Verkokungsanlage, Energiesystem
SO_x	allgemeine BVT, FCC-Anlage, Verkokungsanlage, Energiesystem, Produktraffination, Visbreaking-Anlage
VOC	allgemeine BVT, Bitumen, Gastrennungsverfahren, Erdgasanlagen, Lagerung

Zu den BVT für die Aminwäsche gehören folgende Maßnahmen (siehe Abschnitt 4.23.5.1):

- Anwendung des regenerativen Aminverfahrens
- Wiederverwendung der Aminlösungen, wenn möglich
- Verringerung der H_2S-Konzentration im Raffineriegas auf einen Wert von 20 - 150 mg/Nm^3 (abweichende Auffassungen zum oberen Wert siehe Abschnitt 5.2.10 dritter halbfetter Punkt)
- Sicherung einer ausreichenden Kapazität für die Durchführung von Wartungsmaßnahmen und bei Störungen (z. B. Vorhandensein von Reserveanlagen, Lastabwurf, Notaminwäschen, Mehrfachwaschsysteme) (in Verbindung mit der zweiten BVT für Schwefelrückgewinnungsanlagen)
- Einsatz eines Vorratstanks oder des Mittels der Produktionsplanung zur Kontrolle des anfallenden Abwassers zur Verhinderung von Störungen der biologischen Aufbereitung (siehe BVT zur Verringerung der Wassereinleitungen)

Zu den BVT für Schwefelrückgewinnungsanlagen (Schwefelrückgewinnungsanlagen in Abschnitt 4.23.5.2) gehören folgende Maßnahmen:

- Einsatz einer stufenweisen Schwefelrückgewinnungsanlage einschließlich Restgasbehandlung mit einer Rückgewinnungsrate von 99,5 % - 99,9 % (ausgehend von der Sauergaszuführung zur Schwefelrückgewinnungsanlage). Der Bereich hängt von den Erwägungen zur Kostenwirksamkeit ab. Die oben genannte Rückgewinnungsrate sichert nach der Verbrennung im Abgas eine SO_2-Konzentration von 2000 – 400 mg/Nm^3 (siehe Abschnitt 4.23.5). Laut Angaben eines Mitgliedstaates kann die Rauchgasentschwefelung eingesetzt werden, wenn die Konzentration nach der Schwefelrückgewinnungsanlage 2000 mg/Nm^3 übersteigt und diese Emissionen einen signifikanten Teil der SO_2-Emissionen der Raffinerie ausmachen. Von einem Mitgliedstaat wird behauptet, dass die als BVT aufgeführten Rückgewinnungswerte für neue Anlagen gelten und bei den BVT für vorhandene Anlagen eine Rückgewinnungsrate von 98,5 – 99,5 % erreicht wird.
- Konzeptionierung der Schwefelrückgewinnung mit ausreichender Kapazität für die H_2S-Zuführung zur Anlage. Das lässt sich zum Beispiel durch wenigstens zwei parallele Schwefelrückgewinnungsanlagen erreichen, deren Gesamtleistung für alle normalen Betriebsbedingungen ausreichend ist, und zwar einschließlich des schwefelhaltigsten Rohöls, deren Verarbeitung am betreffenden Standort erwartet werden kann.
- Ausreichende Kapazität der Schwefelrückgewinnungsanlagen, die eine Durchführung der geplanten Wartungsmaßnahmen im Zweijahresrhythmus ohne signifikante Erhöhung der Schwefelemissionen ermöglicht
- Sicherung eines Auslastungsfaktors von mindestens 96 % einschließlich der geplanten größeren Wartungsmaßnahmen
- Einsatz moderner Kontroll- und Überwachungssysteme. Der Einsatz eines mit der Verfahrenssteuerung verbundenen Restgasanalysators (Rückführregelung) unterstützt einen optimalen Stoffumsatz bei allen Betriebsbedingungen der Anlage einschließlich Änderungen am Schwefeldurchsatz.
- Nutzung einer guten Brennzonenauslegung des Ofens, einer effektiven Ofentemperatur und effektiver Sauerstoffregelungssysteme, wenn die Abgase des Sauerwasserstrippers als Einsatzprodukt verwendet werden, da das Verfahren auch so auszulegen und umzusetzen ist, dass Ammoniak vollständig zersetzt wird. Bei einem Ammoniakdurchbruch können die Ammoniumsalze (z. B. Karbonat/Sulfat) Ablagerungen und die Zusetzung der Katalysatorbetten bewirken, so dass die Schwefelrückgewinnungsanlagen auf solche Erscheinungen zu überwachen sind.
- alternative H_2S/SO_2-Rückgewinnungs-/Abscheidungsverfahren (z. B. Eisenchelatbildung, Lösungsmittelextraktion, NaOH-Adsorption, Molekularadsorption) in Anlagen mit geringer H_2S-Produktion (< 2 t Schwefel pro Tag, wenn akzeptabel auch Verbrennung). Diese Optionen gehen mit signifikanten medienübergreifenden Auswirkungen wie Abfallerzeugung und Energieverbrauch einher. Von besonderer Relevanz ist diese BVT für separate Schmierölraffinerien, Bitumenraffinerien und einige Erdgasanlagen (siehe Abschnitt 4.3.5 und 4.3.8).

Zu den BVT für das Abfackeln gehören folgende Maßnahmen (siehe Abschnitt 4.23.7):

- Abfackeln als Sicherheitssystem (Anfahren, Stillsetzen und Notbetrieb)
- Sicherung eines rauchfreien und zuverlässigen Betriebs
- Verringerung des Abfackelns durch eine entsprechende Kombination der folgenden Verfahren:
  - Austarieren des Raffinerieheizgassystems
  - Installation eines Gasrückgewinnungssystems
  - Einsatz von Sicherheitsventilen hoher Integrität 5
  - Einsatz fortgeschrittener Verfahrenssteuerungen
- Verringerung der abzufackelnden Gasmenge durch gutes Management/gute Organisation der Betriebsabläufe

24. Zu den BVT für die Abwasserbehandlung gehören folgende Maßnahmen:

- siehe Abschnitt über die allgemeinen BVT

25. Zu den BVT für die Entsorgung fester Abfälle gehören folgende Maßnahmen:

- siehe Abschnitt über die allgemeinen BVT

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 those techniques that may appear in the near future and that may be applicable to the refinery sector.

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:

1. Large oil companies are cutting down on their R&D budgets, and are more and more 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 those techniques.
2. 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 novel processes;
3. The current tool box 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 will also continue and low margins will force refineries to look for cost savings.

Alkylation

Most of the safety and environmental concerns are related to the potential for a large release of HF or H_2SO_4. A solid acid catalyst would potentially overcome most of the drawbacks associated with liquid acid catalyst systems and open up a new area of marketing for alkylation. Numerous companies are putting a large R&D effort into the development of a new solid catalyst for the alkylation process.

Catalyst	**Technology**
BF_3/Al_2O_3	Grignard
SbF_5/SiO_2	Circulating bed + washing
Zeolite H-b	Grignard
CF_3SO_3H fixed in a porous carrier (silica)	Haldor Topsoe A/S

[61, Decroocq, 1997], [330, Hommeltoft, 2000]

Technology providers claim that these techniques will be ready in the market in one to two years.

Base oil production

A recently published new technology is the application of membranes for solvent recovery in the solvent extraction/dewaxing processes. Driving force is the reduction in energy consumption. [259, Dekkers, 2000]

Catalytic cracking

Some promising lines of investigation for the improvement of the environmental performance of catcrackers 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: 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) [259, Dekkers, 2000].
- deNOx additives in catcracker regenerators. low-NO_x additives. NO_x removal additives are an emerging technology that may have future applicability for NO_x control from FCC regenerators. The additives are added to the regenerator of the FCC to promote the destruction of NO_x by reaction of nitrogen oxides with carbon monoxide or coke. They are often especially promoted SO_x removal additives, providing the ability to simultaneously reduce the NO_x and SO_x emissions from the FCC regenerator. They have been investigated under laboratory conditions but have not been commercially demonstrated. These additives are attractive since they need no capital investment, although the operating cost for additive replacement is expected to be large. Some trials in USA have achieved NO_x reductions of 50 %.
- hot ceramic filters can be retrofitted to the underflow of third stage cyclones. Ceramic filters are only applied in niche applications.
- improvement of the catalyst separation by use of a magnet (Kellogg Tech company) [247, UBA Austria, 1998]
- other flue gas desulphurisation includes CanSolv's amine scrubbing system for SO_2 removal. It has not commercially proven application in FCC, but it's process appears quite promising and cost effective, especially at high sulphur.

Catalytic reforming

The current practice of application of continuously improved catalysts (supplied by catalyst manufacturers) is expected to continue. [259, Dekkers, 2000]

Energy system

Some promising lines of investigation for the improvement of the environmental performance of the energy systems are CO_2 abatement techniques (more information within the waste gas treatments). Others are the heat integration. The search for further energy improvements is continuing, with the current focus on attractive cogeneration opportunities and more complex heat integration.

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 t/yr that this process can increase by 40 % the total gasoline production, 1150 m^3/d of methanol and 795 m^3/d of C/H_2O slurry [12, Steinberg and Tung, 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 CO_2 generation is completely eliminated [12, Steinberg and Tung, 1992], [281, Steinberg, 2000].

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). This process has only been demonstrated at 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.

Integrated refinery management

Leak detection technology.
Smart LDAR. This device is able to detect (using laser technology) fugitive hydrocarbon emissions by real time video imaging of the equipment under surveillance. It allows the user to identify at a refinery the zones in which the greatest emissions are located so that an LDAR using sniffing techniques can focus on the high emission items. An API study has shown that 90% of fugitive emissions comes from 0.13% of the piping components (API analysis of refinery screening data. Publication 310, November 1997). This technology is under development and a number of technical issues need resolving before it is ready for use as a routine tool. The approach would considerably reduce the cost / benefit of a LDAR program by identifying swiftly the high leakers. Nevertheless these developments over conventional LDAR programmes are likely to come to fruition in the future term and progress should be monitored to see when they can be accepted as a good technique [115, CONCAWE, 1999].

Product treatments
A development to be mentioned is the biodesulphurisation of gas oil and even crude oil [259, Dekkers, 2000]

Waste gas treatments
Some developments to be mentioned are:
- sulphur dioxide removal by SO_2 capture from flue gas and conversion into liquid sulphur.
- biological H_2S removal [181, HP, 1998]
- particulate abatement techniques by new developments including ceramic filters (e.g. NGK, Japan) and a rotating particulate separator (Lebon & Gimbrair, the Netherlands)
- CO_2 abatement techniques.

Assuming refinery utilisation gradually increases and that product specification and abatement requirements continue to be more stringent, then CO_2 releases, if unabated, are likely to continue to rise, since measures to meet these requirements will require energy. In principle CO_2 emissions can be reduced by separation, collection and finding a useful application. Injection of CO_2 aiming at secondary and tertiary oil recovery is a potential possibility. Injection into sub-soil formations for storage or supply to greenhouses as a gaseous fertiliser product has also been suggested. However, considering the large quantities of CO_2 involved these projects will be very costly indeed. Moreover, these types of solutions can only partly alleviate the CO_2 emission issue.

Removal of CO_2 from Flue Gas Streams
Wet scrubbing using caustic soda for the removal of SO_2 / NO_x will effectively remove CO_2 as a carbonate. It should be noted, however, that to apply wet gas scrubbing for the sole purpose of removal of CO_2 would be largely self-defeating as the scrubbing process itself and the production of the scrubbing agents both require energy. A number of other licensed processes are available which will remove CO_2 from flue gases using a solvent that can be recycled, typically methylethylamine (MEA). After absorbing the CO_2 in a scrubbing system, the solvent is thermally regenerated, releasing the CO_2. This could then be compressed, liquefied and sent to underground disposal. Present indications are that the high energy requirements of this type of scheme will discourage its general use.

Disposal of CO_2
Unlike the abatement of other pollutants no feasible technology exists for the removal of carbon dioxide from flue gases. A number of disposal options are, however. under scientific consideration. For technical, ecological and economic reasons, a viable solution is not yet available, but this option is currently being investigated by certain major operators and the International Energy Agency (IEA).

Emerging technologies under consideration are:

- disposal in the deep ocean
- disposal in deep aquifers
- disposal in exhausted oil and gas reservoirs
- disposal as a solid in an insulated repository.

7 ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Allgemeines
Die Raffinerien in der Europäischen Gemeinschaft weisen hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Umwelt deutliche Unterschiede auf, so dass der Ausgangspunkt in jedem Einzelfall ein anderer ist. Auch unterscheiden sich Wahrnehmung und Prioritätensetzungen von Umweltproblematiken.

Zeitlicher Ablauf der Arbeiten
Die Arbeit am vorliegenden Merkblatt zu den BVT begann mit einer Auftaktsitzung am 10. and 11. Juni 1999. Zum Entwurf des BVT-Merkblatts bzw. Teilen davon fanden mehrere Konsultationen unter Einbeziehung der Technischen Arbeitsgruppe statt. Im Februar 2000 wurde der erste Entwurf der Kapitel 1 bis 4 sowie 6 und folgende Kapitel zur Konsultation versandt. Auf der Plenarsitzung im Juni 2000 wurde beschlossen, einen weiteren Entwurf des Kapitels 4 und der Einleitung zu Kapitel 5 zur Konsultation herauszugeben. Der Versand dieses Teilentwurfs erfolgte im Oktober 2000. Der zweite vollständige Entwurf wurde im Januar 2001 herausgegeben, und nach einem weiteren Treffen der Technischen Arbeitsgruppe von 6.-8. Juni 2001 wurde die Arbeit abgeschlossen. Nach dieser Beratung fand eine weitere Anhörung zu Kapitel 5, der Zusammenfassung und den Schlussbemerkungen statt.

Informationsquellen
Bei der Erarbeitung des vorliegenden Dokuments wurden mehr als 350 einzelne Informationen berücksichtigt. Dabei sind acht Berichte von Behörden und der Branche als die wichtigsten Informationsquellen zu betrachten. Zudem wurden 17 Besuche vor Ort durchgeführt, es fanden Beratungen von Untergruppen statt, und zahlreiche weitere Informationen von Anlagenbauern und aus Publikationen flossen in den Prozess ein. Später dann wurden die Stellungnahmen zu den Entwürfen zur wichtigsten Informationsquelle. Die Angaben des BVT-Merkblatts konnten auf diese Weise ergänzt, modifiziert oder bereichert werden.

Die Mehrzahl der der Technischen Arbeitsgruppe vorgelegten Informationen zu den Technologien ist den Verfahren zur Verringerung der Emissionen im Allgemeinen gewidmet. Zur Umweltverträglichkeit der als BVT in Frage kommenden Produktionsverfahren und insbesondere zu den Emissions- und Verbrauchswerten, die mit diesen Verfahren erreicht werden können, wurden kaum Angaben gemacht. Zumeist stammten diese Informationen von Technologieanbietern oder aus der allgemeinen Literatur.

Grad des Konsenses
Bei der Raffineriebranche handelt es sich um einen großen und komplizierten Sektor, in dem mit Ausnahme Luxemburgs alle Mitgliedstaaten vertreten sind. Die Größe und Komplexität finden ihren Ausdruck in der Vielzahl der im BVT-Merkblatt behandelten Prozesse/Aktivitäten und der Anzahl der BVT (über 200). Die Tatsache, dass nur zu 27 dieser über 200 BVT keine einheitliche Auffassung erzielt werden konnte, zeigt, dass die Schlussfolgerungen von einer klaren Mehrheit der Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe getragen werden. Bezüglich der abweichenden Meinungen zu 27 BVT betrifft ein Fall die allgemeine Einleitung zu Kapitel 5, elf die allgemeingültigen BVT und weitere fünfzehn die speziellen BVT. Diese Fälle sind nachfolgend einzeln aufgeführt.

	BVT, zu denen es abweichende Auffassungen gibt	Abweichende Auffassung vertreten von	Abweichende Auffassung
1	Einleitung zu Kapitel 5	Branche + 2 MS	Bei der Bestimmung des oberen Wertes des Emissionsbereiches in diesem Kapitel brachten die Branche und zwei Mitgliedstaaten eine abweichende Meinung zum Ausdruck. Sie vertreten die Auffassung, dass der obere Wert in Kapitel 5 dem in Kapitel 4 bestimmten oberen Wert entsprechen sollte. Ihrer Meinung nach sollte bei einem als BVT geltenden Verfahren, das bereits in einer Anlage eingesetzt wird und zu einem bestimmten Wert führt, dieser Wert auch in den Bereich der mit diesem Verfahren verbundenen Emissionswerte aufgenommen werden.
ALLGEMEINGÜLTIGE BVT			
2	Verringerung der SO_2-Emissionen	1 MS	Ein Mitgliedstaat stimmt dem Ansatz der Gesamtbetrachtung aller Schwefeldioxidemissionen einer Raffinerie nicht zu und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Umsetzung.
3	Allgemeine Verringerung der NO_x-Emissionen	1 MS	Ein Mitgliedstaat stimmt dem Ansatz der Gesamtbetrachtung aller Stickstoffoxidemissionen einer Raffinerie nicht zu und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Umsetzung.
4	Tabelle Einleitungen in Gewässer *Gesamtmetalle*	3 MS	Zwei Mitgliedstaaten fordern eine Aufteilung der Metalle in zwei Gruppen entsprechend ihrer Toxizität. Ein weiterer Mitgliedstaat vertritt die Auffassung, dass Bereiche für die einzelnen Metalle angegeben werden sollten. Diese beiden Forderungen wurden nach der Vereinbarung zum Gesamtmetallgehalt in der Beratung der Technischen Arbeitsgruppe gestellt.
5	Tabelle Einleitungen in Gewässer *monatlich:*	1 MS + Branche	Ein Mitgliedstaat spricht sich für die Verwendung der Tagesdurchschnittswerte aus, da diese Zahlen mit einer gut konzipierten und betriebenen Abwasserbehandlungsanlage problemlos erreicht werden können. Die Branche hingegen setzt sich für Jahresdurchschnittswerte ein, da alle ihre Angaben auf dem Jahresdurchschnitt basieren.
6	Tabelle Einleitungen in Gewässer *Berechnung des oberen Wertes des Umweltbelastungs-bereichs*	1 MS + Branche	Ein Mitgliedstaat ist mit den in dieser Spalte angegebenen oberen Werten nicht einverstanden, da sie den in einer Raffinerie tatsächlich erreichten Werten entsprechen sollten, die unter den hier aufgeführten liegen. Die Branche hingegen ist der Meinung, dass die angegebenen Belastungswerte generell keine mit der Anwendung von BVT verbundenen Emissionswerte sein sollten, sondern vielmehr Referenzwerte, da sie vom Wassereinsatz der Raffinerie abhängig sind und auf einer willkürlichen Auswahl der durchschnittlichen Wasserverbrauchswerte von 63 Raffinerien beruhen (der selbst auf Seite 401 des BVT-Merkblatts nur als Vergleichswert aufgeführt ist). Gemäß Ausführungen in der * Fußnote im BVT-Merkblatt lassen sich die tatsächlichen Belastungswerte einer Raffinerie „problemlos anhand des Konzentrationswertes und der tatsächlichen Abflussmenge berechnen“ und dann mit den Referenzwerten vergleichen, um die es sich dabei handeln sollte.
7	Tabelle Einleitungen in Gewässer *Gesamtkohlen-wasserstoffgehalt*	2 MS + Branche	Während angesichts der heute üblichen dreistufigen Abwasserbehandlung in Europa ein Mitgliedstaat und die Branche der Auffassung sind, dass für die tatsächlichen Betriebsdaten bestehender europäischer Raffinationsanlagen ein oberer Wert von 3 mg/l repräsentativ ist, schlug ein anderer Mitgliedstaat ausgehend von derzeitigen Umweltbelastung vorhandener Anlagen im eigenen Land einen oberen Wert von 5 vor.

	BVT, zu denen es abweichende Auffassungen gibt	Abweichende Auffassung vertreten von	Abweichende Auffassung
8	Tabelle Einleitungen in Gewässer *CSB*	1 MS	Ein Mitgliedstaat fordert für die Konzentration einen oberen Wert von 75 und einen oberen Wert für die Fracht von 45, da der CSB-Gehalt in einer üblichen biologischen Behandlungsanlage um 90-97 % reduziert wird. Somit lässt sich in einer gut konzipierten und betriebenen biologischen Reinigungsanlage problemlos ein Wert von 75 erreichen.
9	Tabelle Einleitungen in Gewässer *NH_3*	1 MS	Ein Mitgliedstaat forderte einen oberen Wert von 5. Ein solcher Wert kann mit Hilfe von Strippern und biologischer Nitrifikation/Denitrifikation erreicht werden.
10	Tabelle Einleitungen in Gewässer *Gesamt-N*	Branche	Die Branche vertritt den Standpunkt, dass die Denitrifikation in den Fällen, in denen der Stickstoff für das aufnehmende Gewässer kein problematischer Schadstoff ist, nicht als BVT gelten kann, da ihr ökologischer Nutzen für das aufnehmende Gewässer äußerst gering ist, während sowohl die Kosten (Investitionsausgaben) als auch die CO2-Emissionen hoch sind.
11	Tabelle Einleitungen in Gewässer *Gesamt-N-Belastung*	1 MS	Ein Mitgliedstaat fordert für den Bereich einen Höchstwert von 8 und zeigt (anhand tatsächlicher Daten), dass mit Hilfe eines Strippers oder einer Nitrifikations-/Denitrifikationsstufe unschwer ein Wert unter 8 erreicht werden kann.
12	Tabelle Einleitungen in Gewässer *Gesamt-schwebstoffe*	1 MS	Von einem Mitgliedstaat wird ein oberer Wert von 30 gefordert, da der Gehalt an Schwebstoffen durch Sedimentation, Flotation, Filtration bzw. eine Kombination dieser Verfahren um 60 – 99,99 % reduziert werden kann.
SPEZIELLE BVT			
13	Grundölherstellung Einsatz von NMP	Branche	Die Branche vertritt die Auffassung, dass angesichts der Aussagen im vorliegenden Dokument NMP und Furfurol gleichwertige Lösemittel sind. Ferner sei im BVT-Merkblatt keine Aussage getroffen worden, die einem der beiden Lösemittel den Vorzug gibt.
14	Katalytische Spaltanlagen bei partieller Oxidation	1 MS + Branche	Ein Mitgliedstaat fordert einen Emissionsbereich von 300 – 450 mg/Nm^3, damit der Forderung nach den niedrigen CO-Werten entsprochen werden kann. Die Branche setzt sich weiterhin für einen Wert von 100 - 500 mg/Nm^3 ein, damit der gesamte in Abschnitt 4.5.3 aufgeführte Bereich erfasst wird
15	Katalytische Spaltanlagen NO_x-Emissionen	3 MS	Bezüglich des NOx-Emissionsbereichs wurden von den Mitgliedstaaten drei abweichende Meinungen vertreten. Ein Mitgliedstaat führt an, dass die selektive katalytische Reduktion stets angewandt werden könne und der obere Wert deshalb 100 betragen sollte. Ein anderer Mitgliedstaat fordert einen Bereich von 300 – 450 mg/Nm3, da die Entscheidung für die katalytische Wirbelschichtkrackung in Abhängigkeit vom verarbeiteten Rohöl, der Raffineriekonfiguration und der Produktnachfrage getroffen werde. Folglich könnten die NOx-Emissionen nicht ausschlaggebend für die Auswahl des jeweiligen Verfahrens für den Produktionsbetrieb sein. Ein dritter Mitgliedstaat spricht sich für einen Bereich von 10 – 450 aus, da die selektive katalytische Reduktion und die selektive nicht katalytische Reduktion nicht in allen vorhandenen Anlagen anwendbar seien.
16	Katalytische Spaltanlagen SO_x-Emissionen	1 MS	Ein Mitgliedstaat vertritt die Auffassung, dass die Rauchgasentschwefelung in jedem Fall anwendbar sei und der Bereich somit 10 - 100 betragen sollte.

	BVT, zu denen es abweichende Auffassungen gibt	Abweichende Auffassung vertreten von	Abweichende Auffassung
17	Katalytische Spaltanlagen SO_x- und NO_x-Emissionen	1 MS	Ein Mitgliedstaat ist mit dem im vorliegenden Abschnitt dargelegten Lösungsansatz für die Verringerung der SOx- und NOx-Emissionen nicht einverstanden und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Umsetzung..
18	Verkokungs-anlagen Schwebstoff	Branche	Die Branche vertritt die Auffassung, dass die Elektrostaubabscheidung aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Koksteilchen nicht anwendbar ist und der obere Wert des Bereichs somit 100 betragen sollte.
19	Verkokungs-anlagen Kalzinieranlage SO_x	Branche	Die Branche behauptet, dass der obere Wert bei Anwendung der Rauchgasentschwefelung und einer Abscheideleistung von 90 % nicht erreicht werden kann, da die Einsatzstoffe einen sehr hohen Schwefelgehalt aufweisen können. Sie schlägt deshalb vor, diesen Wert auf 500 zu erhöhen.
20	Energiesystem Schwefelgehalt von Raffineriegas	1 MS	Ein Mitgliedstaat fordert einen Bereich <500 – 1000 ppm für die vorhandenen Raffinerien, weil der H2S-Gehalt von Raffinerieheizgas vernachlässigbar gering ist, wenn der „Bubble-Grenzwert“ beachtet wird. Die BVT erscheint an zwei weiteren Stellen in Kapitel 5.
21	Energiesysteme NO_x-Emissionen von heizgasgefeu-erten Kesseln und Feuerungsanlagen	2 MS	Zwei Mitgliedstaaten fordern einen oberen Wert von 100, da dieser mit Hilfe von Primärmaßnahmen und selektiver katalytischer Reduktion erreicht werden kann.
22	Energiesysteme NO_x-Emissionen von mit flüssigem Brennstoff gefeuerten Kesseln und Feuerungsanlagen	2 MS	Ein Mitgliedstaat führt an, dass bei kleinen Feuerungsanlagen (<50 MW) ein Wert von 200 erreicht werden kann und bei den großen Feuerungsanlagen und Kesseln (>50 MW) die Anwendung der selektiven katalytischen Reduktion gerechtfertigt ist, wodurch Werte unter 100 erreicht werden können. Aufgrund des Stickstoffgehalts des Brennstoffs fordert ein anderer Mitgliedstaat einen Bereich von 200 – 400.
23	Energiesysteme NO_x-Emissionen von Gasturbinen	1 MS	Ein Mitgliedstaat vertritt die Auffassung, dass der obere Wert bei Anwendung von Primärmaßnahmen und selektiver katalytischer Reduktion 35 betragen solle.
24	Energiesysteme Staubemissionen	1 MS + Branche	Ein Mitgliedstaat fordert einen Staubemissionsbereich von 30 – 50, da dies einer Emissionsverringerung von 95 % entspricht. Dies begründet die Branche damit, dass der Bereich von 5 - 50 mg/Nm3 dem gesamten in Kapitel 4 angegebenen Bereich entspricht.
25	Energiesysteme SO_2-Emissionen aus dem Flüssigbrennstoff-Pool	2 MS + Branche	Ein Mitgliedstaat führt an, dass die Rauchgasentschwefelung in einem jeden Fall einsetzbar sei und der obere Wert aus diesem Grund 200 betragen sollte. Ein Mitgliedstaat und die Branche fordern, dass der Grenzwert nicht unter 1700 mg SO2/Nm3 liegen dürfe, was einem Schwefelgehalt des Heizöls von 1 % ohne Maßnahmen zur Emissionsverringerung entspricht.
26	Energiesysteme	2 MS	Ein Mitgliedstaat ist mit dem im vorliegenden Abschnitt dargelegten Lösungsansatz für die Verringerung der SOx- und NOx-Emissionen nicht einverstanden und empfiehlt die Übernahme der Methode seines Landes bei der BVT-Bestimmung und -Umsetzung. Ein weiterer Mitgliedstaat stimmt dem Ansatz des vorliegenden Abschnitts nicht zu und vertritt die Auffassung, dass der sich mit der Energieproblematik befassenden BVT das „Bubble-Konzept“ zugrunde liegen solle.

	BVT, zu denen es abweichende Auffassungen gibt	Abweichende Auffassung vertreten von	Abweichende Auffassung
27	Schwefelrück-gewinnungsanlage	2 MS	Laut Angaben eines Mitgliedstaates kann die Rauchgasentschwefelung eingesetzt werden, wenn die Konzentration nach der Schwefelrückgewinnungsanlage 2000 mg/Nm^3 übersteigt und diese Emissionen einen signifikanten Teil der SO_2-Emissionen der Raffinerie ausmachen. Von einem Mitgliedstaat wird behauptet, dass die als BVT aufgeführten Rückgewinnungswerte für neue Anlagen gelten und bei den BVT für vorhandene Anlagen eine Rückgewinnungsrate von 98,5 – 99,5 % erreicht wird.
MS: Mitgliedstaat			

Empfehlungen für die künftige Arbeit

Die Technische Arbeitsgruppe ist sich der Wechselbeziehungen zwischen den von der Raffinerie ausgehenden Emissionen und denen, die durch den Einsatz der Raffinerieprodukte entstehen, bewusst. Dabei ist entscheidend, dass die Genehmigungsbehörden über diese indirekten Auswirkungen auf die Umwelt in Kenntnis gesetzt werden. So bedeutet beispielsweise die Reduzierung des Schwefelgehalts des Brennstoffs, dass in der Raffinerie höhere Schwefelmengen anfallen. Folglich empfiehlt die Technische Arbeitsgruppe den zuständigen europäischen und internationalen Behörden, diesen nicht unerheblichen Aspekt bei der Verringerung der Gesamtauswirkungen der Branche auf die Umwelt zu berücksichtigen. Ferner empfiehlt sie den europäischen Behörden, bei der Prüfung neuer Produktspezifikationen auch deren Auswirkungen auf die von den Raffinerien ausgehenden Emissionen zu beachten.

Der Austausch von Daten zu den Produktionsverfahren und den damit verbundenen guten Umweltpraktiken (z. B. derzeitige Emissions- und Verbrauchswerte, Umweltverträglichkeit, Vergleichswerte für den Verbrauch oder wirtschaftliche Aspekte der Verbesserung) erwies sich als äußerst begrenzt. Dies ist auch der Hauptgrund dafür, dass in Kapitel 5 nur sehr wenige Produktionsverfahren aufgeführt sind. Für den Zweck künftiger Überarbeitungen des BVT-Merkblatts sind alle Mitglieder der Technischen Arbeitsgruppe und interessierte Parteien aufgefordert, mit der Erfassung von Daten für alle Produktionsverfahren fortzufahren bzw. zu beginnen. Die Daten sind als Konzentrations- und Frachtwerte und gegebenenfalls in Bezug auf den Materialeintrag und/oder -austrag anzugeben.

Die Technische Arbeitsgruppe ist davon überzeugt, dass Technologieanbieter oder die europäischen Verbände von Technologieanbietern (z. B. European Sealing Association) einen ausgezeichneten Beitrag zum BVT-Merkblatt leisten können, insbesondere durch ihre Sachkenntnis bei neuen Anwendungen in der Raffineriebranche. Somit wird empfohlen, diese formell bei der nächsten Überarbeitung des BVT-Merkblatts einzubeziehen. Die Technische Arbeitsgruppe schlägt vor, im Jahre 2006 mit der Überarbeitung des vorliegenden Dokuments zu beginnen.

Für unkontrollierte VOC-Emissionen wäre auf europäischer Ebene ein Leitfaden sinnvoll, in dem die Umweltverträglichkeit der technischen Anlagen und gute Praktiken dargestellt sind. Der Leitfaden kann in Vorbereitung der nächsten Überarbeitung des BVT-Merkblatts gemeinsam von den Mitgliedstaaten, den europäischen Umweltbehörden, Herstellern und Vertretern der Branche erarbeitet werden.

Angaben zu den Anlagen und dem tatsächlichen Umweltverhalten liegen kaum vor, in Vorbereitung der Überarbeitung des vorliegenden Dokuments sind diese Datenlücken zu füllen. Abgesehen von dem oben beschriebenen allgemeinen Datenmangel beziehen sich die folgenden Anmerkungen auf spezielle Bereiche, in denen Daten und Angaben fehlen:

a Sammlung und Analyse weiterer Angaben zu den abweichenden Meinungen mit der Absicht der Klärung dieser Fragen
b Möglichst Erzielung einer übereinstimmenden Auffassung hinsichtlich der Definition der „Glocke“ und der Gewinnung technischer Unterstützung für die mit BVT verbundenen Werte für die wichtigsten Luftschadstoffe bei Anwendung des „Glocken-Konzepts“
c Die effiziente Energienutzung gilt als einer der wichtigsten Elemente des BVT-Merkblatts, da die Raffinerieprozesse äußerst energieintensiv sind. Für die nächste Überarbeitung sind eine weitere Analyse der Methoden und eine Quantifizierung der Energieeffizienz erforderlich. Zu unterstützen sind die Entwicklung und Förderung einer transparenten Methodik für die Berechnung der effizienten Energienutzung.
d Bereitstellung von Angaben zur Außerbetriebsetzung von Verfahren
e Bereitstellung von Daten zur Massenbilanz der im Erdöl enthaltenen Metalle. Eine Massenbilanz für Schwefel wird in den Raffinerien im Allgemeinen erstellt, für die Massenbilanzen von Metallen wurden jedoch keine Angaben gemacht. Im Erdöl enthaltene flüchtige Metalle wie zum Beispiel Quecksilber bedürfen weiterer Untersuchungen. Wohin entweichen sie, und welche Möglichkeiten gibt es, eine Verringerung herbeizuführen?
f Die Angaben zu den Eigenschaften von Schwebstoffen wie unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Metalle (z. B. Ni, V) und PM_{10} sind zu beurteilen.
g Über den Geräuschpegel oder Maßnahmen zur Lärmbekämpfung wurden kaum Angaben gemacht.
h Zur Geruchsbekämpfung wurden keine Angaben vorgelegt. Es ist bekannt, dass die Geruchsbekämpfung mit der Verringerung der VOC-Emissionen (zumeist Schwefelverbindungen) verbunden ist, es ist jedoch weder eine Identifizierung der Verbindungen erfolgt, noch ist deren Quelle bekannt. Somit ist eine VOC-Analyse erforderlich.
i Sammlung von Daten zu den Dioxinemissionen und den Auswirkungen der Katalysatorregenerierungsverfahren und einiger Reinigungsanlagen
j Bei der Betrachtung der Raffinerieabfallstoffe spielen die von den Ländern in Anwendung gebrachten unterschiedlichen Definitionen, die einen Vergleich erschweren, eine nicht unwesentliche Rolle. Zwecks Erleichterung und Präzisierung des Vergleichs ist ein Katalog der in Raffinerien anfallenden Abfallkategorien zu erarbeiten.
k Sammlung von Angaben zu den NO_x- und SO_x-Emissionen des Fackelsystems
l Sammlung von Angaben zu den NO_x-Emissionen der Verkokungsverfahren
m Für Erdgasanlagen stehen nur spärliche Angaben zur Verfügung, was zum Teil darauf zurückzuführen ist, dass es deutlich weniger Erdgas- als Mineralölraffinerien gibt. Dennoch sind konkrete Daten zur Verbesserung des Umweltschutzes dieser Anlagen vorzulegen.

Vorschläge für künftige FuE-Projekte

Künftige Forschungs- und Entwicklungsprojekte könnten sich mit den folgenden Themen befassen:

Die Bewertung der mit einigen Verfahrenstechnologien verbundenen medienübergreifenden Aspekte ist äußerst schwierig. So wirft zum Beispiel der Alkylierungsprozess die komplizierte Frage auf, welches der beiden Verfahren das bessere ist: die HF-Alkylierung (die zwar eine höhere Energieeffizienz aufweist, bei der jedoch ein äußerst toxischer Katalysator verwendet wird) oder die Schwefelsäurealkylierung (bei der die Energie weniger effizient genutzt wird und die ein Recycling der erzeugten Abfallstoffe erfordert, jedoch weniger toxisch ist). Hier wäre die Entwicklung einer Methode angebracht, die den Vergleich zweier oder mehrerer Technologien ermöglicht.

Eine Untersuchung zum weltweiten Vergleich der Energieeffizienz in der Raffineriebranche unter Berücksichtigung der verschiedenen Raffinerietypen. Während dieser Untersuchung ist eine transparente Methode zu definieren. Ferner sollte sie eine Analyse der im Raffineriesektor bereits zur Anwendung kommenden Verfahren zur Verbesserung der Energieeffizienz umfassen

und Aussagen zu deren Auswirkungen auf die Effizienz, die Kosten und den ökologischen Nutzen treffen.

Bislang liegen kaum Angaben zu den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Staub vor (z. B. Gehalt an unverbrannten Kohlenwasserstoffen, Gehalt an Metallen und PM_{10}). Da diese Analysen schwierig sind, könnte im Rahmen eines FuE-Projekts eine Standardisierung vorgenommen werden.

Eine Untersuchung der diffusen Emissionen von Raffinerien, die der Sammlung der Daten diffuser VOC-Emissionen des Raffineriesektors dient. Diese Untersuchung kann auf den von der Kommission gemäß Artikel 15 (Europäisches Schadstoffemissionsregister, EPER) erfassten Daten beruhen. Sie sollte ferner eine Analyse der Überwachungsmethoden und Verfahren zur Verminderung der VOC-Emissionen enthalten, um auf dieser Grundlage die potenzielle Emissionsverringerung und die Kosten quantitativ bestimmen zu können. Gegenstand dieses Programms können auch die verschiedenen, für den Einsatz in Frage kommenden Anlagen, ihre Leistung und ihre Kosten sein. Zudem könnte die Notwendigkeit untersucht werden, neue Anlagen zu entwickeln, bei denen zwischen Leistung und Kosten ein besseres Verhältnis besteht oder die eine Bestimmung und Charakterisierung der diffusen VOC-Emissionen ermöglichen, die im Vergleich zu den praktizierten Lecksuch- und Reparaturprogrammen kostengünstiger sind.

In den Raffinerien werden umweltschädliche Produkte wie Aromaten (Benzol etc.) verarbeitet. In diesem Zusammenhang könnten Untersuchungen gefördert werden, die der besseren Bewertung der Emissionen dieser Produkte, ihrer Auswirkungen auf die Umwelt und der verschiedenen Ansätze für die Lösung dieser Probleme dienen. Hier ist eine bestimmte Parallele zu den diffusen VOC-Emissionen erkennbar, allerdings mit dem Unterschied, dass in diesem Fall eine Charakterisierung der Emissionen erfolgen muss.

Die Genehmigungsbehörden haben ihren Bedarf an präziseren technischen Informationen auf diesem Gebiet zum Ausdruck gebracht. Bezüglich der Dichtsysteme der unterschiedlichen Anlagen wurden zahlreiche Empfehlungen gegeben. Besonders wünschenswert sind eine genauere Untersuchung ihrer Effizienz und der Bedingungen, unter denen sie eingesetzt werden, wie auch die Bestimmung guter Praktiken und Methoden bei der Auswahl der zu empfehlenden Dichtungen, der Art und Weise der Prüfung der Effizienz, der Festlegung der Nutzungsbedingungen und der jeweiligen Ersatzintervalle.

Die flammenlose Oxidation hat in Branchen wie der Eisen- und Stahlindustrie und dem Keramiksektor zunehmend Einzug gehalten. Zur Unterstützung einer ähnlichen Entwicklung im Raffineriesektor sollten entsprechende Untersuchungen und Versuche gefördert werden. Dieses Verfahren scheint eine bessere Energieausnutzung und geringere NO_x-Emissionen zu ermöglichen.

Die Charakterisierung des Umweltverhaltens von Raffinerien anhand von Massenströmen oder spezifischen Massenströmen, welche die ökologischen Auswirkungen deutlich widerspiegeln, hat sich als äußerst schwierig erwiesen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Energieverbrauch einer Raffinerie mit deren Komplexität und dem Grad der Produktumwandlung steigt. Gleichzeitig steigt die Schwefelrückgewinnungsrate in dem Maße, wie Komplexität und Energieverbrauch zunehmen. Somit wäre eine Methode wünschenswert, die das Benchmarking für einen spezifischen Massenstrom unter Berücksichtigung beispielsweise verschiedener Raffinerietypen fördert.

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

8 LIST OF REFERENCES

12. Steinberg, M. and Y. Tung, (1992). "Residual Oil refining by hydrocarb process" Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA (516)282-3036 (1 author); Hydrocarb Corporation, New York, NY, USA (2 author), 8 pgs.

18. Irish EPA, (1992). "BATNEEC Guidance Note. Class 9.2. Crude Petroleum Handling and storage. Draft 3" Irish Environmental Protection Agency, 16 pgs.

19. Irish EPA, (1993). "BATNEEC Guidance Note. Class 9.3. Refining petroleum or gas. Draft 3" Irish Environmental Protection Agency, 29 pgs.

34. Italy, (1999). "The italian refining industry" Ministero dell'Ambiente, Servizio inquinamento atmosferico e acustico e le industrie a rischio., 38 pgs.

43. Dekkers, C. and R. Daane, (1999). "Metal contents in crudes much lower than expected" Oil & Gas Journal, (March 1, 1999) pp. 44-51.

45. Sema and Sofres, (1991). "Technical note on the best available technologies to reduce emissions of pollutants into the air from the refining industry. Application of articles 7 & 13 of the Directive 84/360 EEC" Report made for European Commission, 135 pgs.

49. CONCAWE, (1998). "Sulphur dioxide emissions from oil refineries and combustion of oil products in western Europe and Hungary (1995)" Concawe, 30 pgs.

60. Balik, J. A. and S. M. Koraido, (1991). "Identifying pollution prevention options for a petroleum refinery" Pollution prevention review, (summer 1991) pp. 273-293.

61. Decroocq, D., (1997). "Major scientific and technical challenges about development of new processes in refining and petrochemistry" Revue de l'institut francais du petrole, 52 (5) pp. 469-489.

73. Radler, M., (1998). "1998 & 2000 worldwide refining survey" Oil & Gas Journal, Special (Dec. 21, 1998) pp. 49-92.

79. API, (1993). "Environmental design considerations for petroleum refining crude processing units" American Petroleum Institute and Health and Environment Affairs Department, 133 pgs.

80. March Consulting Group, (1991). "Pollution Control for Petroleum Processes" March Consulting Group commissioned research for the Department of Environment (HMIP), 93 pgs.

82. CONCAWE, (1995). "Oil refinery waste disposal methods, quantities and costs. 1993 survey", 32 pgs.

83. CONCAWE, (1990). "A field guide on reduction and disposal of waste from oil refineries and marketing installations" Concawe, 34 pgs.

101. World Bank, (1998). "Pollution prevention & abatement handbook. Petroleum refining", 469-472 pgs.

107. Janson, B., (1999). "Swedish BAT notes on refineries" Swedish environmental protection agency, 18 pgs.

108. USAEPA, (1995). "Profile of the Petroleum Refining Industry (EPA Office of compliance Sector Notebook Project)" USA Environmental Protection Agency, 150 pgs.

110. HMIP UK (1993). "Guidance on effective flaring in the gas, petroleum, petrochemical and associated industries (Technical guidance note (abatement) A1)" HM Inspectorate of pollution in UK, London.

112. Foster Wheeler Energy, (1999). "A strategic review of the petroleum refinery industry sector" Foster Wheeler Energy Ltd. work for Environment Agency of UK, 141 pgs.

113. Noyes, R., (1993). "Petroleum refining" Pollution Prevention Technology Handbook, Mill Road, Park Ridge, New Jersey, Noyes Publications.

114. Ademe (1999). "Desulphurisation techniques of industrial processes (Les techniques de désulfuration des procédés industriels)", Paris.

115. CONCAWE, (1999). "Best available techniques to reduce emissions from refineries" Concawe, 200 pgs.

117. VDI, (2000). "Emission control from mineral oil refineries" VDI / UBA, 80 pgs.

118. VROM, (1999). "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 & Constructors, 50 pgs.

119. Bloemkolk, J. W. and R. J. van der Schaaf, (1996). “Design alternatives for the use of cooling water in the process industry: minimization of the environmental impact from cooling systems" Journal for Cleaner Production, 4 (1) pp. 21-27.

122. REPSOL (2001). "Technical information of several REPSOL refineries".

127. UN/ECE, (1998). "VOC task force on emission reduction for the oil and gas refining industry" DFIU-IFARE, 80 pgs.

136. MRI, (1997). "Emission factors" Midwest research institute, 130 pgs.

144. HMIP UK, (1997). "Natural Gas Processing" UK environmental protection agency, 17 pgs.

147. HMIP UK, (1995). "Petroleum Processes: Oil Refining and Associated Processes" HMSO, 86 pgs.

166. Meyers, R. A. (1997). "Handbook of petroleum refining processes" McGraw-Hill, USA.

175. Constructors, R. E., (1998). "Validation of inventaries of NOx measures in the refinery sector (Validatie van de inventarisatie van NOx maatregelen in de raffinage sector)" Raytheon Engineers & Constructors for Ministry of VROM, Netherlands, 200 pgs.

181. HP, (1998). “Environmental processes '98" Hydrocarbon processing, (August 1998) pp. 71-118.

195. The world refining association, (1999). "Efficient operations of refineries in western&central europe." Improving environmental procedures & energy production, Vienna, Austria, Honeywell.

197. Hellenic Petroleum, (1999). "Contribution of Hellenic Petroleum to the refinery BREF" Hellenic Petroleum, 25 pgs.

198. (Hellas), M. O., (1999). "Contribution of Motor Oil (Hellas) to the BREF" Motor Oil (Hellas), pgs.

199. Petrola Hellas, (1999). "Contribution of Petrola Hellas to the BREF" Petrola Hellas, pgs.

208. USAEPA, (1996). "Average Emission Factor Approach" Environmental Protection Agency of USA, 20 pgs.

211. Ecker, A., (1999). "State of the art of refineries focused on the IPPC directive" Umweltbundesamt, Austrian Environmental Agency, 160 pgs.

212. Hydrocarbon processing, (1998). "Refining Processes '98" Hydrocarbon processing, 1998 (November) pp. 53-120.

215. Jansson, B., (1999). "Preem and Scanraff refineries in Sweden. Technical information" Swedish environmental protection agency, 200 pgs.

222. Shell Pernis, (1999). "Environmental report 1998, Technical Information of the refinery" Shell, 10 pgs.

229. Smithers, B., (1995). "VOC emissions from external floating roof tanks: Comparison of remote measurements by laser with calculation methods" CONCAWE, 50 pgs.

242. CONCAWE, (1998). "European downstream Oil Industry Safety Performance 1997", 30 pgs.

244. USAEPA, (1992). "Workbook for estimating fugitive emissions from petroleum production operations", 150 pgs.

245. API, (1983/1989/1990). "Evaporative loss from external and internal floating roof-tanks" American Petroleum Institute, 150 pgs.

246. BP-AMOCO (2001). "Energy review in http://www.bp.com/centres/energy/world_stat_rev/oil/reserves.asp".

247. UBA Austria, (1998). "State of the art in the refining industry with regard to the IPPC-directive (Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie)" Federal Environmental Agency of Austria, 200 pgs.

248. Ademe, (2001). "International conference on Industrial Atmospheric pollution. NOx conference" International conference on Industrial Atmospheric pollution. NOx and N2O emission control: panel of available techniques, Paris.

249. BMUJF, (1999). "Emissionsbegrenzung und Anwendungsbereich von stat. Motoren", 100 pgs.

250. Winter, B., (2000). "Comments from Austrian TWG member to the first draft".

251. Krause, B., (2000). "Comments from German TWG member to first draft".

252. CONCAWE, (2000). "Comments from Concawe to first draft".

253. MWV, (2000). "Comments from German refinery association to first draft".

254. UKPIA, (2000). "Comment from UK refinery association to first draft".

256. Lameranta, J., (2000). "Comments from Finish TWG member to first draft".

257. Gilbert, D., (2000). "Comments from French TWG member to first draft".

258. Manduzio, L., (2000). "Comments from Italian TWG member to first draft".

259. Dekkers, C., (2000). "Comments from Dutch TWG member to first draft".

260. Sandgrind, S., (2000). "Comments from Norwegian TWG member to first draft".

261. Canales, C., (2000). "Comments from Spain TWG member to the first draft".

262. Jansson, B., (2000). "Comments from Swedish TWG to first draft".

264. EIPPCB (2001). "BREF on Storage", Sevilla.

268. TWG, (2001). "Comments from TWG to second draft of Refineries BREF".

269. Confuorto, N., (2000). "Controlling FCCU flue gas emissions with scrubbers" Belco, 23 pgs.

271. Martinez del Pozo, J. L., (2000). "Comments to delayed coking chapter of first draft".

272. Shawcross, P., (2000). "Information on coking, calcining and etherification processes" Conoco, 2 pgs.

276. Alstom Power, (2000). "SCONOx emissions control technology", 30 pgs.

278. Alstom Power, (2000). "Flakt-Hydro Process" ABB Alstom Power, 20 pgs.

281. Steinberg, M., (2000). “A new process for ammonia production with reduced CO2 emission or coproduct carbon production" , Draft pp. 12.

282. Conoco, (2000). "Material from the Conoco Humber refinery in the UK" Conoco, 50 pgs.

285. Demuynck, M., (1999). "ISO 14001 as instrument of deregulation, beginner of sustainable development and base for EMAS" SECO, FEB, SSTC, 19 pgs.

287. Johnston, D., (1996). “Complexity index indicates refinery capability value" Oil & Gas Journal, (March 18, 1996) pp. 74.

290. Statoil, (2000). "Information from Statoil Karsto natural gas plant" Statoil-Norway, 11 pgs.

292. HMIP UK, (2000). “UK refineries "lag behind"on pollution abatement" ENDS Report, 302 pp. 11-12.

293. France, (2000). "Material collected during the visit to France in April 2000", 500 pgs.

296. IFP, (2000). "Reports from the IFP" Institute Francais du Petrole, 150 pgs.

297. Italy, (2000). "Italian contribution to chapter 4", 62 pgs.

302. UBA Germany, (2000). "German Notes on BAT in the Refinery Industry. The German Refinery Industry" German Environmental Agency, 100 pgs.

308. Bakker, V. and J. W. Bloemkolk, (1994). "Parcom recommendations of 22 June 1989 concerning refineries" PARCOM, 2 pgs.

309. Kerkhof, F. P., (2000). "Superclaus" Jacobs Engineering, 10 pgs.

310. Swain, E. J., (2000). "Processed-crude quality in US continues downward trend" Oil & Gas Journal, March 13, 2000 pp. 44-47.

312. EIPPCB (2001). "BREF on common waste water and waste gas treatment/management systems in the chemical sector", Sevilla.

315. USAEPA, (2000). "Exposure and human health reassesment of 2,3,7,8-TCDD and related compounds" USA Environmental Protection Agency, pgs.

316. TWG, (2000). "Comments from TWG members to the second draft of chapter 4 and chapter 5.1", pgs.

317. EIPPCB (2002). "BREF on large combustion plants", Sevilla.

318. Phylipsen, G. J. M., K. Blok, et al., (1998). "Handbook on international comparisons of energy efficiency in the manufacturing industry" Dept. of Science, Technology and Society, Utrecht university, pgs.

319. Sequeira, A. (1998). "Lubricant base oil and wax processing" Marcel De KKer, New York.

320. Italy, (1996). "Italian IGCC project sets pace for new refining area" Oil & gas journal, Dec. 9 1996 .

321. Helm, L., C. Spencer, et al., (1998). Hydrocarbon Processing, 1998 pp. 91-100.

322. HMIP UK, (1995). "Chief Inspectors Guidance Note - Processes Subject to Integrated Pollution Control - Combustion Processes: Large Boilers and Furnaces 50 MWth and over" HM Inspectorate of pollution, 120 pgs.

323. API, (1997). "Manual of Petroleum Measurement Standards, Chapter 19 - Evaporative Loss Measurement, Section 2 - Evaporative Loss from Floating-Roof Tanks," American Petroleum Institute, 500 pgs.

324. Sicelub, (2001). "Lubrification systems for pumps, air coolers and compressors" Sicelub, 400 pgs.

325. Gary and Handwerk "Petroleum Refining - Technology & Economics", .

326. Nelson, W. L. "Petroleum Refinery Engineering", .

327. Broughson, J. "Process Utility Systems", .

330. Hommeltoft, S. I., (2000). "Information about solid catalyst alkylation" Haldor Topsoe A/S, 100 pgs.

337. Journal, O. G., (2000). "Special report on refining catalyst demand" Oil & Gas Journal, 2000 .

344. Crowther, A., (2001). "Low temperature NOx oxidation" BOC gases, 7 pgs.

345. Molero de Blas, L. J. (2000). "Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels" Department of Chemical Engineering University Collage London, London.

346. France, (2001). "Information on sulphur balance in refineries, de-NOx cost effectiveness and TGTU processes" Ademe and Environmental Ministry of France, 25 pgs.

347. Services, M. H. F. (2001). "Multiple Hearth Sludge Furnace Combustion".

348. Ashworth Leininger Group, (2001). "Petroleum Refining Sector. NOx controls report . Technical advice on emission control technology applie in the California" Ministry of Environment. Air&Energy Directorate, 20 pgs.

349. Finnish Environmental Institute, (2001). "Risk Assessment of MTBE" Finnish Environmental Institute,, 200 pgs.

350. European Sealing Association, (2001). "Comments to the Second Draft" European Sealing Association, 5 pgs.

9 GLOSSAR

Symbols		Abkürzungen	Deutscher Begriff
~	Around, more or less	~	ungefähr, etwa
ΔT	Increase of temperature, temperature rise	ΔT	Temperaturerhöhung
€	EUR (EU currency)	€	EURO (EU Währung)
A			
AC	Alternating Current	WS	Wechselstrom
AC	Activated Carbon		Aktivkohle
Amylenes	Pentenes	Amylene	Pentene
AOC	Accidentally Oil Contaminated		Temporär ölverschmutzt anfallendes Abwasser
°API	Density unit (specific density = 141.5/(°API+131.5))	°API	Dichteeinheit (spezifische Dichte= 141.5/(°API+131.5))
API	American Petroleum Institute	API	US-amerikanisches Mineralölinstitut
API separator	Oil/water/sludge separator (developed by American Petroleum Institute)	API Abscheider	Öl/Wasser/Schlammabscheider (entwickelt vom American Petroleum Institute)
ASU	Activated Sludge Unit		Belebtschlammanlage
atm	Atmosphere. Pressure unit equal to 101.3 kPa	atm	Atmosphäre. Druckeinheit entsprechend 101,3 kPa
Auto-Oil I,II	Co-operative programmes between the EU and the oil and motor industries to find the most cost-effective way to improve air quality in Europe. These have led to Directives on fuel properties and vehicle emissions.	Auto-Oil I,II	Kooperationsprogramme zwischen der EU und der Mineralöl- und Kfz-Industrie zur Entwicklung kosten-effizienter Lösungen zur Verbesserung der Luftqualität in Europa. Auf der Basis dieser Programme wurden EU-Richtlinien über Kraftstoff-kennwerte und Kfz-Emissionen entwickelt.
B			
bbl	US barrel (159 litres)	bbl	US-amerikanische Volumeneinheit, entspricht 159 Liter
bar	Pressure unit equal 100 kPa (1 bar = 0.987 atmospheres)	bar	Druckeinheit; 1 bar entspricht 100 kPa (1 bar = 0,987 atm)
barg	Bar gauge (relative pressure over the atmospheric pressure)	bar(Ü)	bar Überdruck (relativer Druck über atmosphärischem Druck)
BBU	Bitumen Blowing Unit		Bitumenblasanlage
BFO	Bunker Fuel Oil		Bunkeröl
BFW	Boiler Feed Water	KSW	Kesselspeisewasser
BOD	Biological Oxygen Demand	BSB	Biologischer Sauerstoffbedarf
bpcd	Barrels per calendar day (average flow rates based on operating 365 day per year)	bpcd	Barrel pro Kalendertag (durchschnittliche Durchsatzleitung bei Betrieb an 365 Tagen pro Jahr
bpsd	Barrels per stream day (flow rates	bpsd	Barrel pro Betriebstag

	based on actual on-stream time of a unit)		(Durchsatzleistung basierend auf der tatsächlichen Betriebszeit der Anlage)
BREF	Best Available Techniques reference document (Documents developed by the EIPPCB on different IPPC sectors)		BVT-Referenzdokument; BVT-Merkblatt (herausgegeben vom EIPPCB für verschiedene IVU-Sektoren
BTEX	Benzene , Toluene , Ethylbenzene, Xylene	BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
BTX	Benzene, Toluene, Xylene	BTX	Benzol, Toluol, Xylol
C			
cat	catalytic		katalytisch
catcracker	catalytic cracker, typically refers to fluid catalytic cracker	FCC	FCC-Anlage
CCGT	Combined Cycle Gas Turbine	GuD	Kombikraftwerk; Gas- und Dampfturbinenkraftwerk
CCR	Conradson Carbon Residue (See under Concarbon for more information		Conradson-Zahl (siehe Concarbon)
CDD/CDF	Chlorodibenzoparadioxins/furans	CDD/CDF	Chlordibenzoparadioxine/-furane
CDU	Atmospheric Crude Oil Destillation Unit	CDU	Atmosphärische Destillationsanlage
CEC	Commission of the European Community	CEC	Europäische Kommission
CHP	Combined Heat and Power (co-generation)	KWK	Kraft-/Wärmekopplung (Heizkraftwerk)
COC	Continuously Oil Contaminated		Regelmäßig ölverschmutzt anfallendes Abwasser
COD	Chemical Oxygen Demand	CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
Concarbon	Conradson carbon = measurement of carbon residue (expressed in % w/w). Measurement of the tendency of a hydrocarbon to form coke.	Concarbon	Conradson-Zahl (ausgedrückt in Gew.-%). Maß für die Verkokungsneigung von Kohlenwasserstoffen
CONCAWE	European Refinery Association for Environment, Health and Safety	CONCAWE	Europäischer Raffinerieverband für Sicherheit, Gesundheit und Umwelt
Corinair	European Air Emissions inventory		Europäisches Emissionskataster für Luftschadstoffe
CPI	Corrugated Plated Interceptor		Wellplattenabscheider
C_x	Hydrocarbons with x number of carbons		Kohlenwasserstoffe mit x Kohlenstoffatomen
CW	Cooling Water		Kühlwasser
Currencies	http://fxtop.com/en/adv.htm	Währungen	http://fxtop.com/en/adv.htm
D			
d	day	d	Tag
DAF	Dissolved Air Flotation		Entspannungsflotation
db (A)	Noise unit		Lärmeinheit
DC	Direct Current	DS	Gleichstrom
DCU	Delayed Coker Unit		Delayed Coking-Anlage
DEA	Diethanol Amine	DEA	Diethanolamin
DG	Direction General from the European Commission		Generaldirektion der Europäischen Kommission
DGA	Diglycolamine	DGA	Diglykolamin
DIAL	Differential absorption light detection and ranging	DIAL	Differential-Absorptions-LIDAR

DIPA	Di-isopropanol amine	DIPA	Diisopropanolamin
DNB	Nitrification/denitrification biotreater		biologische Nitrifikations-/Denitrifikationsanlage
DS	Dissolved Solids		Gelöste Feststoffe
E			
EC	European Community	EG	Europäische Gemeinschaft
EFRT	External Floating Roof Tanks		Schwimmdachtanks
EIA	Environmental Impact Assessment	UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
EII	Energy intensity index (Solomon index. See Section 3.10.1)		Energieverbrauchsindex (Solomon-Index, siehe 3.10.1)
EIPPCB	European IPPC Bureau		Europäisches Kontrollorgan zur Verminderung der Umweltverschmutzung
EMS	Environmental Management System (see Section 4.15.1)	UMS	Umweltmanagementsystem (siehe 4.15.1)
EOP	End-of-pipe	EOP	End-of-Pipe-Verfahren, Sekundärmaßnahme
EP	European Parliament	EP	Europäisches Parlament
ETBE	Ethyl tert-butyl ether	ETBE	Ethyl-Tert-Butylether
EU+	EU countries plus Norway and Switzerland	EU+	EU-Mitglieder plus Norwegen und Schweiz
EUR	Euro: EU currency	EUR	Euro, EU-Währung
F			
FBI	Fluidised Bed Incinerator	WS-Ofen	Wirbelschichtofen
FC	Flue Control		Rauchgasreinigung
FCC	Fluidised-bed Catalytic Cracking	FCC	Katalytisches Kracken
FCCU	Fluidised-bed Catalytic Cracking Unit		FCC-Anlage
FFU	Flocculation/flotation unit	FFA	Flockungs-/Flotationsanlage
FGD	Flue Gas Desulphurisation		Rauchgasentschwefelung
FGR	Flue Gas Recirculation	RGZ	Rauchgasrezirkulierung
FOE	Fuel oil equivalent (1 tonne FOE = $4.25 \cdot 10^{10}$ J)	FOE	Heizöläquivalent (1 Tonne FOE = $4{,}25 \cdot 10^{10}$ J)
G			
GAC	Granular activated carbon		Körnige Aktivkohle
GO	Gasoil	GO	Gasöl
H			
h	hour	h	Stunde
HC (1)	Hydrocarbon	KW	Kohlenwasserstoff
HC (2)	Hydrocracker/ing	HC	Hydrocracker, Hydrocracken
HCU	Hydrocracker Unit	HCU	Hydrocracker-Anlage
HDM	Hydrodemetallisation		Hydrierende Entmetallisierung
HDS	Hydrodesulphurisation	HDS	Hydrierende Entschwefelung
HFO	Heavy Fuel Oil		Schweres Heizöl
HGO	Heavy Gasoil		Schweres Gasöl
Horizontal BREF	BAT reference documents prepared to deal with topics common to more than one IPPC industrial sector (namely storage, cooling, waste water and waste gas and monitoring)	Horizontale BREF	BVT-Merkblatt zu Themen, die mehr als einen IVU-Sektor betreffen (d.h. Lagerung, Kühlung, Abwasser und Abgas und Überwachung)
HORC	Heavy Oil and Residue Catalytic cracking		Katalytisches Kracken von Schweröl und Rückständen
HP	High Pressure	HD	Hochdruck
HSE	Health, Safety and Environment	HSE	Gesundheit, Sicherheit und Umwelt

HT	High Temperature	HT	Hochtemperatur-
HVU	High Vacuum Unit	HVU	Vakuumdestillationsanlage
Hydrofiner	Selective hydrocracking	Hydrofiner	Anlage zur selektiven katalytischen Spaltung
I			
I-TEQ_{DF}	International toxic equivalent of dioxins/furans	I-TEQ_{DF}	Internationales Toxititätsäquivalent für Dioxine/Furane
IAF	Induced Air Flotation		Druckentspannungsflotation
IFRT	Internal Floating Roof Tank		Festdachtank mit Schwimmdecke
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle		Kombikraftwerk mit integrierter Vergasung
IMO	International Maritime Organisation		Internationale Organisation für Seehandelsschifffahrt
K			
k--	kilo	k--	kilo
kero	kerosene		Kerosin
KjN	Kjendahl nitrogen (Measure of the total nitrogen content)		Kjendahl-Stickstoff (Maß für den Gesamtstickstoffgehalt)
kt	kilotonne (10^6 kg)	kt	Kilotonne (10^6 kg)
L			
LCO	Light Coking Oil	LCO	Leichtes Coking-Öl
LCP	Large Combustion Plant BREF		BVT-Merkblatt Großfeuerungsanlagen
LDAR	Leakage Detection and Repair Programme (see Section 4.23.6.1)	LDAR	Lecksuch- und Reparaturprogramm (siehe 4.23.6.1.)
LGO	Light Gasoil	LGO	Leichtes Gasöl
LP	Low Pressure	ND	Niederdruck
LPG	Liquefied Petroleum Gas	LPG	Flüssiggas
LT	Low Temperature	Lt	Niedertemperatur
LVGO	Light Vacuum Gasoil	LVGO	Leichtes Vakuumgasöl
LVOC	Large Volume Organic Chemicals BREF		BVT-Merkblatt Grundchemikalien
M			
M---	Million	M---	Million
MAH	Mono Aromatic Hydrocarbon		Monoaromatischer Kohlenwasserstoff
MDEA	Mono diethatnolamine	MDEA	Monodiethanolamin
MEA	Mono ethanolamine	MEA	Monoethanolamin
MP	Medium Pressure	MD	Mitteldruck
MS	EU Member State		EU-Mitgliedsland
MTBE	Methyl Tert-buthyl Ether	MTBE	Methyl-Tertiär-Butylether
Mt/yr	Million of tonnes per year	Mt/a	Millionen Tonnen pro Jahr
MWe	MegaWatts electric (energy)	Mwe	Megawatt, elektrisch (Energie)
MWth	MegaWatts thermal (energy)	MWth	Megwatt, thermisch (Energie)
N			
n-	normal, linear organic compound	n-	normale, geradkettige organische Verbindung
N---	Normal (refers to volume of gases under normal conditions (temperature 0 ºC and pressure of 1 atmosphere	N---	Normbedingungen (Gasvolumen bezogen auf eine Temperatur von 0°C und einen

	(101.3 kPa)))		Druck von 1 atm. (101.3 kPa))
n/a	not applicable	n/a	nicht anwendbar
n.a.	not available (typically for data not available within the document). Highlighted within the document to help next revisions.	k.A.	keine Angaben (Daten zur Aufnahme in dieses Dokument lagen nicht vor). Gekennzeichnet für die nächste Revision.
N-Kj	Nitrogen analysed by Kjendahl method.	N-Kj	Nach der Kjendahl-Methode bestimmte Stickstoffkonzentration
Naphthenic	The naphthenes contain one or more saturated rings of 5 or 6 carbon atoms in their molecules to which paraffinic-type branches are attached.	Naphtenisch	Nathene enthalten einen oder mehrer gesättigte Ringe von 5 oder 6 Kohlenstoffatomen in ihren Molekülen, an die paraffinische Ketten angelagert sind.
NOC	Non-oil contaminated		nicht ölverschmutzt
NO_x	Nitrogen Oxides (NO + NO_2, normally expressed as NO_2)	NO_x	Stickstoffoxide (NO + NO_2, i.d.R. angegeben als NO_2)
P			
Pa	Pascal (N/m^2). SI unit for pressure: 1 atm=101.3 kPa	Pa	Pascal (N/m^2). SI-Druckeinheit: 1 atm=101.3 kPa
PAC	Powdered activated carbon		Pulverförmige Aktivkohle
PAH	Polyaromatic Hydrocarbons	PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PC	Pressure Control		Druckregelung
PCDD/F	Polychlorodibenzoparadioxins/furans	PCCD/F	Polychlordibenzoparadioxine/-furane
Platformer	Type of catalytic reformer		Variante des katalytischen Reformers
PM	Particulate Matter (any finely divided solid or liquid material emitted into the air)		Partikelförmige Emissionen (in die Atmosphäre freigesetzte fein verteilte Feststoff- oder Flüssigkeitsteilchen
PM_{10}	Particulate matter of size less than 10 µm		Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser < 10 µm
Poly-unit	Polymerisation unit		Polymerisationsanlage
PPI	Parallel Plate Interceptor		Parallelplattenabscheider
ppm	parts per million (weight)		(Gewichts-)teile pro Million
ppm v/v	parts per million in volume		(Volumen-)teile pro Million
PPS	Pressurised cross flow plate separation of the desalting unit		Unter Druck arbeitender Kreuzstrom-Plattenabscheider der Entsalzeranlage
PSA	Pressure-swing adsorption used for purification of hydrogen	DWA	Druckwechseladsorptionsanlage zur Reinigung von Wasserstoff
psi	pounds per inch (British pressure unit 1 bar = 14.5 psi)		Britische Druckeinheit; 1 bar = 14.5 psi
psia	pounds per inch (absolute pressure)		Pounds per inch; britische Druckeinheit (absoluter Druck)
R			
RCC	Residue Catalytic Cracker	RCC	katalytisches Kracken von Rückständen
Residue	This term is used in this document as the heaviest fractions of the distillation and conversion units. These fractions are used as feedstock		Im vorliegenden Dokument wird dieser Begriff für die in den Destillations- und Konversionsanlagen erzeugten schwer-

	in other processes or as liquid refinery fuel.		sten Fraktionen verwendet. Diese Fraktionen werden als Ausgangsstoffe für andere Prozesse oder als flüssiger Raffineriebrennstoff eingesetzt.
RFG	Refinery Fuel Gas	RHG	Raffinerieheizgas
RO	Reversed Osmosis	UO	Umkehrosmose
RON	Research Octane Number	RON	Research-Oktanzahl
RSH	Mercaptan		Merkaptan
RVP	Reid Vapour Pressure		Reid-Dampfdruck
S			
S	Sulphur	S	Schwefel
SF	Sandfilter	SF	Sandfilter
SO_x	Sulphur oxides (SO_2 and SO_3)	SO_x	Schwefeloxide (SO_2 und SO_3)
SRU	Sulphur Recovery Unit	SRG	Schwefelrückgewinnungsanlage
SS	Suspended Solids		Suspendierte Feststoffe
SW	Sour Water	SW	Sauerwasser
SWS	Sour Water Stripper	SWS	Sauerwasserstripper
T			
t	Tonne (1000 kg)	t	Tonne
t/yr	Tonnes per year (annum)	t/a	Tonnen pro Jahr
t/d	Tonnes per day	t/d	Tonnen pro Tag
TAME	Tertiary Amyl Methyl Ether	TAME	Tertiäramylmethylether
TCDD/F	Tetrachlorodibenzoparadioxins/furans (toxicity reference for dioxins)	TCDD/F	Tertrachlordibenzoparadioxine/-furane (Toxizitätsbezug für Dioxine)
TEL	Tethra ethyl lead		Bleitetraethyl
TGT	Tail Gas Treatment of the sulphur recovery unit		Claus-Tailgasbehandlung
TML	Tethra methyl lead		Bleitetramethyl
TOC	Total Organic Carbon	Cges.	Gesamtkohlenstoff
TSS	Total Suspended Solids (water)		Suspendierte Feststoffe, gesamt (Abwasser)
TWG	European Technical Working Group on refineries	TWG	Technische Arbeitsgruppe Raffinerien
U			
U	Unit (used together with names of processes)	A	-anlage (in Komposita zusammen mit der Prozessbezeichnung verwendet)
UF	Ultrafiltration	UF	Ultrafiltration
Ultraformer	Type of reformer	Ultraformer	Reformerbauart
USAEPA	Environmental Protection Agency of the USA	USAEPA	US-amerikanische Umweltschutzbehörde
V			
v/v	volume by volume	Vol.-%	Volumenverhältnis ausgedrückt in Prozent
V.I.	Viscosity Index (see Section 2.3)	V.I.	Viskositätsindex (siehe 2.3)
VBU	Visbreaking Unit		Visbreaker-Anlage
VOC	Volatile Organic Compound	VOC	Flüchtige organische Verbindungen
VR	Vacuum Residue	VR	Vakuumrücksstand
VSBGO	Visbreaking Gasoil	VSBGO	Visbreaker-Gasöl

W			
w/w	weight by weight. Ratio expressed in weight	Gew.-%	Gewichtsverhältnis ausgedrückt in Prozent
WHB	Waste Heat Boiler		Abhitzekessel
WWTP	Waste Water Treatment Plant	AWA	Abwasserbehandlungsanlage
Y			
yr	Year	a	Jahr

10 ANNEXES

Six annexes have been prepared to complement the information provided in the document. The information provided is the following:

Annex I Environmental legislation and emission limit values applied to refineries.

Annex II Refinery configurations.

Annex III Refinery feedstock, intermediates and products.

Annex IV Submitted examples of cost-effectiveness and implementation of environmental technologies.

Annex V Background information from TWG members for the different proposals of SO_2 and NO_x emission under the bubble concept.

Annex VI Proposals from some Member States on the implementation of BAT in the refinery sector

10.1 Annex I. Environmental legislation and emission limit values applied to refineries

Refineries generate emission to the air, discharges to water and also waste. Most pollutants are emitted to streams that are transboundary in nature. As consequence many of the environmental policies and regulations with respect to oil refining are to a large extent influenced by international developments (EU-directives and other international regulations). These regulations focus on product quality, refinery emissions and, more recently, on environmental reporting. The issue of emergency procedures is normally included in the external safety report and in the permit for the location.

10.1.1 EU and other international legislation

Table 10.1 gives a summary of some of the main EU legislation that it is applied to refineries.

Name	Concerning	Location	Emission limit values
Directive 96/61/EC	integrated pollution prevention and control	Official Journal L 257, 10/10/1996 p. 26 BGBl. I, 1997, S. 542	None
Directive 88/609/EEC and last amended by Directive 94/66/EC	limitation of emissions of certain pollutants into the air from large combustion plants	Official Journal L 336, 07/12/1988 p. 1	Yes
Directive 75/442/EEC as amended by Directive 91/156/EEC	waste	Official Journal L 194, 25/07/1975 p. 39	
Directive 91/689/EEC	hazardous waste	Official Journal L 377, 31/12/1991 p. 20	
Council Directive 84/360/EEC	on the combating of air pollution from industrial plants	Official Journal L 188, 16/07/1984 p. 20	
Directive 67/548/EEC	on the approximation of laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances	Official Journal L 196, 16/08/1967 p. 1	
94/904/EC: Council Decision	establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1 (4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste	Official Journal L 356, 31/12/1994 p. 14	
Directive 94/63/EC	on the control of volatile organic compound (VOC) emissions resulting from the storage of petrol and its distribution from the terminals to service stations	Official Journal L 365, 31/12/1994 p. 24	
Directive 96/82/EC	on the control of major-accident hazards involving dangerous substances	Official Journal L 10, 14/01/1997 p. 13	
Council Directive 1999/13/EC	on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain activities and installations	Official Journal L 085, 29/03/1999 p. 0001 - 0022	

Name	Concerning	Location	Emission limit values
Council regulation (EEC) No 1836/93	allowing voluntary participation by companies in the industrial sector in a Community eco-management and audit scheme	Official Journal L 168, 10/07/1993 p. 1	
Directive 94/9/EC EC of the European Parliament and the Council	on the approximation of the laws of the Member States concerning equipment and protective systems intended for use in potentially explosive atmospheres	Official journal NO. L 100, 19/04/1994 P. 0001-0029	
Directive 94/63/EC	on painting of petrol tanks		

Table 10.1: Main EU legislation affecting refineries

Legislation affecting product specifications

Product specifications (Auto-Oil programmes and IMO)
Concern about the environmental and health impact of fuel combustion has caused changes in environmental regulations with special focus on gasoline and diesel fuel composition as the largest products (Auto-Oil specifications in Table 1.4). The main restrictions on diesel fuels impose limits on sulphur and polynuclear aromatics content. Gasoline specifications include not only sulphur and total aromatics content but also limits for specific compounds, such as benzene, olefins, maximum RVP and, in the USA, minimum oxygen for areas with CO problems.

The specifications for heavy fuel oils are regulated in Council Directive 1999/32/EC relating to the reduction in the sulphur content of certain liquid fuels and amending 93/12/EC. OJ L121/13, 11 may 1999 EU B. For heating oil, the Directive entails a reduction of the sulphur content to 0.1 % in 2008 and for landtrade fuel oils a limitation of the sulphur content to 1 % from 2003 onwards. For seagoing vessels the regulations of Annex VI of the MARPOL treaty, once ratified, imply that as of 2003, in so-called SO_x emission control areas, the use of fuel oils may be restricted to fuel oils with a maximum sulphur content of 1.5 %.

Legislation affecting emissions to air

Legislation	Concerning
National Emission Ceiling Directive	Important Directive for the reduction of CO_2, SO_2, NO_x and VOC
Air Pollution Protocol (Gothenburg Protocol, 1 December 1999).	Important protocol for the reduction of SO_2, NO_x and VOC
VOC prevention during transfer of liquids	When transferring liquids to vessels at atmospheric pressure, the vapour phase (often air, but also inerts) in the receiving vessel is often emitted to atmosphere. Such loading operation is recognised as having an impact on the environment due to the presence of VOC. EU Stage 1 Directive 94/63/EC prescribes emission reduction measures and the application of Vapour Recovery Units (VRU) or Vapour Recovery Systems (VRS) to prevent escape of vapours to the atmosphere.
Air Quality Directive (AQD)	The Air Quality Directive gives limit values. PM emissions has been agreed upon by the Council of Ministers in second reading and will be published shortly.

Legislation	Concerning
EC Large Combustion Plant Directive	New units (ie units which came into existence on or after 1 July 1987) with individual furnaces greater than 50MWth or multiple heaters where aggregate thermal input is greater than 50MW, come within the scope of the EC Large Combustion Plant Directive, and must comply with its requirements. However the Directive does not cover direct refinery processes, e.g. FCCU regenerators, coking processes or SRUS, nor gas turbines. The Directive requires Member States to introduce programmes for a successive reduction of sulphur dioxide and oxides of nitrogen emissions from large combustion plants operating, or licensed, before 1 July 1987.

Table 10.2: Main legislation affecting emissions to air

Table 10.3 lists, by compound, legislation affecting emissions to air

Compound		Legislation
Carbon dioxide	International	Post-Kyoto Protocol UN/Greenhouse gas convention
	EC Directives	93/76/EEC 93/389/EEC
Particulate	International	EU/UN-ECE
	EC Directives	Large Combustion Plant Directive (LCPD), Integrated Pollution Prevention Control Directive(IPPC) Air Quality Directives (AQFD)
	Other:	UN-WHO USAEPA
Sulphur oxides	International	EU/UN-ECE, Acidification Strategy
	EC Directives	Large Combustion Plant Directive (LCPD), Sulphur in Liquid Fuels Directive(SLFD) Integrated Pollution Prevention and Control Directive (IPPC).
	Air Quality Directives	Sulphur protocol (incl. Bunkers) Air Quality Framework Directive (AQFD) National Ceilings Directives
	Other	UN-ECE/- World Health Organisation (WHO) USAEPA/ 1990 Clean Air Act
Nitrogen oxides	International	EU/UN-ECE Acidification Strategy
	EC Directives	LCPD IPPC Air Quality Directives: AQFD N-protocol (93/361/EEC) National Ceilings Directives
	Other	UN-ECE/-WHO USAEPA/ 1990 Clean Air Act
Volatile organic compounds	International	EU/UN-ECE UN-ECE/VOC Protocol Stage I (Marine VR), Stage II MARPOL Convention Annex VI IMO-MARPOL 73/78
	EC Directives	Air Quality Directives AQFD 94/63/EC National Ceiling Directives Ozone Strategy
	Other:	UN-WHO USAEPA/1990 Clean Air Act Draft EC-Long range transboundary air pollution

Compound		Legislation
Carbon monoxide	International	UN/Greenhouse gas convention
	EC directives	IPPC
	Other	UN-WHO
Methane	International	Post-Kyoto Protocol UN/Greenhouse gas convention
	EC directive	(93/389/EEC)
Halon and CFC	International	UN Montreal Protocol (94/84/EC)
Nickel	International	UN-ECE protocols on Heavy Metal
	EC directives	Air Quality Directives, AQFD IPPC
Benzene	EC directives	Air Quality Directives AQFD IPPC
PAH	EC directives	Air Quality Directives AQFD IPPC
	Others	UN-ECE POP protocol

Table 10.3: Air pollutants affected by main legislation

Legislation affecting emissions to water

There is an OSPARCOM Decision (89/5) which sets an oil limit for refinery discharges.

Legislation affecting other issues

Environmental Impact Assessment (EIA)
An important tool for proactive Environmental Management as imposed by international authorities (in Europe per EC directive) is the Environmental Impact Assessment. Prior to each investment project the expected emissions, waste water and waste and the necessary abatement measures will be defined and the effects and impacts of the projected activities on the environment will be assessed and reported. An approved EIA report is a prescribed input for the permitting procedure for new installations.

External safety
On the basis of the post-Seveso guideline of the EU (82/501) refineries are nowadays obliged to prepare an external safety report. The Seveso-1 guideline was implemented in 1999, and involves further requirements on safety reporting. It applies to the refinery as a whole.

Some EU and international emission limit values

Compound	
SO_2	The EC directive on large combustion plants regulating the sulphur content in liquid fuels sets an overall limit of 1700 mg/Nm^3 (bubble) for existing plants in the refinery. For new refinery plants the directive on the reduction of emissions from large combustion plants limits the SO_2 emission to 1000 mg/Nm^3 flue gas. Moreover, the proposed revision of this directive includes a proposal to lower the SO_2 emission limit for new refinery installations to 450 mg/Nm^3.
Particulates	The EC directive for large combustion plants applies a limit to total emissions of particulate matter (PM) of 50 mg/Nm^3.

10.1.2 EU+ national legislation and emission limit values

The remaining tables in this section give a brief summary of the environmental legislation and/or emission limit values affecting refineries in some of the EU+ countries.

Austria

Medium	Legislation	Scope
Air	Feuerungsanlagenverordnung (BGBl. II 1997/331)	Ordinance for Firing Installations
	Luftreinhaltegesetz für Kesselanlage (LRG-K, BGBl. 1988/380 i.d.F. BGBl. I 1998/158)	Clean Air Act for Steam Boilers
	Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen (LRV-K, BGBl. 1989/19 i.d.F. BGBl. II 1997/324)	(Clean Air Ordinance for Steam Boilers)
Water	"Allgemeine Abwasseremissionsverordnung" (BGBl. 1996/186)	The discharge of waste water in running water or the public sewerage system in Austria is regulated by this ordinance
	Other ordinances based on the Austrian "Wasserrechtsgesetz" i.d.F. BGBl. I 155/1999 (water right act). Special ordinance of interest for oil refineries is Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Erdölverarbeitung BGBl. II 1997/344 (Ordinance for the limitation of waste water emissions from oil refining)	Other special ordinances for different industrial sectors.
Waste	The principles of waste management in Austria are regulated by the "waste management act" (BGBl. 325/1990 i.d.F. I 151/1998).	

Table 10.4: Summary of environmental legislation in Austria

Medium	Pollutant	Emission Limit Values	Units	Comments
Soil	Sludge	-		Limit according to regulation for landfilling
	Waste	-		Limit according to regulation for landfilling
Water (Ordinance regarding refining of crude oil)	Water	0.6	m^3/t	m^3/t crude oil throughput
	pH	6.5 - 8.5		
	Temperature	30 °C		
	Dissolved solids	-		
	Suspended solids	30	mg/l	
	COD	75	mg/l	
	BOD	20	mg/l	
	TOC	5	mg/l	
	H_2S	0.5	mg/l	as Sulphur
	NH_4+	5	mg/l	as Nitrogen
	Oil	2.0/3.0	mg/l	2.0 after biological treatment from 2005, today 10 mg/l
	Phenol	0.2	mg/l	
	Metals	0.5/3.0/0.5/0.5/0.02/1.0	mg/l	for Pb/Fe/Cu/Ni/Hg/V respectively
	SO_3	2.0	mg/l	
	Surfactants	2.0	mg/l	
	Toxicity	bacteria: 8 Gl fish: 2 Gf		
	Other	0.1/40/2.0/0.1/0.5	mg/l	for CN/total N/P/AOX/BTXE
Air	as regulated for the refinery in Schwechat		all values in mg/Nm^3	
	H_2S	10		for Claus-unit
	NH_3	10		for SNCR and SCR
	CO	100 fuel gas 175 liquid refinery fuels 2000 FCC		at 3 % 0_2, dry
	CO_2	-		

Medium	Pollutant	Emission Limit Values	Units	Comments
Air	SO_2	1700 FCC 800 Power station II, naphtha HDS, vacumm distillate HDS, SRU, VDU [4)] 200 Power station I		< 50/50 - 300/>300 MW at 3 % O_2 dry, [1) 2)]
	VOC	-		
	NO_x	200-300 fuel gas 100-150 power station I, 900 power station II (firing heavy residues) 300 FCCU regenerator		for the respective heat input and fuel at 3 % O_2 dry [1) 3)]
	Particles	50/35 10 gaseous fuels 50 FCCU 110 power station II (firing heavy residues)		for existing/new plants at >5 MW for heavy fuel oil
	Heavy metals	Ni: 1 Pt: 5 V: 5		for FCCU
Table notes: 1. for existing plants 2. 800 mg/Nm³ for refinery power plants 3. 900 mg/Nm³ for refinery power plants 4. 700 mg/Nm³ for 1 new boiler within power plant (recently installed)				

Table 10.5: Emission limit values applied to Austrian refineries

Belgium

Air (Vlarem), water and ground water (Vlarem), waste and soil (Vlarem, Vlarebo and Vlaria) and noise (Vlarem).

Medium	Pollutant	Emission limit values[4]	Units	Comments
Soil		Measures against soil pollution related to e.g. the use and storage of chemicals, including construction conditions		not specific for refineries
		Periodic soil pollution test		Refineries are on the list of activities that entail risks for soil pollution
Noise		Immission levels are compared to quality objectives (e.g. industry fields 55 dB(A))		not specific for refineries
Waste		appropriate disposal and processing		not specific for refineries
		annual reporting to Waste Agency		list of 30 specific waste streams of refineries, annual reporting to Waste Agency
Water[3]	water	0.5	m³/t	m³/t crude oil throughput for simple refineries[1]
		0.6 – 1.2	m³/t	m³/t crude oil throughput for complex refineries[2,] (0.1 m³/t crude oil per addional treatment to a maximum of 0.7 m³)
	pH	6.5 –9.0	Sörensen	6.0 - 9.5 if discharged in sewer
	Temperature	30	°C	45 °C if discharged in sewer
	Dissolved solids	60	mg/l	1000 mg/l if discharged in sewer
	Sediment	0.5	ml/l	
	Hydrocarbons	20	mg/l	CCl_4-extractable, if discharged in sewer 500 mg/l (petroleum ether extractable)

Medium	Pollutant	Emission limit values	Units	Comments
Water	Detergent	3	mg/l	
	Oil and fat layers	not visible		
	BOD	35	mg/l	no limits if discharged in sewer
	Cr VI	0.05	mg Cr/l	
	COD	200	mg/l	250 for complex refineries[2]
	Phenol	0.5	mg/l	1 for complex refineries[2]
	Nitrogen	10	mg N/l	Kjeldahl, 30 mg N/l for complex refineries[2], no limits if discharged in sewer
	Sulphide	1	mg S/l	
	Total organic carbon	200	mg C/l	250 mg C/l for complex refineries[2], no limits if discharged in sewer
	Cr	0.5	mg Cr/l	
	P	2	mg P/l	
	Pb	0.05	mg Pb/l	
Air (ELV at 3% O_2)	SO_2	1300	mg/Nm³	bubble emissions for total of fuel and process emissions, including emissions from cogeneration plants; *ELV and scope currently under revision*
		1700	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel oil, 50 to 300 MWth
		1700 to 400	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel oil, 300 to 500 MWth
		400	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel oil, >= 500 MWth
		35	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel gas
	NO_x	450	mg/Nm³	bubble emissions for total of fuel and process emissions, including emissions from cogeneration plants; *ELV and scope currently under revision*
		450	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel oil
		350	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel gas
	dust	150	mg/Nm³	bubble emissions for total of fuel and process emissions, including emissions of cogeneration plants
		50	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel oil
		5	mg/Nm³	new large combustion installations, fuel gas
		50	mg/Nm³	fluid bed catalytic cracking regeneration (before 01/01/2005: 300 mg/Nm³)
	CO	150	mg/Nm³	bubble emissions for total of fuel and process emissions, including emissions of cogeneration plants
	Ni	2	mg/Nm³	bubble emissions for total of fuel and process emissions, including emissions of cogeneration plants

Medium	Pollutant	Emission limit values	Units	Comments
Air	V	7	mg/Nm³	bubble emissions for total of fuel and process emissions, including emissions of cogeneration plants
	H_2S	10	mg/Nm³	
	Dioxins	0.5	ng TEQ/Nm³	new refineries, 0.1 ng TEQ/Nm³ emission objective
		2.5	ng TEQ/Nm³	existing refineries, 0.4 ng TEQ/Nm³ emission objective
	C	1 % of waste gas		flare efficiency of waste gases released at start-up and shutdown of installations

Table notes:
1. Following activities: storage, mixing, atmospheric distillation, vacuumdistillation, desalting, catalytic desulfurizing, reforming and/or sulphuric acid production
2. When one or more of the following activities takes place: catalytic cracking, hydrocracking, visbreaking, hydrogen production, gofining, coking, alkylation, sweetening, bitumen and asphalt production, acid treatment, naphtenic acid production, base oil quality improvement, production of methyltertiary butylether and other petrochemical processes, production of basic lubricating oils, isomerisation, polymerisation, production of solvents and/or mixing of oils, fats and additives
3. Limit values for water are sectoral discharge limits. In permits lower levels may be imposed e.g. as a result of local surface water quality objectives, for components for which there are no sectoral discharge limits often- as a rule of thumb - 10 times the surface water quality objectives are taken as limit values.
4. Belgium refineries are all located in the Flanders Region, Flemish Vlarem II regulation

Table 10.6: Summary of emission limit values in Belgium applied to refineries
Source: [268, TWG, 2001]

Denmark

Denmark has set SO_2 emission limit values of 1000 mg/Nm^3 for residual product fuels, with a maximum of 1 % S in the fuel oil. SO_2 limits for gaseous and LPG fuels have been set at much lower levels (35 mg/Nm^3 to 5 mg/Nm^3). NO_x levels have been set at 225 mg/Nm^3 for both liquid and gaseous fuels.

Finland

Media	Regulation	Pollutant	Scope	Limit value	Unit
Air:			Refineries <3*10 ^{6} t crude/a	12	% of S-content in feed stock
	VNp 889/1987	S-emissions	Refineries >3*10 ^{6} t crude/a	8	% of S-content in feed stock
			Nat. gas fired boiler P>50 MW	50	mg NO_2/MJ
			Nat. gas fired gas turbine P>50 MW	60	mg NO2/MJ
	VNp 527/1991	NO_X	Oil fired boiler 50<P<150 MW	120	mg NO2/MJ
			Oil fired boiler 150<P<300 MW	80	mg NO2/MJ
			Oil fired boiler P>300 MW	50	mg NO2/MJ
			Oil fired gas turbine 50<P<300 MW	150	mg NO2/MJ
			Oil fired gas turbine P>300 MW	60	mg NO2/MJ
	VNp 453/1992	S-content	Heavy fuel oil for boilers without S-remov.	1	%
			Boilers P>300 MW	30	mg/m^3
	VNp 368/1994	Particles	Boilers 50<P<300 MW	50	mg/m^3
			Boilers for gaseous fuel	5	mg/m^3
	VNp 468/1996	VOC	Petrol storages	0.01	% of throughput
			Diesel fuel for domestic use	0.05	%
	VNp 142/1997	S-content	Light fuel oil for domestic use	0.2	%
		Cd		0.2	mg/m^3
		Ni		1	mg/m^3
		Cr+Cu+V+Pb		5	mg/m^3
	VNp 101/1997	HCl	Burning of waste oil	100	mg/m^3
		HF		5	mg/m^3
		SO_2		1700	mg/m^3
		Particles		100	mg/m^3
		CO		50	mg/m^3
		Particles		10	mg/m^3
	VNp 842/1997	Org. subst.	Burning of hazardous wastes	10	mg/m^3
		HCl		10	mg/m^3
		HF		1	mg/m^3
		SO_2		50	mg/m^3

Table 10.7: Summary of environmental legislation and emission limit values in Finland applied to refineries
Note: VNp = Decision of Council of State

France

Air
The maximum allowable SO_2 refinery emission concentration (as bubble) permitted since 2000 is 1700 mg/Nm^3.

Water emissions.
According to the different refinery categories, the mass flow limits per tonne of product processed (crude, residues, etc…) are the following:

Type of refinery **Mass flow limit (monthly average)**	1	2	3
Water flow (in m^3/t)	0.25	0.65	1
Total suspended solids (in g/t)	6	15	25
COD (in g/t)	25	65	100
BOD_5 (in g/t)	6	15	25
Total nitrogen (in g/t)	5	12.5	20
Hydrocarbons (in g/t)	1.2	3	4
Phenols (in g/t)	0.06	0.15	0.25

Type of refinery **Mass flow limit (yearly average)**	(1)	(2)	(3)
Water flow (in m^3/t)	0.2	0.5	0.8
Total suspended solid (in g/t)	5	12.5	20
COD (in g/t)	20	50	80
BOD_5 (in g/t)	5	12.5	20
Total Nitrogen (in g/t)	4	10	16
Hydrocarbons (in g/t)	1	2.5	3
Phenols (in g/t)	0.05	0.125	0.2
Notes to the table: These emission limits will apply within 3 years after 2 February 1998. The water flow is calculated for process water and purging water of the closed loop cooling system. (1) : refinery with distillations, catalytic reforming and hydro-treatments (2) : (1) + catalytic cracking and/or thermal cracking and/or hydro-cracking (3) : (1) or (2) + steam cracking and/or lubes			

Table 10.8: Emission limit values applies to French refineries

French regulatory framework on on noise.
French approach: ordinance of the 23rd January 1997
Field: new or modified plants after 01/07/1997

Level of noise not to be exceeded at the limit of the plant
- during the day 70 dBA
- during the night 60 dBA

Consider the additional noise in regulated areas:

Level of noise in the regulated areas included the noise generated by the plant	**Additional noise limit**	
	Between 7 h and 22 h except Sundays and days of	Between 22 h and 7 h, Sundays and days of
From 35 dBA to 45 dBA	6 dBA	4 dBA
Greater than 45 dBA	5 dBA	3 dBA

Distance of 200 m from the plant limit where it cannot be applicable.
Monitoring method: AFNOR NF S 31010
- . bullet 6 expertise method
- . bullet 5 control method which need a difference greater than 2 dBA with the reference value to validate the difference.

Former ordinance of the 20 August 1985
Limit concerning additional noise 3 dBA (refineries 5 dBA)

Formula for the noise level requirement at the plant limit: 45dBA + ct (takes into account the different periods of the day) + cz (take into account the type of area)

Different periods of the day (ct):
- day: (+ 0dBA): 7 – 22 h,
- intermediate period: 6-7 h and 20-22 h (- 5 dBA),
- night: 22 – 6 h (- 10 dBA)

cz from 0 to + 25 dBA according to the type of area.
Other specific cases linked to impulsive and pure noises

Germany

Important regulations relevant for industrial installations in Germany are laid down in the Federal Immission Control Act [Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG], the Federal Water Act [Wasserhaushaltsgesetz - WHG] and the Federal Recycling and Waste Management Act [Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG]. Germany uses a segregated media permitting system for different environmental media, but the final decision on an application is reached by the assessment of environmental impacts on all media by the local authorities. Also noise requirements are considered in the licensing procedure, whereby Germany aims at favouring pollution prevention. The "precautionary principle" has a legal status which permits the settings of standards. Legal standards are not subject to any negotiation in the licensing process in Germany. The cited regulations are currently amended according to the IPPC Directive.

In compliance with the federal structure of Germany, the implementation of environmental laws and decrees is under the responsibility of the federal states (Bundesländer), which may implement the administrative procedure differently. For new plants, that are regarded as relevant with respect to emissions and releases into the environment, also an environmental impact assessment is required during the licensing procedure (cf. Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung [UVPG]).

Table 10.9 gives an overview of the current German legal basis and regulations for environmental protection in German industry alongside the process chain. In the following, the most important acts and regulations are presented.

Area	Legal basis	Regulations and ordinances
Transport	Verkehrsrecht	- Gefahrgutverordnung Straße - Gefahrgutverordnung Schiene - Gefahrgutverordnung Binnenschifffahrt
Health and safety at work	Chemikaliengesetz (ChemG)	- Chemikalienverbotsordnung - Gefahrstoffverordnung
	Gewerbeordnung	- TA Lärm - Arbeitsstättenverordung und -richtlinien
Emissions into air	Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG)	- Bundes-Immissionsschutzverordnungen - Bundes-Immissionsschutzverwaltungsvorschriften - TA Luft - TA Lärm
Emissions into water	Wasserhaushaltsgesetz (WHG) Abwasserabgabengesetz (AbwAG)	- Abwasserverordnung (AbwV) - Abwassergesetze der Länder or Indirekteinleiterverordnungen - Anlagenverordnungen der Länder - Katalog wassergefährdender Stoffe - Klärschlammverordnung
WasteTreatment	Abfallgesetz (AbfG)	- Abfall- und Reststoffüberwachungsverordnung - Abfallbestimmungsverordnung - Reststoffbestimmungsverordnung - TA Abfall - TA Siedlungsabfall
	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW.-/AbfG)	

Table 10.9 Legal basis and regulations alongside the process chain

German regulations concerning the air quality

The basic law for air pollution control is the Federal Immission Control Act [Bundes-Immissionsschutzgesetz BImSchG]. The BImSchG is specified by ordinances and the Technical Instructions on Air Quality [TA Luft]. The Federal Immission Control Act and the Technical Instructions on Air Quality are currently being amended according to the IPPC Directive.

Technical Instructions on Air Quality Control (TA Luft):

The Technical Instructions on Air Quality Control (TA Luft) have been set up as general administrative regulations in connection with the § 48 BImSchG. The TA Luft further specifies the requirements to be met by installations subject to licensing. Therefore, it prescribes limit values for virtually all air pollutants as well as structural and operational requirements designed to limit fugitive emissions. For the new federal states, the requirements had to be met before 1996, and in special cases by 1999. Table 10.10 shows the limits for main emission control requirements or, if specific regulations for the mineral oil refineries exist, it gives the corresponding more specific requirements laid down in the TA Luft, which are aimed at the avoidance and minimisation of air pollution.

The emitted substances are split into 3 classes (vaporous or gaseous inorganic substances: 4 classes), whereby class I substances are the most toxic and Class III or IV are the least harmful. The emission limit values contained in the TA Luft represent the State of the art for technical measures for reducing emissions (last amended in 1986, currently being amended). These quality values were developed referring to scientific findings and research taking into account toxicological, bioaccumulative and epidemiological aspects. The required concentration limits are given in mass of emitted substances related to the volume of emitted gas under standard conditions (0°C, 1013 mbar) after subtraction of the water vapour content.

Emitted substance (TA Luft section)	**Class**	**Substances**		**Mass flow threshold [g/h]**	**Concentration limit [mg/m³]**
Total dust	-			< 500 > 500	150 50
Inorganic dust	I	(e.g. Hg, Tl)	sum of substances	1	0.2
particles	II	(e.g. As, Co, Ni, Te, Se)	- " -	5	1
(3.1.4)	III	(e.g. Sb, Pb, Cr, F, Cu, Mn, Pt, Pd, Rn, V, Sn, substances which are strongly suspected to cause cancer)	- " -	25	5
	I+II		- " -		1
	I+III, II+III		- " -		5
Vaporous or	I	(e.g. AsH_3)	per substances	> 10	1
gaseous inorganic	II	(e.g. HF, Cl_2, H_2S)	- " -	> 50	5
substances	III	(e.g. Cl-compounds as HCl)	- " -	> 300	30
(3.1.6)	IV	(e.g. $SO_2 + SO_3$ as SO_2, $NO + NO_2$ as NO_2)	- " -	> 5.000	500 FCC: 700 (NO_2) FCC: 1700 (SO_2)
Organic substances	I	(e.g. Chlormethane)	Classification	> 100	20
(3.1.7)	II	(e.g. Chlorbenzene)	according to	> 2.000	100
	III	(e.g. Alkylalcohols)	Annex E of TA Luft	> 3.000	150
Carcinogens (2.3)	I	(e.g. Cd[1)], As[1)], asbestos, benzo(a)pyren) - sum of substances -		≥ 0.5	0.1
	II	(e.g. Ni, chromium VI) - " -		≥ 5	1
	III	(e.g. Acrylonitrite, benzene)	- " -	≥ 25	5

[1)] Based on the decision adopted by the Conference of the Federal Government/Federal States Ministers for the Environment on 21/22 November 1991, an emission limit of 0.1 mg/m³ has been stipulated for Cd and its compounds, given as Cd, as well as for As and its compounds, given as As.

Table 10.10 Emission control requirements laid down in the TA Luft (1986)

If inorganic dust particles of several classes are present, the mass concentration in the emitted gas should not exceed a total of 1 mg/m^3 for coinciding class I and II substances as well as a total of 5 mg/m^3 for coinciding class I and III or class II and III substances.

If organic substances in several classes are present, the mass concentration in the emitted gas should not exceed a total of 0.15 g/m^3 with a total mass flow of 3 kg/h or more.

In case of high emission mass flows, emissions have to be monitored continuously.

No daily mean value of the respective emitted substances should exceed the required emission limits, 97 % of all half-hourly means should not exceed six fifths of the required emission limits, and all half-hourly means should not exceed the required emission limits by more than twice.

Because state of the art technology significantly proceeded since 1986, the local authorities in some cases demand stricter emission limit values than laid down in the TA Luft.

Technical Instruction on Noise Abatement:
The Technical Instruction on Noise Abatement [TA Lärm] sets the limits for noise emissions from the operation of a facility permitted in various areas. Permission for the construction, operation or altering of a facility is granted only if the emission limits allowed for a specific area are not exceeded and if state-of-the-art noise protection measures are employed.

German regulations concerning the water quality
The legal framework for water management is the Federal Water Act [Wasserhaushaltsgesetz - WHG]. The WHG applies to waste water generated by various industrial processes. The use of surface, coastal, and ground waters requires the approval of the competent authority. Discharges into water are regulated in the Waste Water Ordinance including its Annexes [Abwasserverordnung, AbwV] which is based on art. 7(a) of the Federal Water Act. Here, minimum requirements concerning waste water treatment, requirements concerning techniques of analysis and monitoring as well as limits for the content of specific substances are laid down for different industrial sectors.

Issued by the Federal Government in consent with the Federal States (Länder), these minimum requirements are binding for the authorities responsible for licensing and governmental control of the discharges. Depending on the local conditions, even more stringent requirements can be established. The minimum requirements are based on the 'emission principle' and the precautionary principle, i.e. application of stringent, technically derived emission standards irrespective of the loading reserves of the receiving water bodies resources or the potential effects of the various substances discharged. Additionally, the Federal Ministry of Environment publishes explanations and comments on the Waste Water Ordinance. Refining of petroleum is dealt with in Annex 45 of this regulation. Table 10.11 gives the main restrictions established in Annex 45 of the AbwV.

Parameter	Limit value*) [mg/l]
Phenol index after distillation and dye extraction	0.15**)
Total hydrocarbons	2
Total phosphorus	1.5
Cyanide, easily released	0.1**)
Sulphide sulphur and mercaptan sulphur	0.6**)
AOX	0.1**)
5-day biochemical oxygen demand	25
COD	80
Total nitrogen as the sum of ammonia, nitrite and nitrate nitrogen	40
*)Qualified random sample or 2 hours composite sample **) Requirements apply to the waste water prior to blending with other waste water Source: AbwV, Annex 45 „Petroleum Refining“	

Table 10.11 Limit values for discharges into water for petroleum refining plants

The required loads shall be production-specific loads in relation to the production capacity on which the water discharge licence is based. This should be determined by a qualified random sample or a 2 hour composite sample.

A qualified random sample should refer to a composite sample of at least five random samples taken over a maximum period of two hours at intervals of no less than two minutes, which are then blended. A composite sample should refer to a sample which is taken continuously over a given period, or a sample consisting of several samples taken either continuously or continuously over a given period and then blended. A random sample should refer to a single sample taken from a waste water flow.

Waste water from cooling systems for the indirect cooling of industrial processes is excluded from this regulation. Indirect cooling water is subject to the provisions laid down in Annex 31, AbwV. Table 10.12 gives the relevant requirements for discharges from cooling circuits in Annex 31. If the stated values are not reached, approval for the discharge of waste water will be denied.

Parameter	Minimum Requirements*)
COD	40 mg/l
Phosphor compounds, given as P	3 mg/l
Zinc	4 mg/l
AOX	0.15 mg/l
Available residual chlorine	0.3 mg/l
Chromium compounds	must not be contained
Mercury compounds	must not be contained
Nitrite	must not be contained
Metal organic Compounds (Metal-Carbon-Compound)	must not be contained
*)Qualified random sample or 2 hours composite sample Source: Annex 31, Abwasserverordnung	

Table 10.12: Requirements for discharges from cooling circuits of industrial processes

The WHG is complemented by the waste water charges act [Abwasserabgabengesetz - AbwAG]. The charges are related to the mass and possible hazard of the discharged waste water according to Table 10.13. For the discharge of sewage, that exceeds the mentioned threshold values for concentrations or annual loads, the discharging party has to pay a fee related to the given units of measurement.

Hazardous Substances	**Units of measurement (relating to a unit of hazard)**	**Threshold values**	
		Concentrations	**Annual freights**
Chemical oxygen demand (given as COD)	50 kg Oxygen	20 mg/l	250 kg
Phosphor	3 kg	0.1 mg/l	15 kg
Nitrogen	25 kg	5 mg/l	125 kg
Organic Halogen compounds as AOX	2 kg Halogen, calculated as Cl	100 µg/l	10 kg
Mercury & compounds.	20 g	1 µg/l	0.1 kg
Cadmium & compounds	100 g	5 µg/l	0.5 kg
Chromium & compounds	500 g	50 µg/l	2.5 kg
Nickel & compounds	500 g	50 µg/l	2.5 kg
Lead & compounds	500 g	50 µg/l	2.5 kg
Copper & compounds	1000 g	100 µg/l	5 kg
Fish toxicity	3,000 m^3 discharges divided by T_F	T_F =2 (dilution factor for non-lethal quantity for fish from the discharge)	
Source: Abwasserabgabengesetz			

Table 10.13: Thresholds according to the water charges act

German regulations concerning the waste management and disposal of hazardous materials

Regulations concerning the waste management and disposal of hazardous materials are laid down in the Federal Recycling and Waste Management Act [Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG] and the Federal Immission Control Act [BImSchG]. According to the BImSchG, an operator of a waste generating installation which is subject to licensing, is obliged to avoid waste production or to make sure that the waste is environmentally soundly recovered. If that is technically or economically not reasonable, the waste has to be disposed of without any harmful effects. The federal States' working group on immission control (Länderausschuss für Immissionsschutz, LAI) has published examplary administrative regulations for particular industrial sectors containing measures for avoidance and recovery of wastes which are considered as technically and economically reasonable.

The KrW/AbfG states that installations generating more than 2 tonnes of hazardous waste or more than 2000 tonnes of non-hazardous waste (per waste key), must produce a waste management concept and yearly waste balances.

References to the German Legislation

- Abwasserabgabengesetz -AbwAG: Gesetz über Abgaben für das Einleiten von Abwasser in Gewässer, 3.11.1994
- Abwasserverordnung - AbwV: Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung der Anlage des Abwasserabgabengesetzes, 09.02.1999; last review 20.02.2001
- Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge, 14.05.1990, last amendment 19.07.1995

- Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen, 27.09.1994
- TA Luft: 1. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - TA Luft), 27.2.1986
- TA Lärm: 6. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zum Schutz gegen Lärm - TA Lärm), 26.08.1998
- UVPG : Gesetz über die Umweltverträglichkeitsprüfung - UVPG, 12.2.1990, last amendment 23.11.1994
- Wasserhaushaltsgesetz - WHG: Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts - WHG, 12.11.1996

Ireland

Substance	Concentration (mg/m^3)	
	Petroleum Refining	**Gas Refining**
Hydrogen sulphide	5	5
Hydrogen fluoride	5	-
Particulates - Processing - Materials Handling	 100 50	-
VOCs (as Total Carbon) (excluding particulates)	Control by Load Minimisation	Control by Load Minimisation
NO_x	Control by Load Minimisation	350
SO_2 - Liquid refinery fuel - Vaporised LPG - Other gaseous fuel	Control by Load Minimisation	1700 5 35
NOTE 1: Achievement of ELV concentrations by the introduction of dilution air is not permitted. Notes to table: 1. The toxicity of the effluent shall be determined on an appropriate aquatic species. The number of Toxicity Units (TU) = 100/96 hr LC50 in % v/v so that higher TU values reflect greater levels of toxicity. For each TU at least 20 dilutions of the effluent volume must be available in the receiving system. 2. No substance shall be discharged in a manner which, or at a concentration which, following initial dilution causes tainting of fish or shellfish, interferes with normal patterns of fish migration or which accumulates in sediments or biological issues to the detriment of fish, wildlife or their predators. 3. Consent conditions for these parameters for discharge to municipal treatment plants can be established with the Licensing Authority, and different values may apply.		

Table 10.14: Emission limit values for air emissions applied in Ireland

Constituent group or parameter	Limit value
pH	6 - 9
Suspended Solids (mg/l)	30
COD (mg/l)	100
Number of Toxicity Units	5
EC List 1	As per 76/464/EC and amendments
Fish Tainting	No Tainting
BOD (mg/l)	20
Total Nitrogen (mg/l as N)*	10
Total Phosphorus (mg/l as P)**	3
Hydrocarbons	5

Notes to the table:
These values apply prior to any dilution with e.g. uncontaminated stormwaters or cooling waters.
Where appropriate, saline waters to be discharged to sea/lower estuary in compliance with the above standards.
* All values refer to daily averages, except where otherwise stated to the contrary, and except for pH which refers to continuous values.
** Applicable to waters subject to eutrophication. One or both parameters may be limiting, depending on the receiving system.

Table 10.15: Emission limit values for discharges to water applied in Ireland

Italy

The maximum allowable SO_2 refinery emission concentration (as bubble) permitted in 2000 will be 1700 mg/Nm^3.

Norway

Emission standards are not generally applied in Norway. The emission limits for the refineries are set according to each case. Norway has introduced a special tax duty to minimise emissions of CO_2 and SO_2. Heavy fuel oil with more than 1.0 % sulphur is prohibited in the twelve southern and southwestern counties of Norway. In the northern parts of Norway heavy fuel oil is allowed with a maximum 2.5 % sulphur. But due to high sulphur taxes, heavy fuel oil with up to 2.5 % sulphur content is more expensive than the 1.0 % oil, and is therefore hardly used. Noise is regulated to a limit of 45 dB(A).

Media	Pollutant	Emission Limit Values	Units	Comments
SOIL	Sludge	-		Limit according to regulation for landfilling, hazardous waste and groundwater
	Waste	-		Limit according to regulation for landfilling, hazardous waste and groundwater
WATER	pH	6-9		
	H_2S	0.5 - 1	mg/l	
	Oil	5	mg/l	
	Phenol	1	mg/l	
	NH_4+	10 - 15	mg/l	
	CN (total)	1	mg/l	
	Suspended solids	-	tonnes/year	[1] Not regulated but reported in the annual report
	COD [1]	-	tonnes/year	[1]
	TOC [1]	-	tonnes/year	[1]
	Metals [1]	-	kg/day	[1]
	P (total) [1]	-	tonnes/year	[1]
AIR	H_2S	15	mg/l	
	CO_2	-	tonnes/year	[1] Not regulated but reported in the annual report
	SO_2	650 – 1350	kg/h	
	SO_2	1000 – 2000	tonnes/year	
	NO_x	2150	tonnes/year	
	CN (total) (cracker)	5	mg/Nm^3	
	Particles (cracker)	50	mg/Nm^3	
	Particles (cracker)	25	kg/h	
	Particles (calciner unit)	30	mg/Nm^3	
	N_2O [1]	-	tonnes/year	[1]
	NMVOC [1]	-	tonnes/year	[1]
	Methane [1]	-	tonnes/year	[1]

The permit values vary from refinery to refinery due to design, age and local factors. The permits are planned to be under revision in 2001 and 2002.

Sweden

Air

The maximum allowable SO_2 refinery emission concentrations (as bubble) permitted in 2000 will be 800 mg/Nm^3. Use of high sulphur fuels (>0.5 %) is prohibited throughout the country. Sulphur recovery must be in excess of 99 % including the flaring of residual tail gas. NO_x and particulates must be reduced to the minimum feasible level.

The total permitted release levels for the Scanraff Refinery are 2000 t/yr SO_2 and 1000 t/yr NO_x. The absolute limit of particulates from the FCCU is 75 mg/Nm^3 (the crude capacity of the refinery is 10 Mt/yr))

The Netherlands

A characteristic of the Dutch regulations and permitting is “self-regulation within boundaries”. This characteristic stems from a broad support for achieving consensus, and includes as well the environmental policy, both in the way it was brought into existence and in the way it has been implemented.

Air emissions

Regulation	Affecting
Combustion Plant Emission Limits Decree (BEES)	SO_2, NO_x, particulates
Emission Guidelines for Air (NeR)	Sulphur Recovery Plants
Hydrocarbons 2000 programme (KWS2000)	VOC

The National Environmental Policy Plan (NEPP, 1997) states as a policy objective that by 2010 the refineries will be gas-fired, or that installations that are still oil-fired will be equipped with FGD, SCR and ESP. The KWS2000 measures comprise preventive maintenance and spills and leaks abatement. Furthermore, vapour recovery for inland barge loading operations of gasoline and double mechanical seals on floating roof tanks are specified as well as improved sealings of pumps, compressors, valves and flanges and covering of open basins. Measures for vapour recovery are also applicable for crude loading and unloading.

Table 10.16 summaries the emission limit values applied to different air contaminants.

	Load per year (year when the value is applicable)	Emission limit value or performance (New)	Emission limit value or performance (Existing)
SO_2	53 ktonne 36 ktonne (2000) 18 ktonne (2010)		1500 mg SO_2/Nm^3 1000 mg SO_2/Nm^3 (2000)
Sulphur Recovery Plants		99.8 % recovery	99 %recovery
NO_x(1)	15 ktonne (1997) 12 ktonne (2000) 5 - 7 ktonne (2010)	NG: 80 mg/Nm^3	NG: 150 - 500 mg/Nm^3 LF: 400 - 700 mg/Nm^3
Particulates	5 ktonne (1997) 0.5 - 1 ktonne (2010)	Combustion plants 50 mg/Nm^3	Catcrakers with ESP: 50 mg/Nm^3
VOC	8.8 ktonne in 2000 4.2 ktonne in 2010		
CO_2	11000 ktonne (2)		

NG: Natural Gas
LF: Liquid fuels
(1) Correction factors are used for the determination of the allowed emission level in relation to the quality of the fuel, the extent of air preheat and the prevailing bridge wall temperature.
(2) Emission reduction target for total Dutch economy for year 2010, not specifying individual sectors

Table 10.16: Dutch legislation, regulations and targets

Effluents (emissions to water)

Laws affecting water emissions are: The Surface Water Protection Act (Wvo), Dutch National Environmental Policy Plans (NEPP, NEPP-3), the Third and Fourth Document on Water Management, the Rhine Action Plan/North Sea Action Plan (RAP/NAP) and the ER-heavy metals and blacklist compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, PAH and heavy metals as Hg and Cd). Limits will be set for other compounds as well, such as nitrogen (total N), phenol, cyanide, sulphides and overall parameters such as COD, BOD and TOC. The PARCOM recommendations ratified by the Netherlands provide guidance with respect to refinery oil discharges:

Permits normally impose the following obligations on refineries:

- cooling waters should be separated from other waters and kept uncontaminated by oil
- storm waters from polluted plant areas should be collected and connected to treatment plants
- waste waters should be subjected to biological or equally effective treatment.

Permit values vary from location to location due to differences in design, age and other local factors. The authority aims at uniformity for future permit revisions. A number of permit parameters and typical compliance values for Dutch refineries are (1997): Oil 140 t/yr, Benzene 9 t/yr, Phenol 5 t/yr and N-total 540 t/yr. The parameters and compliance values refer to typical refinery effluent composition (ranges), having passed primary effluent treatment facilities but prior to secondary and/or tertiary treatments.

Waste
Hazardous waste in refineries mainly involves the management of oily sludges, spent catalysts and spent caustic. For these waste categories increased use is made of third-party waste contractors for off-site recovery or disposal. The Environmental Management Act (Wm) governs legal disposal and two EU-Directives cover the classification, packing and labelling of hazardous substances. As regards the export of hazardous waste a similar procedure exists as laid down in the Basle Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Waste and their Disposal.

Soil and groundwater
Contaminated soil and polluted groundwater are relevant environmental issues for refineries. The Dutch Soil Protection Act (Wbb) stipulates no risk to people and the environment, multi-functionality of the soil, the duty of care, prevention of migration of pollutants beyond location boundaries (isolate, manage and control) in case of historical soil pollution. Soil and groundwater cleaning is obligatory if the so-called intervention values, as defined per component and for each soil type, are exceeded and if the extent of the pollution indicates the seriousness of the pollution. The urgency of the clean-up is determined by the migration rate and the risk to the threatened objects in the actual situation. Contaminated soil is an increasing problem for refineries. In all refineries measures have been taken at least to make an inventory of the soil and groundwater pollution and, where needed, measures are taken to prevent migration. In one refinery preventive measures for soil pollution had been included right from the design stage.

Noise
The Netherlands has an integrated policy for noise, and aims for a proper inventory of noise sources and a planned abatement programme. Germany, Switzerland, Austria, France and the Scandinavian countries are developing similar policies on noise.

Nowadays noise level contour values and monitoring obligations are included in permit requirements of the refineries. Typical for industrial noise requirements in urban areas in most countries are maximum allowable limits between 55 and 73 dB(A) during daytime and 45-66 dB(A) during the night.

United Kingdom
The UK does not have standard emission limit values for refineries, but their guidance notes provide expected BAT levels for new plant units. Existing unit operations should meet BATNEEC standarts (Best Available Techniques Not Entailing Excessive Cost).

10.1.3 Non-EU+ legislation and emission limit values

Japan
There are three regulation levels: the State, the Regional Prefecture and the municipality. Japanish refineries are forced to use as liquid fuel an industrial gas oil (so called A-fuel) containing less than 0.1 % S.

State regulations on NO_x are: Refinery furnaces, 100 ppm; boilers, 150 ppm; hydrogen production unit, 150 ppm; and FCC, 250 ppm. Municipality emission limit value for NO_x is 85 Nm^3/h (equal to 1396 t/yr) [248, Ademe, 2001]

USA
Air
The US Environmental Protection Agency has set a limit for particulate matter in the FCC generator exhaust gas of 1.0 kg/1000 kg of coke burnt off in the catalyst regenerator (equates approximately to 75 mg/Nm^3). The coke burn-off rate is determined from the volumetric flow rate of regenerator exhaust gas and the content of CO_2, CO and O_2. The SO_2 emission limit for New Source Performance Standards is 700 mg/Nm^3.

Water
Strict limits apply to toxic and conventional pollutants for waste water, BOD, COD, TOC, ammonia, sulphides and phenolics.

World Bank
The following guidelines present emission levels normally acceptable to the World Bank Group in making decisions regarding provision of World Bank Group assistance; any deviations from these levels must be described in the World Bank Group project documentation. The guidelines are expressed as concentrations to facilitate monitoring. Dilution of air emissions or effluents to achieve these guidelines is unacceptable. All the maximum levels should be achieved for at least 95 % of the time that the plant or unit is operating, to be calculated as a proportion of annual operating hours. [101, World Bank, 1998]

Air Emissions

Parameter	Maximum value (mg/Nm^3)
Particulate matter (PM)	50
Nitrogen oxide (NO_x)* (as NO_2)	460
Sulphur oxide (SO_x) (as SO_2)	150 for sulphur recovery units and 500 for other units
Nickel and vanadium (combined)	2
Hydrogen sulphide	15
* Excluding NO_x emissions from catalytic units.	

Liquid effluents

Parameter	Maximum value milligrams per litre (mg/l)
pH	6 - 9
BOD_5	30
COD	150
Total suspended solids	30
Oil and grease	10
Chromium (hexavalent)	0.1
Chromium (total)	0.5
Lead	0.1
Phenol	0.5
Benzene	0.05
Benzo(a)pyrene	0.05
Sulphide	1
Nitrogen (total) (1)	10
ΔT (ºC)	Less than or equal to 3 (2)

(1) The maximum effluent concentration of nitrogen (total) may be up to 40 mg/l in processes that include hydrogenation

(2) The effluent should result in a temperature increase of no more than 3 ºC at the edge of the zone where initial mixing and dilution takes place. Where the zone is not defined, use 100 meters from the point of discharge provided there are no sensitive ecosystems within this range.

Note: Effluent requirements are for direct discharge to surface waters. Discharge to an off-site waste water treatment plant should meet applicable pretreatment requirements.

Solid Wastes and sludges

Wherever possible, generation of sludges should be minimised to 0.3 kg/tonne of crude processed with a maximum of 0.5 kg/tonne of crude processed. Sludges must be treated and stabilised to reduce concentrations of toxics (such as benzene and lead) in leachate to acceptable levels (such as levels below 0.05 mg/kg)

Ambient Noise

Noise abatement measures should achieve either the following levels or a maximum increase in background levels of 3 dB(A). Measurements are to be taken at noise receptors located outside the project property boundary.

Receptor	Maximum dB(A)
Residential; institutional; educational	L_{dn} 55
Industrial; commercial	L_{eq} (24) 70

The emission requirements given here can be consistently achieved by well designed, well operated and well maintained pollution control systems.

10.2 Annex II. Refinery configurations

Worldwide there are in total approximately 700 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 those 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 10.1 to Figure 10.4.

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 Catcracker (FCC) configuration (no. 2) may include on 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 (no.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 an 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 4 configurations (Simple, Complex catcracking, 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 than the sum of EDCs.

Another approach is to express the conversion (of residual material into distillates) of each conversion unit into its “catcracking equivalency”, and than to define the refinery complexity as the sum of all the catcracking equivalencies. In comparing refineries, both the configuration (which units are in) 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 e.g. 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.

10.2.1 Configuration 1: hydroskimming + isomerisation unit

This is the simplest type of refinery, producing fuels by straightforward operations (see Figure 10.1). 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.

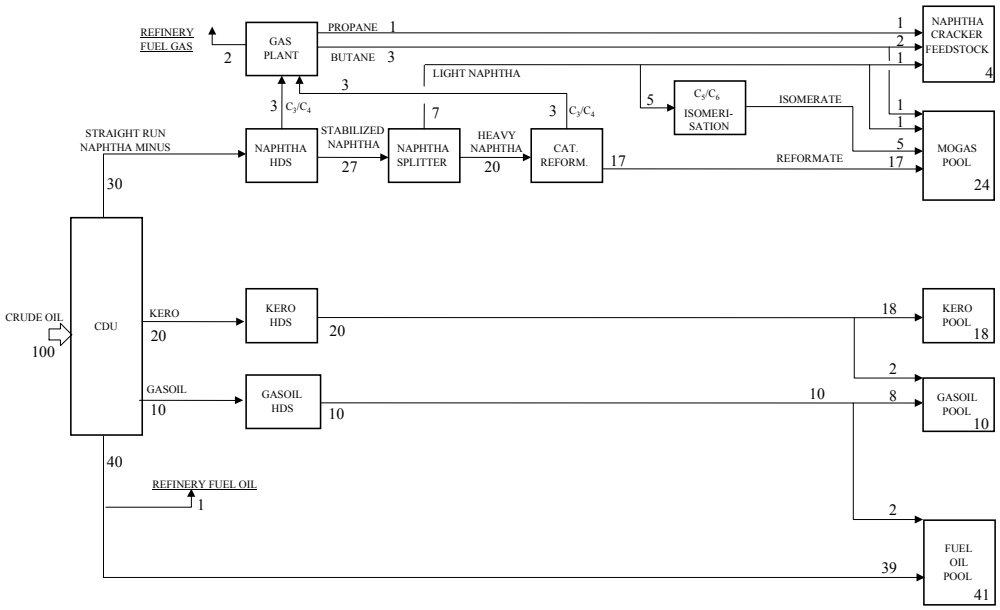


Figure 10.1: Scheme 1: Hydroskimming + isomerisation unit

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 gasoil 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 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 gasoil with straight-run gasoil. 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 Gasoil 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.

10.2.2 Configuration 2: catcracker configuration

Scheme 2 is a configuration whereby the Hydroskimming refinery is extended with a High Vacuum Unit (HVU), a Fluid Catalytic Cracking Unit (FCCU) and a Visbreaker Unit (VBU). In this refinery configuration a considerable part of the atmospheric residue is converted into lighter fuel components (see Figure 10.2.). 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’.

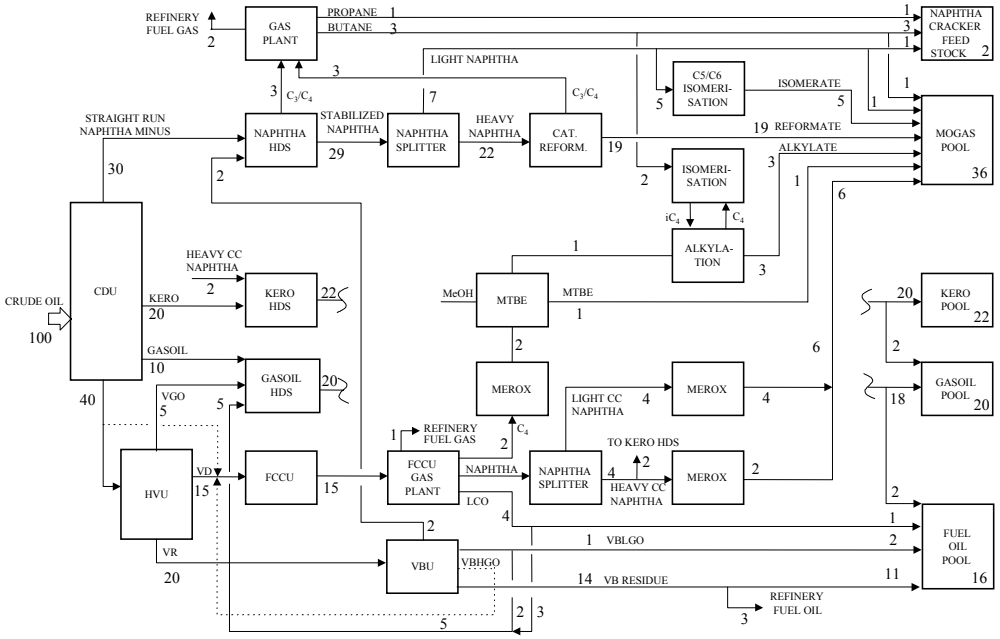


Figure 10.2: Scheme 2: Catcracker configuration

Many Catcracker refineries in Europe include a Visbreaker Unit to reduce the heavy fuel oil production. If no VBU is applied, significant quantities of high value gasoil 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 Catcracker complex was added to these refineries.

10.2.3 Configuration 3: hydrocracker configuration

Scheme 3 is a Hydroskimming refinery expanded with an HVU, Hydrocracker Unit (HCU) and e.g. a Delayed Coker Unit (DCU, see Figure 10.3.). 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 in lighter hydrocarbon fractions and petroleum coke. Dependent on the quality, coke is used in the cement and steel 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.

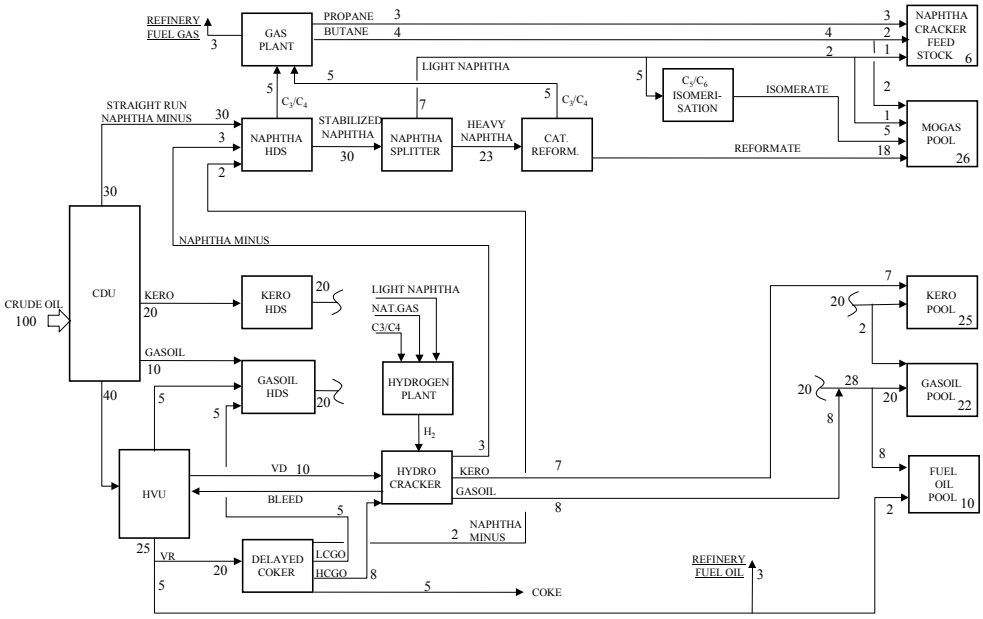


Figure 10.3: Scheme 3: Hydrocracker configuration

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 Catcracker.

10.2.4 Configuration 4: complex refinery with hydroconversion and IGCC

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 feed stocks is introduced (see Figure 10.4). 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.

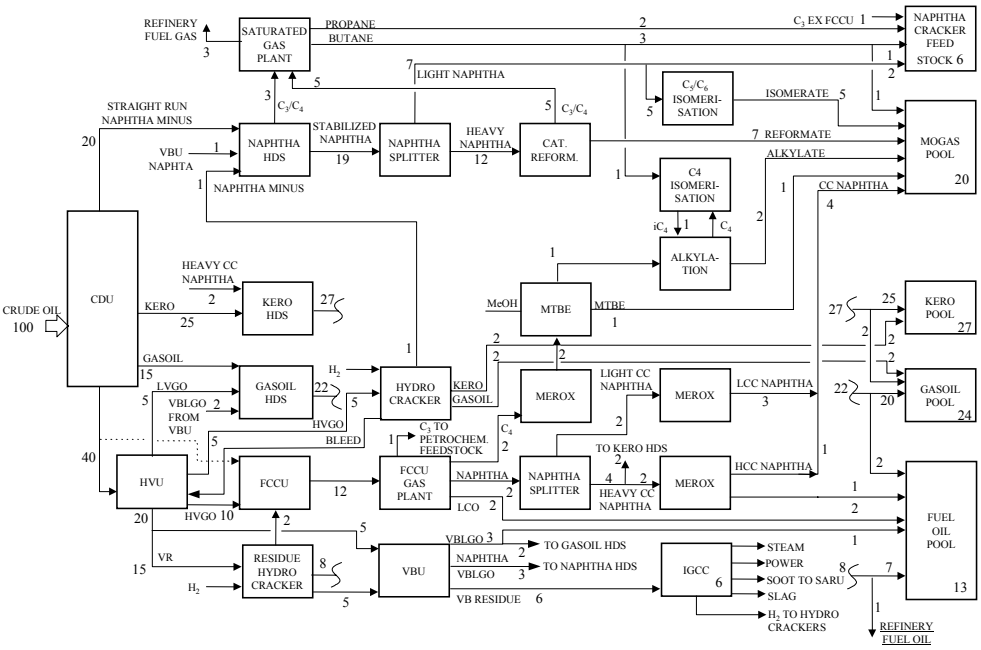


Figure 10.4: Scheme 4: Complex refinery with hydroconversion and IGCC

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 depends on the visbroken residue feed quality and ultimately on the crude oil processed.

10.3 Annex III. Refinery feedstock, intermediates and products

This section contains a brief explaination 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 those names are used within this document. Moreover this annex gives a short overview for non expert readers.

10.3.1 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 10.17. 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 approx. 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.

Crude origin	Crude Oil	density kg/m^3	kinnetic 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

Table 10.17: Examples of crude oil types and compositions

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 [43, Dekkers and Daane, 1999].

Metal content of different crude oils

	Metals, ppm			
Source	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 0 - The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker Inc. 1980

Range of metals content 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	0.00l - 0.4
Sn	0.1 - 0.3
Pb	0.001 - 0.2
Hg	0.03 - 0.1
B	0.00l - 0.1
Ga	0.00l - 0.1
Ba	0.001 - 0.1
Sr	0.001 - 0.1

A recent report [43, Dekkers and Daane, 1999] has shown that the quantity 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. The following table shows the results achieved in the above-mentioned report.

Metal	Concentration (µg/kg)	
	[43, Dekkers and Daane, 1999]	Published data*
Arsenic	4 – 37	0.2 -26200
Cadmium	0.40 – 4.9	0.10 - 29.1
Chromium	12 – 240	1.5 - 3170
Copper	10 – 195	30 - 7180
Zinc	59 –1090	25 -19500
* Published data from several sources reflected in the report [43, Dekkers and Daane, 1999]		

Table 10.18: Content of certain metals in some crude compared to other published data

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.

10.3.2 Refinery intermediates and products

There are over a hundred of 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 C_1/C_2 fraction as refinery gas to cover part or most of their fuel requirements. Refinery gas can also contain H_2. An amine wash is normally used to extract H_2S.

LPG
Sometimes C_3 and C_4 components are also used for refinery fuel, but most of the C_3 and C_4 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 C_3 and C_4 fractions. The liquid propane normally contains a minimum of 95 %w/w C_3 compounds, the remainder being C_2 and C_4. 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 C_4 to C_{10}, 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 gasoil 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 / gasoil
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 gasoil boiling ranges.

Fuel oils
Fuel oils cover a very wide range of applications and are produced in a variety of grades. Gasoils 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 oil 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 gasoils 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 USA) 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 nonfuel applications as a raw material for many carbon and graphite products.

Petroleum coke analysis used in oxygen-blown gasification [166, Meyers, 1997]	
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

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.

10.4 Annex IV. Submitted examples on cost-effectiveness of implementation of environmental technologies

References: [115, CONCAWE, 1999], [268, TWG, 2001], [248, Ademe, 2001], [348, Ashworth Leininger Group, 2001]

It follows some examples submitted by the TWG on the calculation of some cost-effectiveness of the implementation of environmental technologies in the refinery sector. One feasibility study (Section 10.4.4) provided by a TWG member has shown that the cost and the technical solution for the achievement of the same environmental goal (e.g. bubble concept) depends on the local situation.

10.4.1 Calculation of the cost-effectiveness of the implementation of a technique in a hypothetical case

An important consideration of the cost of environmental technologies relates to the changing cost-effectiveness that results for a given technology depending on the point of control from which one starts the cost effectiveness calculation. Most studies on environmental technologies, present the cost and effectiveness (percent of emission reduction or tonnes of emissions reduced) of installing a technology or implementing a technique against an uncontrolled baseline operation. In this case it is easy to calculate the cost effectiveness of an environmental technology versus an otherwise uncontrolled facility by simply dividing the cost of the technique by the emissions reduction achieved. Table 10.19 shows a series of various hypothetical controls capable of reaching various percentage emission reductions. For example, technology C would provide a 50% reduction for a cost of 2000 k EUR while technology G would provide 99% reduction for 12000 k EUR.

Technology	Percentage of reduction (%)	Remaining Emission (tonnes)	Technology cost for a new installation (kEUR)
A	0	10000	0
B	20	8000	1000
C	50	5000	2000
D	60	4000	3000
E	90	1000	4500
F	95	500	7000
G	99	100	12000

Table 10.19: Example of abatement technology cost for a new installation, emission reduction and emissions remaining after the application of the technology.

Due to local regulations and/or corporate policies there are many situations where certain levels of control already exist within specific sites. In these cases the cost for achieving a given % emission reduction target is significantly increased over the initial cost effectiveness values. This needs to be accounted for in determining the cost effectiveness of a technology/technique. As can be seen in Table 10.19, if technology C is already in place at a location, the additional emissions reduction for going to technology G would be only 49%. The cost of implementing technology G therefore becomes 2.45 kEUR/tonne for the incremental emissions reductions, rather than the 1.21 kEUR/tonne when going to 99% control from 0%. If one were to go to technology G in a location where technology E was in place, the incremental cost would be 13.3 kEUR/tonne. In all of these instances the final situation is to be at 99% control of emissions. The actual cost for going to the 99% level in these situations, if done incrementally, would effectively be the cost of implementing Technology C plus E, plus G, to get the 99% reduction. Table 10.20 shows the resultant cost of applying various technologies starting from different levels of existing control.

Actual level of control Targeted level of control	0%	20%	50%	60%	90%	95%
20%	0.5	-	-	-	-	-
50%	0.4	0.67	-	-	-	-
60%	0.5	0.75	3	-	-	-
90%	0.5	0.64	1.12	1.5	-	-
95%	0.74	0.93	1.55	2	14	-
99%	1.21	1.52	2.45	3.07	13.3	30

Table 10.20: Cost effectiveness (kEUR/tonne abated) starting from different percentages of reduction and considering that the previous technology should be replaced 100%

10.4.2 Cost-effectiveness data for SRU

Next table gives the data on cost-effectiveness of the application of serveral sulphur recovery unit techniques.

Name of the technique	Specific cost (1) EUR/tonne SO_2	Specific cost (2) EUR/tonne SO_2
3rd reactor		32
Stand Alone Scot	321-538	32
Cascade Scot Common regenerator		32
Super Claus	155-228	32-161
Super Claus + Claus Stage		32-160
Clauspol	198-330	32
Sulfreen	174-288	32-160
Hydro-sulfreen	253-417	32-160
CBA/AMOCO cold real absorption	169-300	-

(1) [268, TWG, 2001]

Calculations for this column have been performed based on the following hypothesis:

- The TGCU selling costs include license fee, catalyst and chemical first loads. These investments are financed by a full reimbursable loan. This loan is based on a 10 years basis, with a yearly 6% interest rate.
- The catalyst life-time is 3 years (part of the operating costs). The related investment every 3 years is financed by a full reimbursable loan. This loan is based on a 3 years basis, with a yearly 6% interest rate.
- The solvent and chemical make-up (part of the operating costs) have been calculated on a yearly basis as a cash expense.
- The utilities consumption and production as well as the supervision manpower costs have been considered constant over the time.
- The sulphur selling price has also been considered constant over the time.

(2) [115, CONCAWE, 1999]
Claus plant with a capacity of 30000 t/yr sulphur production (sulphur recovery efficiency 94-96% for a two stage unit), a volume of gas treated of 60 million m^3/yr, and pollutant initial concentration: 34000 mg SO_2/m^3

10.4.3 Compendium of cost-effectiveness data for some NO_x abatement techniques

The following graph shows the cost to abate a tonne of NO_x in industry sectors as well as some reference values used in some countries [248, Ademe, 2001],

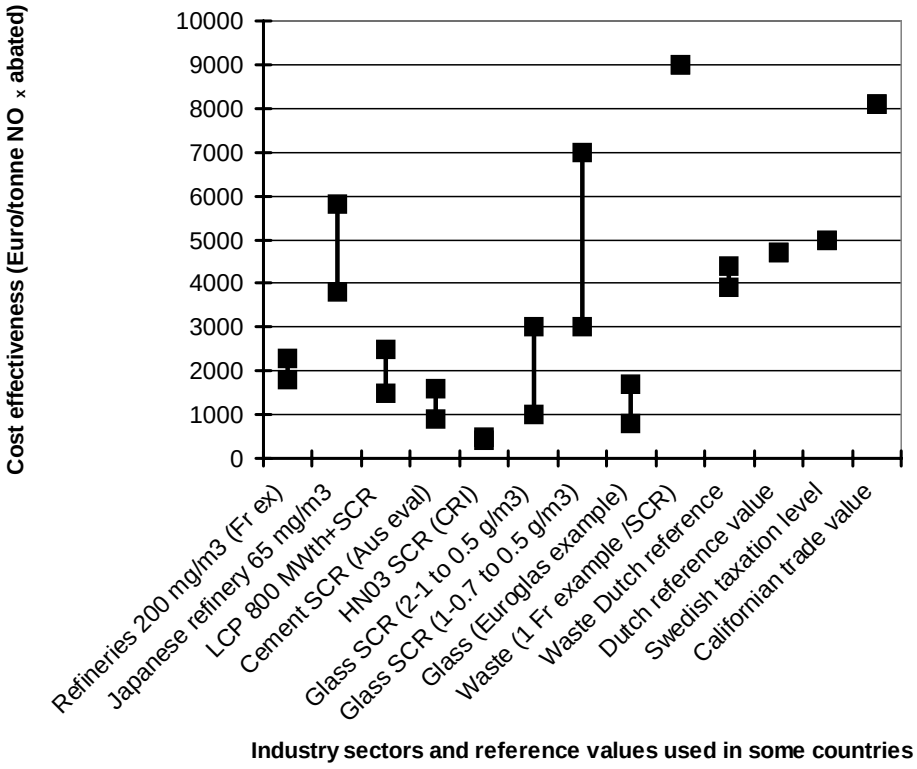


Figure 10.5: Some values on the cost for the abatement of NO_x in different industrial sectors

The following tables show data concerning cost-effectiveness for NO_x abatement measures.

NO_x Control for Fired Heaters and Boilers Firing Refinery Blend Gas

Basis: 100 Giga joules/hr installation
Retrofit of existing unit
Refinery blend gas firing
Uncontrolled NO_x emissions of 150 ppm at 3% oxygen (300 mg/Nm^3)

	Flue Gas Recirculation plus Low NO_x Burner [6]	Ultra Low NO_x Burners	SNCR	SCR	Ultra Low NO_x Burner plus SCR
Cost Effectiveness EUR/tonne NO_x Removed (incl. capital charge @ 15%)	2000-4300 [3]	650 [1] 600-700 [2] 1700-5000 [4]	2000-2500 [2] 1800-4300 [4]	8300-9800 [2] 12000 [3] 4200-9000 [4]	9100-10500 [2] 9000 [3]

(1) U.S. Environmental Protection Agency RBLC clearinghouse listing and California Air Resources Board BACT listing. These listings provide the permitted emission levels in permits granted within the United States or the State of California for alternative control technologies to meet RACT, BACT (Best Available Retrofit Control Technology) and LAER (Lowest Achievable Emission Requirements.) The listings cover the period to 1996.

(2) Alternative Control Techniques Document—Control of NO_x Emissions from Process Heaters, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-453/R-93-015, February, 1993

(3) Proprietary industry studies

(4) CONCAWE Member Company Information

Exchange rate of 1 EUR = 1.25 U.S. dollar and capital and operating costs escalation of 4%/yr have been used in this analysis.

NO_x Control for Fired Heaters / Boilers Firing Residual Fuel Oil

Basis: 100 Giga joules/hr installation
Retrofit of existing unit
Residual Oil firing
Uncontrolled NO_x emissions of 250 ppm at 3% oxygen (500 mg/Nm^3)

	Boilers			Heaters
	Low NO_x Burners (3)	SNCR	SCR	Low NO_x Burners (1)
Cost Effectiveness EUR per tonne NO_x Removed (incl. capital charge @ 15%)	500-1800	1500-2800 1500-4300 (2)	5000-8000 4500-10200 (2)	500-1800

Exchange rate of 1 EUR = 1.25 U.S. dollar and capital and operating costs escalation of 4%/yr have been used in this analysis

(1) ULNB are not available for oil-fired fired heaters and boilers.

(2) California Clean Air Act Guidance, Determination of RACT and BARCT (Best Available Retrofit Control Technology), California Air Resources Board, July 1991

(3) ULNB are not available for oil-fired heaters and boilers

NO_x Control for Gas Turbines Firing Natural or Refinery Blend Gas

Basis: 85 MW output turbine (representative of a GE Frame 7 size unit) (electrical output)
-tural gas or refinery blend gas firing
Uncontrolled NO_x emissions of 250 ppm at 15% oxygen (350 g/GJ)

	Dry Low NO_x Combustors	Steam Injection	SCR	Steam Injection plus SCR	Dry Low NO_x Combustors plus SCR
Cost Effectiveness EUR/tonne NO_x Removed (includes capital charge @ 15%)	350 (1)	1500 (1)	1700-8000 (2)	3800 (3) 3600 (2)	7600 (4)

(1) Alternative Control Techniques Document— NO_x Emissions from Statio-ry Gas Turbines, U.S. Environmental Protection Agency, EPA-453/R-93-007, January, 1993

(2) Proprietary industry studies

(3) Costs from Reference (1) above for SCR increment only with NO_x entry to SCR following low NO_x combustor of 25 ppm.

(4) Dry Low NO_x combustors are not available for refinery blend gas containing more than 5 to 10% hydrogen

Exchange rate of 1 EUR = 1.25 U.S. dollar and capital and operating costs escalation of 4%/yr have been used in this analysis.

NO_x Control for Fluid Catalytic Cracking Units
Basis: 30 k bbl/day FCCU with CO Boiler
800 mg/Nm^3 uncontrolled NO_x emission (1)

	SNCR	SCR	Feedstock Hydrotreating
Cost Effectiveness EUR/tonne NO_x Removed (includes capital charge @ 15%)	1900	2800-3300	28000 (2)

(1) Removal of NO_x from FCCU regenerator vent gases, Refining, PTQ Spring 1997. Analysis of SCR installation at Scanraff refinery, Lysekil, Sweden.
(2) Assigns all feedstock hydrotreating costs to NO_x control.
Exchange rate of 1 EUR = 1.25 U.S. dollar and capital and operating costs escalation of 4%/yr used in this analysis.

Cost Effectiveness of some already applied NO_x abatement techniques in USA refineries.

	Low-NO_x Burners (LNB)	Selective Catalytic Reduction (SCR)	Selective Non-Catalytic Reduction (SNCR)
Cost Effectiveness EUR/tonne NO_x Removed	1260-4500	6300-21600 (for process heaters and boilers) Approx. 5940 for the FCCU described in the report	2070-6030 (for process heaters)

10.4.4 Feasibility study on the applicability of NO_x environmental measures in two different refinery sites

A French study, performed by an engineering consultant and sponsored by ADEME / Environment Ministry and French Oil Federation, evaluated the "pre-engineering cost" of BAT implementation by retrofitting for NO_x reduction on two existing refinery sites. The study explored the choice mechanism to implement IPPC directive.

For both sites, all the major existing units contributing globally for more than 80 % of the NO_x emissions from the site have been considered: furnace, boilers, regenerator, etc. The BAT candidates listed in the [115, CONCAWE, 1999] have been considered for each item at the technical, economic and maintenance levels.

Summary graphs are presented showing the variable efficiency of considered and validated techniques on different units: low-NO_x burners, flue gas recirculation, SNCR, SCR, reburning, etc. An estimated cost (about 30 %) is expressed for implementation of each BAT candidate in terms of cost per reduced NO_x tonne per year. A large variation of cost is observed on different units, for various techniques and with different impacts on the global NO_x emissions reductions of the two sites respectively.

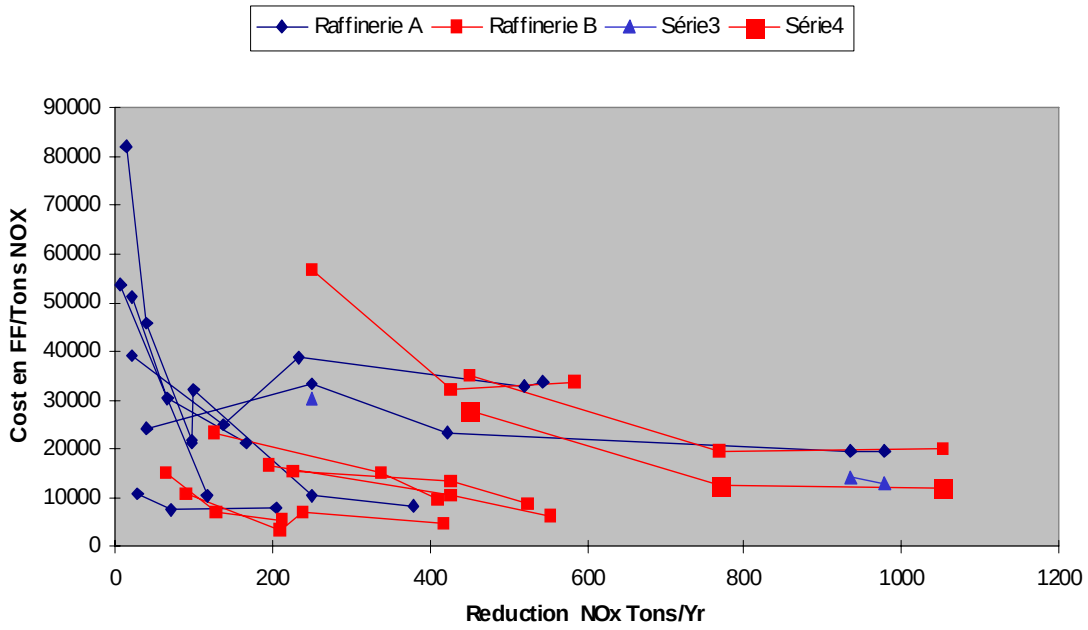


Figure 10.6: Variable efficiency and cost of retrofitting of existing units (FRF/tonne NO_x reduced)
Note: Using feasibility of NO_x BAT candidates study on two refinery sites (1 Euro = 6.56 FRF)

Finally, combined scenarios of the potential applicability of these BAT are presented for the both sites and for similar environmental objectives based on a global NO_x bubble concentration. Cost impact is different for each existing site to be retrofitted and is very expensive according to the environmental objectives to be reached.

This technical feasibility and economic considerations have to be remembered in the context of the BAT associated emissions levels to be proposed, taking into account the complexity of retrofitting due to the difference in the current European existing refinery sites.

	Objectives	**400 mg/Nm^3**	**300 mg/Nm^3**	**200 mg/Nm^3**
Site A				
Investment	kEuro	3000	6800	13000
Annual Cost	kEuro	1070	2150	4150
Cost/t NO_x abatted /yr	Euro	1170	1680	1860
	techniques	LNB - SNCR	LNB - 1 SCR	LNB - 3 SCR

	Objectives	**400 mg/Nm^3**	**300 mg/Nm^3**	**200 mg/Nm^3**
Site B				
Investment	kEuro	3800	8620	17900
Annual Cost	kEuro	930	2600	5350
Cost/t NO_x abatted /yr	Euro	1100	1770	2350
	techniques	LNB - recircul.	reburn - SCR	SCR with exch.

10.5 Annex V: Background information from TWG members for the different proposals of SO_2 and NO_x emission under the bubble concept

The calculation of the emission levels for the bubble concept that can be associated with applying BAT incorporates the various aspects presented in Section 4.15.2 (description of the bubble concept) and the elements described in Chapter 5. The following elements have to be taken into consideration, with due regard to the applicability of each of the elements or options in a particular situation:

- Increased energy efficiency of the various processes integrated with the refinery fuel management system;
- Decrease use of liquid fuels by increased use of gaseous fuels from within the refinery or, where applicable, from additional processing and conversion in the refinery, FCC, IGCC, coker, etc.;
- Lower the S-content of liquid fuels (e.g. hydrotreatment) used in the refinery;
- Use of clean gaseous fuels (-tural gas or cleaned refinery gas);
- Use of liquid fuels combined with control techniques to clean the flue gases, thereby reducing the emissions of SO_2 and NO_x;
- Apply BAT to single installations, especially to the sulphur recovery unit (SRU).

It follows some calculations, justifications for the proposals given by some TWG members.

10.5.1 Calculations based on BAT assumptions provided by the Netherlands

In order to illustrate the use of the bubble concept in a refinery, a number of cases and their relevant emissions are calculated along the lines outlined below. The following assumptions are used.

Gas-fired refinery:
There are a few full conversion refineries in Europe that are fully gas-fired. The main source of energy in these cases is cleaned refinery gas. In some cases also natural gas is used as supplementary fuel.

Assumptions for bubble calculation: Full conversion, fully gas fired refinery, processing 10 million tonne of crude oil with an annual fuel use of 700000 tonnes (7% on intake). SRU applies BAT with 99.8% efficiency and has an annual production of 100000 tonnes of elementary sulphur. The FCC has an annual throughput of 1.5 million tonne (consuming some 12% of the total refinery fuel consumption). The 100% gas case is presented in Tables 10.21-24.

Gas and Liquid Fired Refinery using low sulphur oil (0.5% S)
Most European refineries use a combination of gaseous and liquid fuels from within the refinery. The calculation of the technical achievable emission values in such a refinery is based on a) existence of a combined fuel management system in the refinery, and b) emission values of the combined fuel system with fuels that are either inherently clean (certain refinery gases or natural gas) or refinery gaseous or liquid fuels that can be cleaned relatively easy. It may also cover the situation of the cleaning of the flue gases from fuels that "untreated" will cause pollution to air.

Assumptions for the calculation: Medium conversion, partially gas fired refinery, processing 10 million tonne of crude oil with an annual fuel use of 400000 tonne (4% on intake). SRU applies BAT with 99.8% efficiency and has an annual production of 50000 tonnes of elementary sulphur. The FCC has an annual throughput of 1.5 million tonne (consuming some 20% of the total refinery fuel consumption). Several cases are shown (*70% gas*, *50%gas* and *30% gas*).

Gas and Liquid Fired Refinery using flue gas desulphurisation

The following calculations are based on actual data from a complex refinery firing heavy residues in the power plant, whereby all the liquid fuel firing of the refinery is concentrated and the installation is equipped with flue gas desulphurisation. The remaining installations are gas fired.

Assumptions for the calculation: Medium conversion, partially gas fired refinery, processing 10 million tonne of crude oil with an annual fuel use of 400000 tonne (4% on intake). SRU applies BAT with 99.8% efficiency and has an annual production of 50000 tonnes of elementary sulphur. The FCC has an annual throughput of 1.5 million tonne (consuming some 20% of the total refinery fuel consumption). Heavy residue (3.5 wt% S) is fired on the power plant, which is equipped with flue gas desulphurisation. Two desulphurisation efficiency cases are presented, *90% DeSOx* and *95% DeSOx*.

The results from the calculations are summarised in Table 10.21. The cases are elaborated in more detail in Tables 10.22-24. It should be explicitly noted that these bubbles are calculated from a technical basis and by taking the 'bottom up' approach. It does not take account of process upsets or outages.

Cases	SO_x Concentration bubble mg/Nm^3	SO_x Load bubble tonne/Mtonne crude	NO_x Concentration bubble mg/Nm^3	NO_x Load bubble tonne/Mtonne crude
100% gas	58 – 109	49 – 91	100 – 150	84 – 126
70% gas	258 – 334	124 – 160	105 – 162	50 – 78
50% gas	394 – 468	189 – 224	108 – 170	52 – 82
30% gas	529 – 601	254 – 289	111 – 178	53 – 85
DeSOx-90	353 – 426	169 – 204	110 – 175	53 – 84
DeSOx-95	203 – 276	97 – 133	110 – 175	53 – 84

Table 10.21: Summary of calculated SO_x and NO_x bubbles from the cases described in this section and presented in following tables

It should be noted that the 100% gas case is the only case that is a full conversion refinery. The other cases refer to medium conversion refineries, which has a considerable effect on the fuel consumption and thus also on the load bubbles.

Description	Unit	100% gas	70% gas	50% gas	30% gas	DeSOx-90	DeSO
Refinery type	conversion	Full	medium	medium	medium	medium	med
Crude throughput	million tonnes/year	10	10	10	10	10	1
Fuel consumption	% of feedstock input	7	4	4	4	4	4
Fuel consumption	tonnes per year	700000	400000	400000	400000	400000	400
FCC fuel consumption	%	12	20	20	20	20	2
Other fuel pool	%	88	80	80	80	80	8
• Gas in fuel pool	%	100	70	50	30	37	
• Oil in fuel pool	%	0	30	50	70	63	
Flue gas from FCC*	10^3 m^3, ISO, dry, 3% O_2	1008000	960000	960000	960000	960000	960
Flue gas from gas firing*	10^3 m^3, ISO, dry, 3% O_2	7392000	2688000	1920000	1152000	1420800	142
Flue gas from oil firing*	10^3 m^3, ISO, dry, 3% O_2	0	1152000	1920000	2688000	2419200	241
S-content fuel oil	wt. %	0.5	0.5	0.5	0.5	3.5	3.
Flue gas desulphurisation	%	0	0	0	0	90	9
Ref. product desulphurisation	%	80	50	50	50	50	5
Delta S removed from product	wt. %	1.25	1	1	1	1	1
SRU efficiency	%	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99
Sulphur recovery	tonnes per year	100000	50000	50000	50000	50000	500

Table 10.22: Description of 6 different cases of refinery firing and flue gas treatment
* The flue gas flow is calculated from the assumption that the combustion of 1 tonne of oil or 1000 m^3 of gas yields a flue gas flow of 12000 Nm^3 (at 3% O_2)

SO_x* Description	FCC mg/Nm^3	Gas firing mg/Nm^3	Oil firing mg/Nm^3	FCC tonne/yr	Gas firing tonne/yr	Oil firing tonne/yr	SRU tonne/yr	Total tonne/yr	Concentration bubble mg/Nm^3	Loa tonne/N
100% gas	50 – 400	5 – 15	-	50 – 403	37 – 111	0	400	487 - 914	58 – 109	4
70% gas	50 – 400	5 – 15	850	48 – 384	13 – 40	979	200	1241 – 1604	258 – 334	12
50% gas	50 – 400	5 – 15	850	48 – 384	10 – 29	1632	200	1890 – 2245	394 – 468	18
30% gas	50 – 400	5 – 15	850	48 – 384	6 – 17	2285	200	2539 – 2886	529 – 601	25
DeSOx-90	50 – 400	5 – 15	595	48 – 384	7 – 21	1439	200	1695 – 2045	353 – 426	16
DeSOx-95	50 – 400	5 – 15	298	48 – 384	7 – 21	720	200	975 – 1325	203 – 276	9

* Concentrations are assumed from the application of BAT. Loads and bubbles are calculated accordingly.

Table 10.23: Assumed and calculated SO_2 emissions and bubbles for the different cases described in Table 10.22

NO_x* Description	FCC mg/Nm^3	Gas firing mg/Nm^3	Oil firing mg/Nm^3	FCC tonne/yr	Gas firing tonne/yr	Oil firing tonne/yr	Total tonne/yr	Concentration bubble mg/Nm^3	Load Tonne cr
100% gas	100 – 150	100 – 150	–	101 – 151	739 – 1101	0	840 – 1262	100 – 150	84 -
70% gas	100 – 150	100 – 150	120 – 200	96 – 144	269 – 403	138 – 230	503 – 778	105 – 162	50
50% gas	100 – 150	100 – 150	120 – 200	96 – 144	192 – 288	230 – 384	518 – 816	108 – 170	52
30% gas	100 – 150	100 – 150	120 – 200	96 – 144	115 – 173	323 – 538	534 – 854	111 – 178	53
DeSOx-90	100 – 150	100 – 150	120 – 200	96 – 144	142 – 213	290 – 484	528 – 841	110 – 175	53
DeSOx-95	100 – 150	100 – 150	120 – 200	96 – 144	142 – 213	290 – 484	528 – 841	110 – 175	53

* Concentrations are assumed from the application of BAT. Loads and bubbles are calculated accordingly.

Table 10.24: Assumed and calculated NO_x emissions and bubbles for the different cases described in Table 10.22

10.5.2 Example provided by Austria

Hypothesis
The following calculations are based on a complex refinery firing heavy residues in the power plant, which is equipped with flue gas desulphurisation. To allow some flexibility a gaseous/liquid fuel ratio between 1 and 2 is assumed, which means that between 50 % and 33 % of the total energy used by the refinery is derived from combustion of liquid fuels (there are refineries existing with 100 % gas firing). Average S-content of the liquid fuels is assumed to be in the range of 2.8 – 3.5 %. Measures to increase energy efficieny are not included in these calculations.

- Range of input of liquid fuels:
  a) 303000 t with a S-content of 2.8 %: S-input in the power plant: 8484 t
  b) 500000 t with a S-content of 3.5 %; S-input in the power plant: 17500 t
- Range of efficiency of FGD: 90 – 95 %
- Highest SO_2 concentration in the off-gas of the Claus plant: 1350 mg/m^3

Calculations
Assuming the above given parameters, calculated bubble (including all installations, but without flares) concentrations for SO_2 are in the range of 109 mg/Nm^3 (case a; 95 % efficiency of FGD) and 338 mg/Nm^3 (case b; 90 % eff. of FGD). Case b together with an efficiency of FGD of 95 % results in a bubble concentration of 175 mg/Nm^3 (corresponding to 235 t/Mt crude throughput).

Corresponding loads are from 126 t SO_2/Mt to 455 t SO_2/Mt crude throughput.

10.5.3 Two examples provided a TWG member

CASE A: Reduction scenario developed in an existing refinery

Refinery characteristics
A complex refinery processing 15 Mt/yr of crude oil. 15% fuel oil at an average sulphur content of 1.3 %. 160000 tonnes of fuel oil and 840000 tonnes of gas (RFG + natural gas)

BAT assumptions
50% reduction of fuel emissions by switching fuel oil to low S fuel oil or by installing FGD on stacks with highest SO_2 fuel emissions.
50% reduction of catcracker emissions by reducint sulphur input to catcracker and/or by installing FGD on stacks of catcracker
High efficient SRU >99.5% sulphur recovery

Conclusions
Concentration bubble of 200 mg SO_2 /Nm^3

CASE B: Reduction scenario developed in an existing refinery

Refinery characteristics
A complex refinery processing around 12 Mt/yr of crude oil.
Fuel consumption: 156000 t/yr liquid at 3 % S
400000 t/yr of refinery fuel gas + natural gas
SRU at 99% SO_2 concentration 20000 mg/Nm^3

BAT assumptions
Improve the SRU to BAT levels
DeNOx in the main stacks

Conclusions
SO_x bubble concentration of 50 mg/Nm^3
NO_x bubble concentration of <100 mg/Nm^3.

10.5.4 Italian proposals and justification for the given bubble figures

With respect to environmental benefits, Italy and other mediterranean countries are characterised by a nearly full compliance with objectives for acidification and very marginal transboundary pollution. In other words we don't need very stringent emission ranges for SO_2 and NO_x.

From the technical and economic point of view, we should consider that the refining sector in the Mediterranean area is characterised as follows:

- 70 % of the European fuel oil market demand is located in the Mediterranean area;
- the current configuration of the existing refineries in this area derives from the actual petroleum products demand that is very different from the North Europe demand;
- the crude oil slate processed is mainly derived from Middle East crude oils that represent the best choice to fit both the market demand and the refinery configuration. The heavy fuel oil produced under these conditions needs to be used internally because any other options (deep conversion, desulphurisation, gasification, etc) are not economic sustainable

In conclusion we believe that the level associated with BAT should take into account the cost and the advantages associated to different emission ranges and, moreover, BAT must be techniques generally applicable otherwise the competitiveness inside the refining sector in Europe will be distorted.

On the basis of these considerations we propose the following bubble emission ranges:

- SO_2: 800-1200 mg/Nm^3 (monthly average all plants included)
- NO_x: 250-450 mg/Nm^3 (monthly average all plants included)
- Dust: 30-50 mg/Nm^3 (monthly average all plants included)

The ranges here proposed for SO_2 and NO_x are derived from the emission values associated to the BAT considered for the revision of the Large Combustion Plants Directive, recently approved at European level. The BATs adopted for this revision are the most stringent techniques applicable to the new and existing large combustion plants.

In the revision of the Large Combustion Plants Directive the SO_2 emission limit values for new and existing refineries are respectively 600 and 1000 mg/Nm^3. Having considered that the bubble emission levels in the BREF are referred to all plants, these emission limit values are slightly increased to include the SO_2 emission also from Claus and Catalytic Cracking plants.

The emission limit values for NO_x, in the revision of the Large Combustion Plants Directive are defined in the same range we proposed for refinery bubble and this seems enough to justify our proposal.

The above emission values ranges are coherent with the definition of general BAT and so the requirement of more stringent ranges do not have justification.

By the way the techniques that need to be adopted to meet the more stringent ranges will increase the refinery energy consumption and the associated CO_2 emissions.

10.5.5 Concawe proposals and justifications for the given bubble figures

SO_2 bubble calculations and scenarios

parameters	Ratio FO use	S content of FO	Combustion bubble	Global bubble
Base case	30 %	1.7 %	1000	1200
Scenario 1	30 %	1 %	590	*880*
Scenario 2	30 %	0.5 %	295	*650*
Scenario 3	100 %	1 %	1960	*1950*
Scenario 4	100 %	0.5 %	980	*1190*
Scenario 5 + FGD on all units	100 %	3 %	294	*650*
Scenario 6 + FGD on 75 % of emissions or major emitters	100 %	2 %	1130	*1300*
Scenario 7 + FGD on 75 % of emissions or majors emitters	100 %	1.7 %	960	*1170*
Scenario 8 + FGD on 50 % of emissions or majors emitters	100 %	1 %	*1030*	*1225*

Table 10.25: Variation of the Bubble Results from Use of Fuels with Varying Sulphur Content with and without FGD

SO_2 REFINERY CASE - daily figures

In terms of the regulatory point of view or operating conditions of a single site, the imposed or reachable bubble limit has to take into account the huge variable conditions of operations of a refinery site on a daily basis, particularly on the averaging time considerations.

Figure 2 shows the reported daily variation of a calculated SO_2 global bubble of a representative refinery, all units included, and the corresponding daily use of potential fuels within the site. The annual global average SO_2 bubble is 1200 mg/Nm^3, ranging from 500 to 2000 mg/Nm^3, the daily variation is given for each type of fuels use (low sulphur fuel oil, high-sulphur fuel oil, vacuum residue, refinery fuel gas).

In order to avoid making the graph over complex, it does not reflect the fuels sulphur content which is also varying according to the initial sulphur content in crude feedstock, we observe respectively:

- for LS FO, average S% of 0.7 %, ranging from 0.4 to 1 % by month
- for HS FO, average S% of 1.87 %, ranging from 1.1 to 2.3 % by month
- RSV, average S% of 1.94 %, ranging from 0.9 to 2.7 % by month
- fuel gas (average S% of 0.05 %)

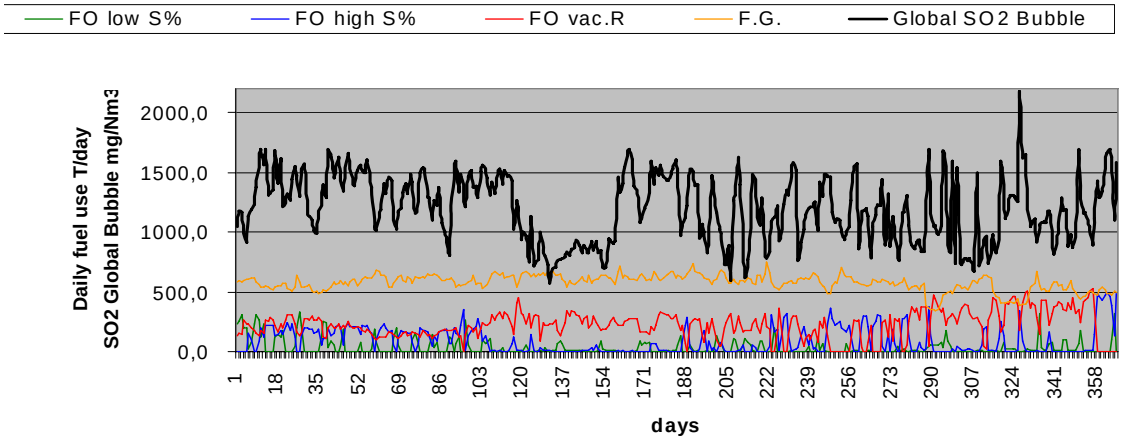


Figure 10.7: Daily SO_2 bubble variation and fuels breakdown – real refinery case (global annual average of 1200 mg/Nm^3)

Concawe SO_2 recommended figures

It is recommended, to consider yearly averaged value of the SO_2 bubble in order to maintain the flexibility of the process.

We would believe that very challenging global and annual bubbles for SO_2 in the future, based on local conditions and considering the SO_2 emissions of all the units, could range from 1000 to 1400 mg/Nm^3. This leaves flexibility to still respond to market constraints and opportunities on the crude oil, the supply/demand situation for oil products and to operate effectively in a very competitive environment. Individual refineries that have the local opportunity to burn gas only and still remain competitive can go to lower values than this.

In order to avoid any negative local impact on neighbouring communities, this daily variation can be locally controlled by alert procedures based on unfavourable weather forecast conditions, resulting in temporary specific operating constraints for the sites.

Achieved NO_x emissions levels

CONCAWE does not have survey data available on the NO_x emissions. These values are not only dependent on the fuels management but also from the operating conditions (excess air, temperature, etc.) and processes.

a) REAL NEW REFINERY CASE – Daily Variation of NO_x single stack ELV

As observed for an SO_2 bubble, similar large variations are observed on the short-term basis for single stack: the variation is very sensitive, even on a new built refinery, where feedstock is however not so varyiable.

Stack No	Unit	Equipment	max. heat perfor-mance (MW)	NO_x emission per year (mg/m^3) as NO_2			Range of NO_x emission as NO_2	
				daily limit	(average 1999)	(average 2000)	range daily values (mg/Nm^3)	range half-hour values
1A	Distillation (atm.)	Stack	130	100	56	44	35,5 - 98,7	10 - 130
1B	Distillation (vac.)	Stack	73	100	6	61	13,6 - 91,1	20 - 180
3A	Reformer	Stack	86	100	85	66	47,1 - 152,5	20 - 220
5	VGO	Stack	66,5	100	72	52	18,0 - 198,2	20 - 220
6	FCC	Regene-rator	-	500	89	53	20,3 - 250,2	70 - 420

Table 10.26: Real emissions and legal limits of a EU+ refinery
Source: [248, Ademe, 2001]

NO_x Recommended Figures

We would believe that NO_x annual bubble for a good performing existing refinery (mixed gas/liquid fired) could be 350 to 500 (based on low NO_x burners on fuel oil accounting for combustion air preheat). NO_x for a new refinery (gas fired) possibly 200 can be reached.

parameters	Ratio FO use	S content of FO	Combustion bubble	Global bubble
Base case	30 %	1.7 %	1000	1200
Scenario 1	30 %	1 %	590	*880*
Scenario 2	30 %	0.5 %	295	*650*
Scenario 3	100 %	1 %	1960	*1950*
Scenario 4	100 %	0.5 %	980	*1190*
Scenario 5 + FGD on all units	100 %	3 %	294	*650*
Scenario 6 + FGD on 75 % of emissions or major emitters	100 %	2 %	1130	*1300*
Scenario 7 + FGD on 75 % of emissions or majors emitters	100 %	1.7 %	960	*1170*
Scenario 8 + FGD on 50 % of emissions or majors emitters	100 %	1 %	*1030*	*1225*

Table 10.27: Variation of the Bubble Results from Use of Fuels with Varying Sulphur Content with and without FGD

10.6 Annex VI. Proposals from two Member States on the implementation of BAT in the refinery sector

Those are alternative text proposals given by the French delegation and the Italian delegation for some parts of chapter 5 related with the emissions of SO_2 and NO_x. The main conclusion, as it can be seen, is that the BAT sections on those two pollutants should be driven by the bubble concept. And consequently the BAT related with those pollutants should only be proposals for the achievement of those environmental goals.

10.6.1 French proposals for the structure of some parts of Chapter 5

GENERAL BAT. REDUCTION OF SO_2 EMISSIONS

The French delegation proposes reducing sulphur oxide emissions by the following steps:

1. Mass balance of sulphur, through the whole refinery, to identify the main sulphur streams (indicated in the graph in Figure 10.9 (see at the end of this Section)) and the overall percentage of sulphur recovered (OPSR) in an inert form or trapped in products in an inert form (OPSR: methodology tool used to appreciate the influence of a technical measure on the sulphur balance)

2. Quantification of the sulphur emissions of the different refinery sources being part of S2 and S4 in order to clarify the bubble concept and to identify the main emitters in each specific case,

3. Selection, among the different technical options indicated below (described more precisely in the specific BAT), the technical measures allowing to achieve the following global indicative reference values (bubble benchmark)

   600 mg/Nm^3 (Monthly average),
   850 mg/Nm^3 (Daily average),
   considering the possible cross-media (extra energy consumption, production of waste and water effluents, atmospheric emissions outside the refinery, increase of residue production, etc...) and the cost effectiveness.
   Possible technical measures which could be implemented to fulfill the global environmental goal include the following:

   - switch to gaseous fuels if no other reasonable option can guarantee a better evolution of the OPSR,
   - improvement of gaseous and liquid fuels and feeds characteristics,
   - use of flue gas desulphurisation promoting regenerative techniques or techniques leading to products which can be valorised and trapping sulphur in an inert form (This amount of sulphur has to be taken into account in the OPSR evaluation),
   - DeSOx catalyst for the FCC,
   - maximisation of the sulphur stream S6,
   - flaring optimisation,
   - treatment of non condensable gases from the vacuum ejectors

Due to the specific characteristics of the sulphur recovery units for flue gases, it is additionaly considered that BAT is also to apply the specific BAT defined for this type of unit (see Section 5.2.23).

The overall sulphur strategy should also lead to minimise S7 by increasing the conversion of products without specifications with processes like cokers, hydrocracking, gasification, etc…, by improving the characteristics of these products or by having an external use ensuring that the environmental impact is minimised (cement plants, conversion in another refinery for example). This kind of external use has also to be taken into account in the OPSR calculation.

GENERAL BAT. REDUCTION OF NO_X EMISSIONS

The NO_X BAT implementation process needs a prior quantification and characterisation of the emission sources. It follows, having in mind an environmental goal for the whole refinery (150 mg/Nm^3 (Monthly average), 200 mg/Nm^3 (Daily Average)), definition of the priorities to reduce the global emission level taking into account environmental benefits, cost effectiveness and cross-media effects.

Primary measures have generally the highest cost effectiveness but also limited performances especially for liquid fuels. These measures can easily be implemented for new units but may raise important integration problems with existing units. Given the limited cost of this type of measure its promotion may be encouraged where possible.

The limited performance of the primary measures makes necessary to consider secondary measures, whose cost effectiveness considerations are of great importance. Its implementation should be restricted to the main sources, e.g. those representing about 80% of the emissions of the whole refinery. Secondary measures includes three main abatement techniques: Reburning, SNCR (Selective non catalytic reduction) and SCR (Selective catalytic reduction) with a range of efficiencies (50 to 60%, 50 to 70 % and 80 to 90 %) and costs per tone of pollutant abated.

BAT can be considered an average abatement rate of 70 % for the sources representing 80% of the whole emission of a refinery. According to the principles described above, the combination of primary and secondary measures allows to reduce the global rough emission level of a refinery by 60-80 % and to achieve average emission levels in the range of 100-150 mg/Nm^3 on a long-term period.

Other techniques, such as catalytic combustion, or oxyfiring, may need also consideration and could represent relevant technical measures to achieve the global BAT emission level above-mentioned.

Other technical options have been implemented in some world areas to achieve lower emission levels. In a refinery in California there was a switch from liquid to gaseous fuels and implementation of secondary measures on gas fired units, achieving 20-30 mg/Nm^3. In Japan it has been applied hydrotreatment of liquid fuels and feeds combined with the implementation on an important number of SCR units, achieving 60-65 mg/Nm^3.

However, although this type of environmental goal may be locally justified, it is not considered that these experiences represent at the time of writing a general level of BAT in the EU framework because of the direct cost of these measures and the other investments required to manage the great amount of residues produced or to improve their characteristics.

CATALYTIC CRACKING NEW STRUCTURE

In most cases, the catalytic cracking is a source contributing to a large extend to the emission of SO_x, NO_x, dust, metals, CO and SO_2 of a refinery. Some measures on this specific unit may be considered fully justified from an environmental point of view in all cases but others have to evaluated in the global framework of the refinery. For this reason, this section has been splitted in specific BATs and technical options to consider in the global framework of the refinery.

The specific BATs include:

1. a CO-furnace boiler for partial oxidation conditions. The associated emission levels are less than 50 mg/Nm^3 for CO and between 100-300 mg/Nm^3 for NO_x (see Section 4.5.3),

2. a monitoring and control of the oxygen excess (around 2%) for the full combustion mode. The associated emission levels are between 50-100 mg/Nm^3 for CO and between 300 - 600 mg/Nm^3 for NO_x (see Section 4.5.1),

3. a reduction of particulates emission in the range 10 - 30 mg/Nm^3 (metals (Ni, V, etc...) less than 5 mg/Nm^3) by a suitable combination of the following techniques:

    - then BAT on particulate emissions
    - text BAT on energy conservation,
    - text BAT on reduce discharges to water,
    - text BAT on reduce waste generation,
    - a yearly monitoring of the N_2O emissions of the regenerator.

In addition, the FCC unit may be a major source of NO_x and SO_x. In this case, several technical options described below have to be considered and evaluated alone or in combination:

- the hydro-treatment of the feedstock (economical and technical viability are described in the Section 4.5.4). The main purpose of this technique is to reduce the sulphur content of the feed but this option has also a positive influence on NO_x, metals and on the product quality. Most units around the world (California for example) are designed to achieve 300 to 500 ppm in the feedstock,
- flue gas desulphurisation; depending on the process considered and the running conditions, the abatement rate may vary between 50 and 90 %. These techniques may produce large amounts of residues and water effluents,
- DeSOx catalyst. This technique may have a limited efficiency and involves an important consumption of catalyst. This option is probably more suitable to solve peak pollution problems,
- DeNOx measures such as SCR (abatement rate between 80-90%) and SNCR (abatement rate between 50 and 70 %) (these techniques have an associated emission of ammonia which can be limited to 10 mg/Nm^3 and it has to be pointed out that SCR is much more common for FCC units than SNCR) or modifications concerning the design of the unit which can induce a trade-off between NO_x and CO emissions.

These technical options allow thus to achieve ranges as low as 50 - 200 mg/Nm^3 for SO_x as SO_2 and 50 - 100 mg/Nm^3 for NO_x as NO_2. Their combination has to be optimised concerning performances in regard of the different parameters, energy consumption, waste and water effluents and cost effectiveness. They may not be justified in all refinery frameworks but have to be considered to fulfil the whole environmental goal of a refinery.

BAT PROCESS PER PROCESS ENERGY SYSTEM

The energy system is the main source of air pollution of a refinery, however, due to the diversity of the units used (boilers, furnaces, turbines), their characteristics (size, age, type of burners, purpose) and their running conditions (air preheat, fuels used, temperature requirements, oxygen excess and type of control), the strategy to reduce the environmental impact of these units can only be given by the general guidelines described below.

Firstly, it is necessary to have an overview of the fuels used by the refinery, types of combustion units, and characteristics of the air emissions (concentration and mass flow) for the main pollutants (SO_x, NO_x, dust, metals, carbone oxides).

On these bases, **the first step** is to consider technical options which seems totally justified from an economical point of view. This category includes specific BATs such as:

- the use of clean refinery gaseous fuels (H_2S content between 20 and 100 mg/Nm^3),
- the reduction of CO emissions below 50 mg/Nm^3 with efficient combustion techniques, the reduction of dust emissions in the range 10 - 20 mg/Nm^3 (metal content (Ni, V, etc...below 5 mg/Nm^3) applying the suitable following combination of techniques (improvement of fuel characteristics, steam atomisation for liquid fuels, ESP or bag filter),

- the use of primary DeNOx measures for new units, existing ones when these measures can be implemented quite easily and in the other cases during the major rebuilding of these units. The achievable emission levels with primary DeNOx techniques are the following: Gaseous fuels (30 to 100 mg/Nm^3 for boilers and heaters, 50 to 100 mg/Nm^3 at 15% O_2 for gas turbines - the lowest values are more likely achieved with natural gas and the highest with refinery fuel gas but a lot of other parameters may influence the performance level), liquid fuels (200 to 400 mg/Nm^3 for boilers and furnaces -the performance level is mainly influenced by the nitrogen content of the fuel even if other parameters need also to be considered).
- It is also considered in this category to (add Section 101).

The **second step** consists of analysing the relevancy of the following basket of techniques in the global framework of a refinery concerning NO_x and SO_x for the main sources (see SO_x and NO_x sections of the general BAT):

- improvement of liquid fuels and feeds characteristics,
- use of flue gas desulphurisation promoting regenerative techniques or techniques leading to products which can be valorised and trapping sulphur in an inert form,
- switch to gaseous fuels if no other reasonable option can guarantee a better evolution of the overall percentage of sulphur recovery (OPSR), of the amount of residue produced and of the SO_x, NO_x and dust abatement rates. It has to be reminded that gaseous fuels having a higher ratio H/C contribute to lower the SO_2 emissions,
- reburning (for boilers and furnaces), SNCR (Selective non catalytic reduction) and SCR (Selective catalytic reduction) with various efficiencies (50 to 60%, 50 to 70 % and 80 to 90 %) and costs per tone of pollutant avoided.

These last two techniques induce NH_3 emissions which can be kept below 10 mg/Nm^3. The application of these techniques or of a combination of these techniques may allow to achieve emission levels lower than 50 mg/Nm^3 for NO_x (as NO_2) and 100 mg/Nm^3 for SO_x (as SO_2) on any kind of the energy system sources, but the partial or complete implementation of these options on a specific unit has to be examined in the global framework of the refinery.

The technico-economical analysis may lead to select a less ambitious option concerning performances allowing nevertheless to achieve the global environmental target at the refinery level. On the contrary, better performances may be proposed through technical options like catalytic combustion for turbines (NO_x level lower than 2.5 ppm)

BAT FOR STORAGE

First proposal is to define an upper limit (volume and pressure) to store a liquid in another way than a pressurised tank designed to prevent any direct organic vapour loss to the atmosphere (connection to a vapour recovery unit with an efficiency of more than 95%). This limit could be 70 kPa concerning the pressure under storage conditions and 150 m^3 for the volume.

Then, a second limit (volume: 150 m^3 and pressure under storage conditions: 3.5 kPa) could be indicated concerning the following technical choices: pressurised tank designed to prevent any direct organic vapour loss to the atmosphere (connection to a vapour recovery unit with an efficiency of more than 95%) or external floating roof with two seals (one above the other) or for new fixed roof storages connection to a vapour recovery unit with an efficiency of more than 95% and for existing fixed roof storages installation of an internal floating- type cover with two seals or connection to a vapour recovery unit with an efficiency of more than 95%.

For storages non connected to a vapour recovery unit, BAT is also to paint the external walls and the roof with a material having a radiant heat reflection index of at least 70%. This BAT could apply to facilities that load organic liquids with a vapour pressure higher than 10500 Pa

under loading conditions. Continuous monitoring concerning the vapour recovery unit emissions should also be considered.

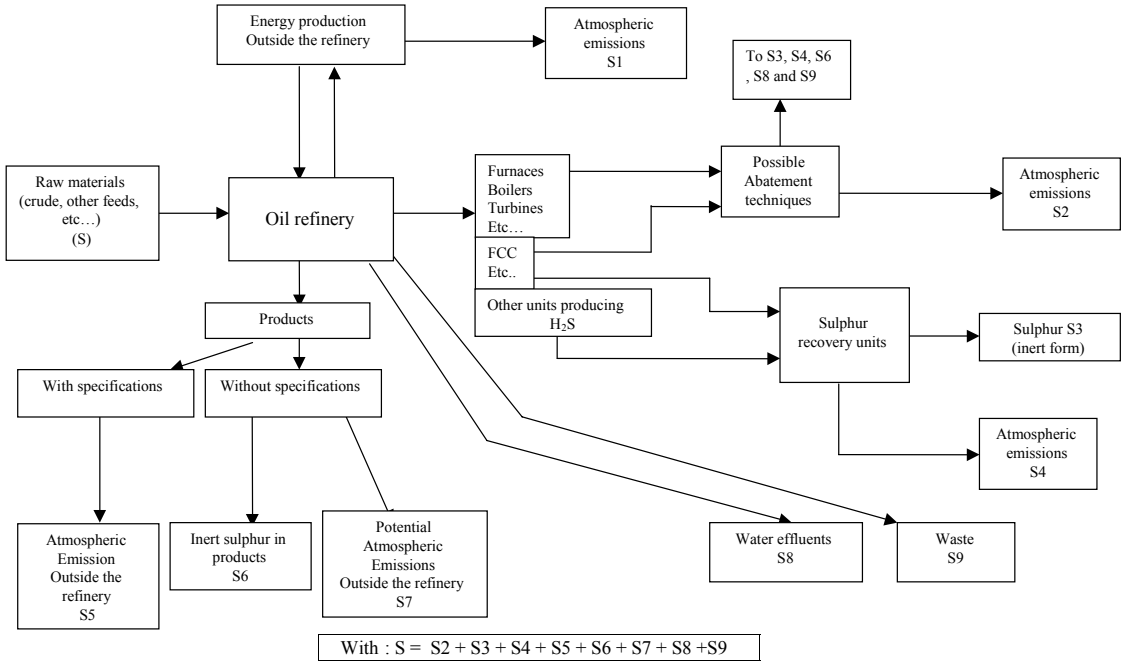


Figure 10.8: Global sulphur balance in a refinery

10.6.2 Italian proposals for the structure of some parts of Chapter 5.

BAT for the Energy System:

- Flue Gas Desulphurisation, SCR, SNCR, Electrostatic Precipitators should be considered only options that can be used to meet the bubble limits and not techniques that must be used in any case in conjunction with the high sulphur fuel oil.
- Providing that the bubble limits are respected, high sulphur fuel oil (3% max. sulphur content) can be used without any other limitation (FGD). High concentration emissions from one stack, can be balanced by low concentration emissions from other stacks. Possible health concerns for refinery workers should be considered at local level.