

**STAND DER TECHNIK BEI RAFFINERIEEN
IM HINBLICK AUF DIE
IPPC-RICHTLINIE**

Alfred ECKER
Brigitte WINTER

MONOGRAPHIEN

Band 119

M-119

Wien, 2000

Projektleitung

Brigitte Winter

Autoren

Alfred Ecker (ÖFZS-Fichte)

Brigitte Winter (UBA)

Übersetzung

Alfred Ecker

Titelphoto

Schematische Darstellung der Rohöldestillation

Das Umweltbundesamt möchte sich bei der OMV AG und der Raffinerie Mider für die kooperative Zusammenarbeit herzlich bedanken.

Dank ergeht an Herrn Dipl.-Ing. Josef Stubenvoll (TBU) für die Bereitstellung der Daten zur Kostenabschätzung der Emissionsminderungstechnologien SCR und SNCR und für die Durchsicht des Kapitels 3.2.1.2.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH (Federal Environment Agency Ltd)
Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien (Vienna), Austria

Druck: Riegelnik, 1080 Wien

© Umweltbundesamt GmbH, Wien 2000
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)
ISBN 3-85457-533-5

INHALT

	Seite
ZUSAMMENFASSUNG	9
Erdöl und die Verarbeitungsanlagen in einer Raffinerie	9
Technologien und Emissionen	10
Destillationen	10
Hydrierende Entschwefelung	11
Gasnachverarbeitung	12
Schwefelrückgewinnung	12
Platformer	13
Alkylierung	13
FCC-Anlage	14
Visbreaker	15
Kraftwerk	15
Kosten für Einsatz von SCR- und SNCR-Technologien	16
Die Raffinerie der OMV-AG in Schwechat	20
Die Raffinerie MIDER in Leuna	23
SUMMARY	25
Petroleum and the Processes in a Refinery	25
Technologies and emissions	26
Distillation	26
Hydrodesulphurisation	27
Gas processing plant	27
Sulphur recovery units	28
Platformer	28
Alkylation	29
Fluid Catalytic Cracking	29
Visbreaker	30
Power station	31
Costs of the use of SCR- and SNCR-Technologies	32
The Refinery of OMV-AG in Schwechat	36
The Refinery MIDER in Leuna	39
1 EINLEITUNG	41
1.1 Aufgabenstellung, Zielsetzung	41
1.2 Bezug zur IPPC-Richtlinie	41
1.3 Die Anfänge der Erdölindustrie und Raffinerietechnik	42
1.4 Die Bedeutung der Erdölindustrie als Welt-Wirtschaftsfaktor	43
1.5 Die wirtschaftliche Bedeutung von Erdöl in Österreich	44
1.6 Die historische Entwicklung der Erdölindustrie und Raffinerietechnik in Österreich	46

2	DIE RAFFINERIE	49
2.1	Allgemeiner Teil	49
2.1.1	Aufgaben einer Raffinerie	49
2.1.2	Rohstoffe und Produkte	49
2.1.2.1	Rohstoffe	49
2.1.2.2	Produkte	51
2.1.3	Verfahren zur Erdölraffination und dafür verwendete Anlagen	51
2.1.4	Umweltauswirkungen beim Verarbeiten von Rohöl	52
2.1.4.1	Wesentliche Schadstoffe	52
2.1.4.2	Verursachende Anlagen	53
2.1.4.3	Anlagenbezogene Emissionen	54
2.1.5	Energiemanagement	55
2.2	Verfahrensanlagen zur Verarbeitung von Rohöl	56
2.2.1	Rohöldestillation	56
2.2.2	Vakuumdestillation (Feedprep)	57
2.2.3	Gastrennung	58
2.2.4	Hydrierende Entschwefelung	60
2.2.5	Schwefelgewinnung nach dem Claus-Verfahren	61
2.2.6	Katalytisches Reformieren im Platformer	63
2.2.7	Isomerisierung	65
2.2.8	Katalytisches Cracken (Fluid Catalytic Cracking)	66
2.2.9	Dampfpyrolyse (Steamcracken) – Ethylenanlage	67
2.2.10	Metathese	69
2.2.11	Methyl-Tertiär-Butyl-Ether-Herstellung (MTBE-Herstellung)	70
2.2.12	Alkylierung	71
2.2.13	Hydrocracker	72
2.2.14	Visbreaker	73
2.2.15	Koker	74
2.2.16	Dämpferückgewinnung (Vapour recovery unit, VRU)	75
2.3	Die Raffinerie der OMV-AG in Schwechat	77
2.3.1	Rohstoffe und Produkte	77
2.3.1.1	Rohstoffe	77
2.3.1.2	Erdölprodukte aus der Raffinerie Schwechat	79
2.3.2	Anlagen und deren Kapazitäten	82
2.3.3	Verfahrensüberblick	83
2.3.4	Spezielle Anlagen in der Raffinerie Schwechat	84
2.3.4.1	Katalytische Entparaffinierung (KEP-Anlage)	84
2.3.4.2	Wasserstoff-Reinigungsanlage, PSA-Anlage	85
2.3.5	Umwelttechnische Anlagen	85
2.3.5.1	Die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA)	85
2.3.5.2	Wasseraufbereitung mittels Membrantechnologie (Umkehrosiose)	87
2.3.5.3	Abwasserreinigung	88
2.3.5.4	Das Fackelnetzsystem der Raffinerie Schwechat	88
2.3.6	Kalorische Kraftwerke, Heizkraftwerk I und II	90
2.3.7	Die Tanklager	92
2.3.7.1	Das Tanklager Lobau	92
2.3.7.2	Das Tanklager St. Valentin	94
2.3.7.3	Das Lager in der Raffinerie Schwechat	94

2.3.8	Emissionen der Raffinerie Schwechat	94
2.3.8.1	Verordnungen, Gesetze, Bescheide	94
2.3.8.1.1	<i>Auflagen für die Produktion in der Raffinerie Schwechat</i>	94
2.3.8.1.2	<i>Produktbezogene Gesetze und Verordnungen</i>	95
2.3.8.1.3	<i>Normen</i>	95
2.3.8.2	Luft	96
2.3.8.2.1	<i>Entwicklung der Gesamtemissionen von Luftschadstoffen</i>	96
2.3.8.2.2	<i>Emissionen von Einzelanlagen</i>	98
2.3.8.2.3	<i>Staub und Schwermetalle</i>	98
2.3.8.3	Wasser und Abwasser	99
2.3.8.4	Abfälle und Abfallbehandlung.....	101
2.3.8.5	Lärm	102
2.3.8.6	Geruch.....	103
2.3.9	Das Strukturkonzept der Raffinerie Schwechat	103
2.4	Die Raffinerie MIDER in Leuna	104
2.4.1	Rohstoffe und Produkte	105
2.4.1.1	Rohstoffe	105
2.4.1.2	Produkte	105
2.4.2	Anlagen und deren Kapazitäten.....	106
2.4.3	Verfahrensüberblick.....	107
2.4.4	Spezielle Anlagen.....	107
2.4.4.1	Rohöldestillation	107
2.4.4.2	POX/Methanol-Komplex (Partielle Oxidation)	108
2.4.5	Das Kraftwerk in Leuna	109
2.4.5.1	Brennstoffe	109
2.4.5.2	Rauchgase	110
2.4.5.3	Wasseraufbereitung	111
2.4.6	Das Tanklager in Leuna	111
2.4.7	Emissionen der Raffinerie MIDER in Leuna	112
2.4.7.1	Auflagen	112
2.4.7.2	Luft	112
2.4.7.2.1	<i>Gesamtemissionen</i>	112
2.4.7.2.2	<i>Emissionen aus Einzelanlagen</i>	113
2.4.7.3	Wasser und Abwasser	114
2.4.7.4	Lärm	115
3	STAND DER TECHNIK	116
3.1	Stand der Technik bei Verfahrensanlagen	116
3.1.1	Destillationsanlagen.....	116
3.1.1.1	Rohöldestillation	116
3.1.1.2	Vakuumdestillation	116
3.1.1.3	Katalytische Destillation.....	116
3.1.2	Hydrierverfahren.....	117
3.1.3	Schwefelerzeugung in Claus-Anlagen.....	119
3.1.4	Platformer und Isomerisierung.....	119
3.1.5	Fluid Catalytic Cracking (FCC).....	120
3.1.5.1	Stand der Technik zur SO ₂ -Minderung in FCC-Anlagen.....	120
3.1.5.2	Stand der Technik zur NO _x -Kontrolle in FCC-Anlagen.....	121
3.1.5.3	Stand der Technik zur CO-Reduktion bei FCC-Anlagen.....	121
3.1.5.4	Stand der Technik zur Reduktion von Staub-Emissionen aus FCC-Anlagen	122

3.1.6	Alkylierung	122
3.1.7	Benzolextraktion	123
3.1.8	Visbreaking	124
3.1.9	Verfahren zur Rückstandsverarbeitung	125
3.2	Emissionsminderungsmaßnahmen bei Herstellung und Anwendung von Erdölprodukten	126
3.2.1	Maßnahmen zur Reduktion gasförmiger Emissionen	126
3.2.1.1	Maßnahmen zur Reduktion von Schwefeldioxid	126
3.2.1.1.1	<i>SO₂-Emissionsminderungsmaßnahmen bei Claus-Anlagen.....</i>	<i>126</i>
3.2.1.1.2	<i>SO₂-Emissionsminderungsmaßnahmen bei FCC-Anlagen.....</i>	<i>127</i>
3.2.1.1.3	<i>SO₂-Reduktionsmaßnahmen bei Öfen und im Kraftwerk.....</i>	<i>127</i>
3.2.1.2	Maßnahmen zur Reduktion von Stickoxiden.....	128
3.2.1.2.1	<i>NO_x-Minderungsmaßnahmen bei Kraftwerken.....</i>	<i>129</i>
3.2.1.2.1.1	<i>Kosten für SNCR-Technologie nach Kraftwerk.....</i>	<i>130</i>
3.2.1.2.1.2	<i>Kosten für SCR-Technologie in Reingasschaltung nach Kraftwerk.....</i>	<i>133</i>
3.2.1.2.1.3	<i>Kosten für SCR-Technologie in Rohgasschaltung nach Kraftwerk.....</i>	<i>135</i>
3.2.1.2.2	<i>NO_x-Minderungsmaßnahmen bei FCC-Anlagen.....</i>	<i>137</i>
3.2.1.2.2.1	<i>Kosten für SCR-Technologie in Rohgasschaltung nach FCC-Anlage.....</i>	<i>137</i>
3.2.1.3	Maßnahmen zur Reduktion flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC).....	138
3.2.1.4	Maßnahmen zur Reduktion von CO (Kohlenmonoxid)	140
3.2.1.5	Maßnahmen zur Reduktion von Kohlendioxid (CO ₂)	140
3.2.2	Maßnahmen zur Reduktion von Feststoff-Emissionen	141
3.2.2.1	Maßnahmen zur Reduktion von Staub.....	141
3.2.2.2	Maßnahmen zur Reduktion von Schwermetall-Emissionen.....	142
3.2.3	Maßnahmen zur Reduktion von Lärm.....	143
3.2.4	Maßnahmen zur Reduktion von Geruchsemissionen	143
3.2.5	Maßnahmen zur Minderung von Abwasseremissionen	143
3.2.5.1	Reduktion der Stickstoffbelastung.....	143
3.2.5.2	Reduktion von Kohlenwasserstoffen im Abwasser	144
3.2.5.3	Reduktion von Aromaten und Phenolen.....	145
3.2.5.4	Reduktion von Salzen im Abwasser.....	145
3.2.5.5	Reduktion von Schwermetallen im Abwasser	145
3.2.5.6	Entfernung saurer Gase	146
3.2.5.7	Oxidative und biologische Verfahren zur Reinigung von Abwasser.....	146
3.2.6	Maßnahmen zur Reduktion von Abfällen	147
3.2.6.1	Gebrauchte Katalysatoren.....	147
3.2.6.2	Stäube	147
3.2.6.3	Ölkontaminierte Feststoffe und Schlämme	148
3.2.6.4	Gebrauchte Chemikalien.....	148
3.2.6.5	Gebrauchte Öle und Slop.....	149
3.2.6.6	Recycling und Aufarbeitung.....	149
3.2.7	Maßnahmen zur Einhaltung der zukünftigen Grenzwerte bei Kraftstoffen	149
3.2.7.1	Reduktion des Schwefelgehaltes	150
3.2.7.2	Reduktion des Dampfdruckes im OK.....	150
3.2.7.3	Reduktion des Benzol- und Aromatengehaltes im OK.....	150
3.2.7.4	Reduktion des Olefinanteiles im OK.....	151
3.2.7.5	Reduktion der Dichte und des Siedepunktes im DK.....	151
3.2.7.6	Erhöhung der Cetanzahl.....	152
3.3	Energieverbrauch, Energieerzeugung.....	152
3.3.1	Emissionsminderungsmaßnahmen bei Energieerzeugung.....	152

4	ENTWICKLUNGEN UND STRATEGIEN	153
4.1	Neue Verfahren und Verfahrensentwicklungen	153
4.1.1	Alkylierung	153
4.1.2	Krackverfahren mit intern zirkulierender Wirbelschicht	153
4.1.3	Biodesulfurisation	153
4.2	Trends in der Raffinerietechnik	154
4.2.1	Katalysatorentwicklung	154
4.2.2	Prozeßintegration und Automatisierung	155
4.3	Strategien zur Minimierung schwerer Erdölrückstände	155
4.4	Raffinerie der Zukunft	157
5	QUELLENANGABE	158
6	GLOSSAR	160
 ANHANG I		
A1	QUALITÄTSENTWICKLUNG BEI PRODUKTEN	165
A1.1	Ottokraftstoffe	165
A1.2	Dieselmotorkraftstoff	167
A1.3	Heizöl	167
A1.4	Bitumen	170
 ANHANG II		
A2	WESENTLICHE RICHTLINIEN UND VERORDNUNGEN	171
A2.1	Europäische Gemeinschaft	171
A2.2	Österreich	172
A2.3	Deutschland	173
A2.4	Regelwerke für Emissionen Luft und Abwasser	174
A2.4.1	Emissionen Luft	174
A2.4.1.1	Gesetze und Verordnungen in Österreich	174
A2.4.1.1.1	<i>Feuerungsanlagen-Verordnung - FAV</i>	174
A2.4.1.1.2	<i>Luftreinhaltegesetz</i>	175
A2.4.1.1.3	<i>Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen (LRV-K)</i>	176
A2.4.1.2	Gesetze und Verordnungen in Deutschland	177
A2.4.2	Abwasser	179
A2.4.2.1	Abwasser-Verordnungen in Österreich	179
A2.4.2.2	Abwasserverordnungen betreffend Erdöl in Deutschland	181

ANHANG III

A3	UMWELTRELEVANTE AUFLAGEN FÜR DIE RAFFINERIE SCHWECHAT	182
A3.1	Umweltrelevante Bescheidaufgaben der Raffinerie Schwechat für die einzelnen Anlagen	183
A3.1.1	Emissionen in die Atmosphäre.....	183
A3.1.1.1	HKW 1, HKW 2 und Ostanlagen.....	183
A3.1.1.2	Wirbelschichtofen.....	184
A3.1.1.3	Claus 3 (Änderung im Zuge des Strukturprojektes/Stilllegung Claus 2 in Vorbereitung)	184
A3.1.1.4	Fackelanlage	185
A3.1.1.5	RTO-Anlage (regenerative thermische Oxidation)	185
A3.1.1.6	RTNV-Anlage (thermische Nachverbrennung)	185
A3.1.1.7	Platformer 3.....	186
A3.1.1.8	Verbrennung des in der AC 2 und Claus 3 anfallenden Sauer-gases in den Kesseln 6 und 7 des HKW 2	186
A3.1.1.9	FCC Anlage.....	186
A3.1.1.10	Brennstoffprüfstand	188
A3.1.1.11	Nachverbrennung in der Claus 3.....	188
A3.1.1.12	KEP – Anlage.....	188
A3.1.2	Lärmemissionen	189
A3.1.3	Abwasseremissionen.....	189
A3.2	Lager Lobau	190
A3.2.1	Emissionen in die Atmosphäre.....	190
A3.2.1.1	Anlagen, die dem LRG-K unterliegen.....	190
A3.2.1.2	Anlagen, deren Grenzwerte durch FAV (Feuerungsanlagenverordnung) festgelegt sind	190
A3.2.2	Dampfdruckgewinnungsanlage (Bottom loading)	190
A3.2.3	Lärmemissionen	191
A3.2.4	Abwasseremissionen.....	191

ANHANG IV

A4	AUFSCHLÜSSELUNG DES ABFALLS	192
A4.1	Aufschlüsselung des nicht gefährlichen Abfalls	192
A4.2	Aufschlüsselung des gefährlichen Abfalls	193

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Studie behandelt Technologien, Einsatzstoffe, Produkte und anlagenspezifische Emissionen in Raffinerien sowie mögliche Emissionsminderungsmaßnahmen. Kostenabschätzungen für ausgewählte Emissionsminderungstechnologien wurden gemacht.

Diese Studie wurde im Hinblick auf die EU-Richtlinie über die „Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung“ (RL 96/61/EG) und als Hilfestellung für die von der Europäischen Kommission errichtete „Technical Working Group“ über Raffinerien verfaßt.

Ziel dieser Studie ist es, den „Stand der Technik bei Anlagen zur Verarbeitung von Rohöl und Herstellung von Erdölprodukten im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie“ unter besonderem Bezug auf die Anlagen der OMV-Raffinerie Schwechat in Österreich und der Raffinerie Mider in Leuna, Deutschland zu beschreiben.

Erdöl und die Verarbeitungsanlagen in einer Raffinerie

Die wirtschaftlich gewinnbaren Erdölreserven betragen derzeit 140.000 Millionen Tonnen. Jährlich werden 3.400 Millionen Tonnen Rohöl zu hochwertigen Fertigprodukten in Raffinerien verarbeitet.

Rohöle können sehr unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. Sie können paraffinreich und schwefelarm sein sowie hohe Anteile an Kraftstoffkomponenten enthalten. Andere Rohöle weisen Schwefelgehalte bis 7 Massen % auf und besitzen einen hohen Anteil an hochmolekularen Rückständen, in denen Vanadium- und Nickelverbindungen angereichert sind.

Die Zusammensetzung der zu verarbeitenden Rohöle und die Verbrauchsstruktur des zu beliefernden Marktes bestimmen Kapazität und Art der Verarbeitungsprozesse einer Raffinerie. Einfache „Hydroskimming“-Raffinerien können nur wenige Rohölqualitäten verarbeiten und wenige hochwertige Produkte erzeugen. „Komplexe“-Raffinerien mit vielen Konversionsanlagen können aus allen Rohölen Fertigprodukte erzeugen.

Die wesentlichen Verfahren in einer Raffinerie sind in der Reihenfolge zunehmender Komplexität nachstehend aufgezählt:

- Rohöldestillation
- Vakuumdestillation
- Hydrierende Entschwefelung
- Gasnachverarbeitung
- Schwefelrückgewinnung
- Reformer (Platformer)
- Isomerisierung und Hydroisomerisierung
- Alkylierung, Dimerisierung und Veretherung (MTBE)
- Katalytische Crackverfahren wie z.B. Fluid Catalytic Cracking (FCC) und Hydrocracking
- Thermische Crackprozesse wie z.B. Visbreaker und Steamcracker
- Rückstandskonversionsverfahren von Coker bis hin zur Vergasung

Dazu kommen noch Verfahren zur Bereitstellung von Betriebsmitteln, wie z.B. Prozeßdampf, Strom und Kühlwasser. Außerdem werden noch Misch- und Dosieranlagen, Lagerbehälter, Be- und Entladevorrichtungen und Transportsysteme für die Fertigprodukte benötigt.

Von den wesentlichen Verfahren, die in Raffinerien zur Verarbeitung der Rohöle verwendet werden, sind Rohöldestillation, endotherme Verfahren wie Platformer und Kracker sowie das Kraftwerk jene Prozesse, welche die meiste Energie benötigen.

In modernen komplexen Raffinerien liegt der Energieeigenverbrauch unter 5 % des Rohöldurchsatzes und der Wasserverbrauch unter 1 m³ pro Tonne Rohöl.

Hauptverursacher für die Luftemissionen SO₂, NO_x, CO, CO₂, VOC und Staub in Raffinerien sind die FCC-Anlage, die Schwefelrückgewinnungsanlage, das Kraftwerk und Anlagenöfen. Wesentliche Quellen für flüchtige Substanzen und Gerüche sind die Lagerbehälter, Ladevorrichtungen und Abwasseranlagen.

Verursacher von Lärm können Kompressoren, Öfen, Kühltürme, Fackeln und Motoren sein.

Technologien und Emissionen

Nachstehend ist der Stand der Technik bei Verfahrensanlagen kurz zusammengefaßt.

Destillationen

Verfahren:

Stand der Technik sind eine atmosphärische Rohöldestillationsanlage mit Preflashkolonne und integrierter Vakuumdestillation. Die Vakuumdestillation ist so ausgelegt, daß mittels Deep-cut-Fahrweise Vakuumdestillate bis 600 °C abgenommen werden können.

Reaktiv-Destillationen werden bei MTBE-Erzeugung und Hydrierungen verwendet.

Emissionen:

Luft: SO₂, NO_x, CO₂, CO, VOC, Staub

Wasser: Das Waschwasser aus dem Entsalzer enthält Kohlenwasserstoffe, Sediment sowie Alkali- und Erdalkalisalze. Abwässer aus Dampfstripper und Vakuumejektor sowie Sauerwässer aus Abscheidebehälter sind mit Kohlenwasserstoffen, Schwefelwasserstoff und Ammoniak verunreinigt.

Abfall: Sediment und Schlamm aus Entsalzer und Rohöllagerbehälter, Rückstände aus der Reinigung der Wärmetauscher.

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Der Einsatz schwefelarmer und wasserstoffreicher Brennstoffe wie z.B. Raffineriegas und Erdgas ermöglicht die Minimierung von SO₂, CO₂ und Staub.

Bei Einsatz von Gasen als Brennstoff in den Öfen können NO_x-arme Brenner verwendet werden. Die NO_x-Emissionen lassen sich auf <100 mg/Nm³ reduzieren.

Gute Instandhaltung und Wartung reduzieren die fugitiven Emissionen (VOC). Durch Doppeldichtungen in den Schwimmdachtanks für die Rohöllagerung können die VOC-Emissionen mit einem Wirkungsgrad bis 95% verringert werden.

Wasser: Die Sauerwassermenge kann durch Trocknung mit Stickstoff und durch Verwendung von Vakuumpumpen anstelle Dampfejektoren verringert werden. Die Reinigung der Abwasserströme aus Entsalzer und Kondensatbehältern erfolgt in der Abwasseraufbereitungsanlage.

Abfall: Der Einsatz optimierter Additive reduziert Fouling und verringert damit die Menge an Ablagerungen, optimierte Flockungs-Hilfsmittel helfen die Schlammmenge zu minimieren.

Hydrierende Entschwefelung

Verfahren:

Stand der Technik sind Hydrieranlagen mit Co/Ni/Mo/W-Katalysatoren, die bei 350°C und mit Drücken zwischen 30 und 50 bar arbeiten.

Wenn in die Struktur eingegriffen werden muß und z.B. auch die Mehrkernaromaten reduziert werden sollen, werden bevorzugt Ni/Mo-Katalysatoren und Wasserstoffpartialdrücke über 60 bar angewendet.

Mit konventionellen Hydrierverfahren können die Schwefelgehalte von Mitteldestillaten (bis 1,5 Massen %) auf <50 ppm reduziert werden.

Mit hohen Wasserstoffpartialdrücken und 2-stufigen Verfahren lassen sich Schwefelgehalte <10 ppm erzielen.

Emissionen:

Luft: SO₂, H₂S, NO_x, CO₂, CO, VOC, Staub

Wasser: Kondensat aus Stripper

Abfall: Gebrauchte Katalysatoren

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Schwefelarme und wasserstoffreiche Brennstoffe wie z.B. Raffineriegas und Erdgas zur Minimierung von SO₂, CO₂ und Staub.

Bei Einsatz von Gasen als Brennstoff in den Öfen können NO_x-arme Brenner verwendet werden. Die NO_x-Emissionen lassen sich auf <100 mg/Nm³ reduzieren.

Bei der Hydrierung anfallender Schwefelwasserstoff wird mit Alkanolamin-Lösungen ausgewaschen. Durch Einsatz selektiv wirkender Alkanolamine kann der Verbrauch verringert und Energie eingespart werden.

Gute Instandhaltung und Wartung ermöglichen die fugitiven Emissionen (VOC) zu minimieren.

Wasser: Ammoniak und Schwefelwasserstoff in Sauerwässern werden ausgestrippt. NH₃ wird entweder zu Salzen umgewandelt und gelangt dann ins Abwasser, oder es wird bei der Entstickung eingesetzt.

Die Reinigung der Abwässer erfolgt in der Abwasseraufbereitungsanlage. Die Trocknung der Produkte mit Stickstoff verringert den Kondensatanfall.

Abfall: Die Regenerierung bzw. Aufarbeitung der gebrauchten Katalysatoren (Co, Ni, W, Mo) erfolgt durch den Katalysatorhersteller.

Gasnachverarbeitung

Verfahren:

In dieser Anlage werden alle Gasströme aufgearbeitet, wobei zunächst die Verunreinigung Schwefelwasserstoff entfernt wird. Schwefelwasserstoff wird aus den Gasen mit Alkanolamin-Lösungen abgetrennt. Durch den Einsatz selektiv wirkender Alkanolamine wie z.B. MDEA (Methyldiethanolamin) kann die H₂S-Konzentration auf <10 ppm im Abgas reduziert werden. Aus dem H₂S reichen Gas wird dann in Schwefelrückgewinnungsanlagen Schwefel erzeugt.

In nachfolgenden Absorptions- und Destillationsschritten werden die leichten Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 C-Atomen aufgetrennt. In modernen Anlagen werden die wertvollen Olefine Ethylen und Propylen in hoher Reinheit isoliert. Dem zunehmenden Bedarf an Propylen kann Rechnung getragen werden, indem zusätzlich Propylen aus Ethylen und Buten mittels Metathese erzeugt wird.

Die nicht mehr zu wertvollen Endprodukten umwandelbaren Restgase werden als Raffinerie-Restgas in Anlagenöfen und im Kraftwerk verfeuert.

Emissionen:

Luft: VOC, H₂S

Wasser: Sauerwasser mit H₂S, NH₃

Abfall: Ablagerungen aus Reinigung der Wärmetauscher, gebrauchte Alkanolaminlösungen

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Laufende Wartung reduziert die fugitiven Emissionen (VOC). Kontinuierliche Überwachungsgeräte für Schwefelwasserstoff überprüfen die Dichtheit der Anlage.

Wasser: Schwefelwasserstoff und Ammoniak wird aus Sauerwässern ausgetrieben, H₂S in der Schwefelrückgewinnungsanlage in Schwefel umgewandelt, NH₃ kann als Reduktionsmittel für DeNO_x bei FCC oder Kraftwerk eingesetzt werden.

Abfall: gebrauchte Alkanolamine

Schwefelrückgewinnung

Verfahren:

Die in die Schwefelrückgewinnungsanlage eingesetzten Gasströme enthalten >35 %Vol Schwefelwasserstoff. Claus-Anlagen mit zwei Reaktoren, modernem Design und hoch wirksamen Katalysatoren weisen Wirkungsgrade von >97 % auf. Das Abgas muß aber noch in einer nachgeschalteten Tailgas-Anlage oder einer REA-Anlage gereinigt werden.

Stand der Technik zur Minderung der SO₂-Emissionen aus dem Abgas sind Verfahren mit Umsetzungsgraden von 99,5-99,9 %, die z.B. mittels SCOT-Verfahren, Clintox, Hydrosulfreen oder Super-Claus erreicht werden können.

Mittels Rauchgasentschwefelung können Entschwefelungsgrade bis 99,9% erreicht werden.

Emissionen:

Luft: H₂S, SO₂

Abfall: Gebrauchter Katalysator

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Die Anlage muß auf Dichtheit gegen H₂S- und SO₂-Austritt laufend überprüft werden. Zur Minimierung von H₂S-Emissionen bei Lagerung und Transport von flüssigem Schwefel sollte der Gehalt an H₂S und Polysulfiden im Schwefel durch konstruktive Maßnahmen, durch Oxidation oder Additivzugabe auf <10 ppm reduziert werden.

Platformer**Verfahren:**

Stand der Technik sind CCR-Platformer, bei denen der Katalysator kontinuierlich regeneriert wird.

Emissionen:

Luft: SO₂, NO_x, CO₂, CO, VOC, Staub

Wasser: Zur Regenerierung des Katalysators können halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bei der oxidativen Regenerierung entstehen Salze, die ins Abwasser gelangen.

Abfall: Gebrauchter Katalysator

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Schwefelarme und wasserstoffreiche Brennstoffe wie z.B. Raffineriegas und Erdgas zur Minimierung von SO₂, CO₂ und Staub. Durch Rauchgas-Rezirkulation und NO_x-arme Brenner können die NO_x-Emissionen um 70% von z.B. 300 mg/Nm³ auf <100 mg/Nm³ gesenkt werden.

Fugitive Emissionen (VOC) werden durch gute Instandhaltung und laufende Wartung minimiert.

Abfall: Gebrauchte Katalysatoren enthalten Edelmetalle (Pt, Re, Rh) und werden beim Katalysatorhersteller aufgearbeitet.

Alkylierung**Verfahren:**

Flußsäure als Katalysator ist flüchtig und toxisch. Das Verfahren mit Schwefelsäure ist Stand der Technik, obwohl große Mengen Schwefelsäure verbraucht werden.

Das einzige Verfahren, das einen anderen Katalysator als Schwefelsäure oder Flußsäure verwendet, ist das Verfahren nach Haldor Topsoe. Dieses Verfahren verwendet Trifluormethansulfonsäure in porösem Trägermaterial als Katalysator.

Verfahren mit Zeolith-Katalysatoren befinden sich noch im Entwicklungsstadium.

Emissionen:

Luft: VOC, HF

Wasser: Säurehaltiges Waschwasser

Abfall: Gebrauchte Schwefelsäure

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Durch gute Instandhaltung und Wartung können die fugitiven Emissionen niedrig gehalten werden.

Abwasser: letzte Reste von Säuren im Abwasser werden neutralisiert und gelangen als Salze in den Vorfluter; die weitere Reinigung erfolgt in der Abwasseraufbereitungsanlage.

Abfall: Gebrauchte Schwefelsäure wird regeneriert.

FCC-Anlage**Verfahren:**

Der Einsatz von entschwefeltem Vakuumdestillat, die Verwendung von Oxidationspromotoren und Elektrofilter sind Stand der Technik. Die wirksamste Maßnahme zur Reduktion der Emissionen ist eine Rauchgasnachbehandlung mit SCR und Rauchgasentschwefelung.

Emissionen:

Luft: SO₂, NO_x, CO, CO₂, VOC und Staub

Wasser: Schwefelwasserstoff und Mercaptane im FCC-Benzin werden mit Lauge behandelt. Das Abwasser aus FCC-Anlagen kann Kohlenwasserstoffe, H₂S, HCN, NH₃, Sulfide und Phenole enthalten.

Abfall: Staub (Katalysatorabrieb) aus Elektrofilter, gebrauchte Lauge und Sulfite, Sulfate aus einer Rauchgasentschwefelung.

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Durch die Hydrierung des Vakuumdestillates werden S- und N-Verbindungen in Abhängigkeit von der Hydrierschärfe soweit reduziert, daß am Katalysator weniger S-Verbindungen vorhanden sind, die dann zu SO₂ (und NO_x) oxidiert werden würden. Dadurch können die SO₂-Emissionen im Regenerator-Abgas bis zu 90% reduziert werden. In Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im hydrierten Einsatz sind <400 mg/Nm³ SO₂ im Reingas zu erreichen.

Die Entschwefelung der FCC-Abgase mittels Rauchgasentschwefelung ermöglicht Wirkungsgrade bis 98% (regenerative REA) bzw. eine Reduktion von 4.000 mg/Nm³ SO₂ im Rohgas auf <100 mg/Nm³ im Reingas.

Die wirksamste Maßnahme zur Reduktion der SO₂- und NO_x-Emissionen ist eine Rauchgasentschwefelungsanlage mit DeNO_x. Mittels SCR-Technologie können die NO_x-Emissionen bei Vakuumdestillaten als Einsatz um 90% bzw. auf <100 mg/Nm³ verringert werden.

Stand der Technik zur Reduktion der CO-Emissionen ist der Einsatz von Oxidationspromotoren ("Total burning"). Damit können die CO-Gehalte im Reingas auf <500 mg/Nm³ reduziert werden. Bei Regeneration mit partieller Verbrennung wird CO in einem nachgeschalteten CO-Boiler verbrannt. Damit können CO-Gehalte <100 mg/Nm³ erreicht werden.

Bei Einsatz von hydrierten Vakuumdestillaten werden keine Schwermetalle emittiert. Wegen der hohen Temperaturen im Regenerator werden zur Entstaubung Elektrofilter verwendet, mit denen Wirkungsgrade von >95% erzielt werden. Damit sind im Reingas unter 20 mg Staub/Nm³ erreichbar.

Wasser: Stand der Technik ist die Oxidation und Regeneration der Lauge. Noch besser ist die Hydrierung des FCC-Benzins, weil dann keine Laugenwäsche benötigt wird.

Abfall: Filterstaub, Produkte aus der Rauchgasentschwefelung (können in Baustoffindustrie verwendet werden).

Visbreaker

Verfahren:

Hohe Konversionsgrade und damit mehr Destillat werden mit Verfahren wie z.B. Hydrovisbreaking und Aquavisbreaking erzielt.

Emissionen:

Luft: H₂S, SO₂, NO_x, CO₂, CO, Staub

Abfall: Ablagerungen (Koks) aus Reinigung des Soakers

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Schwefelarme und wasserstoffreiche Brennstoffe wie z.B. Raffineriegas und Erdgas ermöglichen eine Minimierung von SO₂, CO₂ und Staub. Bei Einsatz von Gasen als Brennstoff in den Öfen können NO_x-arme Brenner verwendet werden. Die NO_x-Emissionen lassen sich auf <100 mg/Nm³ reduzieren.

Abfall: Minimierung des Natriumgehaltes im Einsatz und Verwendung von Additiven, welche die Koksbildung verlangsamen.

Kraftwerk

Verfahren:

Stand der Technik sind Kraftwerke mit Wärme/Kraft-Kopplung, Rauchgasentschwefelung und DeNO_x.

GUD-Kraftwerke, in denen Erdölrückstände durch Partielle Oxidation und andere Vergasungsverfahren in Synthesegas umgewandelt werden, benutzen erprobte Gasreinigungstechnologien und haben hohe Wirkungsgrade.

Emissionen:

Luft: SO₂, NO_x, CO₂, CO, Staub, Schwermetalle

Wasser: Salzbeladene Wässer aus der Wasseraufbereitung

Abfall: Flugasche, Wirbosand (aus der Prozeßwasser-Aufbereitung, wobei Rohwasser mit Kalkmilch übersättigt wird und auf Quarz-Kristallkeimen Kalziumkarbonat ausfällt), Filterrückstände aus Kesselwasseraufbereitung.

Emissionsminderungstechnologien:

Luft: Primärmaßnahmen zur Reduktion von SO₂ und NO_x sind der Einsatz von Raffineriegasen und Erdgas und die Verwendung NO_x-armer Brenner. Üblicherweise werden Rückstände aus der Erdölverarbeitung in Raffinerie-Kraftwerken verfeuert. Rauchgasentschwefelung mit DeNO_x ist dann die wirksamste Sekundärmaßnahme zur Minimierung von SO₂ und NO_x.

Bei Einsatz von Rückständen mit Schwefelgehalten bis 5 Masse% können mittels Rauchgasentschwefelung Wirkungsgrade >95-98% erzielt werden.

Mit katalytischer DeNO_x können bei Rückstandsverfeuerungen NO_x-Reduktionen bis 90% bzw. bis 100 mg/Nm³ im Reingas erzielt werden. Bei Gasfeuerungen sind mit der SCR-Technologie unter 30 mg/Nm³ NO_x möglich.

Die Staubemissionen lassen sich am wirksamsten durch Elektro- oder Gewebefilter verringern. Bei Einsatz eines Gewebefilters können Staubwerte $<5 \text{ mg/Nm}^3$ im Reingas erreicht werden. Bei Einsatz von Elektrofiltern sind die Staubemissionen auf $5\text{-}15 \text{ mg/Nm}^3$ im Reingas reduzierbar.

Wasser: Bei Aufbereitung der Prozeßwässer über Ionentauscher und Umkehrosmose kann der Chemikalienbedarf an Säuren und Laugen verringert werden.

Abfall: In der Flugasche aus dem Elektrofilter sind Ni- und V-Verbindungen angereichert. Aus diesen können die Metalle Nickel und Vanadium gewonnen werden. Bei der Rauchgasentschwefelung anfallender Gips kann vermarktet werden.

Kosten für Einsatz von SCR- und SNCR-Technologien

Verfahren zur NO_x -Minderung werden im Detail beschrieben und Kostenabschätzungen für den Einsatz dieser Technologien gegeben. Zur Kostenabschätzung emissionsmindernder Maßnahmen nach dem Kraftwerk in einer Raffinerie werden der Einsatz einer SNCR-Anlage (Tab. I), einer SCR-Anlage in Reingasschaltung (Tab. II) und einer SCR-Anlage in Rohgasschaltung (Tab. III) herangezogen.

Zur Kostenabschätzung emissionsmindernder Maßnahmen nach der FCC-Anlage in einer Raffinerie wird der Einsatz der SCR-Technologie in Rohgasschaltung herangezogen (Tab. IV).

Tab. I: Wesentliche Positionen der Kosten einer SNCR-Anlage für eine Abgasmenge von $250.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ nach einem Kraftwerk bei einer Raffinerie bei einer NO_x -Emissionsminderung um 500 mg/Nm^3 bezogen auf aktuelles O_2 und einer erreichbaren Reingaskonzentration von $<200 \text{ mg NO}_x/\text{Nm}^3$

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	15.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung:			
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung incl. Zinsen (ATS/a)	1.544.441		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			1.544.441
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	300.000		
Wartung + Verschleiß			300.000
Elektrische Energie (kWh/h)	40	0,9 ATS/kWh	288.000
Arbeitsluft (Nm^3/h)	1.200	0,17 ATS/ Nm^3	1.632.000
NH_3 flüssig (kg/h)	83,15	3,5 ATS/kg	2.328.261
Bewertete Gesamtkosten			6.092.702

Tab. II: Wesentliche Positionen der Kosten einer SCR-Anlage für eine Abgasmenge von 250.000 Nm³/h im entstaubten Abgas (Reingas) nach einem Kraftwerk bei einer Raffinerie bei einer NO_x-Emissionsminderung um 500 mg/Nm³ bezogen auf aktuelles O₂ und einer erreichbaren Reingaskonzentration von <100 mg NO_x/Nm³

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	45.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung: Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung incl. Zinsen (ATS/a)	4.633.324		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			4.633.324
Katalysatorvolumen (m ³)	20		
Standzeit (Jahre)	15		
durchschnittl. jährlicher Kat.-Ersatz (m ³ /a)	1,33	200.000 ATS/m ³	
durchschnittl. Katalysatoraustausch (ATS/a)	266.667		
Katalysatoren			266.667
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	900.000		
Wartung + Verschleiß			900.000
Druckverlust (mbar)	35		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	11.806,67	50 ATS/GJ	4.722.667
Elektrische Energie (kWh/h)	610	0,9 ATS/kWh	4.392.106
NH₃ flüssig (kg/h)	46,20	3,5 ATS/kg	1.293.478
Bewertete Gesamtkosten			16.208.242

Tab. III: Wesentliche Positionen der Kosten einer SCR-Anlage in der Rohgasschaltung nach einem Kraftwerk in einer Raffinerie für eine Abgasmenge von 250.000 Nm³/h bei einer NO_x-Emissionsminderung um 500 mg/Nm³ bezogen auf aktuelles O₂ und einer erreichbaren Reingaskonzentration von <100 mg NO_x/Nm³

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	30.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung:			
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung incl. Zinsen (ATS/a)	3.088.883		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			3.088.883
Katalysatorvolumen (m ³)	35		
Standzeit (Jahre)	8		
durchschnittl. jährlicher Kat.-Ersatz (m ³ /a)	4,38	200.000 ATS/m ³	
durchschnittl. Katalysatoraustausch (ATS/a)	875.000		
Katalysatoren			875.000
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	600.000		
Wartung + Verschleiß			600.000
Druckverlust (mbar)	8		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	0	50 ATS/GJ	0
Elektrische Energie (kWh/h)	160,07	0,9 ATS/kWh	1.152.469
NH₃ flüssig (kg/h)	46,20	3,5 ATS/kg	1.293.478
Bewertete Gesamtkosten			7.009.830

Tab. IV: Wesentliche Positionen der Kosten einer SCR-Anlage in der Rohgasschaltung nach der FCC-Anlage in einer Raffinerie für eine Abgasmenge von 100.000 Nm³/h bei einer NO_x-Emissionsminderung um 1000 mg/Nm³ bezogen auf aktuelles O₂ und einer erreichbaren Reingaskonzentration von <200 mg NO_x/Nm³

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	20.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung: Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung incl. Zinsen (ATS/a)	2.059.255		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			2.059.255
Katalysatorvolumen (m ³)	20		
Standzeit (Jahre)	8		
durchschnittl. jährlicher Kat.-Ersatz (m ³ /a)	2,5	200.000 ATS/m ³	
durchschnittl. Katalysatoraustausch (ATS/a)	500.000		
Katalysatoren			500.000
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	400.000		
Wartung + Verschleiß			400.000
Druckverlust (mbar)	8		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	0	50 ATS/GJ	0
Elektrische Energie (kWh/h)	88	0,9 ATS/kWh	633.788
NH₃ flüssig (kg/h)	36,96	3,5 ATS/kg	1.034.783
Bewertete Gesamtkosten			4.627.825

Die Raffinerie der OMV-AG in Schwechat

Die Raffinerie in Schwechat gehört zur OMV-Gruppe und ist die einzige Raffinerie in Österreich. Die OMV machte 1997 einen Umsatz von 83.000 Millionen ATS, wovon aus dem Raffineriegeschäft 53.000 Millionen ATS stammten.

Die Grundsteinlegung zum Ausbau der Raffinerie in Schwechat erfolgte 1958. Die erste Rohöldestillation mit einer Jahreskapazität von zwei Millionen Tonnen wurde 1960 in Betrieb genommen.

Heute ist die Raffinerie Schwechat eine „komplexe“ Raffinerie mit vielen Konversionsanlagen. Bis 20 unterschiedliche Rohölqualitäten aus 15 verschiedenen Förderländern werden jährlich in der Raffinerie zu hochwertigen Fertigprodukten verarbeitet. Im Rahmen eines Strukturanpassungsprogramms werden derzeit Rohöldestillation, Gasnachverarbeitung, Platformer und HDS-Anlagen umgebaut bzw. erweitert.

Die **Rohöldestillation** mit einer Kapazität von zehn Millionen Tonnen wird mit Preflashkolonnen ausgestattet. Der Destillationsofen mit NO_x-armen Brennern wird mit Raffineriegas befeuert. Die **Vakuumdestillation** kann in Deepcut-Fahrweise betrieben werden. Emissionen der Rohöldestillation lagen 1997 für SO₂ unter 50 mg/Nm³ bzw. 71 t/a, für NO_x bei ca. 100 mg/Nm³ bzw. 165 t/a, Staubemissionen lagen bei 1 mg/Nm³ bzw. 1,5 t/a.

Die Abgase der Vakuumdestillation werden gemeinsam mit den Abgasen des Naphtha-Hydro-treaters, der Vakuumdestillationshydrierung, der Schwefelrückgewinnung und der Kraftwerke in der Rauchgasentschwefelungsanlage gereinigt, ein SO₂-Emissionswert von 700 mg/Nm³ bzw. 205 t/a wurde 1997 erreicht. Die NO_x-Emissionen lagen 1997 bei 78 t/a bzw. 264 mg/Nm³. Ein Staubemissionswert von 20 mg/Nm³ bzw. 5,9 t/a Staub wird angegeben.

In der **Gasnachverarbeitung** wird Propylen aus der FCC-Anlage in Polymerisations-Qualität erzeugt. Die Restgase werden zur Befeuerung der Anlagenöfen und Teilbefeuerung des Kraftwerkes verwendet. Für die Nutzung der Fackelgase gibt es eine **Fackelgasrückgewinnungsanlage**.

Die Abgase der **Claus-Anlage** werden über eine regenerative Rauchgasentschwefelungs-Anlage gereinigt (gemeinsam mit den Abgasen der Vakuumdestillation, des Naphtha-Hydro-treaters, der Vakuumdestillationshydrierung und des Kraftwerkes). 700 mg SO₂/ Nm³ bzw. 92,9 t/a SO₂ werden nach REA emittiert. Weiters werden NO_x-Emissionen von 70 mg/Nm³ bzw. 9,3 t/a angeführt. Staubemissionen von 20 mg/Nm³ bzw. 11,6 t/a Staub wurden 1997 emittiert.

Der Platformer-Katalysator wird kontinuierlich regeneriert (**CCR-Platformer**).

In einer MHC-Anlage wird der Einsatz für die FCC-Anlage entschwefelt.

Atmosphärisches Gasöl und Vakuumgasöl werden in einer **katalytischen Entparaffinierungs-anlage** unter hohen Wasserstoffpartialdrücken hydriert und entparaffiniert.

Wasserstoff aus dem Platformer und dem Steamcracker wird in einer **PSA-Anlage** gereinigt. Im **Steamcracker** werden Ethylen, Propylen und Butadien in einer für die Polymerisation geeigneten Reinheit gewonnen. Aus dem Isobuten wird MTBE erzeugt.

In der **FCC-Anlage**, in welcher entschwefeltes Vakuumdestillat konvertiert wird, wird Kohlenmonoxid mit Oxidationspromotoren verringert und Staub über Elektrofilter abgeschieden. 1997 lagen die CO-Emissionen bei 814 mg/Nm³ bzw. 558 t/a CO. Für 1998 wurde eine CO-Emission von 215 mg/Nm³ bzw. 148 t/a angegeben. Die FCC-Anlage ist neben dem Kraftwerk der Hauptemittent der gasförmigen Schadstoffe SO₂, NO_x, CO und CO₂ sowie der Staubemissionen. SO₂-Emissionen von 360 mg/Nm³ bzw. 247 t/a, NO_x-Emissionen von 409 mg/Nm³ bzw. 280 t/a und eine Staubemission von 17 mg/Nm³ bzw. 11,6 t/a wurden für 1997 angegeben.

Der **Visbreaker** ist mit einem Soaker ausgestattet.

Das benötigte Prozeßwasser wird in einer Osmose-Anlage aufbereitet. Die Abwassermenge konnte unter 1 m³ pro Tonne verarbeitetes Rohöl reduziert werden. Der Energieeigenverbrauch liegt bei 4 GJ/t Rohöl bzw. 10 % des Rohöldurchsatzes.

Die Anlagen, die am meisten Energie benötigen, sind das Kraftwerk, der Steamcracker, die Rohöldestillation, die FCC-Anlage und der Platformer. Diese Anlagen sind auch die wesentlichen CO₂-Emittenten.

FCC-Anlage und das Kraftwerk sind die Hauptemittenten für die gasförmigen Schadstoffe SO₂, NO_x, CO und CO₂. Das Kraftwerk und die FCC-Anlage verursachen über 90 % der gesamten Staubemissionen der Raffinerie. Das **Kraftwerk II** trägt mit 700 mg/Nm³ SO₂ (2.666 t/a), 551 mg/Nm³ NO_x (2.099 t/a) und 20 mg/Nm³ Staub (76,2 t/a) zu einem hohen Anteil zu den Emissionen der Raffinerie Schwechat bei.

Nachstehende Tabelle gibt einen Überblick über die gesamten Emissionen aus der Raffinerie Schwechat.

Tab. V: Emissionsentwicklung in der Raffinerie Schwechat (Jahresmittelwerte, 3% O₂, trocken)

		1990 ⁵⁾	1991 ⁵⁾	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
SO ₂	mg/Nm ³	205	196	262	319	283	282	305	313	319
	t/a	2.271	2.188	2.996	3.500	3.030	2.984	3.488	3.662	3.704
	kg/t Rohöl	0,27	0,24	0,33	0,40	0,33	0,34	0,38	0,38	0,39
NO _x	mg/Nm ³	395	400	374	316	318	319	304	297	286
	t/a	4.363	4.455	4.272	3.465	3.415	3.384	3.479	3.471	3.324
	kg/t Rohöl	0,52	0,49	0,47	0,39	0,37	0,39	0,38	0,36	0,35
CO	mg/Nm ³	292	32 ¹⁾	40	42	49	52	38	63 ²⁾	30
	t/a	3.229	360	452	458	521	551	435	742 ²⁾	349
	kg/t Rohöl	0,38	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,08	0,04
CO ₂	mg/Nm ³	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	t/a	2,02x10 ⁶	2,14x10 ⁶	2,24x10 ⁶	2,19x10 ⁶	2,26x10 ⁶	2,2x10 ⁶	2,59x10 ⁶	2,71x10 ⁶	–
	kg/t Rohöl	240	234	247	248	246	251	284	281	–
VOC	t/a	2.700 ³⁾	2.240 ³⁾	2.100 ³⁾	1.740 ³⁾	1.500 ³⁾	1.500 ³⁾	1.500 ³⁾	1.500 ³⁾	–
		6.110 ⁴⁾	5.650 ⁴⁾	4.183 ⁴⁾	4.090 ⁴⁾	4.254 ⁴⁾	3.935 ⁴⁾	3.925 ⁴⁾	3.915 ⁴⁾	–
	kg/t Rohöl	0,32 ³⁾	0,25 ³⁾	0,23 ³⁾	0,20 ³⁾	0,16 ³⁾	0,17 ³⁾	0,16 ³⁾	0,16 ³⁾	–
		0,73 ⁴⁾	0,62 ⁴⁾	0,46 ⁴⁾	0,46 ⁴⁾	0,46 ⁴⁾	0,45 ⁴⁾	0,43 ⁴⁾	0,41 ⁴⁾	–
Staub	mg/Nm ³	15	12	11	10	8	9	10	9	9
	t/a	162	136	126	114	91	96	112	108	107
	kg/t Rohöl	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

¹⁾ Einführung von Oxidationspromotoren (Total Burning)

²⁾ Werte nicht erklärbar

³⁾ Kohlenwasserstoff-Fracht Raffinerie Schwechat

⁴⁾ Summe Kohlenwasserstoff-Fracht ex Raffinerie Schwechat, Tanklager Lobau und St. Valentin

⁵⁾ Daten von 1990+1991 sind nur DKA >50 MW, ab 1992 alle

Die anlagenbezogenen Emissionen können der nächsten Tabelle entnommen werden.

Tab. VI: Emissionen von Einzelanlagen im Jahr 1997 (Jahresmittelwerte, 3% O₂, trocken)

Anlage	Brennstoff- verbrauch [GWh/a]	Durchsatz [t/a]		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
Rohöl- Destillation	1536,9	8.200.000 Rohöl	[mg/m ³]	46	107	6		1
			[t/a]	71	165	9,3	298.149	1,5
			[kg/t Einsatz]	0,009	0,02	0,001	36	0
Vakuum- Destillation	289,9	2.485.000 Atm. TRST	[mg/m ³]	700 ¹⁾	264	10		20
			[t/a]	205	78	2,9	76.170	5,9
			[kg/t Einsatz]	0,083	0,031	0,001	31	0,002
Naphtha Hydrotreater	205,9	1.116.000 Naphtha	[mg/m ³]	700 ¹⁾	74	10		20
			[t/a]	142	15	2	40.152	4,1
			[kg/t Einsatz]	0,13	0,013	0,002	36	0,004
Platformer	494,1	728.000 Naphtha	[mg/m ³]	18	170	5		1
			[t/a]	8,8	83	2,4	95.848	0,5
			[kg/t Einsatz]	0,012	0,114	0,003	132	0,001
Mitteldestillat- Hydrierung	135,8	1.780.000 Kerosin, Gasöl	[mg/m ³]	59	242	5		1
			[t/a]	8,1	33	0,7	26.341	0,1
			[kg/t Einsatz]	0,005	0,019	0	15	0
Vakuumdest.- Hydrierung	72,4	1.820.000 VGO	[mg/m ³]	700 ¹⁾	442	10		20
			[t/a]	51,6	32,6	0,7	19.466	1,5
			[kg/t Einsatz]	0,028	0,018	0	10,7	0,001
Schwefelrück- gewinnung	27,2	63.900 Schwefel	[mg/m ³]	700 ¹⁾	70	100		20
			[t/a]	92,9	9,3	13,3	5.268	2,7
			[kg/t Einsatz]	1,5	0,15	0,21	82,4	0,042
FCC	718,3	1.313.500 Hydr. VGO	[mg/m ³]	361	409	814 ²⁾		17
			[t/a]	247	280	558	272.243	11,6
			[kg/t Einsatz]	0,19	0,21	0,43	207	0,009
Visbreaker	87,9	1.020.000 Atm. TRST	[mg/m ³]	47	183	5		1
			[t/a]	4,2	16,5	0,5	17.057	0,1
			[kg/t Einsatz]	0,004	0,016	0,00	16,7	0,00
Steamcracker	2323,2	1.100.000 Naphtha	[mg/m ³]	1	164	10		1
			[t/a]	2,3	377	23	450.692	2,3
			[kg/t Einsatz]	0,002	0,343	0,021	410	0,002
HKW1	561,4	41.000 Raff. Gas	[mg/m ³]	132	135	42		1
			[t/a]	74	75,7	23,6	108.917	0,6
			[kg/t Einsatz]	1,81	1,85	0,58	2657	0,014
HKW2	3741,4	323.841 Raff.Gas, Rückstände	[mg/m ³]	700 ¹⁾	551	20		20
			[t/a]	2.666	2.099	76,2	1.036.439	76,2
			[kg/t Einsatz]	8,2	6,5	0,24	3.200	0,24

¹⁾ Abgasströme gemeinsam in REA; SO₂-Konzentration im Reingas nach REA

²⁾ 1998 wurden 215 mg CO/Nm³ (148 t CO/a) angegeben

Die Raffinerie MIDER in Leuna

Die Raffinerie MIDER der ELF in Leuna wird in dieser Studie kurz beschrieben und für Vergleiche der anlagenbezogenen Emissionen herangezogen, weil diese Raffinerie neu errichtet und erst 1997 in Betrieb genommen wurde. Aufgrund der Neuerrichtung dieser Raffinerie kann angenommen werden, daß die Technologien dem Stand der Technik entsprechen und daß Verfahren mit minimalen Emissionen verwendet werden.

Die Jahreskapazität der Raffinerie MIDER liegt mit zehn Millionen Tonnen in der gleichen Größenordnung wie die Durchsatzleistung der OMV-Raffinerie. In der Raffinerie wird aber im Gegensatz zur Raffinerie in Schwechat derzeit praktisch nur ein einziges Rohöl (REB) verarbeitet. Nur für die Produktion von Bitumen wird zusätzlich eine andere Rohölqualität importiert.

Dem sinkenden Bedarf an schwerem Heizöl und der Zunahme des Verbrauches an Mitteldestillat wurde in der Konfiguration der Raffinerie Rechnung getragen. Die Alkylierungsanlage ermöglicht Ottokraftstoffe mit hoher Oktanzahl und geringem Aromatengehalt aufzumischen. Die Hydrieranlagen erlauben die Erzeugung von Dieselmotorenqualitäten mit sehr niedrigem Schwefelgehalt. Die Partielle Oxidation von Visbreakerrückstand gewährt höchste Flexibilität beim Ausstoß von schwerem Heizöl und minimiert die Emissionen bei der Aufarbeitung von Erdölrückständen. Zugleich wird aus dem Synthesegas Wasserstoff für die Hydrierungen und Methanol für die Chemie gewonnen.

Das Kraftwerk, welches nicht zur Raffinerie gehört, verwendet Brennstoffe aus der Raffinerie und liefert die Betriebsmittel für die Raffinerie. Es ist mit einer Rauchgasentschwefelung und SCR ausgestattet.

Die aus den Emissionen der Einzelanlagen abgeschätzten Gesamtemissionen der Raffinerie MIDER sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tab. VII: Abgeschätzte Gesamtemissionen der Raffinerie MIDER (ohne Kraftwerk)

		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
1998	t/a	3.354	2.296	1.236	1.852.801	142

Die für die Raffinerie MIDER erlaubte SO₂-Gesamtemissionen von 0,45 kg/t Durchsatz entsprechend einer Jahresfracht von 4.500 t wurde unterschritten.

In der angrenzenden Gemeinde Spergau gilt ein Lärmpegel-Grenzwert von 42,5 dB(A).

Die anlagenbezogenen Emissionen der Raffinerie MIDER sind in der nachstehenden Tabelle angeführt.

Die anlagenbezogenen Emissionen (Konzentrationen) sind überwiegend die gegebenen Emissionsgrenzwerte, die Emissionen wurden aus den Konzentrationsangaben und den Leistungen der Anlagen abgeschätzt.

Tab. VIII: Anlagenbezogene Emissionen der Raffinerie MIDER

Anlage	Brennstoff- verbrauch [GWh/a]	Durchsatz [t/a]		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
Rohöl- Destillation	1.138,8	8.500.000 Rohöl	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	35,2	100,4	100,4	220.927	5
			[kg/t Einsatz]	0,004	0,012	0,012	26	0,001
Vakuum- Destillation	639,5	4.500.000 Atm. TRST	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	19,8	56,6	56,6	182.252	2,8
			[kg/t Einsatz]	0,004	0,013	0,013	41	0,001
Naphtha Hydrotreater	205,9	1.500.000 Naphtha	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	7,1	20,3	20,3	39.937	1
			[kg/t Einsatz]	0,005	0,014	0,014	27	0,001
Platformer	753,4	1.000.000 Naphtha	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	24,1	68,7	68,7	146.152	3,4
			[kg/t Einsatz]	0,024	0,069	0,069	146	0,003
Gasöl- Hydrierung	205,9	3.000.000 Gasöl	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	7,1	20,3	20,3	39.937	1
			[kg/t Einsatz]	0,002	0,007	0,007	13	0
Vakuumgasöl- Hydrierung	578,2	2.600.000 VGO	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	18,6	53,2	53,2	164.776	2,7
			[kg/t Einsatz]	0,007	0,02	0,02	63	0,001
Schwefelrück- gewinnung	131,4	90.000 Schwefel	[mg/m ³]	4322	200	100		50
			[t/a]	1125,6	52,1	26,0	25.492	13
			[kg/t Einsatz]	12,5	0,58	0,29	283,2	0,15
FCC	1.314,0	2.350.000 Hydr. VGO	[mg/m ³]	1200	500	125		50
			[t/a]	1860	775	194	498.006	77,5
			[kg/t Einsatz]	0,79	0,33	0,08	212	0,033
Visbreaker	306,6	1.200.000	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	13	50,6	1,4	59.480	0,3
			[kg/t Einsatz]	0,011	0,042	0,001	50	0
POX-Anlage	2.452,8	670.000	[mg/m ³]	35	158	100		5
			[t/a]	243,4	1099	695,5	475.843	34,8
			[kg/t Einsatz]	0,363	1,64	1,038	710	0,052

Die anlagenbezogenen Emissionen (Konzentrationen) sind überwiegend die gegebenen Emissionsgrenzwerte, die Emissionen wurden aus den Konzentrationsangaben und den Leistungen der Anlagen abgeschätzt.

SUMMARY

This study deals with the applied technologies, input materials, products, process-specific emissions and measures for reduction of the emissions in refineries. Furthermore, cost estimates for selected techniques for the reduction of emissions are given.

The study was drawn up in view of the EU directive on "Integrated Pollution Prevention and Control" (96/61/EC) and designed as support for the "Technical Working Group" on refineries which was set up by the European Commission.

This study has been written in order to describe "state of the art for processing crudes and for the production of petroleum products regarding the IPPC-directive" with special information on the processes and technologies of the refinery Schwechat in Austria and the refinery Mider in Leuna, Germany.

Petroleum and the Processes in a Refinery

At the moment there is a reserve of up to 140000 million tons economically exploitable petroleum. 3400 million tons crude oil are annually processed to high-quality finished products in refineries.

The composition of crude oils varies from paraffin-rich to sulphur-poor, but they may also contain high proportions of distillates. Other crude oils have sulphur contents of up to 7 % and show a high proportion of high-molecular residues, enriched with vanadium and nickel.

The quality of crude oils and the consumption pattern of the market determine the capacity and kind of the processes in the refinery. Simple "Hydroskimming" refineries can process only a few crude oil qualities and produce a few high-quality products. "Complex" refineries with many conversion plants can process all crude oils to finished products.

The substantial processes in a refinery are listed below in the order with increasing complexity:

- crude oil distillation
- vacuum distillation
- hydrodesulphurisation
- gas processing plant
- sulphur recovery unit (SRU)
- reforming (Platformer)
- isomerization and hydroisomerization
- alkylation, dimerization and ether production (Methyl Tertiary Butyl Ether, MTBE)
- catalytic cracking procedures, e.g. Fluid Catalytic Cracking (FCC) and hydrocracking
- thermal cracking processes, e.g. visbreaker and steamcracker
- residue conversion processes (coker, gasification...)

Furthermore processes are necessary for the supply of process steam, electric current and cooling water. Additionally blending plants, dosing apparatus, storage vessels and loading and transport systems are needed for the finished products.

From the substantial processes, which are used in refineries for the processing of the crude oils, crude oil distillation, endothermic processes such as Platformer and Cracker as well as the power station are those processes with the highest demand of energy.

In modern complex refineries the consumption of energy is lower than 5 % of the throughput of crude oil and the water consumption is below 1 m³ per ton crude oil. The FCC plant, the sulphur recovery unit, the power plant and the furnaces are the main causes for the air emissions SO₂, NO_x, CO, CO₂, VOC and dust in refineries. Sources for volatile substances and smells are the storage vessels, loading devices and sewage systems. Causes for noise can be compressors, furnaces, cooling towers, flares and engines.

Technologies and emissions

State of the art for individual processes is briefly described in the following chapter.

Distillation

Processes:

State of the art is an atmospheric crude oil distilling plant with preflash columns and an integrated vacuum distillation. By using the Deepcut operation mode vacuum distillates of up to 600°C can be produced.

Reactive distillation is used with MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether) production and hydrogenation.

Emissions:

Air: SO₂, NO_x, CO₂, CO, VOC, particulates

Effluent: The washing water of the desalter contains hydrocarbons, sediment and salts. The wastewater coming from the steam stripper and vacuumejector and sour water of the separator are contaminated with hydrocarbons, H₂S and NH₃.

Waste: Sediment and sludge from desalter and crude oil tanks, residues from cleaning of heat exchanger.

Reduction measures:

Air: By using fuels poor in sulphur and rich in hydrogen, such as refinery gases and natural gas, the emissions of SO₂, CO₂ and particulates can be reduced.

NO_x-emission can be reduced to <100 mg/Nm³ by firing gases in low NO_x-burners.

Good maintenance and service are necessary to reduce the emissions of VOC. Double seals on floating-roof tanks for storage of crudes can reduce the VOC-emissions with an efficiency of up to 95%.

Effluent: The amount of sour water can be minimised by stripping with nitrogen and by using vacuum pumps instead of steam ejectors. Effluents coming out of the desalter, separators and overhead drums are cleaned in the wastewater treatment plant.

Waste: The use of optimised additives decreases fouling and reduces the amount of scales; optimised flocculents help to minimise the amount of sludge.

Hydrodesulphurisation

Processes:

State of the art are hydrogenation plants with Co-, Ni-, Mo-, W-catalysts operating at 350°C and pressures between 30 and 50 bar. If the structure must be changed and e.g. the amount of polyaromatics has to be decreased, the use of Ni/Mo-catalysts and pressures >60 bar are preferred.

The sulphur contents of middle distillates (up to 1.5 %) are decreased to <50 ppm by means of hydrogenation. By operating plants with high H₂ partial pressure and two separate stages sulphur contents <10 ppm are obtained.

Emissions:

Air: H₂S, SO₂, NO_x, CO₂, CO, VOC, particulates

Effluents: Condensates of stripping plants

Waste: Used catalysts

Reduction measures:

Air: By using fuels poor in sulphur and rich in hydrogen such as refinery gases and natural gas the emissions of SO₂, CO₂ and particulates can be reduced.

NO_x-emission can be reduced to <100 mg/Nm³ by firing gases in low NO_x-burners.

Good maintenance and service are necessary to reduce the emissions of VOC.

Hydrogen sulphide arising from the hydrogenation process is absorbed by alkanolamines. By using selective alkanolamines the consumption can be decreased and energy can be saved.

Effluents: Hydrogen sulphide and ammonia are stripped off the sour waters. NH₃ can either be converted to salts and discharged, or it is used in the selective reduction process to reduce NO_x. Afterwards the effluent is cleaned in the water treatment plant. By stripping the products with nitrogen the amount of condensate is reduced.

Waste: Regeneration and processing of used catalysts is done by the producer (Co, Ni, W, Mo).

Gas processing plant

Processes:

In this system all gas streams are processed by removing H₂S first. H₂S is extracted by alkanolamines. By using alkanolamines, which absorb H₂S selectively, for example MDEA (methyldiethanolamine), the H₂S-concentration can be reduced to < 10 ppm. The H₂S in the enriched gas is then converted to sulphur in the Sulphur Recovery Unit.

In the following absorption- and distillation steps hydrocarbons with a carbon number from 2 to 6 are separated. In modern systems the valuable olefins (ethylene and propylene) are isolated in high purity. The increasing demand of propylene can be met by producing additional propylene from ethylene and butene by means of "metathesis".

The residual remaining gases are fired in furnaces and in the power station.

Emissions:

Air: VOC, H₂S

Effluent: Sour water containing dissolved hydrogen sulphide and ammonia.

Waste: Scales and rust from cleaning the heat exchangers, used alkanolamines.

Reduction measures:

Air: Good maintenance and service reduce the emissions of VOC. H₂S is continuously controlled such that under normal operating conditions there are no detectable emissions.

Effluent: H₂S and NH₃ are stripped off the sour water. Hydrogen sulphide is absorbed by alkanolamines and afterwards routed to the sulphur recovery unit. NH₃ can be used as reducing agent in a DeNO_x plant in the FCC-plant or the power station.

Waste: Spent alkanolamines

Sulphur recovery units

Processes:

Sulphur recovery units with two reactors, of modern design and with effective catalysts have an efficiency of >97%. The off-gas has to be further treated in a Tailgas unit or in a flue gas desulphurisation process.

State of the art for the minimisation of SO₂-emissions from the offgas are processes which achieve efficiencies in the range of 99.5-99.9%, such as the processes SCOT, Clintox, Hydrosulfreen or Super-Claus.

With flue gas desulphurisation efficiencies of 99.9% can be achieved.

Emissions:

Air: H₂S, SO₂

Waste: Spent catalysts

Reduction measures:

Air: H₂S and SO₂ have to be continuously controlled such that under normal operating conditions there are no detectable emissions.

In order to reduce the emissions of H₂S from the storage and transport of liquid sulphur, the amount of H₂S and polysulphides in the sulphur should be reduced to <10 ppm by oxidation or treatment with a suitable additive.

Platformer

Processes:

State of the art are CCR-Platformers, in which the catalyst is regenerated continuously.

Emissions:

Air: SO₂, NO_x, CO₂, CO, VOC, particulates

Effluent: The regeneration process involves a coke removal step by controlled burn off with air. Halogenated hydrocarbons are added to improve the regeneration process. These are converted into salts and discharged.

Waste: used catalyst

Reduction measures:

Air: By using fuels poor in sulphur and rich in hydrogen such as refinery gases and natural gas the emissions of SO₂, CO₂ and particulates can be reduced. By flue gas recirculation and installation of low NO_x burners, the NO_x emissions can be reduced by 70% from e.g. 300 mg/Nm³ to <100 mg/Nm³. VOC are minimised by good maintenance and continuous monitoring.

Waste: used catalysts contain precious metals (Pt, Re, Rh) that are converted by the catalyst producer.

Alkylation**Processes:**

Hydrogen fluoride when used as a catalyst is volatile and toxic. State of the art is the process with H₂SO₄ as catalyst, although large quantities of acid are used.

Currently just one process (Haldor Topsoe) with a fixed catalyst is available on the market. This process uses trifluoro-methanesulphonic-acid in a porous carrier.

Processes with zeolite catalysts are being developed.

Emissions:

Air: VOC, HF

Effluent: Acidic effluent

Waste: Spent H₂SO₄

Reduction measures:

Air: VOC emissions are reduced by good maintenance and continuous monitoring.

Effluent: last traces of acids in the waste water are neutralised and are discharged into the receiving water as salts; further treatment of the effluent is done in the waste water treatment plant.

Waste: Spent catalysts are regenerated.

Fluid Catalytic Cracking**Processes:**

Desulphurised vacuum distillate as feed, the use of oxidation promoters and electrostatic precipitators are state of the art. The most efficient measure to reduce emissions is treatment by SCR-technology and flue gas desulphurisation.

Emissions:

Air: SO₂, NO_x, CO, CO₂, VOC, particulates

Effluent: Hydrogen sulphide and mercaptanes in the FCC-naphtha are treated by copper chloride sweetening (Merox process). The caustic solution can contain hydrocarbons, H₂S, HCN, NH₃, sulphides and phenols.

Waste: Particulates from the electrostatic precipitator, spent caustic and products (sulphites, sulphates) from flue gas desulphurisation.

Reduction measures:

Air: Depending on the hydrogenation power, the sulphur and nitrogen compounds are reduced by hydrogenation of the vacuum distillate. The thus reduced number of sulphur and nitrogen compounds on the catalyst could be oxidised to SO₂ (and also NO_x) in the regenerator. SO₂ reductions of up to 90% or to <400 mg/Nm³ SO₂ in the clean gas can be achieved by hydrogenation of the vacuum distillates.

Flue gas desulphurisation enables an efficiency of up to 98% and a reduction from 4000 mg/Nm³ SO₂ to <100 mg/Nm³.

The most effective method for reducing SO₂ and NO_x emissions is flue gas desulphurisation with DeNO_x. The NO_x emissions can be reduced by SCR-technology up to 90% or to <100 mg/Nm³ respectively.

Total burning is state of the art with regard to CO emissions of FCC plants. Reductions to <500 mg/Nm³ are possible. When the FCC is operated in a partial combustion mode, CO in the flue gas is burnt in a CO boiler. In this mode CO-reductions to <100 mg/Nm³ can be reached.

When hydrogenated vacuum distillates as feed are used, no metals are emitted. Because of the high temperatures the dust is removed by electrostatic precipitators. The efficiency is higher than 95% and offgases with dust contents below 20 mg/Nm³ can be achieved.

Effluent: State of the art is the regeneration of the caustic by oxidation. Preference should be given to hydrotreating the FCC-naphtha instead of copper chloride sweetening, because then no caustic is needed and waste can be eliminated.

Waste: filter dust; products from flue gas desulphurisation (may be used in the construction industry).

Visbreaker**Processes:**

High conversion rates - and thus more distillates - are obtained by processes such as Hydrovisbreaking and Aquavisbreaking.

Emissions:

Air: H₂S, SO₂, NO_x, CO₂, CO, particulates

Waste: Coke from the cleaning of the soaker

Reduction measures:

Air: By using fuels poor in sulphur and rich in hydrogen such as refinery gases and natural gas the emissions of SO₂, CO₂ and particulates can be reduced. Flue gas recirculation and installation of low NO_x burners can reduce the NO_x emissions to <100 mg/Nm³.

Waste: Coke formation may be reduced by controlling the sodium content in the visbreaker feedstock or by using additives, which decelerate the coke-formation.

Power station

Processes:

State of the art are power stations with cogeneration, flue gas desulphurisation and DeNO_x.

Power stations, where oil residues are converted to synthesis gas by means of partial oxidation or other gasification processes, use proven gas cleaning technologies and have high efficiencies.

Emissions:

Air: SO₂, NO_x, CO₂, CO, particulates, heavy metals

Effluent: water containing salt from the water treatment plant.

Waste: Particulates from ESP, "Wirbosand" (from treating the process water with milk of lime, calcium carbonate precipitates); filter residues.

Reduction measures:

Air: Primary measures to reduce the emissions of SO₂ and NO_x are the use of refinery gases and natural gas and the use of low NO_x burners.

Normally residues from crude oil processing are fired in refinery power plants. The most effective secondary measure for the minimisation of SO₂ and NO_x is flue gas desulphurisation with DeNO_x.

By using residues with a sulphur content of up to 5 % reduction efficiencies of >95-98% can be achieved by means of flue gas desulphurisation.

With a residual fuel fired combustion plant the selective catalytic reduction removes NO_x emissions with an efficiency of up to 90% or to <100 mg/Nm³. With gas firing, SCR allows reductions below 30 mg/Nm³.

Emissions of particulates are reduced by electrostatic precipitators or fabric filters. With fabric filters dust emissions of less than 5 mg/Nm³ can be achieved; electrostatic precipitators achieve levels of 5-15 mg dust/Nm³.

Effluent: Reverse osmosis and ion exchanger are used to remove suspended solids and dissolved salts from water. These systems can reduce the need on acids and alkaline solutions.

Waste: The flue dust collected at the electrostatic precipitator is enriched with Ni and V compounds. These metals can be recycled.

Gypsum from flue gas desulphurisation can be sold.

Costs of the use of SCR- and SNCR-Technologies

Techniques for the reduction of NO_x-emissions are described in detail and cost estimates of the use of these techniques are given. Cost estimates of emission reducing measures after the power plant in a refinery have been made considering the use of a SNCR-plant (table I), a SCR-plant (clean gas) (table II) and a SCR-plant (raw gas) (table III).

In order to estimate the costs of emission reducing measures after the FCC-plant in a refinery, the use of a SCR-technology (raw gas) (table IV) has been taken into consideration.

Tab. I: Main cost factors for a Selective Non Catalytic Reduction (SNCR)-installation on a volume of exhaust gas of 250000 Nm³/h after a power plant in a refinery achieving a NO_x-emission reduction of 500 mg/Nm³ in relation to actual oxygen content and for a clean gas concentration of <200 mg NO_x/Nm³

		ATS/unit	ATS/year
Operating hours (h/a)	8000		
Investment costs (ATS)	15000000		
Input factors for annual expenditure:			
Number of years	15		
Rate of interest (%)	6		
Annual repayment incl. interest (ATS/a)	1544441		
Proportional investment costs incl. interest			1544441
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2		
Maintenance + wear and tear (ATS/a)	300000		
Maintenance + wear and tear			300000
Electrical energy (kWh/h)	40	0.9 ATS/kWh	288000
Air (Nm ³ /h)	1200	0.17 ATS/Nm ³	1632000
NH₃ liquid (kg/h)	83.15	3.5 ATS/kg	2328261
Total costs			6092702

Tab. II: Main cost factors for a Selective Catalytic Reduction (SCR)-installation on a volume of exhaust gas of 250000 Nm³/h in the dedusted off-gas after a power plant in a refinery achieving a NO_x-emission reduction of 500 mg/Nm³ in relation to actual oxygen content and for a clean gas concentration of <100 mg NO_x/Nm³

		ATS/unit	ATS/year
Operating hours (h/a)	8000		
Investment costs (ATS)	45000000		
Input factors for annual expenditure:			
Number of years	15		
Rate of interest (%)	6		
Annual repayment incl. interest (ATS/a)	4633324		
Proportional investment costs incl. interest			4633324
Volume of catalyst (m ³)	20		
Endurance (years)	15		
Renewing of catalyst (m ³ /a)	1.33	200000 ATS/m ³	
Average renewing of catalyst (ATS/a)	266667		
Catalysts			266667
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2		
Maintenance + wear and tear (ATS/a)	900000		
Maintenance + wear and tear			900000
Pressure drop (mbar)	35		
Energy for reheating (MJ/h)	11806.67	50 ATS/GJ	4722667
Electrical energy (kWh/h)	610	0.9 ATS/kWh	4392106
NH₃ liquid (kg/h)	46.20	3.5 ATS/kg	1293478
Total costs			16208242

Tab. III: Main cost factors for a Selective Catalytic Reduction (SCR)-installation (raw gas) on a volume of exhaust gas of 250000 Nm³/h after a power plant in a refinery achieving a NO_x-emission reduction of 500 mg/Nm³ in relation to actual oxygen content and for a clean gas concentration of <100 mg NO_x/Nm³

		ATS/unit	ATS/year
Operating hours (h/a)	8000		
Investment costs (ATS)	30000000		
Input factors for annual expenditure:			
Number of years	15		
Rate of interest (%)	6		
Annual repayment incl. interest (ATS/a)	3088883		
Proportional investment costs incl. interest			3088883
Volume of catalyst (m ³)	35		
Endurance (years)	8		
Renewing of catalyst (m ³ /a)	4.38	200000 ATS/m ³	
Average renewing of catalyst (ATS/a)	875000		
Catalysts			875000
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2		
Maintenance + wear and tear (ATS/a)	600000		
Maintenance + wear and tear			600000
Pressure drop (mbar)	8		
Energy for reheating (MJ/h)	0	50 ATS/GJ	0
Electrical energy (kWh/h)	160.07	0.9 ATS/kWh	1152469
NH₃ liquid (kg/h)	46.20	3.5 ATS/kg	1293478
Total costs			7009830

Tab. IV: Main cost factors for a Selective Catalytic Reduction (SCR)-installation (raw gas) after the FCC-plant in a refinery on a volume of exhaust gas of 100000 Nm³/h achieving a NO_x-emission reduction of 1000 mg/Nm³ in relation to actual oxygen content and for a clean gas concentration of <200 mg NO_x/Nm³

		ATS/unit	ATS/year
Operating hours (h/a)	8000		
Investment costs (ATS)	20000000		
Input factors for annual expenditure:			
Number of years	15		
Rate of interest (%)	6		
Annual repayment incl. interest (ATS/a)	2059255		
Proportional investment costs incl. interest			2059255
Volume of catalyst (m ³)	20		
Endurance (years)	8		
Renewing of catalyst (m ³ /a)	2.5	200000 ATS/m ³	
Average renewing of catalyst (ATS/a)	500000		
Catalysts			500.000
Maintenance + wear and tear (% of investment costs)	2		
Maintenance + wear and tear (ATS/a)	400000		
Maintenance + wear and tear			400000
Pressure drop (mbar)	8		
Energy for reheating (MJ/h)	0	50 ATS/GJ	0
Electrical energy (kWh/h)	88	0.9 ATS/kWh	633788
NH₃ liquid (kg/h)	36.96	3.5 ATS/kg	1034783
Total costs			4627825

The Refinery of OMV-AG in Schwechat

The refinery in Schwechat belongs to the OMV group and is the only one in Austria. In 1997 the OMV made a turnover of ATS 83 billion, where ATS 53 billion came from the refinery business.

The foundations for enlarging the refinery in Schwechat were laid in 1958. The first crude oil distillation with a capacity of two million tons was put into operation in 1960.

Today the refinery in Schwechat is a "complex" refinery with a lot of conversion plants. About 20 different crudes from 15 different countries are converted annually to high-quality finished products. Within the framework of a restructuring programme, crude oil distillation, gas processing, Platformer and HDS systems are modified.

Crude oil distillation with a capacity of ten million tons will be equipped with Preflash columns. The distilling furnace with low NO_x burners is fed with refinery gas. The *vacuum distillation* can be operated in Deepcut operation. Emissions from the crude oil distillation for SO₂ have been under 50 mg/Nm³ and 71 t/a, respectively (1997), for NO_x they have been 100 mg/Nm³ (165 t/a) and emissions of dust were 1 mg/Nm³ (1.5 t/a).

The off-gases from the *vacuum distillation* are treated together with the off-gases of the Naphtha-Hydrotreater, VD-HDS, the sulphur recovery and the power station in the flue gas desulphurisation unit. SO₂-emissions of 700 mg/Nm³ (250 t/a) were achieved in 1997. In 1997 NO_x-emissions amounted to 78 t/a (264 mg/Nm³), emissions of dust have been reported to amount 20 mg/Nm³ (5.9 t/a).

In the *gas processing plant* propylene is produced from the FCC system with polymerisation grade. The remaining gases are used for feeding furnaces and partly the power station. Flare gases are recovered in a *flare gas-recovering unit*.

The off-gases of the *Claus plant* are cleaned by a regenerative flue gas desulphurisation process (together with flue gases of the vacuum distillation, the Naphtha-Hydrotreater, the VD-HDS and the power station). 700 mg/Nm³ SO₂ (92.9 t/a) are emitted after the flue gas desulphurisation unit. NO_x-emissions of 70 mg/Nm³ (9.3 t/a) and dust emissions of 20 mg/Nm³ (11.6 t/a) were reported for 1997.

The Platformer (*CCR-Platformer*) catalyst is regenerated continuously.

In the MHC plant the feed for the FCC is desulphurised.

Atmospheric gas oil and vacuum gas oil are hydrogenated and dewaxed in a *catalytic dewaxing plant* under high hydrogen partial pressure.

Hydrogen from the Platformer and the Steamcracker is cleaned in a *PSA system*.

In the *Steamcracker* ethylene, propylene and butadiene are produced in a purity suitable for polymerisation. Isobutene is used for MTBE (Methyl Tertiary Butyl Ether) production.

In the *FCC plant* desulphurised vacuum distillate is fed, carbon monoxide is reduced by oxidation promoters and dust is separated by electrostatic precipitators. In 1997 CO emissions of 814 mg/Nm³ (558 t/a) were reported. In 1998 CO emissions amounted 215 mg/Nm³ (148 t/a). The FCC unit together with the power station is the main source of the emissions of SO₂, NO_x, CO, CO₂ and dust. SO₂ emissions of 360 mg/Nm³ (247 t/a), NO_x-emissions of 409 mg/Nm³ (280 t/a) and dust emissions of 17 mg/Nm³ (11.6 t/a) have been reported for 1997.

The *Visbreaker* is equipped with a Soaker.

The process water is purified through an osmotic system. The quantity of wastewater has been reduced below 1 m³ per ton processed crude oil. The energy consumption is 4 GJ/t crude oil which corresponds to 10 % of the crude oil throughput.

The plants with the highest energy consumption are the power station, steamcracker, crude oil distillation, FCC and the Platformer. These plants are also the most important CO₂-sources.

The FCC plant and the power station are the main sources of the gaseous pollutants SO₂, NO_x, CO and CO₂. The power station and the FCC cause more than 90 % of the total dust emissions of the refinery. 1997 emissions from the *power station* (power station II) have been reported as follows: 700 mg/Nm³ SO₂ (2666 t SO₂/a), 551 mg/Nm³ NO_x (2099 t NO_x/a), 20 mg/Nm³ dust (76.2 t dust/a).

The following table gives an overview of the emissions from the refinery in Schwechat.

Tab. V: Emissions from the refinery in Schwechat (yearly average, 3% O₂, dry)

		1990 ⁵⁾	1991 ⁵⁾	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
SO ₂	mg/Nm ³	205	196	262	319	283	282	305	313	319
	t/a	2271	2188	2996	3500	3030	2984	3488	3662	3704
	kg/t crude oil	0.27	0.24	0.33	0.40	0.33	0.34	0.38	0.38	0.39
NO _x	mg/Nm ³	395	400	374	316	318	319	304	297	286
	t/a	4363	4455	4272	3465	3415	3384	3479	3471	3324
	kg/t crude oil	0.52	0.49	0.47	0.39	0.37	0.39	0.38	0.36	0.35
CO	mg/Nm ³	292	32 ¹⁾	40	42	49	52	38	63 ²⁾	30
	t/a	3229	360	452	458	521	551	435	742 ²⁾	349
	kg/t crude oil	0.38	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.08	0.04
CO ₂	mg/Nm ³	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	t/a	2.02x10 ⁶	2.14x10 ⁶	2.24x10 ⁶	2.19x10 ⁶	2.26x10 ⁶	2.2x10 ⁶	2.59x10 ⁶	2.71x10 ⁶	–
	kg/t crude oil	240	234	247	248	246	251	284	281	–
VOC	t/a	2700 ³⁾	2240 ³⁾	2100 ³⁾	1740 ³⁾	1500 ³⁾	1500 ³⁾	1500 ³⁾	1500 ³⁾	–
		6110 ⁴⁾	5650 ⁴⁾	4183 ⁴⁾	4090 ⁴⁾	4254 ⁴⁾	3935 ⁴⁾	3925 ⁴⁾	3915 ⁴⁾	–
	kg/t crude oil	0.32 ³⁾	0.25 ³⁾	0.23 ³⁾	0.20 ³⁾	0.16 ³⁾	0.17 ³⁾	0.16 ³⁾	0.16 ³⁾	–
		0.73 ⁴⁾	0.62 ⁴⁾	0.46 ⁴⁾	0.46 ⁴⁾	0.46 ⁴⁾	0.45 ⁴⁾	0.43 ⁴⁾	0.41 ⁴⁾	–
Dust	mg/Nm ³	15	12	11	10	8	9	10	9	9
	t/a	162	136	126	114	91	96	112	108	107
	kg/t crude oil	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

¹⁾ Introduction of Total Burning

²⁾ Values inexplicable

³⁾ Hydrocarbons emitted by the refinery Schwechat

⁴⁾ Total hydrocarbons emitted by the refinery Schwechat, tank farms Lobau and St. Valentin

⁵⁾ data from 1990+1991 only covers plants >50 MW; since 1992 all plants have been covered

The plant-related emissions are listed in the next table.

Tab. VI: Plant-related emissions at the refinery Schwechat (1997) (yearly average, 3% O₂, dry)

Plant	Fuel consumption [GWh/a]	Throughput [t/a]		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Dust
Crude oil Distillation	1536.9	8200000 Crude oil	[mg/m ³]	46	107	6		1
			[t/a]	71	165	9.3	298149	1.5
			[kg/t feed]	0.009	0.02	0.001	36	0
Vacuum- Distillation	289.9	2485000 Atm. Residue	[mg/m ³]	700 ¹⁾	264	10		20
			[t/a]	205	78	2.9	76170	5.9
			[kg/t feed]	0.083	0.031	0.001	31	0.002
Naphtha Hydrotreater	205.9	1116000 Naphtha	[mg/m ³]	700 ¹⁾	74	10		20
			[t/a]	142	15	2	40152	4.1
			[kg/t feed]	0.13	0.013	0.002	36	0.004
Platformer	494.1	728000 Naphtha	[mg/m ³]	18	170	5		1
			[t/a]	8.8	83	2.4	95848	0.5
			[kg/t feed]	0.012	0.114	0.003	132	0.001
HDS Middle Distillates	135.8	1780000 Kerosene, Gasoil	[mg/m ³]	59	242	5		1
			[t/a]	8.1	33	0.7	26341	0.1
			[kg/t feed]	0.005	0.019	0	15	0
VD-HDS	72.4	1820000 VGO	[mg/m ³]	700 ¹⁾	442	10		20
			[t/a]	51.6	32.6	0.7	19466	1.5
			[kg/t feed]	0.028	0.018	0	10.7	0.001
Sulphur Recovery	27.2	63900 Sulphur	[mg/m ³]	700 ¹⁾	70	100		20
			[t/a]	92.9	9.3	13.3	5268	2.7
			[kg/t feed]	1.5	0.15	0.21	82.4	0.042
FCC	718.3	1313500 Hydr. VGO	[mg/m ³]	361	409	814 ²⁾		17
			[t/a]	247	280	558	272243	11.6
			[kg/t feed]	0.19	0.21	0.43	207	0.009
Visbreaker	87.9	1020000 Atm. Residue	[mg/m ³]	47	183	5		1
			[t/a]	4.2	16.5	0.5	17057	0.1
			[kg/t feed]	0.004	0.016	0.00	16.7	0.00
Steamcracker	2323.2	1100000 Naphtha	[mg/m ³]	1	164	10		1
			[t/a]	2.3	377	23	450692	2.3
			[kg/t feed]	0.002	0.343	0.021	410	0.002
Power station HKW1	561.4	41000 Ref. Gas	[mg/m ³]	132	135	42		1
			[t/a]	74	75.7	23.6	108917	0.6
			[kg/t feed]	1.81	1.85	0.58	2657	0.014
Power station HKW2	3741.4	323841 Ref. Gas, residues	[mg/m ³]	700 ¹⁾	551	20		20
			[t/a]	2666	2099	76.2	1036439	76.2
			[kg/t feed]	8.2	6.5	0.24	3200	0.24

¹⁾ off-gases together in flue gas desulphurisation unit; SO₂-concentration after FGD

²⁾ 215 mg CO/Nm³ (148 t CO/a) have been reported for 1998

The Refinery MIDER in Leuna

The refinery Mider in Leuna is briefly described in this study and has been taken into consideration for a comparison of plant related emissions, because this refinery was established and put into operation in 1997. Due its recent erection it can be assumed that the technologies are state of the art and that processes with minimal emissions are used.

With a capacity of 10 million tons the refinery MIDER has appr. the same size as the OMV refinery. In contrast to the refinery in Schwechat just one crude oil (REB) is processed. Only for the production of bitumen another crude oil is used.

The decreasing demand for heavy fuel oil and the increase of consumption in middle distillates were taken into account when planning the plant configuration. The alkylation plant enables the refinery to produce gasoline with a high octane number and low aromatic content. The hydrogenation systems permit the production of Diesel fuel qualities with a very low sulphur content. The partial oxidation of the visbreaker residue grants highest flexibility with the output of heavy fuel oil and minimises the emissions from the processing of oil residues. Hydrogen for hydrogenation and methanol for chemistry is produced from the synthesis gas.

The power station, which does not belong to the refinery, uses fuels from the refinery and supplies the resources for the refinery. It is equipped with a flue gas desulphurisation unit and a SCR-plant.

The total emissions calculated from the plant-related emissions of the refinery are as follows:

Tab. VII: Calculated total emissions of the refinery MIDER (without power station)

		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	dust
1998	t/a	3354	2296	1236	1852801	142

The SO₂-emissions are below 0.45 kg/t throughput, which corresponds to a load of 4500 t SO₂ per year. The noise limit in the adjacent Spergau is 42.5 dB(A).

The plant-related emissions of the refinery MIDER are listed in the following table. In most cases the emissions (concentrations) given are the emission limit values provided by the refinery. The emissions have been calculated from the given emission concentrations and the capacities of the plants:

Tab. VIII: Plant-related emissions of the refinery MIDER

Plant	Fuel consumption [GWh/a]	Throughput [t/a]		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Dust
Crude oil Distillation	1138.8	8500000 Crude oil	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	35.2	100.4	100.4	220927	5
			[kg/t feed]	0.004	0.012	0.012	26	0.001
Vacuum Distillation	639.5	4500000 Atm. residue	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	19.8	56.6	56.6	182252	2.8
			[kg/t feed]	0.004	0.013	0.013	41	0.001
Naphtha Hydrotreater	205.9	1500000 Naphtha	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	7.1	20.3	20.3	39937	1
			[kg/t feed]	0.005	0.014	0.014	27	0.001
Platformer	753.4	1000000 Naphtha	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	24.1	68.7	68.7	146152	3.4
			[kg/t feed]	0.024	0.069	0.069	146	0.003
Gasoil- HDS	205.9	3000000 Gasoil	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	7.1	20.3	20.3	39937	1
			[kg/t feed]	0.002	0.007	0.007	13	0
VGO- HDS	578.2	2600000 VGO	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	18.6	53.2	53.2	164776	2.7
			[kg/t feed]	0.007	0.02	0.02	63	0.001
Sulphur Recovery	131.4	90000 Sulphur	[mg/m ³]	4322	200	100		50
			[t/a]	1125.6	52.1	26.0	25492	13
			[kg/t feed]	12.5	0.58	0.29	283.2	0.15
FCC	1314.0	2350000 Hydr. VGO	[mg/m ³]	1200	500	125		50
			[t/a]	1860	775	194	498006	77.5
			[kg/t feed]	0.79	0.33	0.08	212	0.033
Visbreaker	306.6	1200000 Residue	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	13	50.6	1.4	59480	0.3
			[kg/t feed]	0.011	0.042	0.001	50	0
POX-Plant	2452.8	670000 VB-Residue	[mg/m ³]	35	158	100		5
			[t/a]	243.4	1099	695.5	475843	34.8
			[kg/t feed]	0.363	1.64	1.038	710	0.052

The plant-related emissions (concentrations) mostly are the emission limit values provided by the refinery. The emissions have been calculated from the given emission concentrations and the capacities of the plants.

1 EINLEITUNG

1.1 Aufgabenstellung, Zielsetzung

Die vorliegende Studie behandelt schwerpunktmäßig Technologien, Einsatzstoffe, Produkte und anlagenspezifische Emissionen in Raffinerien.

Ziel dieser Studie ist es, den "Stand der Technik bei Anlagen zur Verarbeitung von Rohöl und Herstellung von Erdölprodukten im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie" unter besonderem Bezug auf die Anlagen der OMV-Raffinerie Schwechat in Österreich und die Raffinerie Mider in Leuna, Deutschland zu beschreiben.

Die Studie soll einen Überblick zum Stand der Technik und zu vorhersehbaren weiteren Entwicklungen geben, sowie die spezifische Situation in Österreich darstellen.

1.2 Bezug zur IPPC-Richtlinie

Die Europäische Kommission organisiert gemäß Art. 16 Abs. 2 der Richtlinie 96/61/EC des Rates vom 24. September 1996 über die "integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung" ("integrated pollution prevention and control" - IPPC) den Informationsaustausch zwischen den Mitgliedstaaten und der betroffenen Industrie über die besten verfügbaren Techniken ("best available techniques"), die damit verbundenen Überwachungsmaßnahmen und die Entwicklungen auf diesem Gebiet. Die Erarbeitung der BAT-Dokumente für die im Anhang I der IPPC-Richtlinie angeführten Anlagenkategorien erfolgt in Technical Working Groups, die in Absprache mit dem Information Exchange Forum durch die EU-Kommission eingerichtet werden. Die Arbeit der Technical Working Groups wird durch ein eigens eingerichtetes European Integrated Pollution Prevention and Control Bureau unterstützt. Dieses Büro wurde am IPTS (Institute for Prospective Technological Studies) in Sevilla eingerichtet.

Im Sinne Art. 2 Ziffer 11 der IPPC-Richtlinie (96/61/EC) bezeichnet der Ausdruck "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.

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

Als „verfügbar“ gelten jene Techniken, die in einem Maßstab entwickelt sind, der unter Berücksichtigung des Kosten/Nutzen-Verhältnisses die Anwendung unter in dem betreffenden industriellen Sektor wirtschaftlich und technisch vertretbaren Verhältnissen ermöglicht.

Als „beste“ gelten jene Techniken, die am wirksamsten zur Erreichung eines allgemein hohen Schutzniveaus für die Umwelt insgesamt sind.

Folgende Punkte sind bei der Festlegung der besten verfügbaren Techniken nach der Richtlinie über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung Anhang IV besonders zu berücksichtigen:

- Einsatz abfallarmer Technologie
- Einsatz weniger gefährlicher Stoffe

- Förderung der Rückgewinnung und Wiederverwertung der bei den einzelnen Verfahren erzeugten und verwendeten Stoffe und gegebenenfalls der Abfälle
- Vergleichbare Verfahren, Vorrichtungen und Betriebsmethoden, die mit Erfolg im industriellen Maßstab erprobt wurden
- Fortschritte in der Technologie und in den wissenschaftlichen Erkenntnissen
- Art, Auswirkungen und Menge der jeweiligen Emissionen
- Zeitpunkte der Inbetriebnahme der neuen oder bestehenden Anlagen
- Die für die Einführung einer besseren verfügbaren Technik erforderliche Zeit
- Verbrauch an Rohstoffen und Art der bei den einzelnen Verfahren verwendeten Rohstoffe (einschließlich Wasser) sowie Energieeffizienz
- Die Notwendigkeit, die Gesamtwirkung der Emissionen und die Gefahren für die Umwelt so weit wie möglich zu vermeiden oder zu verringern
- Die Notwendigkeit, Unfällen vorzubeugen und deren Folgen für die Umwelt zu verringern
- Die von der Kommission gemäß Artikel 16 Absatz 2 oder von internationalen Organisationen veröffentlichten Informationen.

In der folgenden Studie mit Bezug zur IPPC-Richtlinie sind der Stand der Technik bei der Verarbeitung von Rohöl und der Herstellung von Erdölprodukten sowie die Emissionsminderungstechniken dargestellt.

1.3 Die Anfänge der Erdölindustrie und Raffinerietechnik

Rohöle und einige Erdölderivate sind schon seit langem bekannt und wurden schon im Altertum verwendet. Die technologische Entwicklung der Erdölindustrie setzte im 19. Jahrhundert ein. Die erste erfolgreiche Erdölbohrung wurde 1859 in Pennsylvania vorgenommen. Parallel dazu wurden die ersten Anlagen zur Aufarbeitung des Rohöles errichtet. Die Destillationen arbeiteten damals noch nach dem Batch-Prinzip und konnten nur eine geringe Anzahl an Ölfraktionen produzieren. Ein großer Technologiefortschritt wurde durch die Einführung der kontinuierlichen Rohöldestillation 1875 in Baku, Rußland, gemacht. Damit konnten erstmals größere Produktmengen hergestellt werden.

Das Produkt mit dem größten Marktanteil war damals Kerosin als Lampenöl. Mit der Entwicklung der Automobilindustrie und Elektrizitätswirtschaft am Anfang des 20. Jahrhunderts kam es zu einer Verschiebung des Bedarfs. Kerosin als Lampenöl wurde durch Strom verdrängt und der Bedarf an Benzin nahm zu.

In den Weltkriegen war der Bedarf an Kraftstoffen besonders groß. Durch die Errichtung von Krackanlagen konnte der Bedarf gedeckt werden. In den dreißiger Jahren wurde der erste katalytische Reformprozeß entwickelt, der eine Verbesserung der Oktanzahlen ermöglichte. Gleichzeitig erforderte dies eine Entschwefelung des Einsatzbenzins. Mit der Einführung der ersten Platinkatalysatoren in den vierziger Jahren gelang den Reformprozessen der endgültige Durchbruch.

1.4 Die Bedeutung der Erdölindustrie als Welt-Wirtschaftsfaktor

Die Bedeutung der Erdölindustrie läßt sich aus dem großen Anteil an Primärenergie und dem weltweiten Bedarf an Erdölprodukten ablesen. Erdöl stellte 1996 mit 39,6 % den größten Anteil am Primärenergieaufkommen dar. Der Welterdölverbrauch lag im Jahre 1950 bei 532 Mio. Tonnen und stieg bis 1970 auf 2.274 Mio. Tonnen an.

Nach dem ersten Ölschock ging der Verbrauch bis 1975 zurück und erreichte 1979 mit 3.168 Mio. Tonnen ein Maximum. 1989 lag der Welterdölverbrauch bei 3.064 Mio. Tonnen. Von 1989 bis 1992 stieg der Erdölverbrauch auf 3.169 Mio. Tonnen und erreichte 1996 3.313 Mio. Tonnen.

Der geringere Verbrauchszuwachs in den letzten Jahren ist auf die effizientere Nutzung und den Umstieg auf andere Primärenergieträger (Erdgas als Brennstoff) zurückzuführen.

Die Zahlen über bekannte Reserven zeigen, daß der Bedarf in den nächsten Jahrzehnten gedeckt werden kann. Die gesicherten Welterdölreserven nahmen bisher zu, obwohl zunehmend mehr gefördert werden mußte.

Tab. 1: Sichere Welterdölreserven in Millionen Tonnen [Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie, 1998]

	1990 [Mio. t]	1993 [Mio. t]	1996 [Mio. t]
Europa	2.400	2.200	2.500
Nord Amerika	5.300	5.000	11.500
Süd und Zentral Amerika	17.600	17.350	11.300
Ex. USSR	8.200	8.100	9.100
China	3.200	3.200	3.300
Mittlerer Osten	89.300	89.600	91.600
Afrika	7.800	8.430	9.000
Andere Regionen	3.000	2.790	2.400
Gesamt	136.800	136.670	140.700

Der größte Teil der Welterdölreserven befindet sich im Mittleren Osten (65,1 Prozent 1996), der Gesamtanteil der OPEC lag 1996 bei 76,2 Prozent.

Tab. 2: Welterdölförderung in Mio. Tonnen [Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie, 1998]

	1990 [Mio. t]	1993 [Mio. t]	1996 [Mio. t]
Europa	217,5	256,6	328,1
Nord Amerika	656,5	653,8	660,7
Süd und Zentral Amerika	229,8	257,0	313,9
Ex. USSR	570,7	402,3	352,6
China	138,3	144,0	158,5
Mittlerer Osten	861,9	945,8	983,3
Afrika	320,7	332,2	359,6
Andere Regionen	184,7	190,8	204,9
Gesamt	3.180,1	3.182,5	3.361,6

Tab. 3: Welt-Primärenergieverbrauch nach Regionen und Energieträgern in Prozent
[Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie, 1998]

	1990 [%]	1993 [%]	1996 [%]
Europa*			
Erdöl	40,8	41,7	41,4
Erdgas	16,9	18,5	21,1
Kohle	27,9	23,8	21,3
Wasserkraft	2,5	2,8	2,6
Kernenergie	11,9	13,2	13,6
Nord Amerika (inkl. Mexiko)			
Erdöl	41,6	40,5	40,0
Erdgas	25,4	26,5	26,9
Kohle	22,8	22,4	22,1
Wasserkraft	2,3	2,3	2,5
Kernenergie	7,9	8,3	8,5
Ex. USSR			
Erdöl	29,9	24,6	21,3
Erdgas	42,7	47,5	51,3
Kohle	22,0	21,2	19,6
Wasserkraft	1,5	1,9	2,1
Kernenergie	3,9	4,8	5,7
China			
Erdöl	16,4	19,0	19,8
Erdgas	2,0	2,0	1,8
Kohle	80,0	77,2	76,2
Wasserkraft	1,6	1,7	1,8
Kernenergie	0,0	0,1	0,4
Japan			
Erdöl	57,8	55,4	53,7
Erdgas	10,8	11,1	11,9
Kohle	17,7	17,4	17,6
Wasserkraft	1,9	2,0	1,5
Kernenergie	11,8	14,1	15,3
Gesamt			
Erdöl	40,0	39,5	39,6
Erdgas	22,5	22,4	23,5
Kohle	28,5	28,4	26,9
Wasserkraft	2,4	2,6	2,6
Kernenergie	6,6	7,1	7,4

* Europa: Ost und West (exkl. Ex USSR)

1.5 Die wirtschaftliche Bedeutung von Erdöl in Österreich

Österreich spielt in der Reihe der erdöl- und erdgasfördernden Länder nur eine kleine Rolle. Durch die technischen Einrichtungen, Transportleitungen und geschäftlichen Verbindungen ist Österreich jedoch im weltweiten System der Erdölförderung, Verarbeitung und des Transportes von Erdgas und Erdöl eingebunden.

Zum Zeitpunkt der ersten fündigen Bohrung in Baumgarten 1930 konzentrierte sich das Interesse der Verbraucher auf Petroleum, Motorenbenzine, Dieselöl und Schmierstoffe.

Nach dem 2. Weltkrieg hat sich die Verbrauchsstruktur immer mehr zu Heizölen verschoben. 1979 fielen 56% des gesamten Verbrauches an Mineralölprodukten auf diverse Heizöle.

Nach den Energiekrisen änderte sich das Verbrauchsverhalten in Österreich abermals und verschob sich hin zu den Kraftstoffen. 1997 lag der Bedarf an Kraftstoffen in Österreich bei über 6 Mio. Tonnen, das sind über 65 % des Gesamtverbrauches an Mineralölprodukten in Österreich.

Die große Bedeutung des Erdöles und Erdgases für die Volkswirtschaft Österreichs kann am besten durch den hohen Anteil an der Gesamtenergieaufbringung in Österreich gekennzeichnet werden. Vor dem 2. Weltkrieg mußten die festen Brennstoffe noch 70 % der in Österreich dem Verbrauch zugeführten Energie aufbringen, 1979 ist die Deckung des Energiebedarfes durch die Energieträger Holz und Kohle auf 18,9 % gesunken.

Die Erdölwirtschaft stellt quantitativ den bedeutendsten Sektor zur Deckung des Primärenergiebedarfs in Österreich dar.

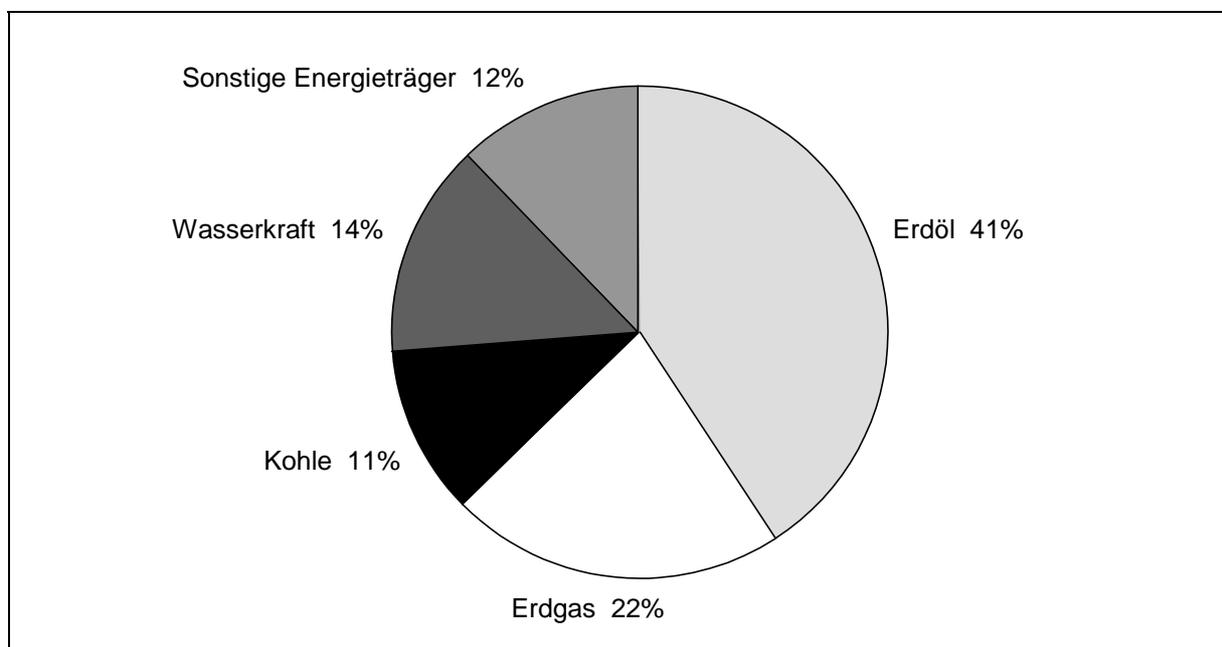


Abb. 1: Deckung des Primärenergiebedarfs in Österreich 1994

Während der Anteil der Erdölprodukte am Gesamtenergieverbrauch 1945 noch unter 11 % lag, war er 1979 bereits auf 52,7 % angestiegen. Derzeit deckt Erdöl ca. 40 % des Primärenergiebedarfs von Österreich ab.

Eine Vorstellung über den steigenden wirtschaftlichen Stellenwert der Erdölindustrie ist aus Daten über den Produktionswert der Erzeugnisse aus Erdöl ableitbar. Der Produktionswert betrug 1970 6,8 Milliarden öS, erreichte 1979 30,1 Milliarden und liegt derzeit bei über 80 Milliarden öS.

Auch der Selbstversorgungsgrad an Rohöl ist für Österreich von volkswirtschaftlicher Bedeutung, da neben einer Entlastung des Brutto-Inlandsproduktes auch eine gewisse energiepolitische Unabhängigkeit gewährleistet ist. Die Förderung an österreichischem Rohöl ist aufgrund der allmählichen Erschöpfung der Erdölreserven rückläufig und lag 1997 bei 972.340 Tonnen.

Die OMV AG ist der größte Konzern in der österreichischen Erdölindustrie und nimmt daher eine bedeutende Stellung ein. Mit rund 7.900 Mitarbeitern zählt der OMV Konzern zu einem der größten Arbeitgeber in Österreich. Der Konzernumsatz exklusive Mineralölsteuer betrug

1997 83,03 Mrd., wovon Raffinerie und Marketing 53,61 Mrd. beisteuerten. Der Absatz der Raffinerie Schwechat lag bei 8,96 Mio. Tonnen. Davon wurden 1,05 Mio. Tonnen Erdölprodukte exportiert. Mit dem 24. Juli 1998 kam es zu einer Änderung in der Konzernstruktur. Die OMV AG erwarb eine 25 %ige Beteiligung an der Kunststoffirma Borealis A/S und verkaufte gleichzeitig die 100 %ige Tochterfirma PCD Polymere AG an Borealis A/S. [OMV AG (Hrsg.), Bericht zum Geschäftsjahr, 1997]

Das Investitionsvolumen der OMV AG im Geschäftsjahr 1997 betrug 6,97 Mrd. öS.

1.6 Die historische Entwicklung der Erdölindustrie und Raffinerietechnik in Österreich

Im Jahr 1936 hat die NOVA Öl- und Brennstoffgesellschaft mit der Errichtung einer Anlage in Schwechat für die Verarbeitung von rumänischem Kunstöl begonnen. Dies war der Beginn des Raffineriestandortes Schwechat. Die eigentliche Inbetriebnahme erfolgte 1938 und ein Jahr später wurde die Raffinerie unter die Leitung der Deutsche Erdöl AG (DEA) gestellt. Durch Fliegerangriffe im Zweiten Weltkrieg kam es zur Zerstörung eines Großteiles der Anlagen, so daß der Betrieb erst 1945 wieder aufgenommen werden konnte. Das Werk stand im Zeitraum 1945-1955 unter sowjetischer Verwaltung (SMV) und ging 1955 wieder in österreichisches Eigentum (Österreichische Mineralölverwaltung, ÖMV) über. In der ersten Vorstandsperiode nach Gründung der ÖMV im Jahr 1957 entstand der Entschluß zur Errichtung der Großraffinerie Schwechat. Die Grundsteinlegung fand am 22. April 1958 statt. Es wurde eine neue Rohöldestillationsanlage (RD1) errichtet, die am 22. Dezember 1960 [RAMBOUSEK, 1977] in Betrieb genommen wurde und für zwei typische Rohöle ausgelegt war, nämlich:

- die Rohölsorte „A“ (für asphaltbasisch): ein benzin- und schwefelarmes, aber an Mitteldestillat reiches Rohöl und
- das benzinreichere Rohöl „P“ (für paraffinisch).

In der neuen Destillationsanlage war die Abnahme von Straight Run (SR)-Produkten mit einer deutlich höheren Trennschärfe möglich. In einem anschließenden Verfahrensschritt wurden die SR-Destillatfraktionen katalytisch mit Wasserstoff entschwefelt. Diese erstmalige Entschwefelung hatte nicht nur umweltrelevante Gründe, sondern erhöhte auch die Lebensdauer der Anlagen. Der zur Entschwefelung benötigte Wasserstoff wurde aus einer Reforming-Anlage zur Herstellung von Superbenzin bezogen. Die Rohöldestillationsanlage hatte einen Nenndurchsatz von 5.500 jato Rohöl. Die Rohölsorten „A“ und „P“ wurden in separaten Chargen verarbeitet, um eine Kontamination des „A“-Rohöles mit Paraffinen zu vermeiden und so ein leichtes, schwefelarmes Rückstandsheizöl und tiefstockende Industrieöle herstellen zu können.

Tab. 4: Anlagenentwicklung

Jahr	Verfahrensanlage	Konfiguration
1960	Rohöldestillation RD1	
1961	Reforming1 (PF1) und Gasnachverarbeitung (GNV)	Hydroskimming
1962	Entschwefelung (HDS-1)	
1963	Vakuumdestillation (FP-1), Kat. Krackanlage (FCC) Rohöldestillation RD2	Semikomplex Refinery
1969	Ethylenanlage AC1 (Steamcracker)	Petrochemie
1970	Rohöldestillation RD3 und Adria Wien Pipeline (AWP)	
1971	Reforming 2 (PF2) Harnstoffentparaffinierung (HEP)	Komplex Refinery
1972	HDS 2, FP 2 und Rohöldestillation RD4 1.Strang	
1974	Ausbau Ethylenanlage 1	
1975	RD4 Erweiterung	
1978	Heizkraftwerk HKW2	
1980	Ethylenkomplex 2 (AC2) u. Butadienextraktion, Stilllegung AC1	
1981	Visbreaker, Feedprep3, HDS3 und Claus3, Umbau RD2	
1982	CCR-Platformer PF3	
1983	MTBE-Anlage und Umbau PF1 zu LBi-Isomerisierung	
1985	Rauchgasentschwefelung (REA)	
1988	Katalyt. Entparaffinierung (KEP) anstelle HEP	
1991	Dampfdruckgewinnung u. Bottomloading	
1996	Osiose für Wasseraufbereitung	

Der Zeitraum 1974 - 85 war durch zwei „Ölschocks“ gekennzeichnet. In Österreich sank dadurch der Anteil des Erdöls am Primärenergieverbrauch-Sektor von 48 % (1975) auf 40 % (1985). Aufgrund der Energiekrisen wurde die ursprünglich prognostizierte Rohölverarbeitungskapazität von 20 Millionen Tonnen für Österreich revidiert und die Kapazität der Raffinerie in Schwechat von ursprünglich 14 Millionen Tonnen durch Stilllegung der RD3 und Umrüstung der RD2 auf 10 Mio. Tonnen verringert.

Als Folge der „Ölschocks“, der stagnierenden Verbrauchszahlen und des zunehmenden Umweltbewußtseins fand ein Umdenken von Quantität hin zu Qualität statt, d.h. ältere Anlagenteile wurden stillgelegt und moderne Konversions-, Veredelungs- und Nachbearbeitungsanlagen wurden errichtet, um hochwertige Erdölprodukte mit weniger Schadstoffen erzeugen zu können.

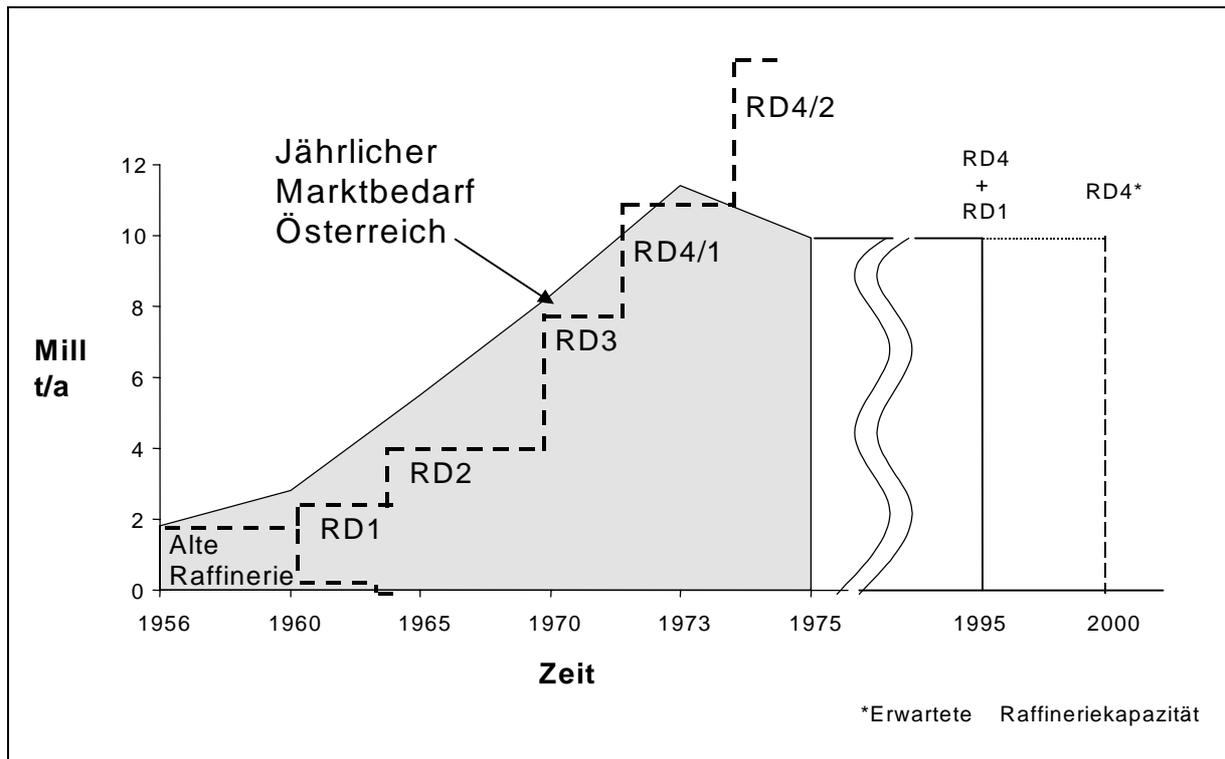


Abb. 2: OMV-Raffineriekapazität [FEICHTINGER&SPÖRKER, 1997] (für das Jahr 2000 wurde eine projizierte Zahl angegeben)

In Abb. 2 ist die Entwicklung bei den Rohöldestillationen abgebildet. Deutlich ist der Knick nach der ersten Energiekrise zu erkennen. Die Planzahlen von 14 Mio. Tonnen wurden revidiert und die Destillationskapazität mit 10 Millionen Tonnen fixiert. In den Folgejahren wurde auf der RD1 heimisches und auf der RD4 importiertes Rohöl destilliert.

1999 wird die RD1 stillgelegt und durch eine Preflashkolonne ersetzt. Eine weitere Preflashkolonne bei der RD4 wird eine Durchsatz- und Energieoptimierung und somit eine noch effizientere Verarbeitung von Rohöl ermöglichen.

2 DIE RAFFINERIE

2.1 Allgemeiner Teil

2.1.1 Aufgaben einer Raffinerie

Die wesentliche Funktion einer Raffinerie ist, vermarktbare Endprodukte wie Kraftstoffe, Heizöle, Schmieröle, Bitumen und petrochemische Grundstoffe zu erzeugen. Als Einsätze dienen Erdöle, Zwischenproduktströme aus der Erdölverarbeitung oder synthetisch erzeugte Kohlenwasserstoff-Gemische.

Diese Rohöle und Rohölzwischenprodukte werden in speziellen Verarbeitungsanlagen destilliert, raffiniert, konvertiert und veredelt, um verkaufsfähige Endprodukte zu erhalten.

2.1.2 Rohstoffe und Produkte

2.1.2.1 Rohstoffe

Die üblichen Rohstoffe für Raffinerien sind Erdöl oder synthetisch erzeugte Rohöle aus Teersanden und Schieferölen.

Erdöl ist ein Naturprodukt, das von seiner Entstehung her als Vielkomponentengemisch aus Kohlenwasserstoffen vorliegt und eine Reihe von Begleitstoffen enthält. Die Rohöle weisen je nach Fundstelle verschiedene Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften auf.

Die in Rohölen enthaltenen Verbindungen reichen von leichtflüchtigen Gasen bis hin zu schwerflüchtigen und hochmolekularen Feststoffen.

Außer Kohlenwasserstoffen sind noch Schwefel- und Stickstoffverbindungen sowie Substanzen wie Vanadium und Nickel in geringen Konzentrationen in Rohölen enthalten.

Tab. 5: Zusammensetzung einiger Rohöle

Rohöle	Dichte [g/cm ³]	C %M	H %M	S %M	N %M	V ppm	Ni ppm
ÖMV-A	0,913	83	13,5	0,22	0,1	<1	<3
Nig. Medium	0,899	85,5	13,6	0,21	0,1	<1	<3
Amna	0,840	85,4	14,3	0,16	0,1	<1	4
Sahara Blend	0,803	85,3	14,5	0,06	0,1	10	5
Arab light	0,859	84,5	13,5	1,7	0,2	10	3
Souedie	0,910	84,5	11,5	3,8	0,2	87	30
Maya	0,919	84,5	11,7	3,3	0,2	250	25

Da das Rohöl aus einer riesigen Zahl von Komponenten unterschiedlicher C-Zahl und Molmasse besteht, weist es einen breiten Siedebereich auf und enthält auch nichtdestillierbare Rückstandsanteile. Die mengenmäßige Verteilung der Primärfractionen (Benzin, Kerosin, Gasöl, Spindelöl und Rückstand) hängt von der Art des Rohöleinsatzes und von den Betriebsparametern ab, unter welchen die Destillation durchgeführt wird.

Das Rohöl Sahara Blend weist von den dargestellten Rohölen den höchsten Anteil an Benzin auf. Das naphthenische Rohöl aus Matzen (ÖMV-A), welches schwefel- und paraffinarm ist, enthält praktisch kein Benzin, dafür aber einen hohen Anteil an tiefstockendem Mitteldestillat und Toprückstand. Aus den schwefel- und asphaltreichen Rohölen Arab. heavy und

Iranian heavy wird hochwertiges Bitumen erzeugt. Die Ausbeuten und Qualität der Primärprodukte sind daher in Abhängigkeit von der Rohölprovenienz sehr verschieden.

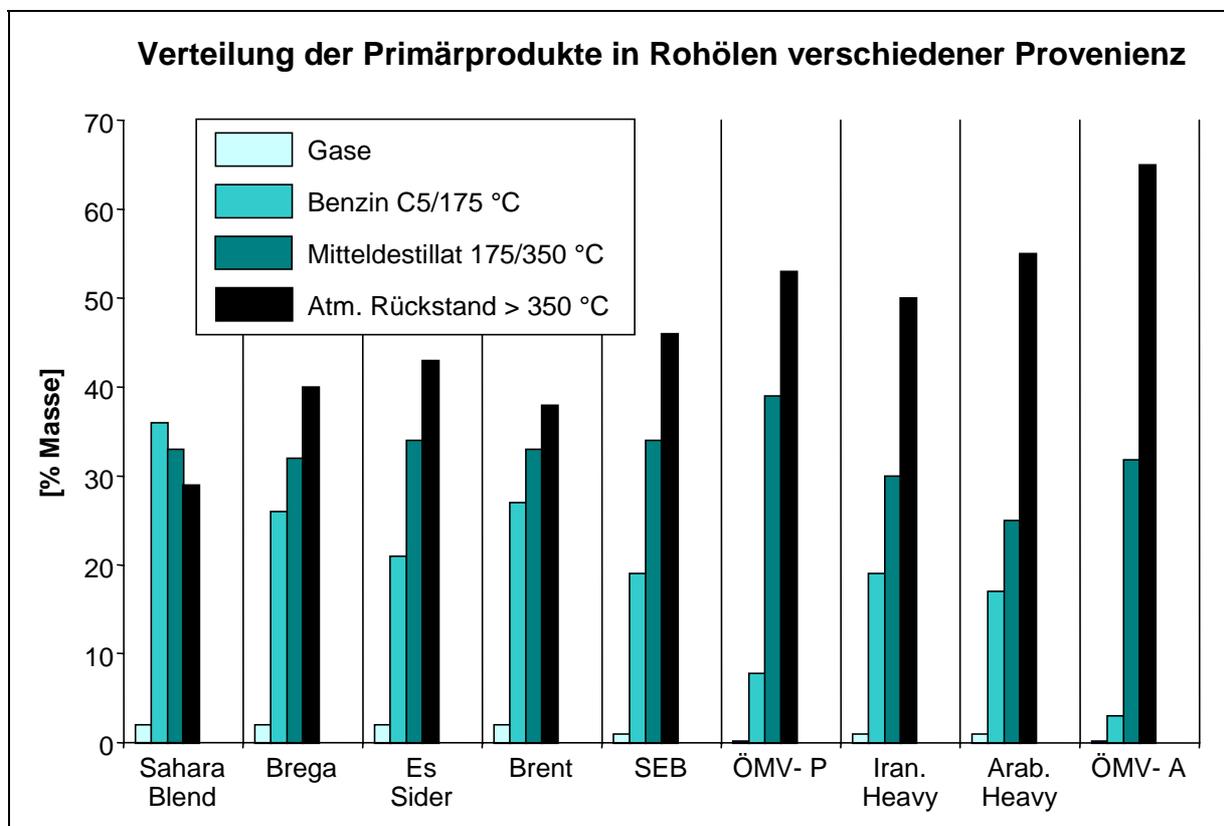


Abb. 3: Produktverteilung in Masse % [BRIX, F. & SCHULTZ, O., 1993]

Eine wesentliche Rolle in Hinblick auf die Qualitätsanforderungen der Endprodukte spielt der Schwefelgehalt von Rohölen.

Tab. 6: Eigenschaften einiger typischer Rohöle [BRIX, F. & SCHULTZ, O., 1993]

Rohölsorte	Provenienz	Dichte bei 15 °C [g/cm ³]	Stockpunkt [°C]	Viskosität bei 10 °C [mm ² /s]	Schwefel gesamt % Masse
ÖMV-A ¹	Österr.	0,917	- 50	175	0,2
ÖMV-P ²	Österr.	0,876	+ 15	30	0,2
REB	GUS	0,857	- 15	26	1,5
Sahara Blend	Algerien	0,804	- 40	4	0,3
Brega	Libyen	0,816	+ 2	9	0,4
Es Sider	Libyen	0,827	+ 4	16	0,4
Arab. heavy	Saudi Arab.	0,887	- 30	65	2,7
Brent	GB	0,834	0	7	0,3
Iran. Heavy	Iran	0,870	- 15	29	1,7
Kirkuk	Irak	0,846	- 20	13	1,9

¹ ÖMV-A = Österreichisches Rohöl, naphthenisches Matzner Rohöl

² ÖMV-P = Österreichisches Rohöl, paraffinreiches Rohöl

2.1.2.2 Produkte

In einer Raffinerie können folgende Endprodukte erzeugt werden:

Kraftstoffe

- Flüssiggas (LPG)
- Ottokraftstoffe
- Flugturbinenkraftstoffe
- Dieselmotorkraftstoffe

Schmieröle

- Motorenöle
- Industrieschmierstoffe

Heizöle

- Destillatheizöle
- Rückstandsheizöle

Bitumen

- Straßenbaubitumen
- Industriebitumen

Bunkeröle für Schiffsmotoren

Chemische Grundstoffe

- Ethylen, Propylen, Butadien

Rekuperationsschwefel

Wasserstoff

Koks

- Petrolkoks
- Elektrodenkoks

2.1.3 Verfahren zur Erdölraffination und dafür verwendete Anlagen

Um aus den Rohölen vermarktbarere Endprodukte zu erzeugen, werden die Rohöle zahlreichen Prozessen in der Raffinerie unterworfen. Diese werden in verschiedenen Anlagen durchgeführt, wobei der Ausstoß aus einer Verfahrensanlage das Einsatzprodukt in die nächste Anlage sein kann.

Weiters benötigt eine Raffinerie noch Betriebsstoffe wie Dampf, Strom, Wasser, Wasserstoff u.a., die in zusätzlichen Anlagen in der Raffinerie hergestellt werden.

Nach Art oder Wirkung einer Anlage unterscheidet man:

- Physikalische Trennverfahren
 - Atmosphärische Destillation
 - Vakuumdestillation
 - Extraktionsanlagen für Butadien, Aromaten
 - Entparaffinierung
 - Entasphaltierung
 - Gastrennprozesse

- Chemische Raffinations- und Konversionsverfahren
 - Hydrieren
 - Isomerisieren
 - Reformieren
 - Alkylieren
 - Cracken, thermisch oder katalytisch
 - Verethern
 - Koken
 - Bitumenblasen
- Schwefelerzeugung (Schwefelrückgewinnung nach Claus-Verfahren)
- Allgemeine Betriebsanlagen
 - Kraftwerk
 - Wassergewinnung und -reinigung
 - Kühlwasser- und Abwasseraufbereitung
 - Slopsysteme
 - Gasfackelsysteme
 - Blendinganlagen (Mischprozesse)
 - Lager- und Transportsysteme

Raffinerien, in denen nur wenige Verfahrensschritte ohne Konversion durchgeführt werden, werden als „Hydroskimming-Raffinerien“ bezeichnet. In diesen Raffinerien hängt die Eigenschaft der erzeugten Produkte wesentlich von der Art des Rohöleinsatzes ab.

„Komplexe Raffinerien“ sind Raffinerien, in denen Konversionsverfahren einen überwiegenden Anteil haben, d.h. Raffinerien mit mehreren Crackanlagen. Diese Raffinerien besitzen große Flexibilität bei der Einsatzbeschaffung und bei der Erzeugung bezüglich Menge und Qualität der Endprodukte. Die größere Flexibilität bedeutet aber auch mehr Energieverbrauch durch die Konversionsanlagen.

2.1.4 Umweltauswirkungen beim Verarbeiten von Rohöl

2.1.4.1 Wesentliche Schadstoffe

Emissionen in die Luft

- Schwefelwasserstoff, Schwefeloxide und andere Schwefelverbindungen (z.B. CS₂, COS)
- Stickoxide
- Kohlenmonoxid
- Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (VOC)
- Kohlendioxid
- Fluorwasserstoff (bei Alkylierung mit HF als Katalysator)
- Schwermetalle (V, Ni...)
- Staub
- NH₃
- BTX

Emissionen ins Wasser

- Kohlenwasserstoffe (z.B. VOC, BTX)
- Schwefelverbindungen (z.B. H₂S)
- Stickstoffverbindungen (z.B. NH₃)
- Org. Sauerstoffverbindungen (z.B. Phenol)
- Anorg. Salze (Halogenide, Sulfate, Phosphate)
- Feststoffe
- Schwermetalle

Abfälle

- Stäube (z.B. Filterstäube aus Elektrofiltern aus Kraftwerk und FCC)
- Schlämme (z.B. aus Rückständen aus Tankböden, aus Abwasserbehandlung)
- Feststoffe (z.B. aus Entsalzer, ölkontaminiertes Erdreich, Filtrückstände, gebrauchte Adsorptionsmittel (Aktivkohle, Zinkoxid, Trockenmittel), Aschen (REA-Flugasche)...)
- Gebrauchte Chemikalien (z.B. Säuren, Laugen, Alkanolamine, Additive, Lösungsmittel)
- Gebrauchte Öle und Slop

2.1.4.2 Verursachende Anlagen

Die Anlagen in Raffinerien werden kontinuierlich betrieben. Die dabei kontinuierlich anfallenden Emissionen können quantitativ erfaßt und durch entsprechende Maßnahmen minimiert werden.

Weiters muß zwischen Emissionen unterschieden werden, die einer oder mehreren Anlage zugeordnet werden können und solchen, die aus verschiedenen Quellen wie Ventilen, Flanschen und Behältern stammen. Letztere werden als diffuse Emissionen bezeichnet.

Für nachstehende Schadstoffe können bei Normalbetrieb einer Raffinerie folgende Anlagen als Verursacher in Frage kommen:

- **Schwefeloxide**
 - Prozeßöfen, Heizkessel und Turbinen
 - Regeneratoren für Katalysatoren (z.B. FCC)
 - Schwefelrückgewinnung (Claus-Anlage)
 - Kraftwerk
 - Rauchgasentschwefelungsanlagen
 - Fackelsysteme
 - Incineratoren
- **Stickoxide**
 - Prozeßöfen, Heizkessel und Turbinen
 - Kraftwerk
 - Steamcracker
 - Regeneratoren für Katalysatoren (FCC, CCR-Platformer)
 - Incineratoren
 - Fackeln

- **Flüchtige Kohlenwasserstoffe**
 - Rohr-, Dicht- und Sicherheitssysteme (diffuse Emissionen)
 - Abwasseranlagen (Öl/Wasser-Trennung)
 - Lager-, Befüll- und Transportsysteme
 - Fackeln
 - Gasnachverarbeitung
 - Dort wo niedrig siedende KW verarbeitet werden (Rohöldestillation, FCC, Platformer, Steamcracker)
- **Stäube und Feststoffe**
 - Prozeßöfen, Heizkessel und Turbinen
 - Kraftwerk
 - Regeneratoren für Katalysatoren (FCC)
 - Incineratoren
 - Koking- Anlagen
 - Aufbereitungsanlagen für Katalysatoren
 - Sedimente und Schmutz aus Entsalzer und Filter
- **Flußsäure und Schwefelsäure**
 - Alkylierungs-Anlagen mit Flußsäure oder Schwefelsäure als Katalysator

2.1.4.3 Anlagenbezogene Emissionen

Destillationen

Im Entsalzer werden die Salze KCl, NaCl, MgCl₂ und CaCl₂ aus dem Rohöl mit Wasser ausgewaschen. Das salzhaltige Wasser wird in der Abwasserbehandlungsanlage aufgearbeitet. Die Kondensate aus den Destillationsanlagen und dem Vakuumejektor können Schwefelwasserstoff und Ammoniak enthalten. Diese Verunreinigungen werden dann in Stripperkolonnen durch Wärme oder Dampf ausgetrieben. Die Gase aus diesen Stripperkolonnen werden verbrannt oder über die Schwefelrückgewinnungsanlage aufgearbeitet.

Schwefelrückgewinnungsanlage

Schwefelwasserstoffhaltige Gasströme können außer H₂S noch Spuren COS und CS₂ enthalten. Nach der Umwandlung zu Schwefel werden die nichtumgesetzten schwefelhaltigen Gasanteile zu SO₂ oxidiert, welches in Folgeanlagen entfernt wird.

Hydrieranlagen

Beim Hydrieren fallen in Abhängigkeit vom Gehalt an Schwefel- bzw. Stickstoffverbindungen im Einsatzmaterial und von den Betriebsbedingungen H₂S und Ammoniak an. Aufgrund der geschlossenen Systeme können keine Gase austreten. Zur Kontrolle sind Gaswarnmelder installiert. Die Gase werden gesammelt und in der Gasnachverarbeitung aufgearbeitet.

FCC-Anlage

Die Krackgase werden in der Gasnachverarbeitungsanlage gereinigt.

Der koksbeladene Katalysator wird durch Abbrennen des Kokes im Regenerator wieder aktiviert. Die Abgase aus der Katalysator-Regeneration enthalten CO, CO₂, SO₂, SO₃, NO_x, Staub, Katalysatorabrieb und Schwermetalle (V und Ni).

Die geruchsintensiven Mercaptane im FCC-Benzin werden mit Lauge und einem Merox-Katalysator (Cu-Katalysator) in Disulfide umgewandelt. Die Disulfide verbleiben im FCC-Benzin. Die Merox Lauge wird im Kreis geführt.

Steamcracker

Die sauren Bestandteile (H_2S , CO_2) der Crackgase werden mit Lauge gewaschen. Die Lauge wird aufgearbeitet.

Kohlenmonoxid wird mit Wasserstoff methanisiert. Die Gase werden nach Kompression und Abkühlen in die Bestandteile aufgetrennt.

Alkylierung

Bei der Alkylierung mit Schwefelsäure entstehen oligomere und polymere Nebenprodukte. Die mit diesen Produkten kontaminierte Gebrauchsäure muß regeneriert werden.

Die Alkylierung mit Flußsäure hat nicht nur den Nachteil der schwierigen Aufarbeitung von Nebenprodukten, sondern Flußsäure ist ein toxisches und korrosives Gas.

Öfen, Kesselanlagen

Die Rauchgase enthalten in Abhängigkeit vom Brennstoff Schwefeloxide, Stickoxide, Kohlenoxide, Particulates, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Staub.

Fackelgase

Diese können Schwefelwasserstoff enthalten. Beim Verbrennen in der Fackel entstehen Schwefeloxide.

Abwasseranlage

Das Abwasser kann Öl, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, Salze und Sedimente enthalten.

2.1.5 Energiemanagement

Als Brennstoffe werden in Raffinerien Koks auf Katalysatoren (Koks aus Flexikoking, Koks am FCC-Kat), Erdölrückstände, Raffineriegase und Erdgas verwendet.

In Raffinerien werden schwefelfreie Gase im Platformer, im H_2 -Reformer bei der Vergasung und Isomerisierung gebildet.

Gasströme mit Schwefelverbindungen fallen in den Destillationen, bei den Hydrieranlagen, den Crackanlagen, den Rückstandskonversionsanlagen und in der Fackelgasrückgewinnungsanlage an.

Flüssige Brennstoffe sind meist die schwersten Rückstandskomponenten wie z.B. Visbreackerrückstände, Slops oder Slurries (z.B. aus FCC). Der Schwefelgehalt dieser Brennstoffe hängt von der Rohölprovenienz, dem Herstellverfahren und der Siedelage ab. Die Rückstände können Schwefelgehalte bis 7% aufweisen (z.B. VB-VRSt aus Syrian heavy).

Der Verbrauch an Energie hängt von der Komplexität der Raffinerie ab. Er kann zwischen 2-4% bezogen auf den Rohöldurchsatz in Hydroskimmingraffinerien und 4-7% in Raffinerien mit zahlreichen Konversionsverfahren betragen.

Krackanlagen, Platformer und Destillationen sind die Anlagen mit einem sehr hohen Energieverbrauch. Strom und Dampf werden meist in angeschlossenen Kraftwerken erzeugt. Mindestens ein Anschluß ans öffentliche Netz ist aus Sicherheitsgründen erforderlich.

Es können Raffineriegase anstelle von Erdgas in den Öfen der Anlagen eingesetzt werden.

2.2 Verfahrensanlagen zur Verarbeitung von Rohöl

2.2.1 Rohöldestillation

Die atmosphärische Rohöldestillation dient zur Auftrennung des eingesetzten Rohöls unter geringem Überdruck und Temperaturen bis 370 °C. Die mengenmäßige Verteilung der Siedefraktionen und der Energieverbrauch richten sich nach der Herkunft des Rohöls und den Betriebsbedingungen. Das in Schwimmdachtanks gelagerte Rohöl wird in Wärmeaustauschern vorgewärmt und in einem Entsalzer durch Aufheizen (ca. 120 °C, 4-5 bar) und Waschen mit Frischwasser von anorganischen Salzen und Verunreinigungen (Sedimente, Sand) befreit. Um das zugefügte Wasser wieder abzutrennen, werden dem Rohöl Demulgatoren zugesetzt. Außerdem werden verbleibende Wassertröpfchen durch Anlegen eines Hochspannungsfeldes entfernt. Der Entsalzungsgrad liegt bei zweistufigen Anlagen bei 99 %. Anschließend erfolgt eine Gegenstromerwärmung in Rohrbündelwärmetauschern. Vor dem endgültigen Eintritt in die Fraktionierkolonne wird das Rohöl in einem Röhrenofen auf 370 °C erwärmt. Die leichtesten Anteile (Gase und Benzin) werden über Kopf abgeführt, gekühlt und in einem Separator in Kondensat und Gase getrennt. Um eine bessere Trennung zu erreichen, wird ein Teil der Flüssigkeit in die Kolonne rückgeführt. Die einzelnen Produkte werden von bestimmten Böden der Kolonne entnommen. Um leichtflüchtige Anteile zu entfernen, werden diese in Stripperkolonnen durch Dampfblasen ausgetrieben.

Rohöldestillationsanlagen enthalten außer der Hauptkolonne noch Trennkolonnen zur Auftrennung und Stabilisierung des Straight-Run-Benzins (auch Naphtha genannt). Als Kopfprodukt werden Propan und Butan abgetrennt, die das Handelsprodukt Flüssiggas bilden. Das stabilisierte Bodenprodukt kann in einer weiteren Trennkolonne in Leichtbenzin und Schwerbenzin zerlegt werden. Aus dem Leichtbenzin kann in einer Isomerisierungsanlage Isomerisat als Ottokraftstoffkomponente hergestellt werden. Das Schwerbenzin ist meist Einsatz für den katalytischen Reformier, Naphtha kann auch als Einsatz für den Steamcracker benötigt werden. Die weiteren Fraktionen sind Kerosin, Gasöl (Atmosphärisches Gasöl, AGO) und Spindelöl (Heavy Gasoil, HGO). Der verbleibende Rückstand wird als Atmosphärischer Rückstand oder Toprückstand bezeichnet. Ein Fließschema der Rohöldestillation ist in Abb. 4 dargestellt.

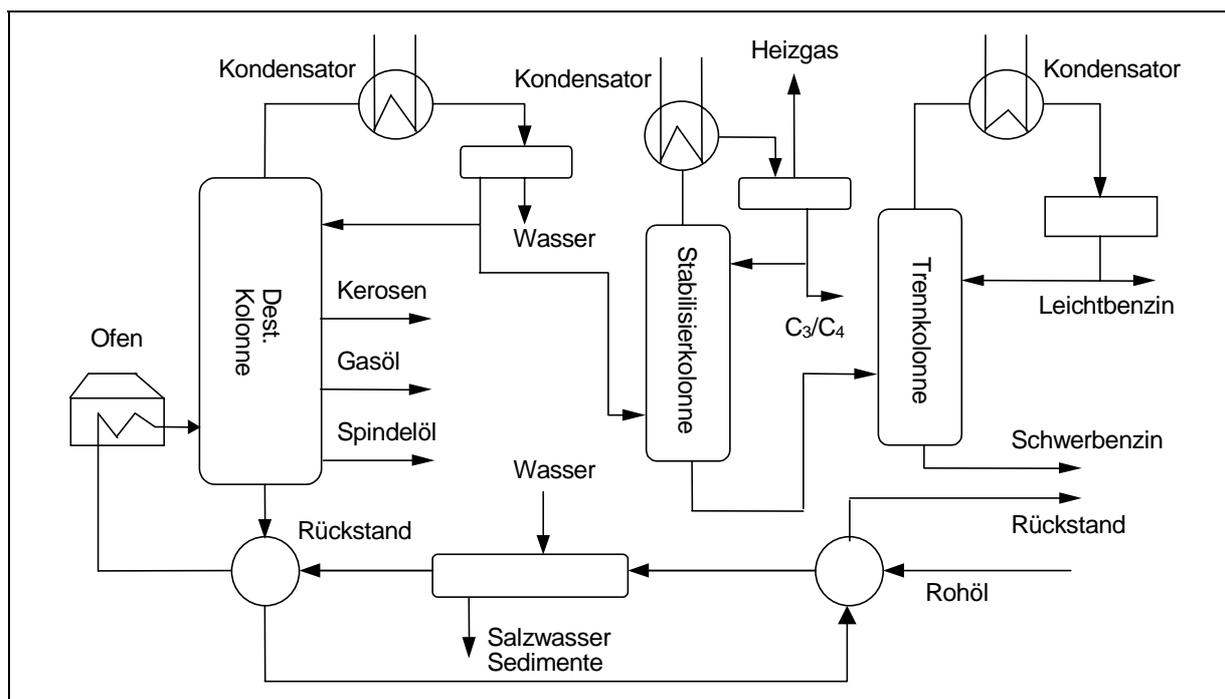


Abb. 4: Rohöldestillation

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: (CO, CO₂, NO_x, SO₂) und Staub aus dem Rauchgas des Ofens. Die Konzentrationen hängen von der Art des Brennstoffes (meist Erdgas oder Raffineriegas) und der technischen Ausstattung ab (wie z.B. NO_x-arme Brenner). Fugitive Emissionen (VOC) kommen aus Undichtheiten in Leitungen und aus Lagerung des Rohöles.

Abwasser: Das Entsalzer-Waschwasser kann H₂S (bis 10 mg/l), Phenole (bis 20 mg/l), NH₃, Kohlenwasserstoffe (bis 100 mg/l) und Spuren Additive (Emulgatoren und Korrosionsschutzadditiv) enthalten. Beim Entsalzen werden auch Sedimente und Schlamm abgetrennt. Die Menge hängt von der Art und Kontamination des Rohöles ab. Nach dem Abkühlen und Kondensieren der leichten Anteile erfolgt in den Abscheidebehältern die Abtrennung der Gase und des Wassers, das mit H₂S und NH₃ belastet ist. Beim Strippen von Gasöl kann ein Kondensat mit H₂S und NH₃ (bis 200 mg/l) anfallen. Die gebildeten Mengen hängen von dem Schwefelgehalt des Einsatzes und der Verwendung von Additiven ab.

Feststoff-Emissionen: Periodisch oder im Notfall müssen Wärmetauscher gereinigt werden, wobei Sediment und Schlamm anfällt. Dieser fällt auch bei der Reinigung der Rohöllagerbehälter an.

2.2.2 Vakuumdestillation (Feedprep)

In der Rohöldestillation können Rohöle wegen der Gefahr einer thermischen Schädigung der Produkte durch Zersetzung (Kracken) nur bis zu Temperaturen von 370 °C destilliert werden. Eine weitere Auftrennung des Sumpfproduktes der Normaldruck-Destillation (atmosphärischer Rückstand) in Fraktionen ist daher nur unter Vakuum möglich. Durch Anlegen eines verminderten Druckes von ca. 20 - 40 Torr (0,03 - 0,06 bar) werden die Siedetemperaturen der verdampfbaren Anteile bis über 200 °C abgesenkt, so daß noch Fraktionen im Siedebereich zwischen 350 und 600 °C abgenommen werden können. Einsatz der Vakuumdestillation ist der atmosphärische Rückstand, welcher entweder direkt aus der Rohöldestillation oder aus einem Lagertank eingebracht wird. Nach Vorwärmung in Wärmeaustauschern wird der Toprückstand in einem Prozeßofen auf etwa 400 °C aufgeheizt. Über die Transferleitung erreicht der bereits zur Hälfte verdampfte Einsatz die Vakuumkolonne, die mit Ventil- oder Siebböden ausgestattet ist. Das Vakuum wird durch Dampfstrahl-Ejektoren oder Wasserringpumpen erzeugt. Zusätzlich wird durch Wasserdampfeinspeisung der Partialdruck der verdampfbaren Anteile herabgesetzt. Über Kopf werden Wasserdampf und nicht kondensierbare Gase abgesaugt. Als Seitenströme können leichtes und schweres Destillat oder Vakuumgasöl abgenommen werden. Die Qualität der Vakuumdestillate hängt von den Einbauten und der Fahrweise der Kolonne ab. Um ein Verschleppen von Sumpfteilen in höhergelegene Abnahmetassen zu verhindern, werden Demistoren z.B. Stahlmatten mit Rückspülung oberhalb der Vakuum-Flashzone eingebaut. Die Abnahme einer zusätzlichen Fraktion hatte den Zweck, möglichst wenig Verunreinigungen aus dem Sumpf in die Destillate zu verschleppen, wird in modernen Anlagen aber nicht mehr benötigt.

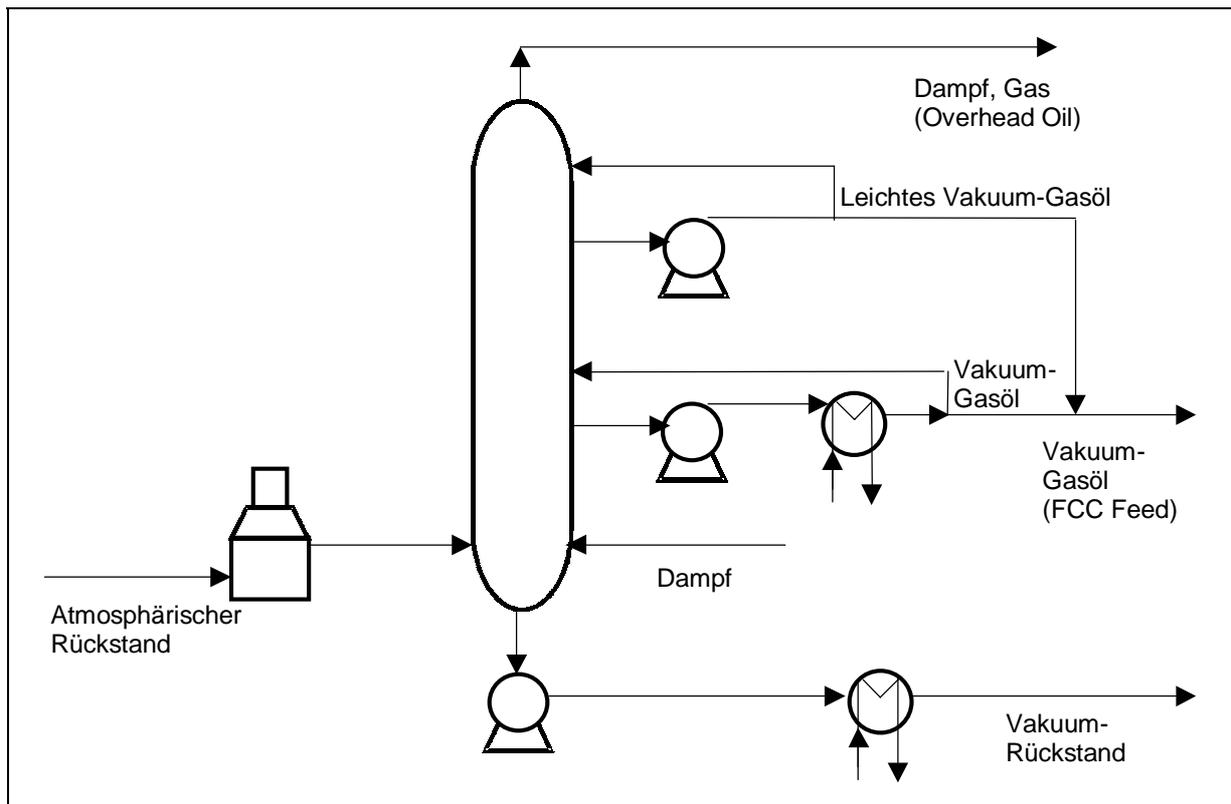


Abb. 5: Vakuumdestillation oder Feedprep (FP)

Das Vakuumdestillat wird als Einsatz (feed) für katalytische Crackanlagen verwendet, weshalb die Vakuumdestillationsanlage auch als Feedprep bezeichnet wird. Das Sumpfprodukt, der Vakuumrückstand, wird im Visbreaker verarbeitet oder zu einer Mischstation zur Aufstellung von Rückstandsheizölen gepumpt. Vakuumrückstände aus ausgewählten Rohölen werden für die Erzeugung von Straßenbaubitumen verwendet.

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: Emissionen aus Ofen und fugitive Emissionen, siehe atm. Destillation. Beim An- und Abfahren der Vakuum-Ejektoren können leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe emittiert werden.

Abwasser: Bei Steamejektoren können leichte KW-Anteile ins Kondensat gelangen.

2.2.3 Gastrennung

In der Gasnachverarbeitungsanlage (GNV) werden die in der Raffinerie anfallenden Gase aus der Rohöldestillation, den Crackanlagen, Reformern und Entschwefelungsanlagen gesammelt und aufgetrennt. Die Gase bestehen aus leichten Kohlenwasserstoffen wie Methan und Ethan und schweren wie Propan und Butan sowie Olefinen (Propen, Butene). Weiters enthalten sind Inertgas (N_2), Wasserstoff und saure Gase (CO_2 , H_2S). Gase mit niedrigeren Dampfdrücken als für die Gewinnung in der Gasnachverarbeitungsanlage erforderlich, werden durch fraktionierte „Kompression“ auskondensiert, dabei wird ein Druck von bis zu 30 bar erreicht. Die auskondensierten Gase müssen, um den Kompressor nicht zu beschädigen, abgetrennt werden. Korrosive Gasbestandteile werden durch Auswaschen abgetrennt (H_2S mit Diethanolamin (DEA)). Leichte Anteile (Wasserstoff, Methan und Ethan) werden

nach einer Kompression auf über 30 bar in einer Absorber-Stripper-Kolonne aufgetrennt. Im Absorber werden die schweren Kohlenwasserstoffe (C_3 und höhere KW) mit einem in der Gasnachverarbeitungsanlage anfallenden „Gasbenzin“ ausgewaschen. Die leichteren Kohlenwasserstoffe werden über Kopf des Absorbers abgezogen und in der Raffinerie als Brennstoff eingesetzt. In den Sumpf des Absorbers mitgerissene leichte Kohlenwasserstoffe werden im Stripper ausgetrieben und in den Absorber zurückgeführt. Das Bodenprodukt im Stripper wird in der Entbutanisierkolonne in eine C_3/C_4 -Fraktion und „Gasbenzin“ aufgetrennt.

Die Auftrennung der über Kopf abgenommenen C_3/C_4 -Fraktion erfolgt in einer weiteren Trennkolonne. Am Kolonnenboden wird die schwere C_4 -Fraktion und über Kopf die leichtere C_3 -Fraktion abgenommen. Die C_3 -Fraktion besteht aus Propan und Propen, die in einer weiteren Kolonne getrennt werden. Propen mit 91 %iger Reinheit kann zur Erzeugung von Oxalkoholen verwendet oder in einer Destillationsanlage zu 99,9 %igem Propen aufkonzentriert werden (für die Polypropylenherstellung). Propan und die C_4 -Kohlenwasserstoffe werden als Flüssiggas auf den Markt gebracht.

Die aus Kopfproduktsammlern, Druckhalte- und Sicherheitsventilen ausströmenden Gase werden gesammelt und können nach Komprimieren in einer Fackelgasrückgewinnungsstation in das Heizgassystem eingespeist werden. Entspannungsgase, die bei Außerbetriebnahme einer Anlage in überaus großer Menge anfallen, werden aus Sicherheitsgründen abgefackelt.

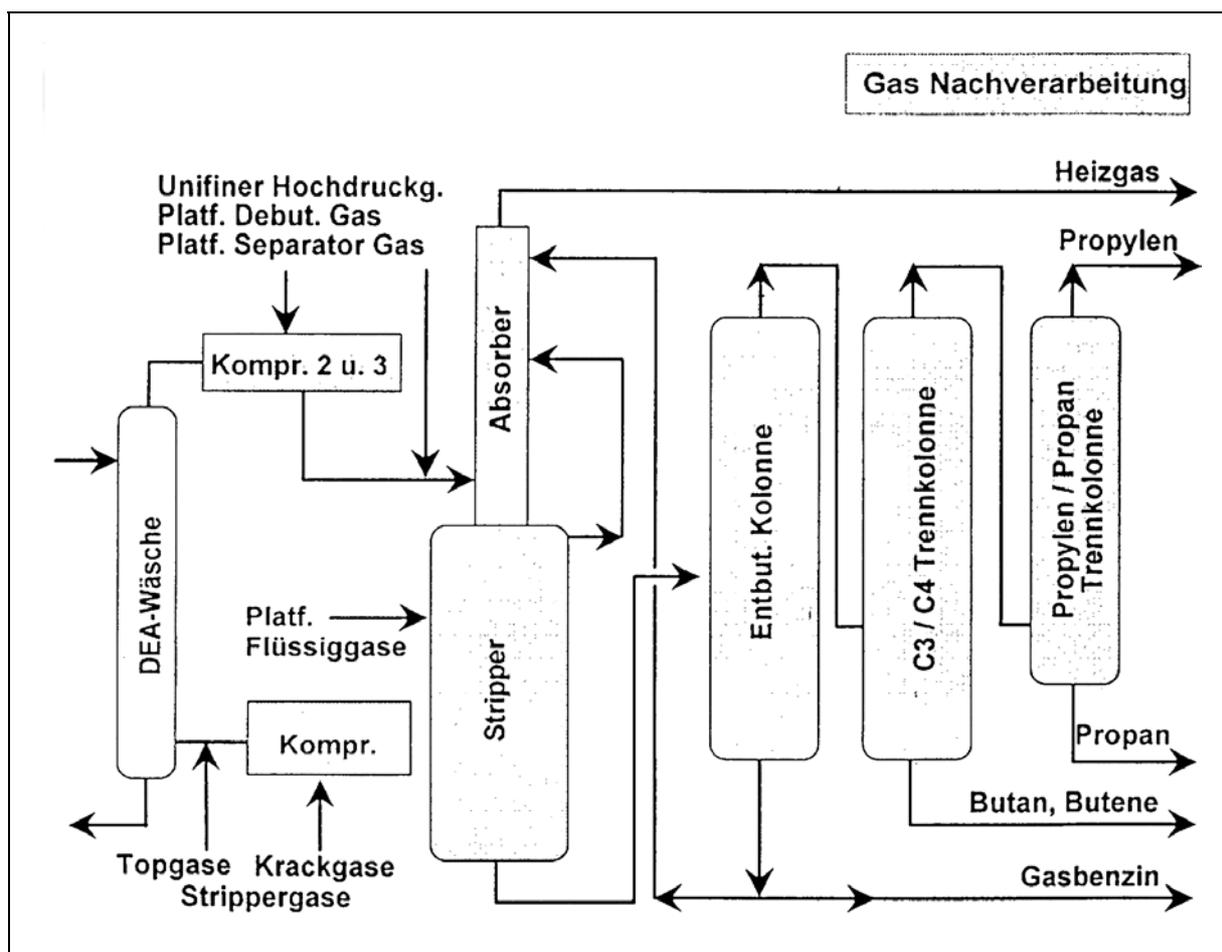


Abb. 6: Gasnachverarbeitung

Gasförmige Emissionen: VOC

Emissionen ins Wasser: H₂S, NH₃ und Amine beim Strippen und der Aminwäsche

Die Aminlösungen werden regeneriert. Nichtregenerierbare Aminlösungen werden entsorgt.

2.2.4 Hydrierende Entschwefelung

Der Schwefelgehalt variiert je nach Herkunft des Rohöls und der Siedelage des Einsatzes.

Schwefelgehalte (von Sahara Blend bis Syrian heavy) in Masse%:

Naphtha	0,001 bis 0,07
Kerosin.....	0,004 bis 0,4
Gasöl	0,08 bis 2,2
VGO.....	0,1 bis 3

Um die beim Verbrennen von schwefelhaltigen Produkten gebildeten Schwefeloxide gering zu halten wird entschwefelt. Durch die hydrierende Entschwefelung wird der Schwefelgehalt gesenkt. Bei der Hydrierung werden Kohlenstoff-Schwefel-Bindungen gespalten und die Bruchstücke in Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff umgewandelt. Die Einsatzprodukte (Kerosin, Gasöl, Spindelöl, VGO u.a.) und Wasserstoff werden in Austauschern vorgewärmt, im Ofen bei einem Druck von 30 - 60 bar auf ca. 350 °C aufgeheizt und danach über einen Festbettreaktor geführt, der mit einem Kobalt/Molybdän-Katalysator gefüllt ist. Der für die Hydrierung notwendige Wasserstoff wird vom Platformer geliefert. Im Hochdruckabscheider wird nicht verbrauchter Wasserstoff abgetrennt und als Kreislaufgas in den Prozeß rückgeführt. Das hydrierte Produkt wird am Boden des Abscheiders abgezogen und in einer Stripperkolonne von leichteren Kohlenwasserstoffen und Schwefelwasserstoff befreit. Die Gase aus dem Abscheider und die leichten Anteile aus dem Stripper werden mit Diethanol-amin (DEA) gewaschen, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen.

Die Schwefelverbindungen in Kerosin können auf unter 1 ppm verringert werden. Verunreinigungen, die Farbe und Stabilität beeinflussen, werden entfernt. Bei der Hydrierung von Gasölen mit 30 - 40 bar Druck wird außer der Schwefelreduktion (bis 50 ppm) auch eine Verbesserung des Geruches, der Stabilität und der Brenneigenschaften erzielt. Die Hydrierung von Spindelölen und Vakuumdestillaten führt zur Herabsetzung des Schwefel- und Stickstoffgehaltes sowie zur Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften und bei schärferen Anlagenfahrweisen (60 – 80 bar Wasserstoffpartialdruck) auch zur Veränderung der Komponentengruppenverteilung (Umwandlung der Polyaromaten in Monoaromaten). Dadurch können höherwertige Einsatzprodukte für Folgeanlagen (z.B. FCC) erzeugt werden. Außerdem läßt sich bei höherer Severity ein höherer Konversionsgrad erzielen.

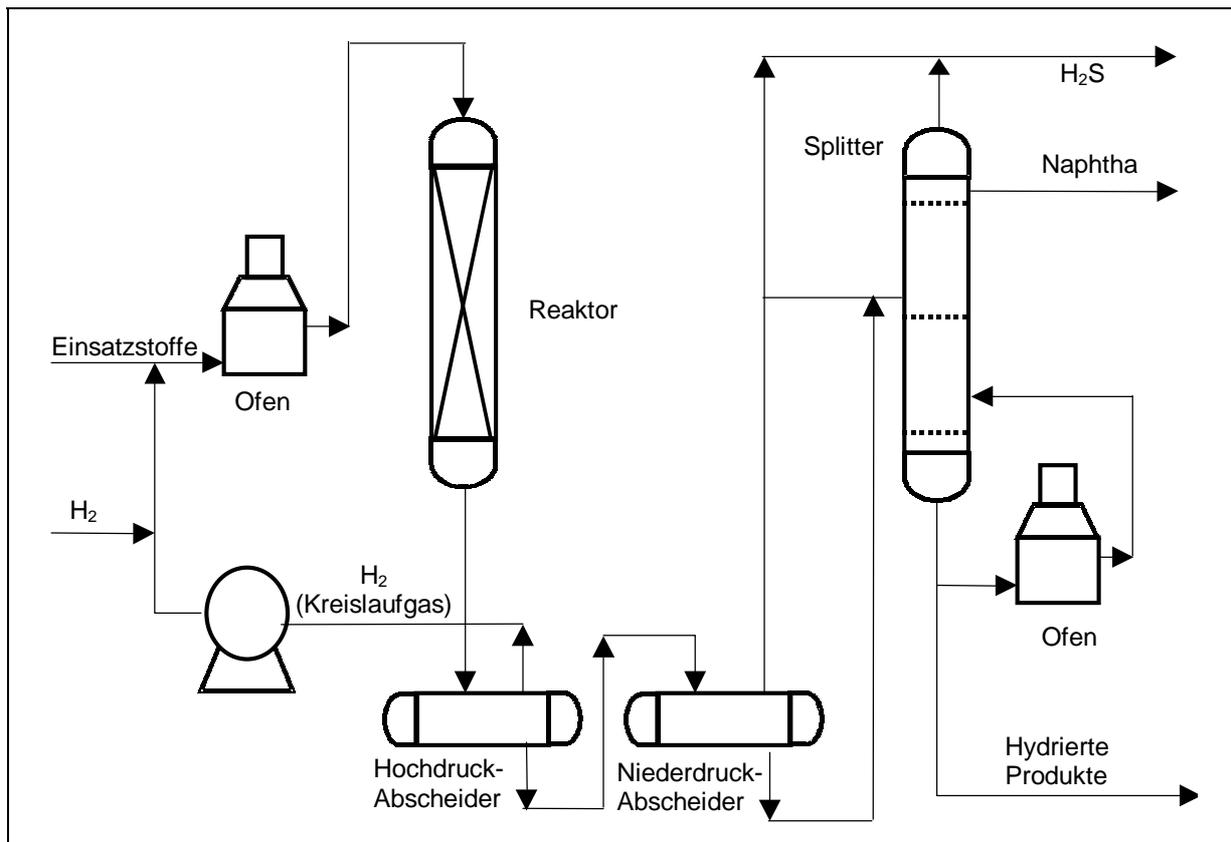


Abb. 7: Hydrierende Entschwefelung

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: (CO, CO₂, NO_x, SO₂) und Staub aus dem Rauchgas des Ofens. Die Konzentrationen hängen von der Art des Brennstoffes (meist Erdgas oder Raffineriegas) und der technischen Ausstattung ab (wie z.B. NO_x-arme Brenner). Fugitive Emissionen (VOC) kommen aus Undichtheiten im Leitungssystem und aus der Lagerung des Rohöles.

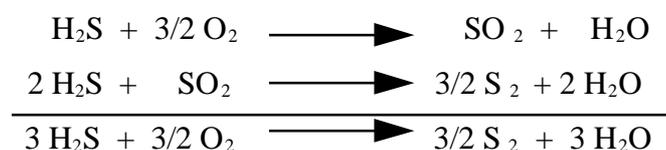
Abwasser: Beim Strippen von hydrierten Destillaten kann ein Kondensat mit H₂S und NH₃ (bis 300 mg/l) anfallen. Die gebildeten Mengen hängen vom Schwefelgehalt des Einsatzes ab.

Feststoffe: Bei der periodischen Reinigung der Wärmetauscher fallen Sediment und Schlamm an. Gebrauchte Katalysatoren werden extern regeneriert bzw. aufgearbeitet.

2.2.5 Schwefelgewinnung nach dem Claus-Verfahren

Der durch Waschen mit Diethanolamin absorbierte Schwefelwasserstoff wird durch Erhitzen in konzentrierter Form freigesetzt und anschließend nach einem von Claus entwickelten Verfahren in Schwefel umgewandelt.

Die dabei ablaufenden Reaktionen können vereinfacht durch folgende Gleichungen wiedergegeben werden.



In der Verbrennungskammer wird zuerst ein Teil des Schwefelwasserstoffes mit Luft zu Schwefeldioxid verbrannt, wobei die stark exotherme Reaktion zur Dampferzeugung verwendet wird. Beim Abkühlen in einem Abhitzekeessel entsteht bereits ein Großteil des Schwefels. Nicht umgesetzte Gase werden nochmals erwärmt und über einen aktivierten Bauxit-Katalysator geleitet, wo Schwefel bei Temperaturen von 400 – 500 °C gasförmig anfällt. In einem Kondensator wird dann der Schwefel abgekühlt und in flüssiger Form abgetrennt. Um einen hohen Umsetzungsgrad zu erreichen, wird diese Verfahrensstufe mehrmals wiederholt, bis ein Restgas mit Spuren Schwefelwasserstoff verbleibt. Dieses wird entweder nach Verbrennen zu Schwefeldioxid über einen hohen Schornstein entsorgt oder bei größeren Konzentrationen in einer Tailgas-Anlage weiter aufgearbeitet oder dem Rauchgasstrom zur Rauchgasentschwefelung zugeführt.

In **Tail Gas Clean Up Units (TGCU)** können Umsetzungsgrade von über 99 bis 99,9% erreicht werden.

Im **SCOT-Verfahren** wird das Claus-Tailgas zu Schwefelwasserstoff hydriert, welcher mit Aminlösung aus dem Abgas wiederum abgetrennt wird. Aus der beladenen Aminlösung wird durch Strippen im Regenerator konzentrierter Schwefelwasserstoff freigesetzt und in die Claus-Anlage rückgeführt. Wirkungsgrade bis 99,9% sind mit SCOT-Tailgasanlagen erzielbar.

Im **Clintox-Prozeß** wird das Claus-Tailgas zunächst mit Wasser und dann in einem Kühler abgeschreckt und danach SO_2 in einem Wäscher mit einem Lösungsmittel entfernt. Das Lösungsmittel wird regeneriert, das freigesetzte SO_2 in die Claus-Anlage rückgeführt. Schwefelrückgewinnungsraten bis 99,9% oder SO_2 -Emissionen unter 100 ppm sind erreichbar.

Das **Sulfreen-Verfahren** beruht ebenfalls auf den Claus-Reaktionen. Der anfallende Schwefel wird auf einem aktiven Aluminiumoxid-Katalysator im ersten Reaktor adsorbiert, während im zweiten Reaktor durch Strippen der Schwefel freigesetzt wird. Der Sulfreen-Prozeß läßt Wirkungsgrade bis 99% zu. Durch Hydrierung von Kohlenoxysulfid und Schwefelkohlenstoff zu Schwefelwasserstoff in einer Vorstufe kann der Wirkungsgrad auf 99,7% gesteigert werden (**Hydrosulfreen-Verfahren**).

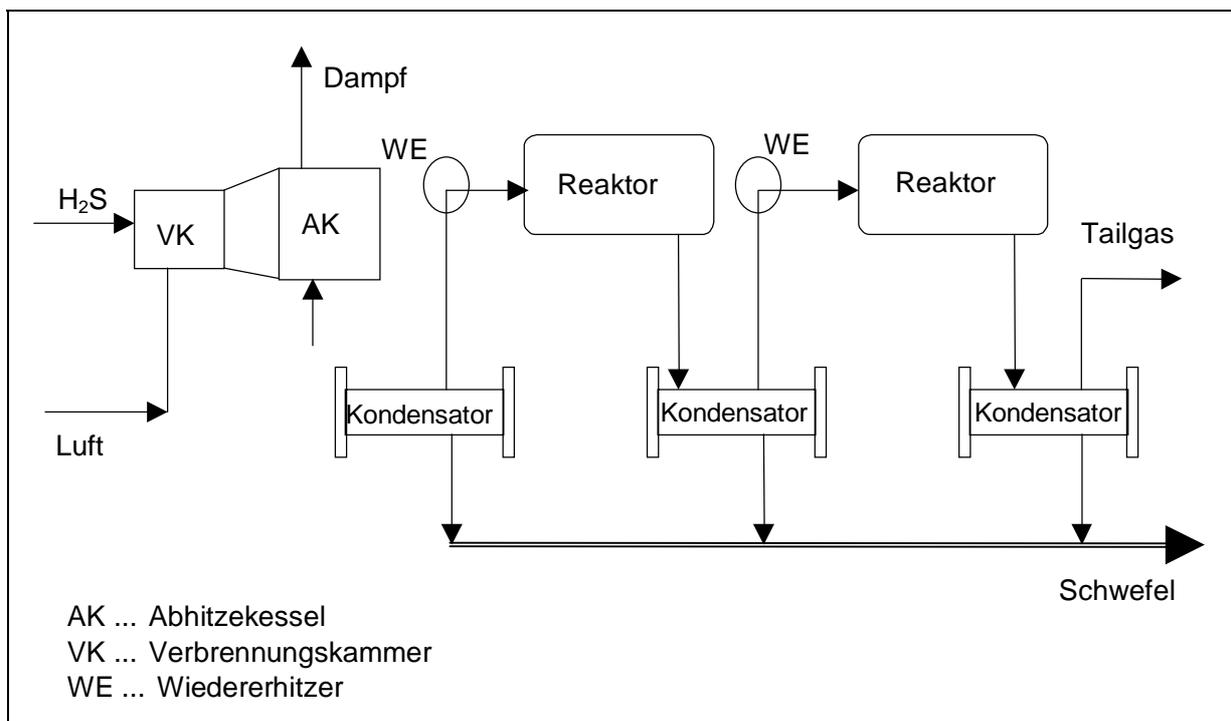


Abb. 8: Schwefelrückgewinnungsanlage

Als weitere Verfahren zur Schwefelrückgewinnung seien beispielhaft angeführt:

Beim **Cold Bed Adsorption** (CBA)-Verfahren können ebenfalls ein Reaktor oder mehrere Reaktoren verwendet werden. In diesen wird der Schwefel auf speziellen Katalysatoren bei niedriger Temperatur adsorbiert. Der erste Reaktor in der Claus-Anlage wird zum Regenerieren bei höheren Temperaturen verwendet. Eine Schwefelrückgewinnung bis 99,5% wird erreicht.

Im **Superclaus-Verfahren** wird das auf ein spezielles Verhältnis (mit 0,8 mol H_2S und 0,05 mol SO_2) eingestellte Gas aus dem 2. Clausreaktor mit Luftüberschuß im Superclaus-Reaktor über einen selektiven Katalysator direkt zu Schwefel oxidiert. Durch Vorschalten einer Hydrierstufe für COS und CS_2 können Wirkungsgrade bis 99,7% erreicht werden.

Beim **Clauspol-Verfahren** läuft die Claus-Reaktion in einer mit Füllkörpern gepackten Kolonne ab. Das Gas durchstreicht von unten die Kolonne, während ein Lösungsmittel mit Katalysator am Kopf der Kolonne aufgegeben wird. Der in flüssiger Form anfallende Schwefel wird am Boden der Kolonne abgenommen, das Lösungsmittel wird rezirkuliert.

Der **Beavon-Prozeß** ist ein Verfahren, beim dem alle Schwefelverbindungen (SO_2 , COS, CS_2 und S_x) in Schwefelwasserstoff umgewandelt werden. Das Claus-Abgas wird unter Luftüberschuß verbrannt und über einen Katalysator durch Hydrierung und Hydrolyse in H_2S umgesetzt. Danach kann H_2S selektiv mit Methyldiethanolamin (MDEA) oder durch ein anderes Lösungsmittel entfernt und in den Claus-Prozeß rückgeführt werden. Das Abgas enthält unter 10 ppm in H_2S .

Im **SulFerox-Verfahren** wird H_2S durch komplex gebundene Fe^{3+} -Ionen zu Schwefel oxidiert. Der verbrauchte Eisenkomplex läßt sich mit Luft regenerieren. Der feste Schwefel wird abfiltriert. Das Verfahren wird vorwiegend zur Entschwefelung von Gasen eingesetzt.

2.2.6 Katalytisches Reformieren im Platformer

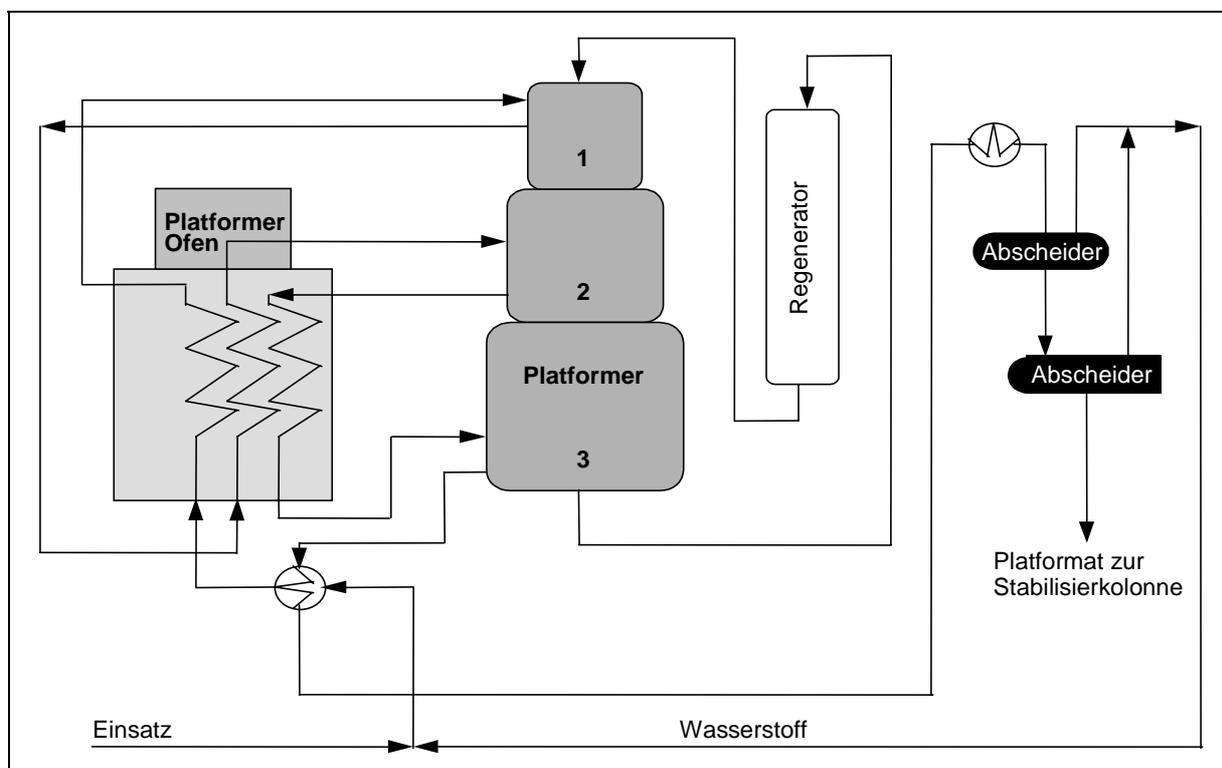


Abb. 9: Platformer mit kontinuierlicher Regenerierung

Das in der atmosphärischen Destillation anfallende Straight Run Benzin (Naphtha) hat eine relativ niedrige Oktanzahl und ist für eine direkte Verwendung im Ottokraftstoff ungeeignet. Zur Erzielung eines besseren Wirkungsgrades werden Ottomotoren zunehmend höher verdichtet. An den Ottokraftstoff werden daher besondere Anforderungen hinsichtlich Klopfestigkeit gestellt. Durch katalytisches Reformieren werden die Kohlenwasserstoffe mit niedriger Oktanzahl in hochoktanige aromatische Komponenten umgewandelt. Da die leichteren Komponenten im Naphtha höhere Oktanzahlen als die schwereren Komponenten besitzen, wird oft das Leichtbenzin in einem Trennteil aus dem Primärbenzin abgetrennt und nur die Schwerbenzin-Fraktion (70 – 180 °C) mit ROZ 40 - 60 in der Reformier-Anlage eingesetzt.

Die Umsetzung der niedrigoktanigen Kohlenwasserstoffe in hochoktanige aromatische Komponenten erfolgt an Edelmetallkatalysatoren (Platin mit Rhenium auf Aluminiumoxid als Träger), die gegen Chlor, Blei u.a. Katalysatorgifte sehr empfindlich sind. Störende Verunreinigungen wie z.B. Schwefel- und Stickstoffverbindungen im Schwerbenzin werden vor Eintritt in den Reformier im Unifiner oder Naphtha Hydrotreater (NHT) durch Hydrierung über einen Kobalt/Molybdän-Katalysator entfernt. Der für die Hydrierung benötigte Wasserstoff fällt im Reformier an. Bei der Hydrierung bilden sich aus Schwefel-Verbindungen Schwefelwasserstoff, aus Stickstoff-Verbindungen Ammoniak und aus Sauerstoff-Verbindungen Wasser. Die Gase und leichten Kohlenwasserstoffe werden abgetrennt und in der Gasnachverarbeitungsanlage aufgearbeitet.

Beim Reformierverfahren laufen verschiedene Reaktionen (Dehydrierung, Dehydro-cyclisierung, Isomerisierung, Hydrokracken u.a.) in einem Temperaturbereich von 490-530 °C und bei Drücken von 8 – 40 bar ab.

Durch optimale Prozeßbedingungen und ausreichenden Wasserstoff-Partialdruck wird die Bildung von Koks am Katalysator minimiert. Multimetall-Katalysatoren erlauben es, den Prozeß unter 10 bar und einem Wasserstoff/Einsatz-Verhältnis von 5:1 durchzuführen. Dabei bleiben die Reformat-Ausbeuten (ca. 85 %) über lange Fahrperioden und bis zu einer Koksbelegung von 20 % unverändert. Der am Katalysator abgeschiedene Koks wirkt deaktivierend und muß nach bestimmten Laufzeiten entfernt werden. Dies geschieht in Verfahren mit absatzweiser Arbeitsweise nach Abstellung der Anlage durch Abbrennen mit Luft bzw. Sauerstoff, welcher mit Stickstoff oder Luft verdünnt wird, um eine kontrollierte Temperaturführung zu ermöglichen (< 450 °C).

Beim kontinuierlichen Verfahren wird das Unifinat mit Kreislaufwasserstoff versetzt und über Wärmetauscher dem Reformierofen zugeführt. Nach dem Ofenaustritt erreicht das verdampfte Einsatzbenzin mit einer Temperatur von > 500 °C den 1. Reaktor. Durch die stark endothermen Dehydrierungsreaktionen kühlt sich das Reaktionsgemisch so stark ab, daß es vor Eintritt in den 2. Reaktor nochmals im Reformierofen aufgeheizt werden muß. Auch vor Eintritt in den 3. Reaktor erfolgt ein Aufheizen im Ofen.

Die gasförmigen Einsatzprodukte durchströmen das Katalysatorfestbett radial von oben nach unten über einen Ringraum zwischen Reaktormantel und Katalysatorbett und verlassen über ein axial angeordnetes Abzugsrohr den Reaktor. Die Reaktionsprodukte werden in Wärmetauschern gekühlt und in Abscheidern getrennt. Die vorwiegend aus Wasserstoff bestehende Gasphase (ca. 80 % Wasserstoff) wird als Kreislaufgas in den Prozeß zurückgeführt. Überschüssiger Wasserstoff wird für die Hydrierung von Kerosin, Gasöl, Spindelöl und Vakuumdestillat zwecks Entschwefelung verwendet. Die flüssigen Produkte werden in einer Stabilisierungskolonie in Platformat und ein C₃/C₄-Gemisch aufgetrennt. Das Platformat wird zur Herstellung von Vergaserkraftstoffen, zur Erzeugung hocharomatischer Lösungsmittel oder zur Gewinnung von Reinaromaten verwendet.

Die Verfahren mit kontinuierlicher Regenerierung (CCR) arbeiten mit bewegten Katalysatorbetten. Die Reaktoren können turmartig übereinander angeordnet sein, wobei der unterste Reaktor das größte Volumen aufweist. Der Katalysator rieselt durch alle drei Reaktoren und gelangt nach dem untersten Reaktor geringfügig deaktiviert in den Regenerator. Durch diese kontinuierliche Regeneration können Reformate mit Oktanzahlen >100, mehr Wasserstoff und Aromaten bei niederen Drücken und Kreislaufverhältnissen trotz höchster Reformierschärfe erzeugt werden.

2.2.7 Isomerisierung

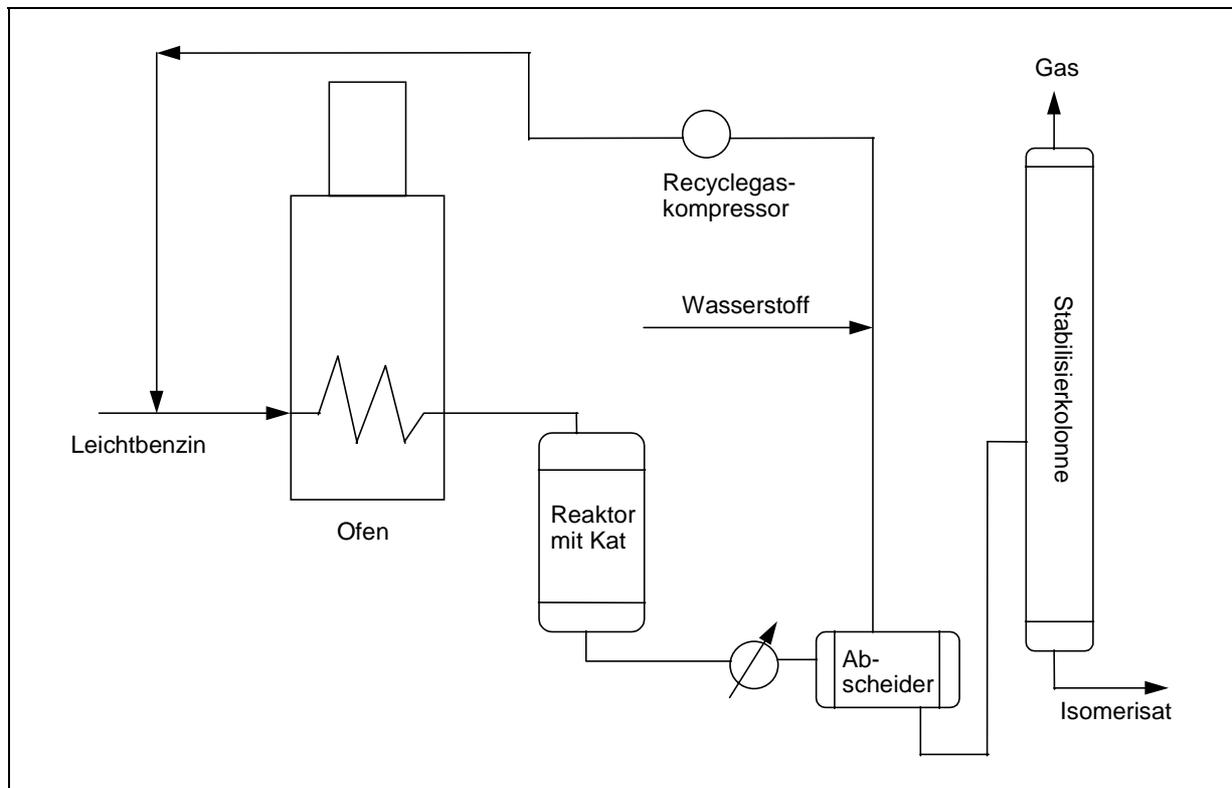


Abb. 10: Isomerisierung

Die Isomerisierung dient der Umwandlung von geradkettigen niedrigoktanigen Paraffin-Kohlenwasserstoffen in verzweigte Isomere. Als Rohstoffe dienen im wesentlichen Pentan- und Hexanfraktionen. Meist wird Leichtbenzin aus C_5 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen isomerisiert.

Die Isomerisierung von C_5 - und C_6 -Fraktionen (ROZ = 68 - 70) führt zu verzweigten C_5 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen mit höheren Oktanzahlen (ROZ = 83 - 85). Die Isomerisierung kann sowohl in der Flüssig- als auch in der Gasphase ablaufen. Als Katalysator wird meist Platin auf Aluminiumoxid verwendet. Die Reaktionen laufen bei Temperaturen von 150 – 250 °C und einem Druck von 1 bis 5 MPa ab. Bei Bedarf können auch geringe Mengen Benzol in der Isomerisierungsanlage hydriert werden.

2.2.8 Katalytisches Cracken (Fluid Catalytic Cracking)

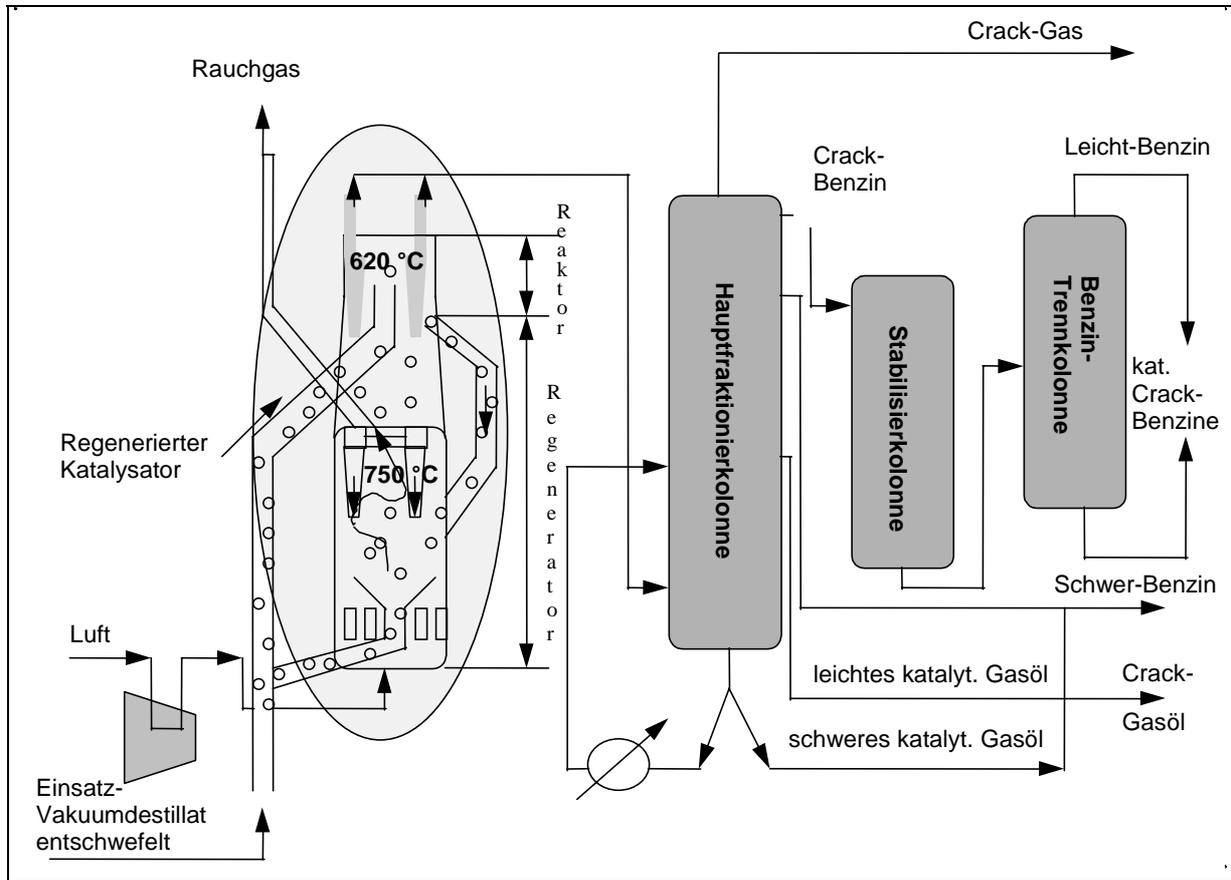


Abb. 11: Fluid Catalytic Cracking (FCC)

In der Rohöldestillation werden die Primärfractionen erzeugt. Da die in Rohölen enthaltenen Destillatmengen nicht ausreichen, den Produktemarkt mit Vergaserkraftstoff und anderen leichten Fertigprodukten abzudecken, müssen schwerere Fractionen in leichtere Produkte umgewandelt werden.

Das katalytische Cracken erlaubt das Aufspalten höher siedender Kohlenwasserstoffe an Katalysatoren mit sauren Zentren an der Oberfläche. Als Einsätze werden Vakuumgasöle aus Vakuumdestillationsanlagen verwendet. Die Katalysatoren sind synthetische Zeolithe mit spezieller Porenstruktur. Crack-Katalysatoren für das Cracken von Vakuumdestillaten sind empfindlich gegen Metalle, der Metallgehalt im Einsatz wird daher begrenzt ($\text{Metallfaktor V} + \text{Ni} + \text{Fe} < 3 \text{ ppm}$). Die im Einsatzprodukt enthaltenen Schwefelverbindungen werden zum Teil als Schwefelwasserstoff abgespalten, welcher gemeinsam mit den leichten Kohlenwasserstoffen in der Gasnachverarbeitungsanlage aufgearbeitet wird. Beim Cracken anfallende hochmolekulare Reaktionsprodukte werden am Katalysator als Koks abgeschieden. Der Koks wird im Regenerator abgebrannt, wodurch die für das Cracken notwendige Reaktionswärme erzeugt wird. Die Regeneration erzeugt soviel Wärme, daß kein Prozeßofen für das endotherme Cracken im Reaktor benötigt wird.

Das katalytische Cracken erfolgt allgemein nach dem Wirbelbettverfahren in einem durch Reaktor und Regenerator zirkulierenden Katalysatorstrom (Fluid Catalytic Cracking - FCC). Das vorgewärmte Bulkdestillat kommt in einem Steigrohr mit dem heißen Katalysator ($>600 \text{ °C}$) in Kontakt und wird dadurch schlagartig auf die erforderliche Cracktemperatur über 400 °C gebracht. Die Crackreaktionen laufen vorwiegend bereits im Steigrohr ab und

werden im Reaktor nach Abzug des Katalysators gestoppt (Reaktortemperatur 500 °C, Druck um 2 bar, Katalysator/Einsatzverhältnis 6:1). Der mit Koks beladene Katalysator strömt dann zum Regenerator und wird mit Luft bei ca. 700 °C abgebrannt. Die dabei entstehende Verbrennungswärme deckt den Wärmebedarf der endothermen Crackreaktionen. Aus den Abgasen und Reaktionsprodukten werden Katalysatoranteile mittels Zyklonen abgeschieden. Der regenerierte Katalysator wird anschließend wieder im Steigrohr mit dem Einsatz in Kontakt gebracht. Die Crackdämpfe aus dem Reaktor werden in einer Fraktionierkolonne aufgetrennt.

Als Reaktionsprodukte fallen Gase, 40 – 45 % Crackbenzin (CC), 20 – 30 % leichtes Cycleöl (LCO), ca. 5 – 10 % geklärtes Sumpföl (GSO) und ca. 5 % Koks an. HCO (Heavy cycle oil) wird meist in den Kreislauf rückgeführt. Das Crackgas wird in der Gasnachverarbeitungsanlage verarbeitet. Das CC-Benzin wird stabilisiert und in ein leichtes Crackbenzin (LCC) und schweres Crackbenzin (SCC) aufgetrennt. LCC und SCC werden zur Aufmischung von Ottokraftstoffen verwendet. Die Gasölfraction LCO kann als Cutterstock für den Visbreakerückstand und als Mischkomponente für Rückstandsheizöle verwendet werden. GSO wird dem Heizöl schwer oder dem Visbreakereinsatz in geringer Menge zugemischt.

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: (CO, CO₂, NO_x, SO₂) und Staub aus dem Rauchgas des Regenerators. Die Konzentrationen hängen von der Art des Einsatzes (meist hydriertes Vakuumdestillat) und der technischen Ausstattung ab (wie z.B. Elektrostatische Abscheider oder Rauchgasreinigung).

Abwasser: Sauerwässer aus Kondensaten, die H₂S (bis 200 mg/l), HCN (bis 300 mg/l), Phenole (bis 20 mg/l) und leichte KW (bis 100 mg/l) enthalten können. Die gebildeten Mengen hängen vom Schwefelgehalt des Einsatzes und den Verfahrensbedingungen ab.

Meistens werden die in den FCC-Benzinen enthaltenen Merkaptane durch Laugen und Meroxidieren mit einem Cu-Katalysator in Disulfide umgewandelt, die im Benzin verbleiben. Die gebrauchte Lauge wird regeneriert bzw. oxidiert.

Feststoffe: Katalysator- Abrieb im Produktstrom wird im HCO- bzw. GSO angereichert und rückgeführt. Katalysatorabrieb und Staub im Rauchgas wird über Elektrostatische Abscheider abgetrennt.

2.2.9 Dampfpyrolyse (Steamcracken) – Ethylenanlage

Die Grundstoffe für die petrochemische Industrie werden im wesentlichen durch Steamcracken in der Ethylenanlage (AC-Anlage) produziert. Einsatzprodukte können Butan, Naphtha, Gasöl und schwere Destillate sein.

Der Einsatz wird unter Zugabe von Dampf in Spaltöfen auf über 800 °C erhitzt und in kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle gespalten. Beim Austritt aus dem Ofen werden die Spaltprodukte rasch abgeschreckt. Die dabei abgegebene Wärme dient zur Erzeugung von Hochdruckdampf (über 100 bar), welcher zum Antrieb der Spaltkompressoren benutzt wird. Nach dem Ofen erreichen die Spaltprodukte annähernd Schallgeschwindigkeit. Im Spaltofen werden Wandtemperaturen von über 1.000 °C und im Destillationsteil der Anlagen Temperaturen von unter –150 °C erreicht. Die Materialien sind daher extremen Belastungen ausgesetzt und müssen hochlegiert sein. Das nach dem Quenchen abgekühlte Gasgemisch wird in einer Spaltgaswaschkolonne vom Schwefelwasserstoff befreit und danach getrocknet. Um das Gasgemisch destillativ auftrennen zu können, werden die Spaltprodukte komprimiert und schrittweise auf tiefere Temperaturen bis unter –150 °C abgekühlt. In der Entethaner-Trennkolonne werden C₂ und leichtere Kohlenwasserstoffe von den schweren Produkten abgetrennt.

Das Kopfprodukt des 1. Entmethaners wird dann in der „Kältebox“ bei tiefen Temperaturen weiter aufgetrennt. Im Entmethaner werden Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan über Kopf abgetrennt. Da Kohlenmonoxid ein Katalysatorgift für bei Hydrierungen verwendete Katalysatoren darstellt, werden Spuren im Methanisierungsreaktor mit Wasserstoff in Methan umgewandelt. Der von Kohlenmonoxid befreite Wasserstoff wird zur Hydrierung des C₃-Stromes und von Pyrolysebenzin verwendet. Zwischen 1. und 2. Entmethaner wird der C₂-Strom über Molekularsieb getrocknet. Acetylen kann mit Dimethylformamid extrahiert oder mit Wasserstoff zu Ethen oder Ethan hydriert werden. Im C₂-Splitter werden dann Ethylen und Ethan getrennt. Ethan wird in einem Spaltofen rückgeführt. Ethylen hingegen zu Polyethylen weiterverarbeitet.

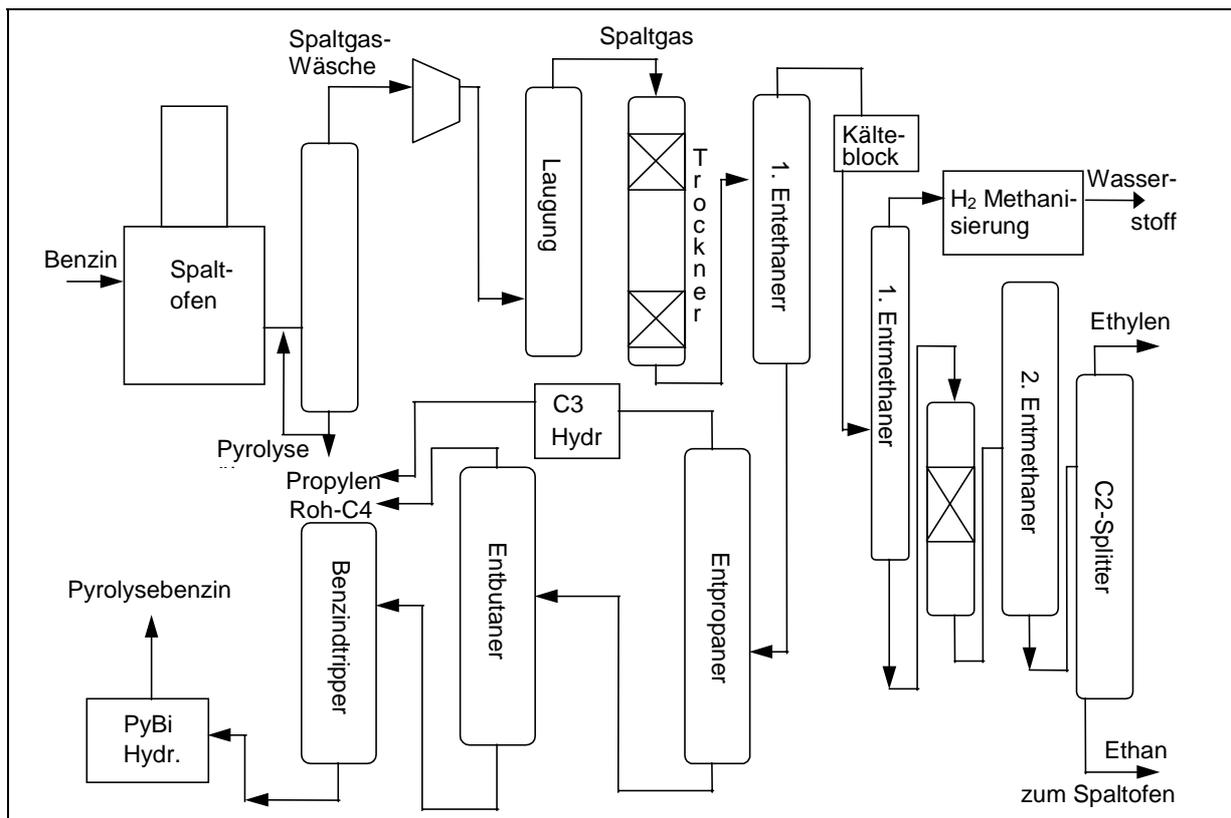


Abb. 12: Ethylen-Anlage

Das Sumpfprodukt des 1. Entethaners wird im Entpropaner aufgetrennt. Über Kopf gehen die C₃-Kohlenwasserstoffe weg. Propin und Propadien werden selektiv hydriert. Aus dem verbleibenden Propylen (Reinheit > 99,9 %) wird Polypropylen erzeugt. Im Entbutaner wird eine C₄-Fraktion über Kopf abdestilliert. Die C₄-Fraktion enthält Butadien, Isobutylen und andere C₄-Kohlenwasserstoffe. Das Bodenprodukt des Entbutaners gelangt in den Benzinstripper. Das gestrippte Pyrolysebenzin wird zur Verbesserung der Stabilität selektiv hydriert und als hochoktanige Mischkomponente in den OK-Pool verpumpt.

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: (CO, CO₂, NO_x, SO₂) und Staub aus den Spaltöfen. Die Konzentrationen hängen von der Art des Brennstoffes (meist Gas) ab.

CO in den Spaltgasen wird mit Wasserstoff methanisiert.

Abwasser: In den Spaltgasen sind saure Bestandteile vorhanden. Die Spaltgase werden daher mit Lauge behandelt. Die Lauge wird oxidiert.

2.2.10 Metathese

Als Beispiel für die Erhöhung in der Wertschöpfungskette sei die Metathese angeführt. Der Bau einer derartigen Anlage kann interessant werden, wenn der Propenbedarf am Markt schneller als der Ethenbedarf wächst. Durch Metathese kann aus Ethen und einem Buten, das in der FCC-Anlage anfällt, Propen erzeugt werden.

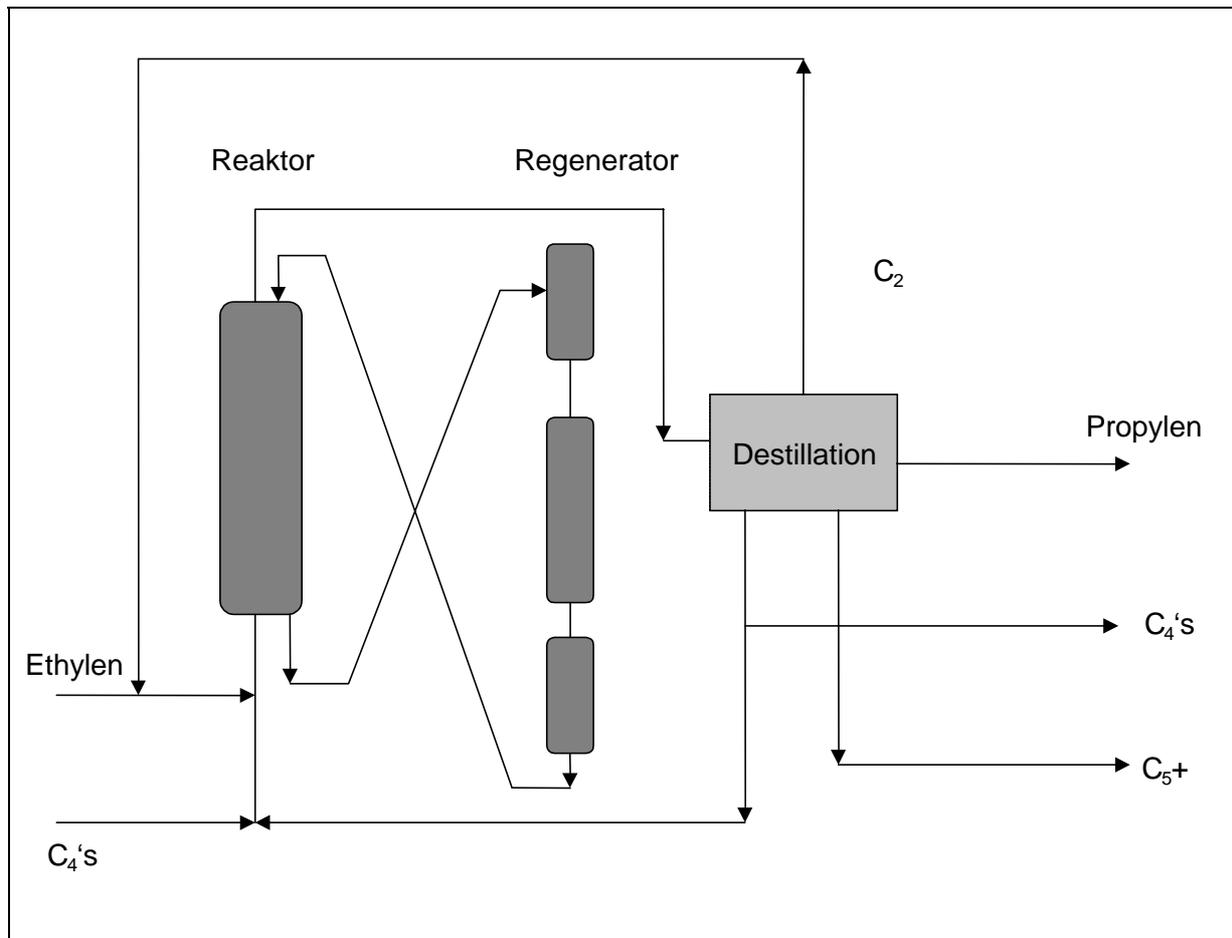


Abb. 13: Metathese

Reaktionsgleichung:



2.2.11 Methyl-Tertiär-Butyl-Ether-Herstellung (MTBE-Herstellung)

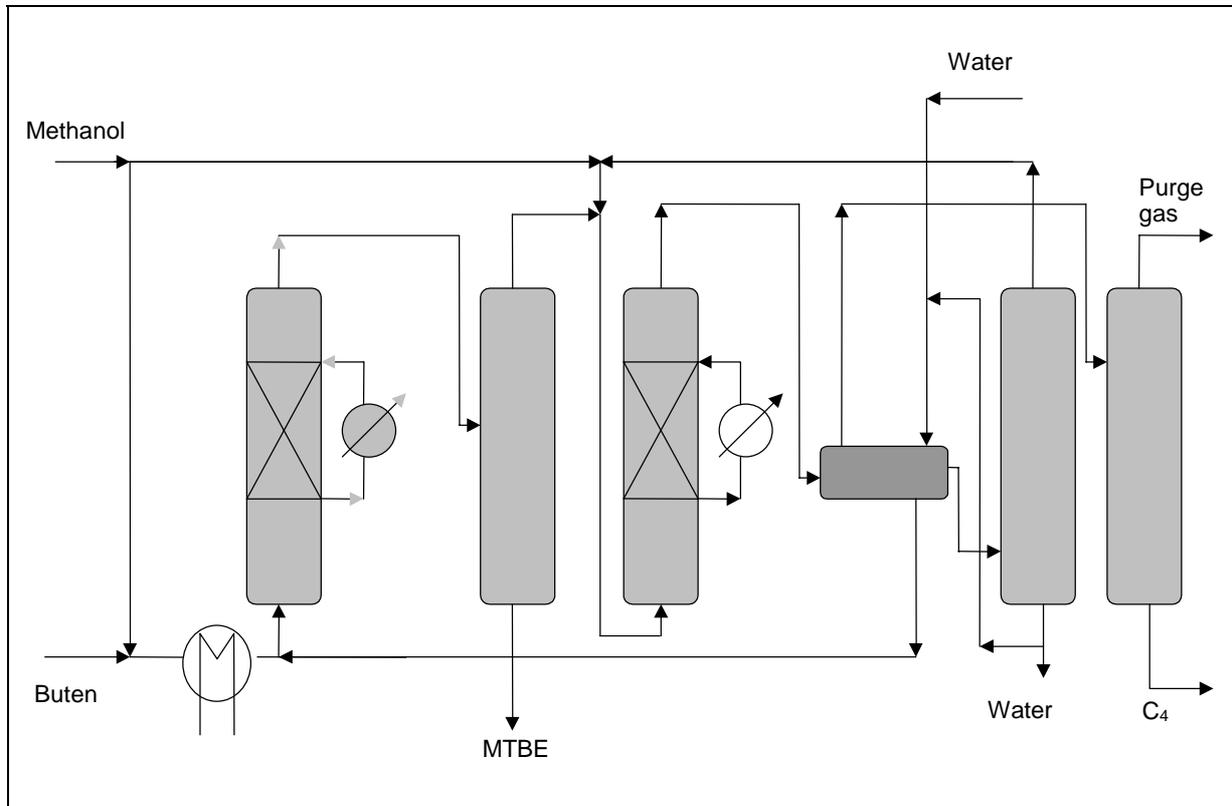
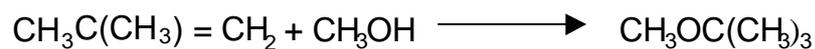


Abb. 14: Methyl-Tertiär-Butyl-Ether-Herstellung aus Isobuten und Methanol [WELLS, 1991]

Reaktionsgleichung:



Aus Isobuten und Methanol entsteht Methyl-tert.-butylether. Als Katalysator wird ein saurer Ionenaustauscher verwendet.

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: Fugitive Emissionen (z.B. Isobuten, Methanol, MTBE)

Abwasser: Spuren leichter Kohlenwasserstoffe, Ether und Methanol im Abwasser

Feststoffe: Gebrauchter Katalysator (Ionenaustauscher)

2.2.12 Alkylierung

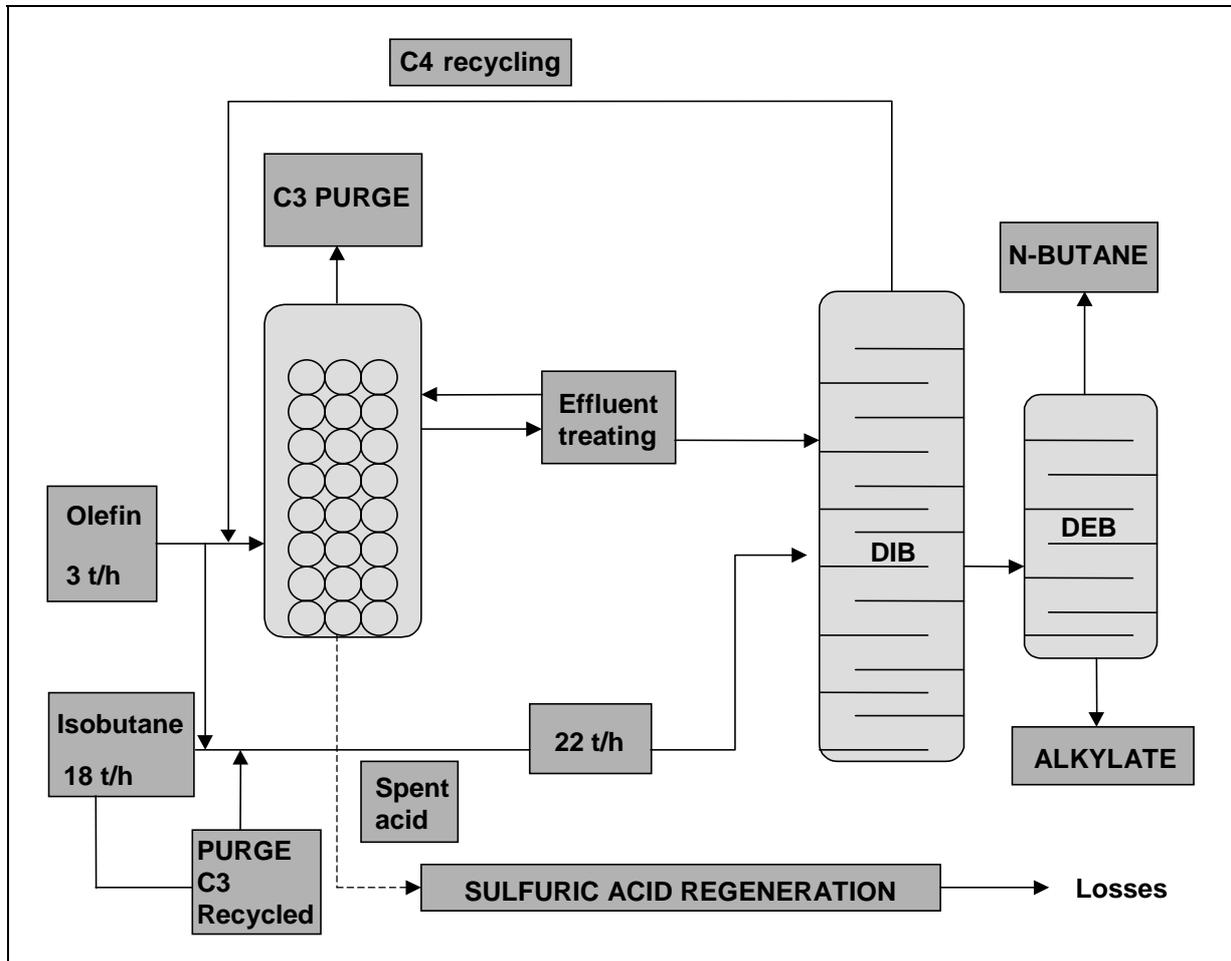


Abb. 15: Alkylierung mit Schwefelsäurekatalysator

Beim Alkylieren wird Isobutan mit Olefinen oder Gemischen aus C₃-, C₄ oder C₅-Olefinen in Gegenwart von Katalysatoren zu flüssigen Kraftstoffkomponenten mit hoher Oktanzahl umgesetzt. Mit Butenen und Isobutan entsteht ein Alkylat, das überwiegend 2,2,4-Trimethylpentan (Isooktan) enthält.

Für die Alkylierung mit Isobutan werden konzentrierte Schwefelsäure oder wasserfreier Fluorwasserstoff als Katalysator verwendet. Die Reaktionen verlaufen exotherm unter Freisetzung von Wärme, welche meist durch Verdampfungskühlung abgeführt wird.

Mit Schwefelsäure als Katalysator werden die Kohlenwasserstoffgemische in einem Kontaktor mit der gleichen Menge konz. Schwefelsäure bei 4 bis 5 °C umgesetzt. Das Einsatzverhältnis von Isobutan zu Olefinen ist entscheidend und liegt bei einem 6 bis 10fachen Isobutan-Überschuß. Pro Tonne Alkylat werden 70 bis 100 kg Schwefelsäure benötigt.

Die Alkylierung mit Fluorwasserstoff wird bei Reaktionstemperaturen zwischen 10 und 40 °C durchgeführt. Die Kohlenwasserstoffe liegen in einem Überschuß von 2:1 gegenüber Fluorwasserstoff vor. Optimierte Verfahren kommen mit 20-30 kg Katalysator pro Tonne Alkylat aus.

Nachteile beider Verfahren sind die Verwendung von korrosiven Säuren als Katalysator und die damit bei Gebrechen verbundene Umweltbelastung.

Die starken Säuren katalysieren die Alkylierung, sie sind aber auch für Kondensationsreaktionen der Olefine unter Bildung von Gum (Harzen) verantwortlich. Spuren Flußsäure im Pro-

dukt werden ausgestrippt. Nach einer speziellen Regenerationsmethode wird die Flußsäure wieder eingesetzt.

Die mit Oligomeren/Polymeren verunreinigte Gebrauchtschwefelsäure kann vor Ort oder extern regeneriert und danach wieder verwendet werden.

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: Fugitive Emissionen (z.B. Butene, Isobutan, HF)

Abwasser: Spuren Kohlenwasserstoffe (KW), Säure und Lauge aus Regeneration

Gebrauchter Katalysator (Schwefelsäure), Gum (oligomere und polymere KW)

2.2.13 Hydrocracker

Hydrocrack-Verfahren bieten höchste Flexibilität und erlauben Katalysator und Prozeßbedingungen so zu variieren, daß überwiegend Flüssiggas, Benzin, Mitteldestillat oder spezielle Vakuumdestillate für z.B. die Schmierölerzeugung hergestellt werden können. Als Einsatzstoffe können Vakuumdestillate, aber auch Rückstände verwendet werden. Reaktionsprodukte sind überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe mit hohen Anteilen an Isoparaffinen und Naphthenen. Der Wasserstoffverbrauch ist mit 200 bis über 300 m³/m³ Einsatz äußerst hoch und erfordert daher meist eine eigene Wasserstoff-Erzeugungsanlage. Die meisten Verfahren verwenden Festbettreaktoren, wobei der Einsatz von oben nach unten den Katalysator durchströmt. Der Prozeß kann ein- oder zweistufig gestaltet werden. Zweistufige Anlagen haben sich für die Konversion von Vakuumdestillaten mit hohem Fremdelementanteil (N, S) bewährt.

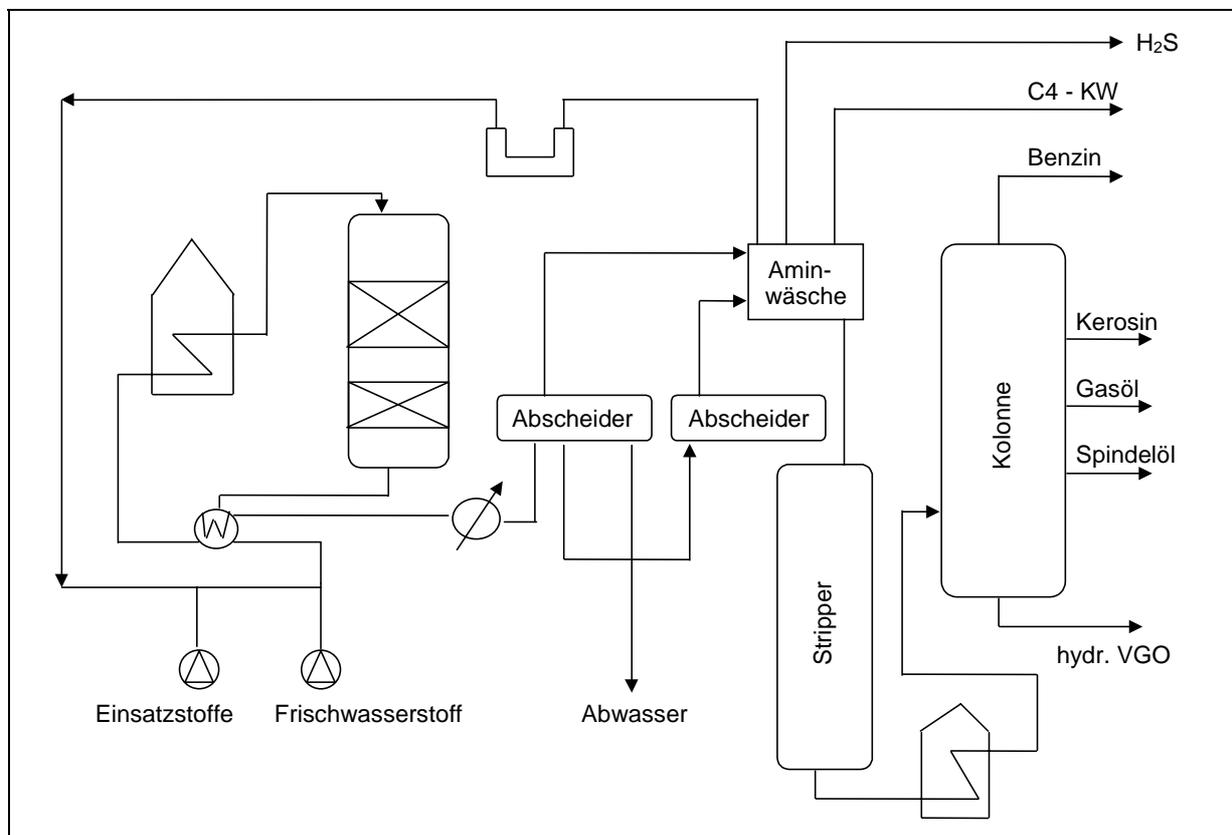


Abb. 16: Einstufiges Hydrocrack-Verfahren [WINNACKER-KÜCHLER, 1982]

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: (CO , CO_2 , NO_x , SO_2) und Staub aus dem Rauchgas des Ofens. Die Konzentrationen hängen von der Art des Brennstoffes (meist Erdgas oder Raffineriegas) und der technischen Ausstattung ab (wie z.B. NO_x -arme Brenner).

Abwasser: Beim Strippen von hydrierten Destillaten kann ein Kondensat mit H_2S und NH_3 (bis 300 mg/l) anfallen. Die gebildeten Mengen hängen vom Schwefelgehalt des Einsatzes ab.

Feststoffe: Bei der periodischen Reinigung der Wärmetauscher fallen Sediment und Schlamm an. Gebrauchte Katalysatoren werden extern regeneriert bzw. aufgearbeitet.

2.2.14 Visbreaker

Visbreaken ist eine milde Form des thermischen Krackens mit dem Ziel einer Reduktion der Viskosität des eingesetzten Rückstandes.

Das Visbreaking-Verfahren besteht aus einem Röhrenofen, einem Quenchsystem und einer Fraktionierkolonne. Die Einsatzprodukte werden nach Wärmetausch im Röhrenofen unter 8 bis 50 bar Druck auf 480 – 490 °C gebracht, wo beim Durchströmen des Ofens die Spaltreaktionen stattfinden. Die Reaktionsprodukte werden nach dem Ofen rasch abgekühlt und zur Fraktionierung in die Kolonne entspannt.

In einer Variante werden die Rückstände nach dem Ofen einem „Soaker“ zugeführt, in welchem durch Einstellung der Temperatur und Verweildauer die Krackschärfe und damit der Konversionsgrad variiert werden kann.

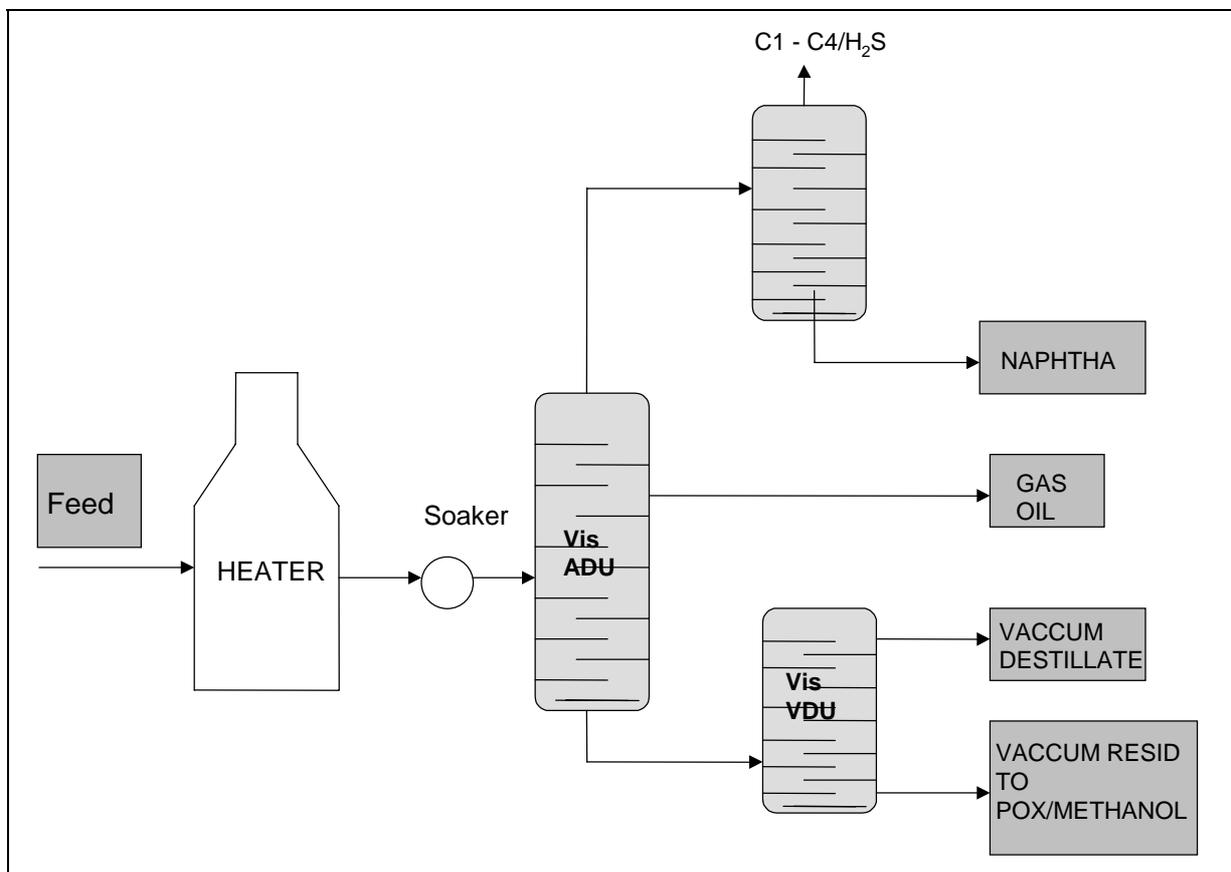


Abb. 17: Visbreaker mit Soaker

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: (CO, CO₂, NO_x, SO₂) und Staub aus dem Rauchgas des Ofens. Die Konzentrationen hängen von der Art des Brennstoffes (meist Erdgas oder Raffineriegas) und der technischen Ausstattung ab (wie z.B. NO_x-arme Brenner).

Abwasser: Spuren Kohlenwasserstoffe (KW) aus Produktstripper

Feststoffe: Koks aus der Entkokung des Soakers

2.2.15 Koker

In Coking-Anlagen wird thermisch gekrackt, um aus schweren Rückständen leichte Destillate zu gewinnen. Als Rückstand fällt ein Koks an, der je nach Qualität des Einsatzes als Brennstoff oder zur Herstellung von Elektroden- oder Nadelkoks verwendet werden kann.

Einsatz für das Delayed-Coking-Verfahren sind Top- und Vakuumrückstände aus Rohölen, Schweröle aus Ölschiefer und Teersanden oder aus der Kohleaufarbeitung. Das Sumpfprodukt aus der Fraktionierkolonne wird im Röhrenofen auf Spalttemperatur gebracht und den Kokskammern abwechselnd zugeführt. Die bei 440 °C und 2 bar Druck in den Kokskammern anfallenden Krackgase werden in die Kolonne rückgeführt. Der Koks beginnt sich am Boden der Kammern aufzubauen und nach 24 Stunden wird auf die nächste Kammer umgeschaltet. Der Koks wird mittels Hochdruck-Wasserstrahl aufgeschnitten und der sogenannte Grünkoks durch Calcinieren bei 1.400 °C veredelt. Aus schwefel- und aschearmen Einsätzen kann durch Verkoken, Calcinieren und Graphitieren bei 2.800 °C ein Elektrodenkoks erzeugt werden.

Das Fluid-Coking-Verfahren arbeitet mit feinen Kokspartikeln in einem Wirbelschicht-Krackreaktor. Bei 550 °C wird der Einsatz in flüchtige Produkte und Koks gespalten, der sich auf den vorhandenen Kokspartikeln niederschlägt. Die flüchtigen Produkte gelangen über einen Zyklonabscheider in eine Kolonne, wo Cokergasöl und andere leichte Destillate getrennt werden. Geringe Mengen an mitgeschlepptem Koksstaub werden mit dem Gasölrückfluß zum Sumpf des Scrubbers gespült und als Slurry in den Reaktor rückgeführt. Die Kokspartikel werden abgezogen und liefern durch Verbrennen die für das Cracken notwendige Prozeßwärme.

Eine Weiterentwicklung ist das Flexi-Coking-Verfahren, bei dem der Koks in einem Vergaser in Gase umgewandelt wird.

Emissionen:

Gasförmige Emissionen: (CO, CO₂, NO_x, SO₂) und Staub aus dem Rauchgas des Ofens. Die Konzentrationen hängen von der Art des Brennstoffes (meist Erdgas oder Raffineriegas) und der technischen Ausstattung ab (wie z.B. NO_x-arme Brenner).

Abwasser: Beim Aufarbeiten der Cokerdestillate kann ein Kondensat mit H₂S anfallen. Die gebildeten Mengen hängen vom Schwefelgehalt des Einsatzes ab. Beim Schneiden des Kokses mit Wasserstrahl wird das Wasser mit Kokspartikel kontaminiert.

Feststoffe: Koksstaub.

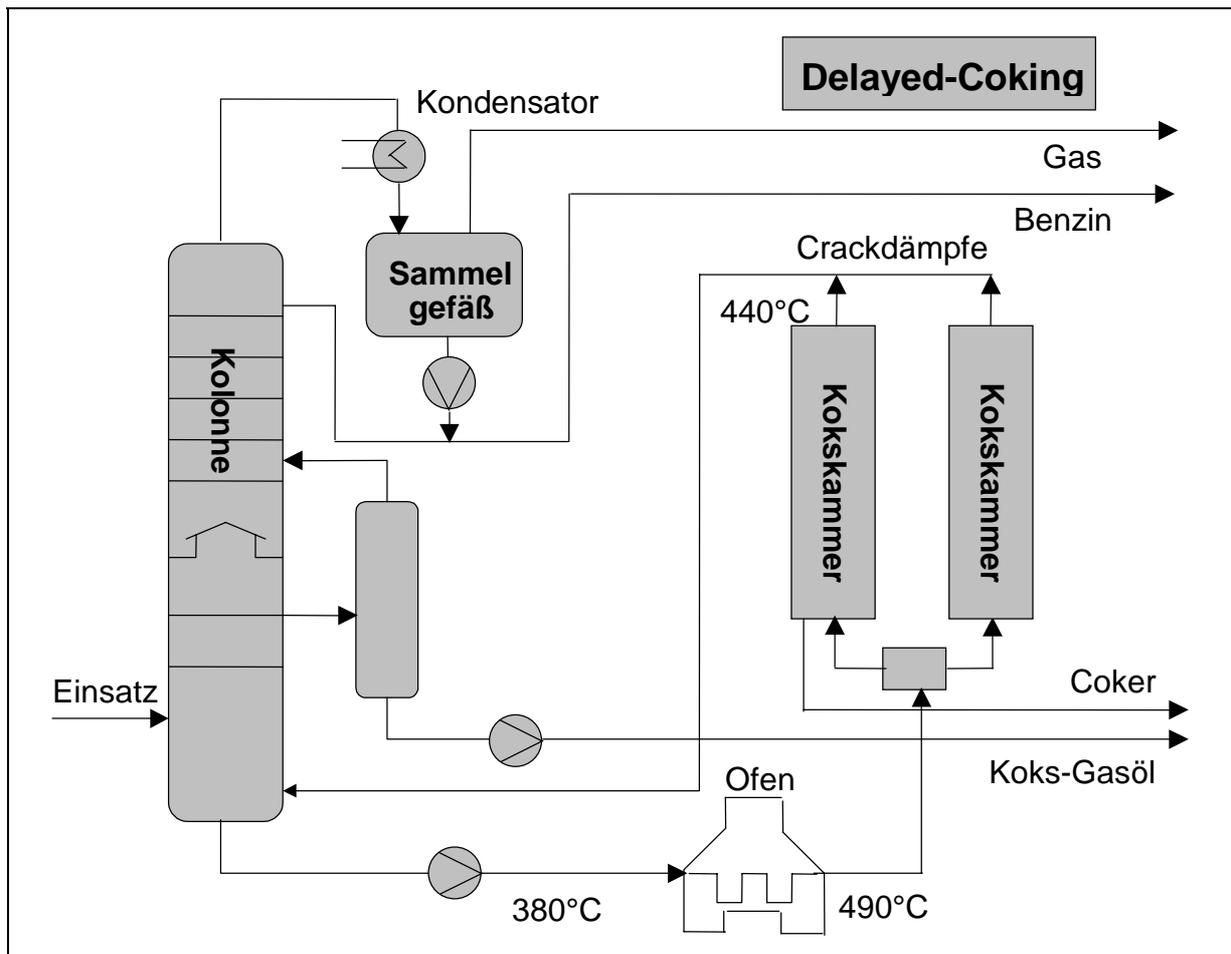


Abb. 18: Koker

2.2.16 Dämpferückgewinnung (Vapour recovery unit, VRU)

Kohlenwasserstoff- Dämpfe werden insbesondere bei der Lagerung, Verpumpung und Verladung von Rohölen und Ottokraftstoffen emittiert. Bei Lagerung in Festdachbehältern mit Gaspendelung und beim Bottomloading werden die Dämpfe im Gemisch mit Luft oder Inertgas gesammelt, die Kohlenwasserstoffe abgetrennt und in den flüssigen Zustand überführt.

Für die Rückgewinnung der Dämpfe stehen folgende Verfahren zur Verfügung:

- Absorption durch Waschen in schwereren Kohlenwasserstoffen
- Kondensation durch Kühlung und Kompression
- Adsorption an Aktivkohle (PSA-Verfahren)
- Membrantrennungsverfahren

Die beim Verladen von flüchtigen Produkten emittierten Dämpfe werden ohne VRU auf 0,05% des durchgesetzten Volumens geschätzt. Durch VR-Verfahren können über 99,9% oder Emissionsreduktionen auf unter 100 mg/Nm³ (mit zweistufigen Verfahren) erzielt werden.

Als Beispiel für ein adsorptives Verfahren ist die Rückgewinnung auf Aktivkohlebetten in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

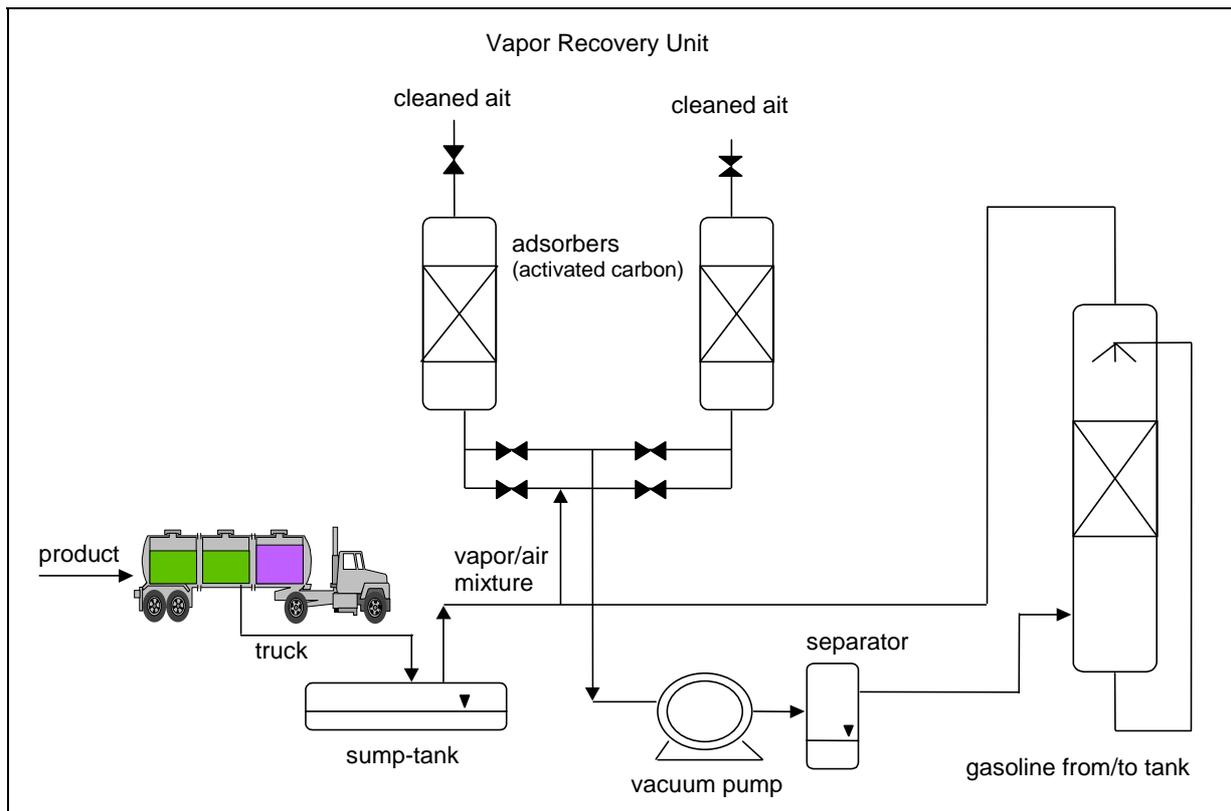


Abb. 19: Dämpferückgewinnungsanlage bei Bottomloading

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Adsorption der Kohlenwasserstoffe an Aktivkohle mit einer Reinigungsleistung von 99 %. Sobald das Aktivkohlebett des einen Reaktors gesättigt ist, wird auf den zweiten umgestellt und der bereits mit Kohlenwasserstoffen (KW) beladene Behälter durch Anlegen eines Vakuums regeneriert. Die Dämpfe werden danach in einer Füllkörperkolonne verflüssigt bzw. absorbiert. Der aus der Füllkörperkolonne austretende Gasstrom wird wieder dem Rohgasstrom zugeführt.

Beim kryogenen VR-System von z.B. BOC Gases werden die mit VOC beladenen Ströme in einem Kühlsystem mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Die kondensierten VOC's werden dann abgetrennt und wiederverwertet. Die Wirkungsgrade liegen bei >90 %.

Membranprozesse ermöglichen die Trennung der Kohlenwasserstoffe von Stickstoff, Wasserstoff und Methan. Wesentlich ist eine selektive Membran, die für KW durchlässiger als für die anderen Gase ist. Der KW-hältige Gasstrom wird zunächst komprimiert und dann abgekühlt. Der kondensierte Teil wird als Flüssigkeit für die Wiederverwertung gesammelt. Die nicht kondensierten Anteile des Dampf/Gas- Gemisches werden über eine selektive Membran aufgetrennt. Bei dem Verfahren der z.B. Membrane Technology and Research Inc. können Gasströme mit KW-Konzentrationen bis zu 5000 ppm behandelt werden. Wirkungsgrade von > 99% sind erreichbar.

Im Membranverfahren der Sterling SIHI Anlagentechnik GmbH sollen Gasströme in einem Konzentrationsbereich von 1000 ppm bis 90% behandelbar sein. In Abhängigkeit von der Art und Zusammensetzung können Gasströme mit Wirkungsgraden bis zu 99,99% gereinigt werden.

2.3 Die Raffinerie der OMV-AG in Schwechat

Der Ausbau der Raffinerie Schwechat zu einer komplexen Raffinerie begann in den 60er Jahren. In der einzigen Raffinerie Österreichs werden heimische Rohöle und vor allem importierte Rohöle unterschiedlichster Qualität verarbeitet. Im Rahmen eines Lohnverarbeitungsvertrages lassen auch internationale Ölfirmen ihre eingebrachten Rohöle raffinieren. Derzeit hat die Raffinerie eine Kapazität von 10 Millionen Tonnen und kann aufgrund der Konversionsanlagen alle Rohölqualitäten verarbeiten.

2.3.1 Rohstoffe und Produkte

2.3.1.1 Rohstoffe

In der Raffinerie Schwechat werden die einheimischen Rohöle OMV-A und OMV-P und die aus verschiedenen Ländern importierten Rohöle verarbeitet. Da die Förderung der österreichischen Rohöle rückläufig ist, versucht die OMV-Aktiengesellschaft durch Gewinnung im Ausland den Eigenförderanteil zu erhöhen. Die Produktion im Ausland in einer Menge von 1.110.000 Tonnen hat im Jahr 1997 die Inlandförderung von 927.000 Tonnen überschritten.

Wie stark die Förderung einheimischen Rohöles abgenommen hat, kann der Abb. 19 entnommen werden.

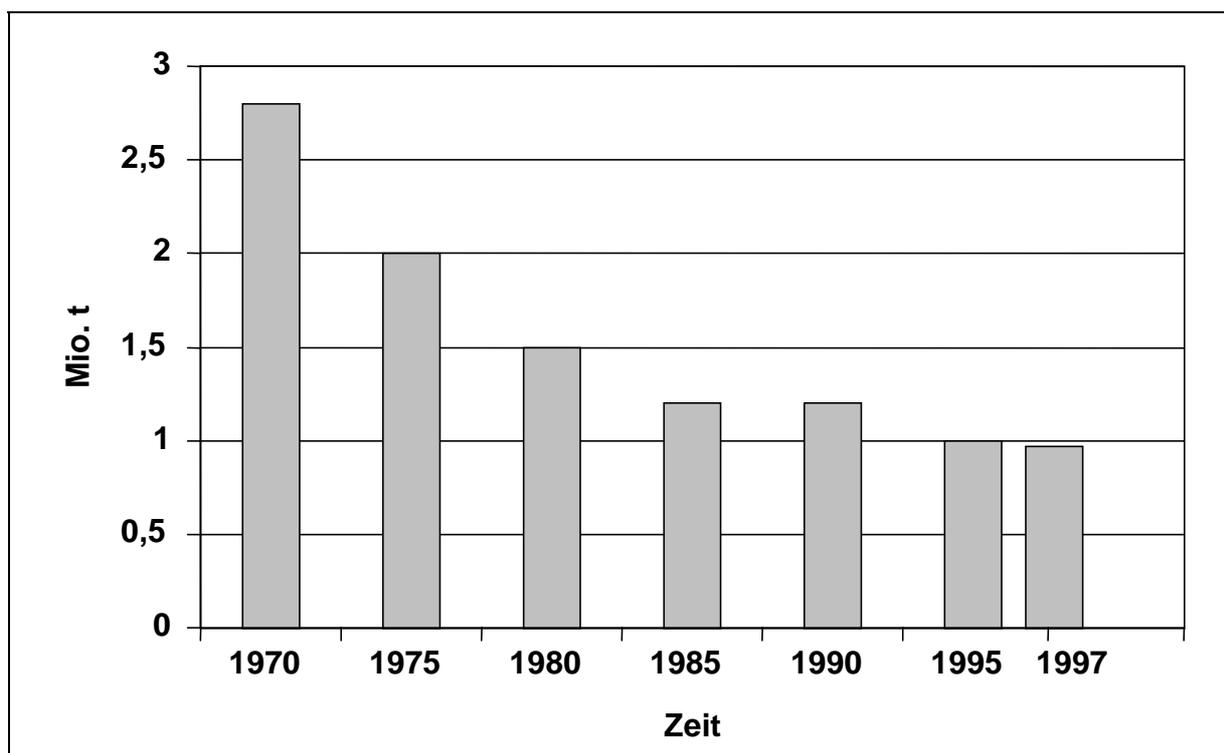


Abb. 20: Rohölförderung in Österreich [OMV AG, 1995]

Die Entwicklung bei den Rohölimporten zeigt, daß in der Raffinerie Schwechat Rohöle unterschiedlichster Qualität verarbeitet werden. Die in den letzten Jahren von der OMV-AG importierten Rohöle sind in Tab. 7 angeführt.

Tab. 7: Rohölimporte in Tonnen [OMV AG, 1997]

LÄNDER	1989	1992	1995	1997
Ägypten	432.697	-	-	-
Algerien	1.631.602	1.381.466	723.000	1.456.000
Angola	-	-	-	-
BRD	27	-	-	-
CSFR	-	8.950	-	-
Großbritannien	24.907	129.589	-	-
UdSSR	576.649	-	-	-
Irak	-	-	-	925.000
Iran	816.451	526.473	80.000	-
Jemen	253.783	472.350	-	-
Kamerun	87.000	-	-	-
Kasachstan	-	33.034	-	-
Kuwait	96.188	-	-	-
Libyen	1.065.184	917.806	1.338.000	1.223.000
Mexiko	235.358	502.454	-	-
Nigeria	394.764	1.772.437	417.000	123.000
Norwegen	97.489	-	-	-
Rußland	-	297.315	1.587.000	1.094.000
Saudi-Arabien	136.547	1.059.795	1.150.000	903.000
Syrien	89.351	308.158	382.000	-
Tschechien	-	-	57.000	46.000
Tunesien	79.917	-	-	411.000
VA Emirate	12.887	139.827	102.000	181.000
Sonstige	-	-	39	219
Gesamt	5.943.801	7.549.704	5.875.000	6.668.000

Die Hauptmengen stammen aus Nordafrika und Rußland. Die Kondensate und paraffinreichen Rohöle aus nordafrikanischen Ländern sind besonders schwefelarm. Aus Saudi-Arabien, Syrien, Iran und Irak werden meist asphalten- und schwefelreiche Rohöle bezogen, aus denen Bitumen hoher Qualität hergestellt wird.

Zusätzlich zu den von der OMV-AG importierten Rohölen werden noch weitere Rohöle aufgrund eines Lohnverarbeitungsvertrages mit den internationalen Ölkonzernen von den Firmen AGIP, BP, ESSO, MOBIL und SHELL über die AWP in die Raffinerie Schwechat gepumpt und dort zu Endprodukten verarbeitet.

Der durchschnittliche Schwefelgehalt bezogen auf die pro Land importierten Rohöle ist in Tab. 8 dargestellt.

Tab. 8: Durchschnittlicher Schwefelgehalt von Rohölimporten 1990 und 1997

Land	Durchschnittlicher Schwefelgehalt pro Land in % 1990	Durchschnittlicher Schwefelgehalt pro Land in % 1997
Algerien	0,02	0,07
Irak	-	1,93
Iran	1,81	1,89
Libyen	0,36	0,23
Mexiko	2,53	-
Nigeria	0,20	0,18
Rußland	1,76	1,20
Saudi-Arabien	2,58	2,42
Syrien	2,04	3,8
Tunesien	1,06	0,28
Vereinigte Arabische Emirate	0,07	0,15

In Tabelle 8 sind durchschnittliche Schwefelgehalte von Rohölimporten aus verschiedenen Ländern angeführt. Diese setzen sich aus unterschiedlichen Rohölqualitäten eines Landes zusammen und sind daher in Abhängigkeit von der Menge und der Rohölprovenienz von Jahr zu Jahr verschieden. So wurde 1990 nur eine Rohölsorte aus Rußland importiert, 1997 setzten sich die Importe aus der Qualität REB und einer schwefelärmeren Sorte zusammen.

Die afrikanischen Rohöle aus Algerien, Tunesien, Libyen und Nigerien sind schwefelarm. Aus dem Iran, Irak, Saudi-Arabien und Syrien wurden 1997 schwefelreiche Rohöle importiert.

2.3.1.2 Erdölprodukte aus der Raffinerie Schwechat

Die Raffinerie Schwechat produzierte in den Anfängen überwiegend Heizöle, Kraftstoffe, Schmierstoffe und Bitumen. Mit dem Import von Russischem Rohöl, das mehr Schwefel und Benzin enthält als die heimischen Rohöle, mußten Anlagen zur Raffination und Veredelung des Benzins errichtet werden. In der Folge wurden Konversionsanlagen errichtet, um den steigenden Bedarf an Kraftstoffen decken und auch petrochemische Grundstoffe erzeugen zu können. Die Erzeugung von Lösungsmitteln und die Gewinnung von Naphthensäuren wurde vor Jahren eingestellt.

Die Schmierstoff-Produktion wurde 1996 aus der Raffinerie Schwechat ausgegliedert und erfolgt in einer eigenen Blendinganlage nahe dem Tanklager Lobau.

Derzeit werden in der Raffinerie Schwechat folgende Produkte erzeugt:

- Wasserstoff
- Flüssiggas (LPG)
- Ethen, Propen, Butadien, MTBE
- Ottokraftstoffe Regular (Normal), Eurosuper und Super Plus
- Flugturbinenkraftstoff JetA1
- Dieselmotorkraftstoff und Spezialdieselmotorkraftstoff (SADK) für das Kundengeschäft
- Heizöl extraleicht

- Rückstandsheizöle
 - Heizöl leicht
 - Heizöl schwer
 - Sonderbrennstoff für die Zementindustrie und für Kraftwerke mit einer Rauchgasreinigung
- Destillatbitumen und Polymermodifiziertes Bitumen (PMB) für den Straßenbau; Oxidationsbitumen für die Industrie
- Schwefel

Die Entwicklung in der Produktpalette seit 1985 kann aus den nächsten Abbildungen entnommen werden.

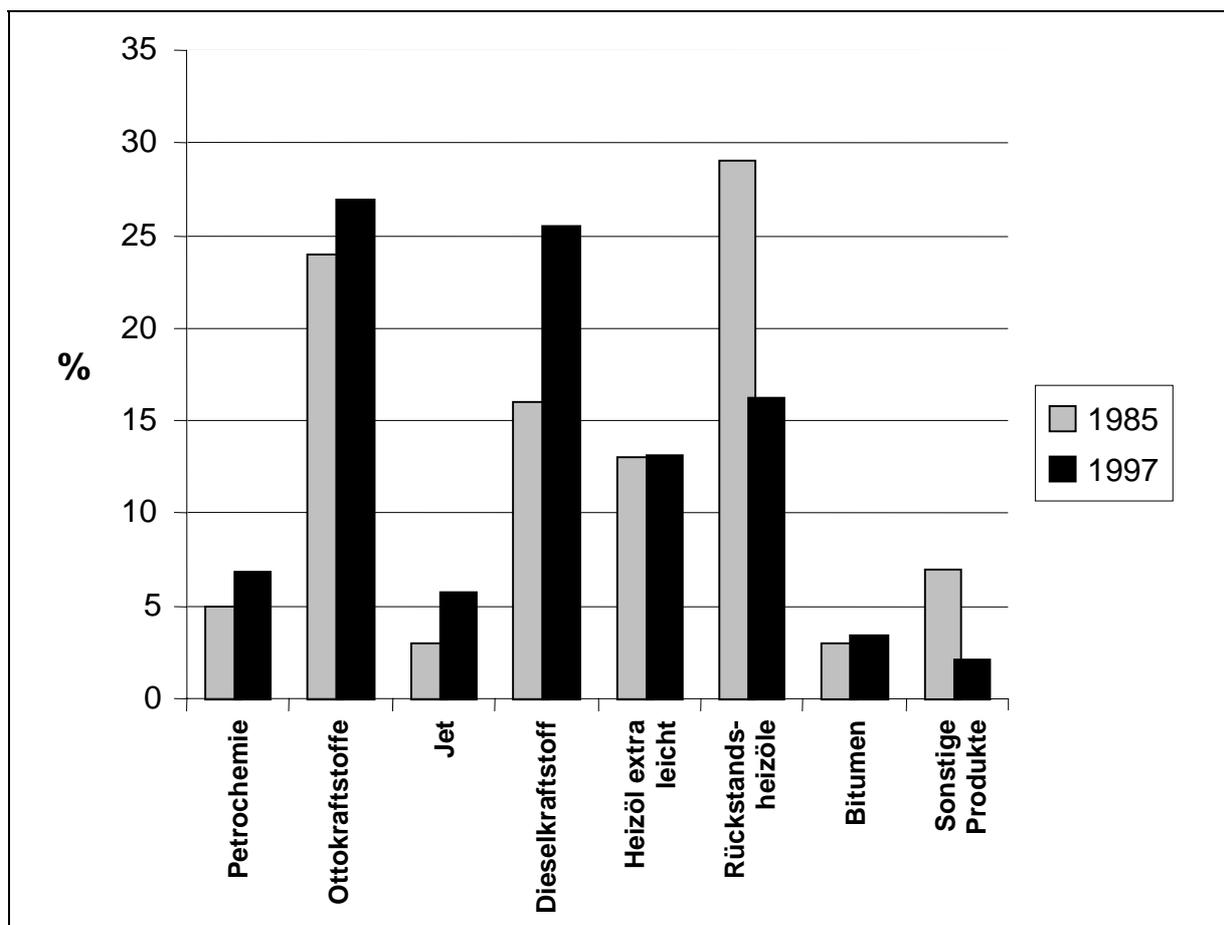


Abb. 21: Produktpalette Raffinerie Schwechat: Vergleich 1985 [OMV AG Kommunikation, 1995] und 1997

Der Produktanteil der Kraftstoffe lag 1985 bei 43 % und stieg auf 59 % im Jahr 1997 an. Der stärkste Anstieg ist beim Diesekraftstoff zu verzeichnen. Die Erzeugung der Rückstandsheizöle mit 29 % im Jahr 1985 wurde bis 1997 auf 16 % gedrosselt. Diese Reduktion bei den Rückstandsheizölen wurde möglich, weil Rohöle mit geringeren Rückstandsanteilen importiert werden, mehr Vakuumdestillat durch Umbau der Vakuumdestillationsanlage für Deepcut-Fahrweise hergestellt und mehr Vakuumdestillat in Kraftstoffe konvertiert werden.

Im Jahr 1994 war der Gesamtausstoß aus der Raffinerie Schwechat höher als in den vorhergehenden aber auch nachfolgenden Jahren 1995 und 1996. Die Produktion an Ottokraftstoffen war mit 2.441.000 Tonnen am höchsten von allen 90er Jahren. Der über den Bedarf in Österreich hinausgehende Überschuss wird in die benachbarten Länder exportiert. Rückstandsheizöle wurden entsprechend dem sinkenden Marktbedarf weniger erzeugt.

Tab. 9: Absatz aus Raffinerie Schwechat in 1.000 t [OMV AG, 1997]

	1993	1994	1995	1996	1997
Petrochemieprodukte	519	565	545	603	616
Ottokraftstoffe	2.221	2.441	2.270	2.305	2.417
Jet	398	405	439	492	510
Dieselmkraftstoff	1.717	1.817	1.928	1.914	2.288
Heizöl extra leicht	1.236	1.105	1.055	1.026	1.179
Rückstandsheizöle	1.645	1.445	1.453	1.445	1.451
Bitumen	275	309	258	254	303
Sonstige Produkte	218	208	194	209	191
Gesamt	8.229	8.295	8.142	8.248	8.955

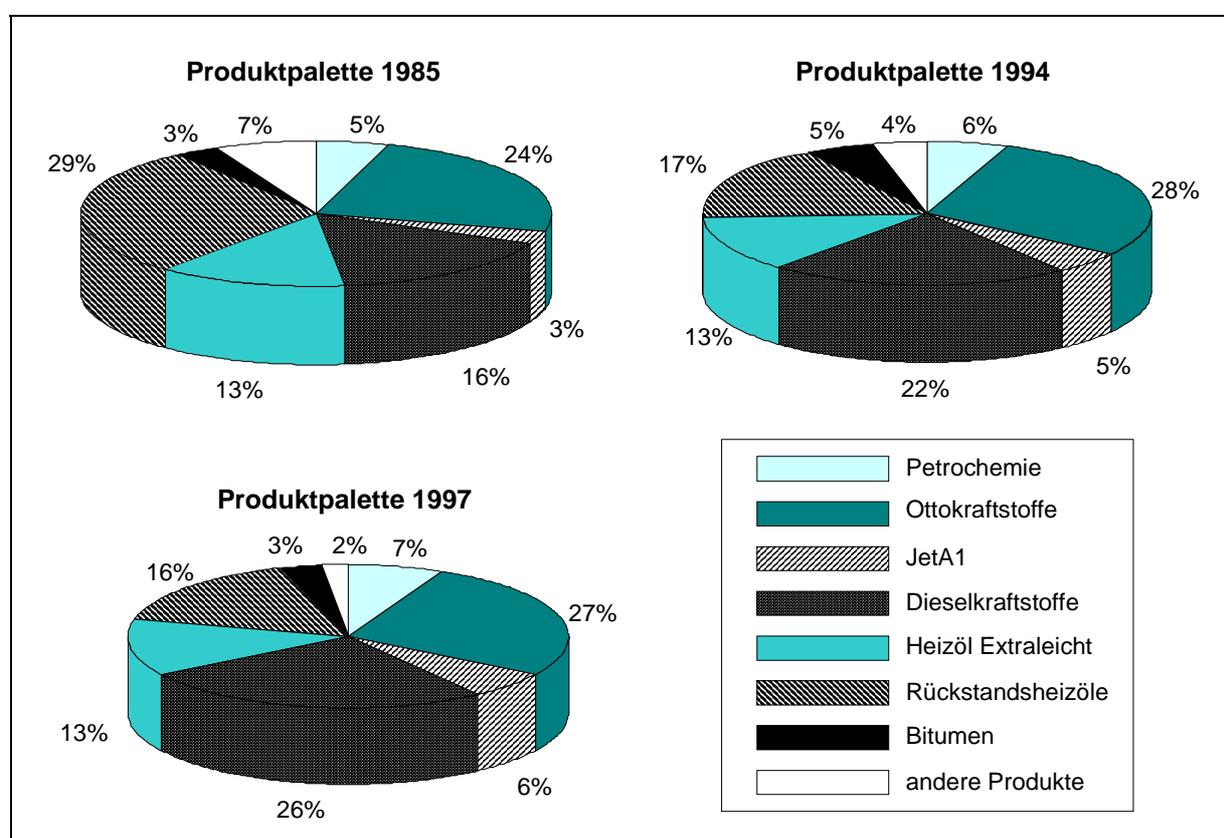


Abb. 22: Produktpalette der Raffinerie Schwechat in den Jahren 1985, 1994 und 1997

Die Zuwächse sind auf die gesteigerte Produktion an Petrochemie-Grundstoffen und Kraftstoffen zurückzuführen. Die in der Raffinerie produzierten Mengen reichen aus, um einen wesentlichen Teil (durchschnittlich 60 %) des Bedarfes in Österreich zu decken.

Bei den Mitteldestillaten Dieselmkraftstoff und Heizöl Extraleicht und beim Bitumen ist der Bedarf größer als der Raffinerieausstoß.

Tab. 10: Bedarf an Erdölprodukten in Österreich in 1.000 Tonnen [Erdöl Erdgas Kohle, 1998]

	1995	1996	1997
Ottokraftstoffe	2.394	2.205	2.092
Dieselmotortreibstoff	2.854	3.056	3.280
Gasöl für Heizzwecke (HEL)	1.658	1.956	1.907
Rückstandsheizöle	1.965	1.762	1.862
Schmiermittel	86	105	108
Bitumen	440	492	542

1970 wurden in Österreich etwa 1,1 Mio. Tonnen, 1985 1,5 Mio. und 1990 bereits 2,1 Mio. Tonnen Dieselmotortreibstoff benötigt. 1994 überstieg der Verbrauch an Dieselmotortreibstoff mit 3 Mio. Tonnen erstmals den Verbrauch an Ottokraftstoffen. Der Bedarf an Ottokraftstoffen in Österreich ist weiterhin sinkend.

2.3.2 Anlagen und deren Kapazitäten

Tab. 11: Raffinerie Schwechat [OMV AG Kommunikation, 1995]

	Anzahl	Anlagen	Kapazität [t/Jahr]
Destillation	2	Rohöldestillationen	10.000.000
	2	Vakuumdestillationen	3.728.000
	2	Gasverarbeitungsanlagen mit integrierten Gaswäschen	408.000
Entschwefelung	3	Benzinhydrierungen	2.055.000
	3	Entschwefelungsanlagen für Kerosin, Gasöl und Vakuumdestillat	3.600.000
	1	Entparaffinierungsanlage (KEP)	560.000
	2	Clausanlagen	74.600
Veredelung und Konversion	1	Leichtbenzinoisomerisierung	533.000
	2	Katalytische Reformer, davon 1 Semiregenerativer und 1 CCR-Platformer	1.366.000
	1	Katalytischer Cracker (FCC)	1.313.500
	1	Visbreakeranlage	1.020.000
	1	Ethylenanlage (Steamcracker)	345.000
	1	Butadienextraktionsanlage	48.000
	1	Methyl-Tertiär-Butyl-Etheranlage	67.000
	1	Wasserstoffanlage (PSA)	3.600 Nm ³ /h
Mischung (Blending)	1	Bitumenoxidation und eine Anlage für polymermodifiziertes Bitumen	62.000 12.000
	1	Ottokraftstoff-Mischanlage	700 m ³ /h
	1	Mitteldestillat-Mischanlage	1.200 m ³ /h
	1	Lagerkapazität gesamt davon Schwechat Wien-Lobau St. Valentin	3.560.000 m ³ 1.400.000 m ³ 1.645.000 m ³ 515.000 m ³

	Anzahl	Anlagen	Kapazität [t/Jahr]
Energie	2	Kraftwerke	180 Megawatt
		Elektrischer Teil Hochdruckdampf Fernwärme thermisch	
Umwelt	1	Rauchgasentschwefelungsanlage	660.000 Nm ³ /h
	4	Hochfackeln	770 t/h
	2	Bodenfackeln	135 t/h
	2	Abwasserreinigungsanlagen	750 + 2.600 m ³ /h
	1	Osmose zur Wasseraufbereitung	3 x 220 m ³ Permeat/h

Die Raffinerie Schwechat ist eine äußerst komplexe Raffinerie mit einem sehr hohen Konversionsgrad.

2.3.3 Verfahrensüberblick

Das anschließend abgebildete Fließschema gibt einen Überblick über die derzeit bestehenden Anlagen der Raffinerie Schwechat:

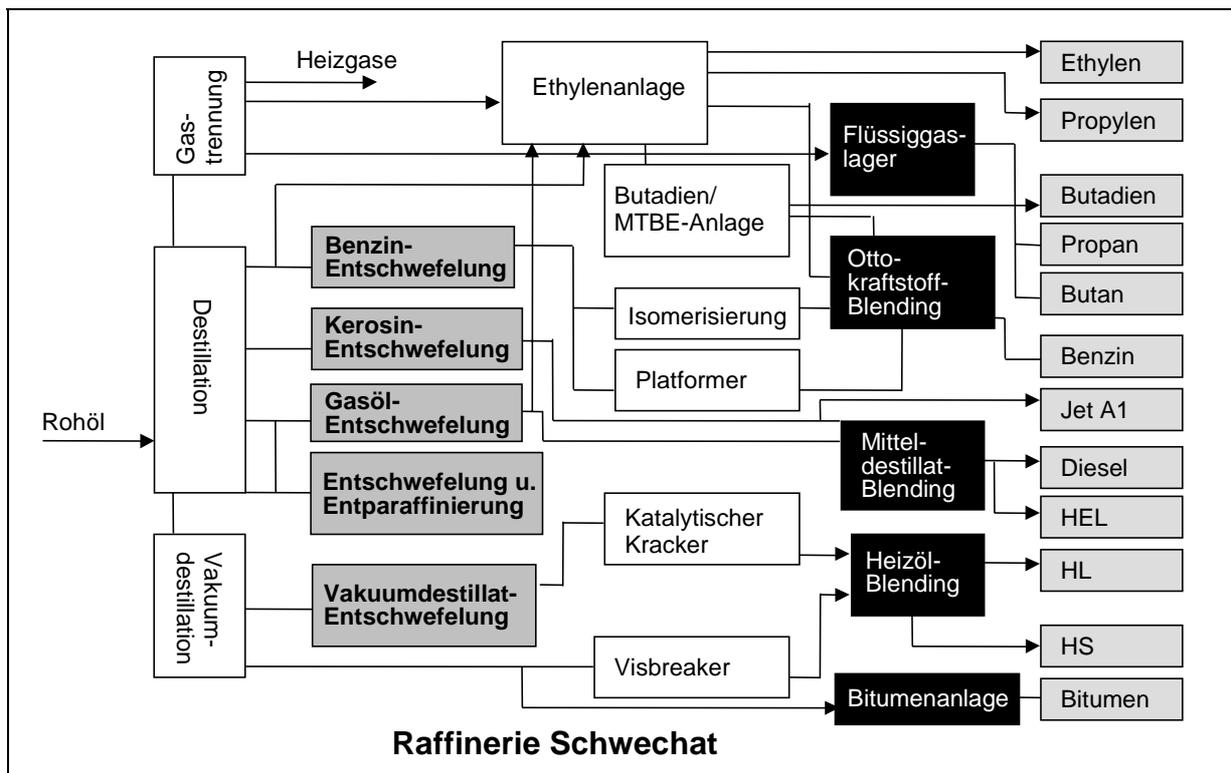


Abb. 23: Flußdiagramm der Raffinerie Schwechat [OMV AG Kommunikation, 1995]

2.3.4 Spezielle Anlagen in der Raffinerie Schwechat

2.3.4.1 Katalytische Entparaffinierung (KEP-Anlage)

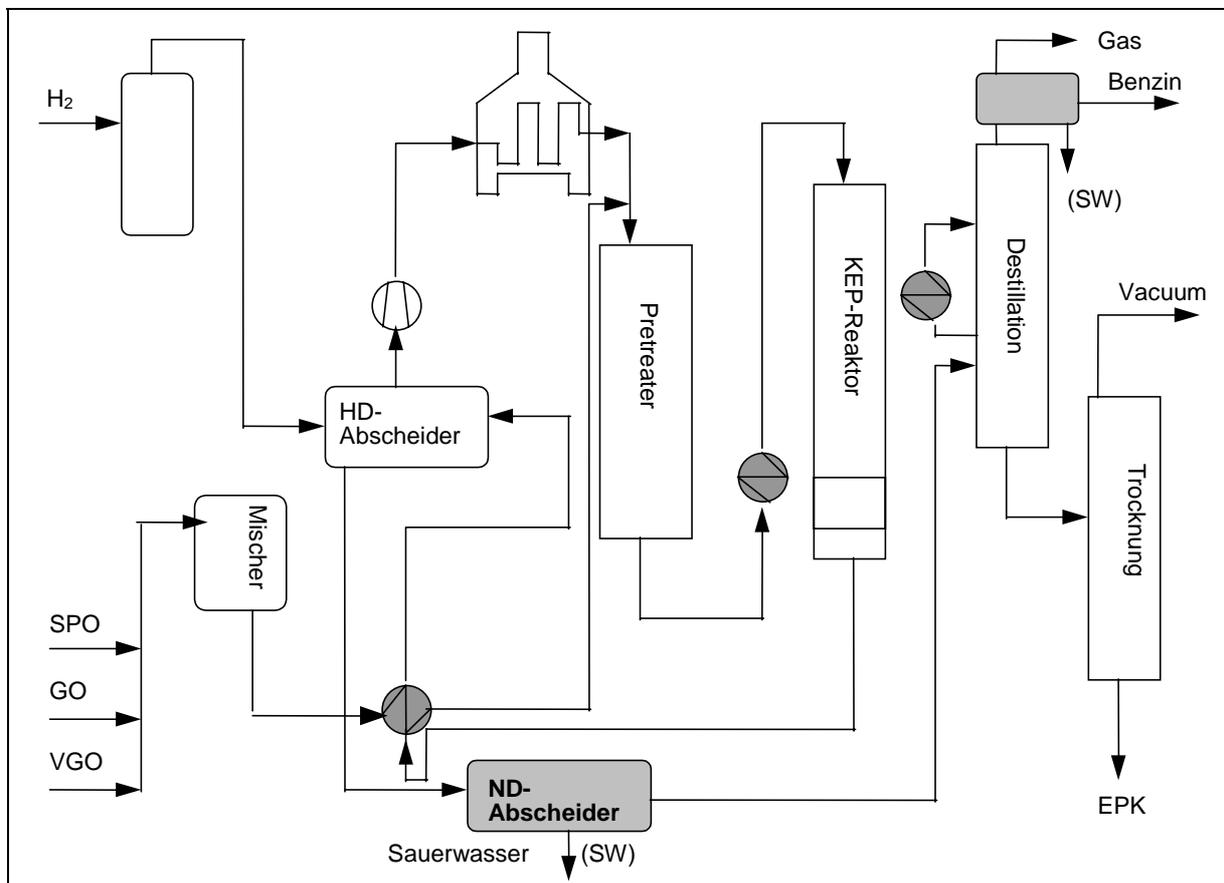


Abb. 24: Katalytische Entparaffinierung

In der katalytischen Entparaffinierungsanlage werden Spindelöle und Gasöle aus der Rohöldestillation entparaffiniert, um deren Kälteverhalten zu verbessern. Dabei werden die in den Spindel- und Gasölen enthaltenen langkettigen Normalparaffine an Katalysatoren selektiv zu kürzeren Bruchstücken gekrackt. Dieser selektive Crackprozess erfolgt in zwei Stufen:

In der ersten Stufe werden in einem Pretreater Stickstoff- und Schwefelverbindungen mit Wasserstoff über einen Nickel-Molybdän-Katalysator unter Bildung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff sowie gesättigten Kohlenwasserstoffen reduziert.

In der zweiten Stufe werden im katalytischen Entparaffinierungs-Reaktor die langkettigen Normalparaffine auf einem Zeolith-Katalysator, welcher gleichzeitig ein Hydriermetall (z.B. Nickel) enthält, selektiv einem Hydrocracking unterzogen. Dieser zweiten Stufe ist als Posttreater nochmals ein Ni-Mo-Katalysator zur Absättigung nicht aushydrierter Bruchstücke nachgeschaltet. Die Reaktionen finden bei Temperaturen zwischen 350 und 400 °C und Drücken zwischen 50 und 100 bar statt. Die aus dem katalytischen Entparaffinierungs-Reaktor erhaltenen Komponenten werden im Hochdruckabscheider in Gas, welches als Kreislaufgas in den Prozess zurückgeführt wird, und Flüssigkeit getrennt. Die flüssige Phase wird in einem Niederdruckabscheider noch in Sauerwasser und Kohlenwasserstoff getrennt. Die auf diese Weise gewonnenen Kohlenwasserstoffe werden nun in einer Destillationskolonne in Gas, Benzin und entparaffinierte Komponenten aufgetrennt. Dabei wird die entparaffinierte Komponente noch in einer Trocknungskolonie auf den für die nachfolgende Weiterverarbeitung notwendigen Trocknungsgrad eingestellt.

2.3.4.2 Wasserstoff-Reinigungsanlage, PSA-Anlage

Zweck dieser Anlage ist, mit dem von Union Carbide patentierten DWA-Verfahren (Druckwechseladsorption) aus 3.700 Nm³/h Einsatzgas (mit einem H₂-Gehalt von mind. 85 % Vol und bei einem Druck zwischen 37 und 47 bar) 2.400 Nm³/h Produktwasserstoff mit einer Reinheit von 99,5 % und einem Druck von 35 bar und einer Temperatur von 45 °C zu erzeugen. Das anfallende Restgas (1.300 Nm³/h, mit 3 bar und 30 °C) enthält noch ca. 60 % Vol Wasserstoff, 1,4 % Vol H₂S und ca. 40 % Vol höhersiedende C₁- bis C₆- KW und wird zum Heizgasnetz geleitet.

Um reinen Wasserstoff zu gewinnen werden beim DWA-Verfahren Verunreinigungen wie C₁, C₂, C₃, C₄ und schwere Kohlenwasserstoffe bei hohem Druck adsorbiert und bei niedrigem Druck desorbiert. Das Verfahren arbeitet mit wiederholtem Wechsel der beiden Grundschritte ohne Anwendung von Wärme.

Der Reinstwasserstoff wird zur Reduktion von Schwefeldioxid aus der REA-Anlage (zwecks Schwefelerzeugung nach Claus) verwendet. Überschüssiger Reinstwasserstoff wird verkauft.

2.3.5 Umwelttechnische Anlagen

2.3.5.1 Die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA)

Der Energiebedarf der Raffinerie von etwa 600 Tonnen Dampf pro Stunde und rund 70 MW elektrische Energie wird vor allem durch die Verfeuerung von schweren Rückständen mit einem Schwefelgehalt von drei bis sechs Prozent in zwei werkseigenen Kraftwerken (HKW1 und HKW2) gedeckt. Der Einsatz dieser Brennstoffe erfordert eine Rauchgasentschwefelungsanlage. Die in der Raffinerie Schwechat verwendete Anlage arbeitet nach dem Wellmann-Lord-Verfahren.

Die Rauchgasentschwefelungsanlage nach dem Wellmann-Lord-Verfahren ist in zwei selbstständige Anlagenteile gegliedert. Im Absorptionsteil, der eigentlichen Gasreinigung, wird das Schwefeldioxid-hältige Rauchgas (Rohgas) im Gegenstrom mit Natriumsulfitlösung gewaschen. Schwefeldioxid wird unter der Bildung von Natriumbisulfit absorbiert. Die beladene Lösung wird in den Regenerationsteil der Rauchgasentschwefelungsanlage geleitet. In diesem Anlagenteil wird Schwefeldioxid thermisch aus der mit Bisulfit beladenen Lösung ausgetrieben. Die so erhaltene regenerierte Lösung gelangt im Kreislauf zurück zur Absorption.

Im Absorptionsteil der Rauchgasentschwefelungsanlage werden die Rauchgase im Rohgasmischer zusammengeführt. Danach wird der Gasstrom auf zwei parallele Stränge aufgeteilt. Erster Bauteil jedes Stranges ist ein Elektrofilter. Nach der Staubabscheidung im Elektrofilter durchströmt das Gas einen regenerativen Gaswärmetauscher, den sogenannten GAVO. Die Wärme des heißen Rohgases wird ausgenutzt, um das aus der Gaswäsche kommende kalte Reingas aufzuwärmen. Nach dem GAVO tritt das Rauchgas in den Absorptionsturm ein. In der über einem Vorwäscher liegenden eigentlichen Wäscherzone wird das Rauchgas im Gegenstrom mit Natriumsulfitlösung umgesetzt. Die mit Schwefeldioxid beladene Lösung wird zu den Puffertanks bzw. zur Regeneration verpumpt. Nach den Absorbern sind die Rauchgasgebläse angeordnet, die das Reingas aus dem Absorber saugen und über den GAVO zum Reingassammler bzw. weiter zum Kamin fördern. Im Regenerationsteil der Rauchgasentschwefelungsanlage wird die beladene Waschlösung in die Verdampfer transportiert. In den mit Zwangsumlauf ausgestatteten Verdampfer werden Schwefeldioxid und Wasserdampf ausgetrieben. Die gebildete Kristallsuspension gelangt aus den Verdampfern in den Auflösetank. In diesem Tank wird die für den Anlagenbetrieb gewünschte Salzkonzentration wieder eingestellt. Das am Kopf der Verdampfer ausgetriebene Schwefeldioxid wird nach der Wasserabscheidung zur Claus-Anlage geführt. Über Nebenreaktionen gebildetes Natriumsulfat wird über ein eigenes Austragungssystem bei Bedarf entfernt.

- Technische Daten:

- Rohgas zur Rauchgasentschwefelungsanlage

Menge 150.000 bis 2 x 330.000 m³/h

Temperatur..... 160 bis 180 °C

SO₂-Gehalt 4 bis 7 g/m³

- Reingas aus Absorption

Temperatur..... 120 °C

Entschwefelungsgrad 90 %

SO₂-Gehalt 0,4 - 0,7 g/m³

- Schwefeldioxid (Reichgas) aus Regeneration

Menge max. 2.940 kg/h

SO₂-Gehalt 95 % Vol.

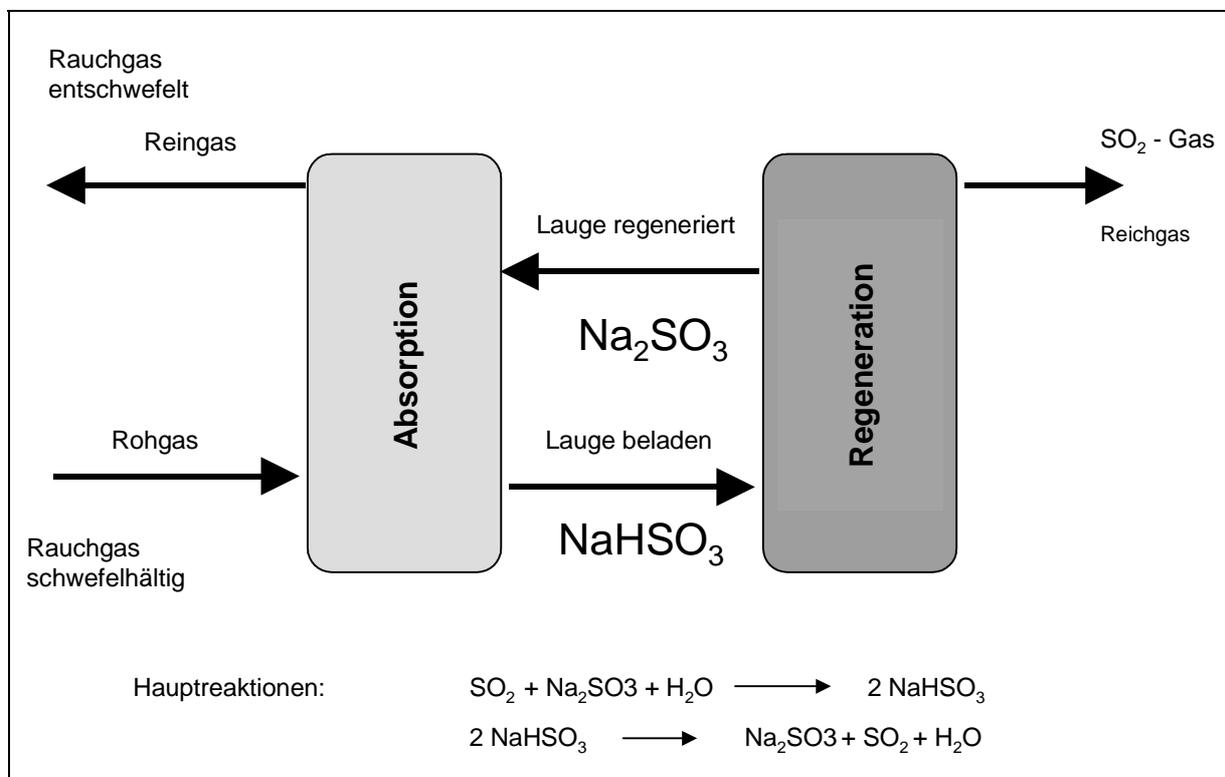


Abb. 25: Rauchgasentschwefelung nach Wellmann-Lord

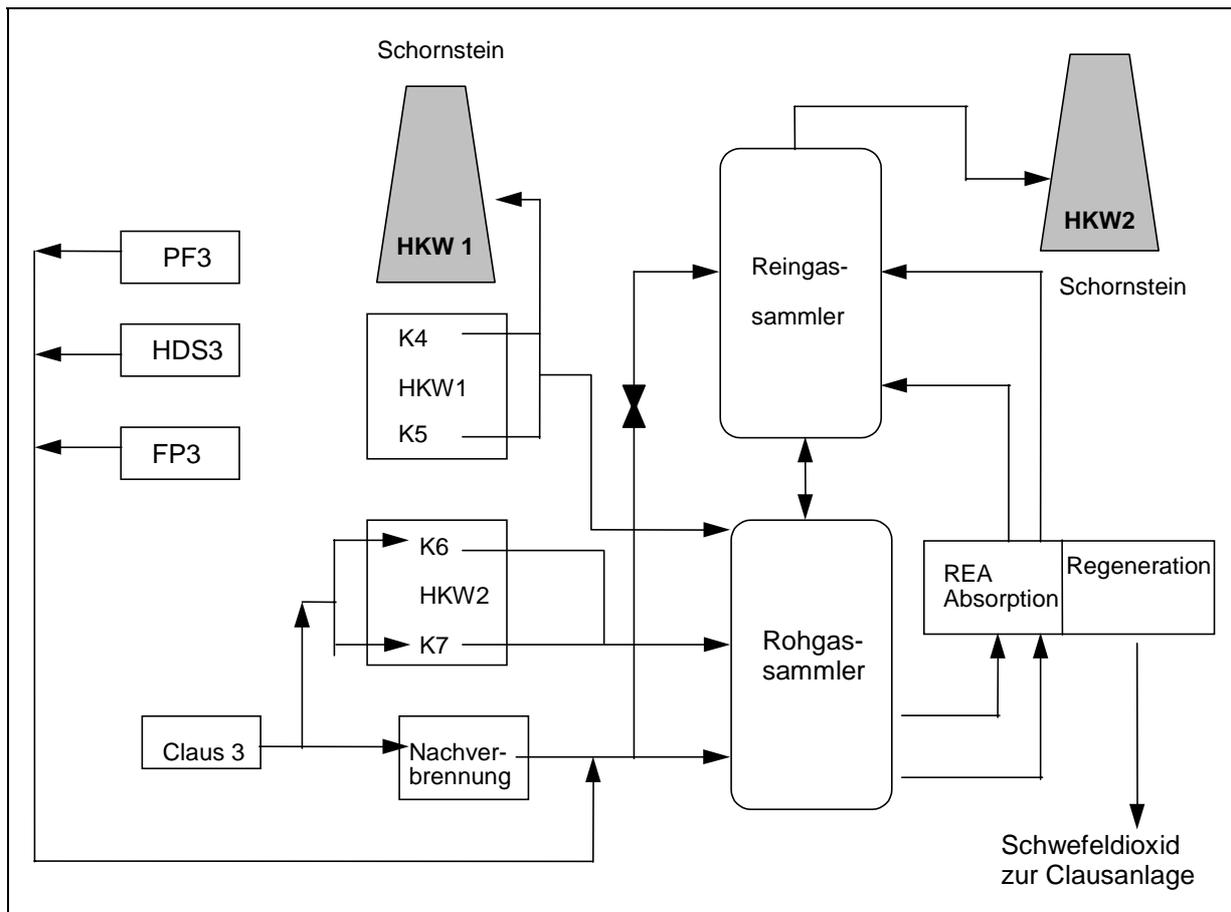


Abb. 26: Rauchgas-Sammelsystem

2.3.5.2 Wasseraufbereitung mittels Membrantechnologie (Umkehrosmose)

Das aus den OMV eigenen Brunnen geförderte Rohwasser wurde bis zu dem Zeitpunkt der Installation der Umkehrosmose nach dem Wirbos-Verfahren entkarbonisiert und über die Vollentsalzung zu Kesselspeisewasser aufbereitet.

Probleme mit der Entsorgung des Wirbosandes und der hohe Chemikalienverbrauch bei der Wasseraufbereitung haben zum Bau der Umkehrosmose-Anlage geführt. Die neu eingerichtete Umkehrosmose ersetzt die bestehende Entkarbonisierung nach dem Wirbos-Verfahren und dient gleichzeitig als Vorentsalzungsstufe vor der bestehenden Vollentsalzungsanlage.

Das Rohwasser wird in spiralgewickelten Polyamid-Membranen (594 Stück) auf 3 Umkehrosmose-Straßen mit einer Leistung von je 220 m³/h gereinigt. Der maximale Betriebsdruck beträgt 20 bar. Die Chloridrückhalterate bei einem 2.000 ppm NaCl-Standard betrug 99 %.

In der Anlage wird im Normalfall Mischwasser aus vier Brunnen verarbeitet. Die Anlage wurde jedoch so konzipiert, daß das Wasser auch aus jedem einzelnen Brunnen aufbereitet werden kann.

2.3.5.3 Abwasserreinigung

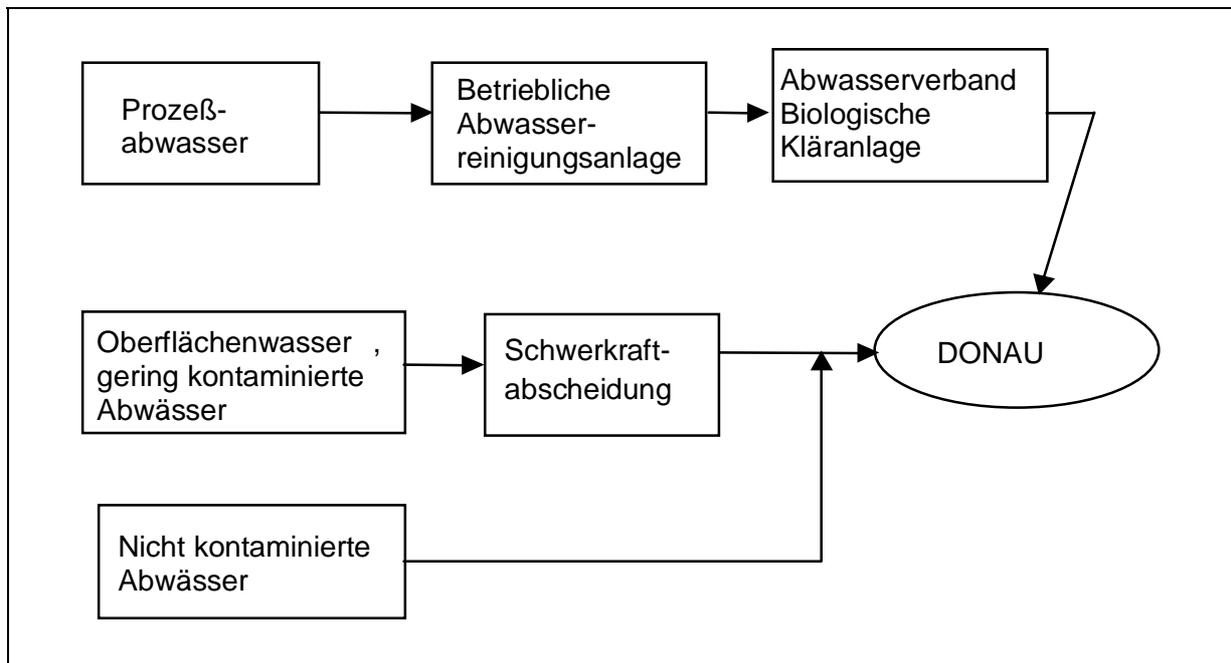


Abb. 27: Blockschema der Abwasserreinigung

Das Prozeßabwassersystem dient zur Sammlung der mit Kohlenwasserstoffen, Laugen, Phenol und Salzen belasteten Abwässer. Außerhalb der Anlagenbereiche werden diese Abwasserströme über vier getrennte oberirdische Stränge - von insgesamt 23 über das Raffineriegelände verteilten Pumpstationen - der betriebseigenen Abwasseranlage zugeleitet. Die Entsorgung erfolgt nach einer jeweiligen Grobstoffabscheidung über einen Schwerkraftabscheider in einer biologischen Gemeinschafts-Kläranlage (mit umliegenden Ortsgemeinden).

Oberflächenwasser und gering kontaminierte Abwässer enthalten geringe Ölsuren. Nach Abtrennung wird das gereinigte Wasser, das die geforderten Grenzwerte erfüllt, in den Vorfluter geleitet.

Nicht kontaminierte Abwässer sind Kraftwerks- und Kühlwässer. Mit dem Konzentrat aus der Umkehrosiose werden diese Abwässer ebenfalls in den Vorfluter geleitet. Oberflächenwässer und reine Abwässer werden in einem aus Sicherheitsgründen gefluteten Kanalsystem geführt. Alle Ableitungen erfolgen grundsätzlich unterirdisch, wobei auch sämtliche Einläufe zum Schutz gegen Eindringen von explosiven Gasgemischen getaucht ausgeführt wurden. Im Falle starker Regengüsse wird das Oberflächenwasser in Rückhaltebecken gespeichert. Dieses System dient auch der Ableitung von Feuerlöschwasser im Brandfall und kann im Bedarfsfall von den Rückhaltebecken wiederum in das Feuerlöschsystem eingespeist werden.

2.3.5.4 Das Fackelnetzsystem der Raffinerie Schwechat

Die an undichten Stellen in Anlagen anfallenden Gase werden in das Fackelnetzsystem eingespeist. Diese Gase werden von der Fackelgas-Rückgewinnungsanlage abgesaugt und in den beiden vorhandenen Kraftwerken zur Energieerzeugung (Strom und Dampf) genutzt.

Unter Abfackeln versteht man das Abbrennen von Gasen, die bei einem plötzlichen Gebrechen und Ausfall von Anlagen in großen Mengen anfallen und nicht konventionell aufgearbeitet werden können. Das Fackelgassystem ist ein Bestandteil des Sicherheitskonzeptes einer jeden Raffinerie.

Bei technischen Problemen einer gasbringenden Verfahrensanlage werden die Gase aus Gründen der Anlagensicherheit ebenfalls in das Fackelsystem eingebracht. Überschreitet die eingebrachte Gasmenge die Leistung der Rückgewinnungsanlage, so muß abgefackelt werden. Kleinere Gasmengen, wie sie bei geplanten Anfahr- bzw. Abfahrvorgängen von Produktionsanlagen anfallen, werden in zwei Bodenfackeln verbrannt. Fallen jedoch Fackelgasmengen an, die über der Aufnahmeleistung der Rückgewinnung und der Bodenfackeln zusammen hinausgehen, müssen diese Überschußmengen aus Sicherheitsgründen mit Hilfe der Hochfackeln verbrannt werden. Hochfackeln verbrennen das jeweilige Gasgemisch zu mehr als 99,5 %. Um die Verbrennung mit möglichst geringer Rußbildung durchführen zu können, wird nach dem Prinzip der Wasserstrahlpumpen mit Dampfejektoren Umgebungsluft angesaugt und damit die Sauerstoffzufuhr in die Flamme erhöht. Allerdings ist zu Beginn des Abfackelungsprozesses eine Rußbildung nicht zu vermeiden, da erst der nötige Dampf zugemischt werden muß. Die vier Hochfackeln weisen eine Gesamtkapazität von 770 t/h auf, die zwei Bodenfackeln sind für 135 t/h ausgelegt.

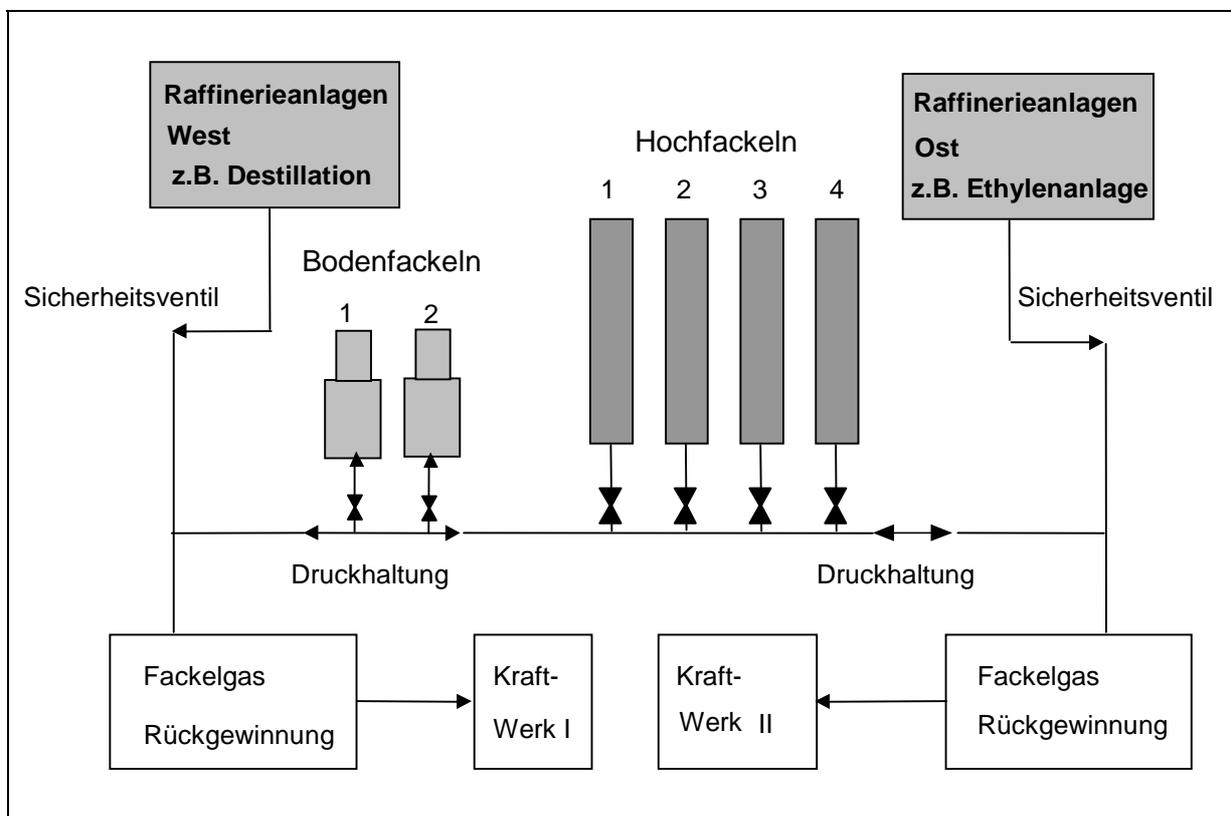


Abb. 28: Fackelgasnetz

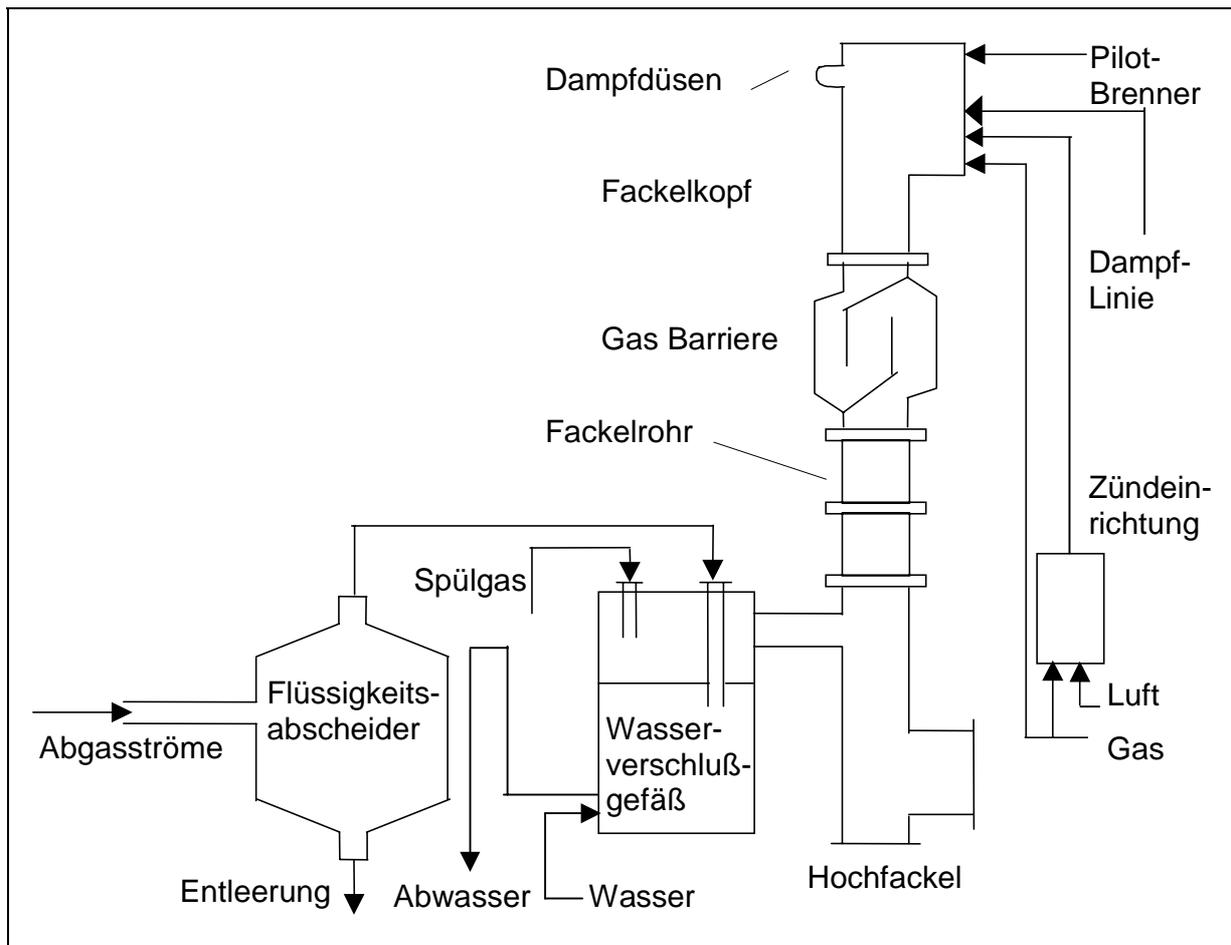


Abb. 29: Prinzip einer Hochfackel

2.3.6 Kalorische Kraftwerke, Heizkraftwerk I und II

Die beiden kalorischen Kraftwerksanlagen verfügen über eine Kapazität von ca. 1.250 t/h Dampf und 190 MW elektrische Leistung. Als Brennstoff werden neben Raffinerie-Gasen auch schwere Heizölkomponenten verwendet. Die Rauchgase des HKW 1 und HKW 2 werden bei Verfeuerung von Flüssigbrennstoff in der Rauchgasentschwefelungsanlage gereinigt.

Heizkraftwerk I:

Für die Versorgung der Raffinerie mit Energie wurde 1960 das betriebseigene Heizkraftwerk I in Betrieb genommen. Die Dampfversorgung der Raffinerieanlagen erfolgt über zwei Dampfnetze verschiedener Druckstufen: ein 12 bar Netz für Prozeßdampf und ein 4 bar – Netz für Heizdampf. Die installierte Leistung beträgt:

- Dampf 750 t/h
- Strom 120 MW

Heizkraftwerk II:

Durch die stetige Weiterentwicklung des Energiebedarfes in der Raffinerie, ausschlaggebend hierfür war vor allem die Neuplanung einer zweiten Ethylenanlage, wurde ein neuerlicher Ausbau der Dampf- und Stromerzeugung, durch Errichtung eines zweiten Heizkraftwerkes notwendig.

Leistungen des Kraftwerkes:

- Dampf: 2 Kessel mit je 250 t/h max. Dauerleistung
- Strom: 2 Doppelentnahme-Kondensationsturbinen mit je 35 MW

Nach dem Ausbau des zweiten Heizkraftwerkes 1979 wurden Anlagenteile des HKW I stillgelegt.

Derzeit (1998) verfügbare Leistung:

- 5 Kessel a 250 t Hochdruckdampf
- 4 Dampfturbinen a 35 MW
- 1 Dampfturbine 16,5 MW

Unter Normalbedingungen sind 4 Kessel in Betrieb und einer in stand by.

- Dampferzeugung

Bauart:	zwei Sammelschienenkraftwerke	
Anlagen bestehend aus:	<i>Kraftwerk I</i>	
	3 Kessel, max. Leistung je	250 t/h
	installierte Gesamtleistung	750 t/h
	<i>Kraftwerk II</i>	
	2 Kessel, max. Leistung je	250 t/h
	installierte Gesamtleistung	500 t/h

Gesamtleistung beider Kraftwerke 1.250 t/h

Auslegung:	Kraftwerk I	Kraftwerk II
Konzessionsdruck	85 bar	133 bar
Frischdampf Temperatur	520 °C	525 °C

- Stromerzeugung

Bauart:	Gegendruck–Entnahme-Kondensationsturbosätze mit Drehstromgeneratoren, Kondensations- und Druckölanlagen	
	Gesamtleistung beider Kraftwerke	190 MW
	Spannungsniveau	6 kV
	Die beiden Kraftwerke sind untereinander über 230 kV Kabelstränge mit Regeltransformatoren verbunden, die eine Leistung bis zu 40 MVA in beiden Richtung übertragen können.	

Brennstoffe:

Raffinerierestgase, Fackelgas, Erdgas, Flüssiggas, Altöl aus Raffinerie, schwere Rückstände (Vakuurrückstand und Visbreaker- Vakuurrückstand)

In der Raffinerie Schwechat werden unterschiedlichste Rohöle mit Schwefelgehalten bis über 3 Masse% verarbeitet. Der Schwefelgehalt reichert sich in den Rückständen an und kann bis 7 Masse% ausmachen.

Tab. 12: Energieaufbringung in der Raffinerie Schwechat

Energieaufbringung, TJ	1995 ¹⁾	1996	1997
Erdgas	7.438	8.239	7.767
Raffinerie-Gas (inkl. Flüssiggas)	17.406	20.287	19.340
Heizöle	266	280	239
Rückstände	10.877	11.854	12.512
FCC-Koks	2.578	2.607	2.585
Fremdbezug	132	233	248
Summe Aufbringung	38.696 ¹⁾	43.499	42.692
Davon Abgabe an Dritte			
PCD + Sonstige	348	289	331
Stromtausch EWW	111	128	141
Fernwärme Flughafen	322	404	433
Fernwärme HBW (+SpW)	1.073	1.857	1.431
Summe an Dritte	1.854	2.678	2.337
Summe Eigenverbrauch (Netto 2)	36.842	40.821	40.355
Spezifische Verbrauch, GJ/t Rohöl	4,26	4,58	4,25

¹⁾ TÜV-Revision der Ethylenanlage

Rauchgasreinigung:

Rauchgasentschwefelung für HKW I und HKW II
REA-System nach Wellmann-Lord

Der Gesamtenergieverbrauch für die Raffinerie Schwechat lag 1996 bei 40,8 PJ. Der Anteil der in den eigenen Kraftwerken erzeugten Strommenge betrug 680 GWh.

Der Stromtausch mit EW-Wien liegt bei 25 MW (Sommer und Winter). Der Notstrombezug von EW-Wien ist mit 25 MW (ganzjährig) vereinbart. Fernwärme wird zum Flughafen Schwechat und den Heizbetrieben Wien geliefert.

2.3.7 Die Tanklager**2.3.7.1 Das Tanklager Lobau**

Das Tanklager umfaßt ein 1,08 km² großes Betriebsareal, das im wesentlichen zwei Funktionen erfüllt. Rohöle, Zwischen- und Fertigprodukte werden hier umgeschlagen und zwischengelagert. Außerdem werden in den Mischanlagen Kraftstoffe wie Benzin, Diesel und Heizöl Extraleicht hergestellt. Die Kapazität des Tanklagers liegt bei 1,64 Mio. m³. Eine Verbindung mit der Raffinerie Schwechat wird durch 19 Donauleitungen aufrechterhalten.

- Durchschnittliche Lagermengen:
300.000 m³ Benzin
400.000 m³ Diesel und Heizöl Extraleicht
100.000 m³ Heizöl
60.000 m³ Österreichisches Rohöl
- Jährliche Umschlagsmengen:
2,4 Mio. t Benzin
2,2 Mio. t Diesel
1,2 Mio. t Heizöl extra leicht
0,6 Mio. t Heizöl leicht

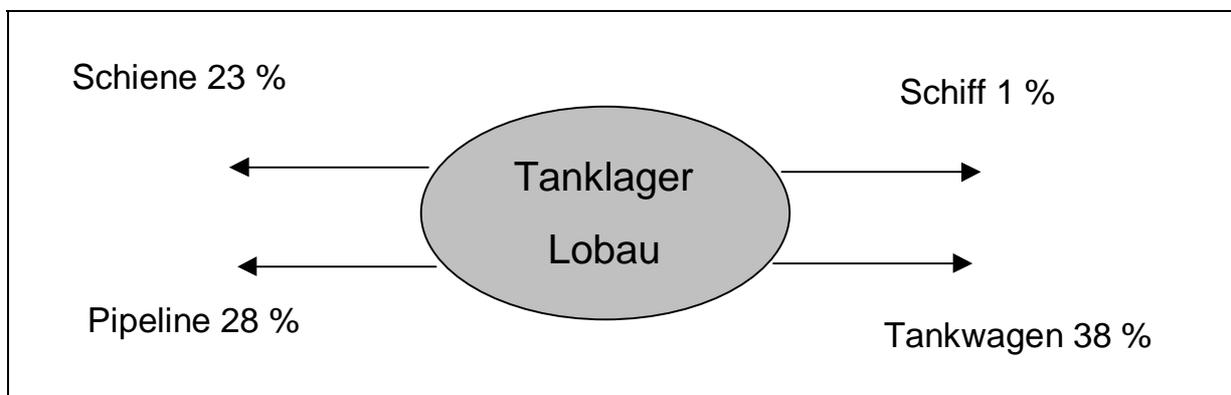


Abb. 30: Versandarten aus dem Tanklager Lobau

Tab. 13: Lagertanks im Tanklager Lobau (Stand 1998)

Produkt	Anzahl		Gesamtvolumen
Ottokraftstoff und Komponenten	4	Festdachtanks	546.000 m ³
	29	Schwimmdachtanks	
	2 ¹⁾	Unterirdische Lagertanks	
Mitteldestillat und Komponenten	7	Festdachtanks	635.000 m ³
	14	Schwimmdachtanks	
Heizöle und Rückstände	5	Festdachtanks	293.700 m ³
	1	Schwimmdachtank	
Rohöl	4	Schwimmdachtanks	100.000 m ³

¹⁾ werden bis Mai 2001 stillgelegt

An Slop mengen fallen ca. 4.000 m³ pro Jahr an. Diese anfallenden Slop mengen werden in die Raffinerie Schwechat zur Wiederaufarbeitung verpumpt.

Neben der bereits bestehenden Bottom loading-Station für Tankwagen, wurden ab 1999 auch Kesselwagen- und Tankschiffbefüllungs vorrichtungen für Ottokraftstoffe und Mitteldestillate mit Gaspendelung und Dampf rückgewinnung ausgestattet.

Vom Tanklager Lobau geht eine Produkte-Pipeline nach St. Valentin, in welcher Ottokraftstoffe, Dieselkraftstoff, Heizöl Extraleicht und Heizöl Leicht verpumpt werden.

Von der Raffinerie Schwechat wird Flugturbinenkraftstoff über eine Pipeline zum Flughafen Schwechat gepumpt.

2.3.7.2 Das Tanklager St. Valentin

Tab. 14: Lagertanks im Tanklager St. Valentin

Produkt	Anzahl		Gesamtvolumen
Ottokraftstoffe	1	Festdachtank	86.600 m ³
	4	Schwimmdachtanks	
Dieselkraftstoff und Heizöl Extra Leicht	4	Festdachtanks	344.200 m ³
	5	Schwimmdachtanks	
Rückstandsheizöl	4	Festdachtanks	83.600 m ³

2.3.7.3 Das Lager in der Raffinerie Schwechat

Tab. 15: Lagertanks in der Raffinerie Schwechat

Produkte	Anzahl		Gesamtvolumen
Flüssiggase	13	Lagerbehälter	10.330 m ³
Ottokraftstoff-Komponenten Naphtha	7	Schwimmdachtanks	175.000 m ³
	2	Festdachtanks	
JET A1	7	Festdachtanks	42.100 m ³
Gasöle: Atm. GO, HGO, VGO	3	Schwimmdachtanks	306.000 m ³
	6	Festdachtanks	
Rückstände, Rückstandsheizöle	17	Lagerbehälter	265.000 m ³
Rohöle	7	Schwimmdachtanks	370.000 m ³
Slopöl, Slop	2	Lagerbehälter	4.200 m ³
Additive		Lagerbehälter	200 m ³
Zwischenprodukte		Zwischenbehälter	134.062 m ³

Im Raffinerielager werden Rohöle, Zwischenprodukte, Komponenten für OK-,DK und HEL- Aufmischung im Tanklager Lobau sowie die Fertigprodukte Flüssiggas, Jet A1, Rückstandsheizöle, Bitumen und Schwefel gelagert. Jet A1 wird über eine Pipeline zum Flughafen Schwechat gepumpt. Jet A1 kann auch auf einer Füllstation für den Transport mit Tankwagen ausgeliefert werden. Die Auslieferung der Rückstandsheizöle erfolgt mittels Tankwagen und Kesselwagen. Bitumen und Schwefel werden über Tankwagen ausgeliefert.

2.3.8 Emissionen der Raffinerie Schwechat

2.3.8.1 Verordnungen, Gesetze, Bescheide

2.3.8.1.1 Auflagen für die Produktion in der Raffinerie Schwechat

- Allgemeine Auflagen
 - Wasserrechtsgesetz (WRG)
 - Abfallwirtschaftsgesetz (AWG)
 - Altlastensanierungsgesetz (ALSAG)
 - Luftreinhaltegesetz und die dazugehörigen Verordnungen sind allgemein gültig.

Eine direkt auf die Erdölverarbeitung bezogene Verordnung ist die AEV Erdölverarbeitung (BGBl. II 1997/344: Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Erdölverarbeitung)

➤ Anlagenbezogene Auflagen

Diesbezügliche Bescheide regeln die Emissionen aus Einzelanlagen oder Anlagengruppen. So gibt es eigene Auflagen für z.B. die FCC-Anlage, den Platformer oder die KEP-Anlage. Das Kraftwerk und die Ostanlagen sind ein Beispiel für eine Anlagengruppe.

2.3.8.1.2 Produktbezogene Gesetze und Verordnungen

In diesen werden Grenzwerte für bestimmte Substanzen in Produkten oder das zulässige Ausmaß von Emissionen aus der Verfeuerung von Brennstoffen festgelegt.

Als wesentliche Gesetze und Verordnungen seien beispielhaft angeführt:

➤ Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen - LRG-K:

BGBl. 1988/380 idF BGBl. 1993/185, BGBl. I 1997/115, BGBl. I 1998/158: Begrenzung der von Dampfkesselanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen.

➤ Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen - LRV-K:

BGBl. 1989/19 idF BGBl. 1990/134, BGBl. 1994/785, BGBl. II 1997/324: Begrenzung der von Dampfkesselanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen.

➤ Feuerungsanlagen-Verordnung – FAV:

BGBl. II 1997/331: Verordnung über die Bauart, die Betriebsweise, die Ausstattung und das zulässige Ausmaß der Emission von Anlagen zur Verfeuerung fester, flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe in gewerblichen Betriebsanlagen.

➤ Kraftstoffverordnung 1999:

BGBl. 1999/418: Verordnung über die Festlegung der Qualität von Kraftstoffen.

2.3.8.1.3 Normen

Anforderungsnormen haben keinen gesetzlichen Charakter, außer sie werden durch Verordnung oder Gesetze für verbindlich erklärt.

Die Anforderungen für die wichtigsten Produkte sind in folgenden Normen spezifiziert:

➤ Kraftstoffe

- Flüssiggas (LPG) ÖNORM EN 589
- Ottokraftstoffe ÖNORM EN 228
- Dieselmotorkraftstoff ÖNORM EN 590

➤ Brennstoffe und Heizöle

- Flüssiggas ÖNORM C1301
- Heizöl Extraleicht ÖNORM C1109
- Rückstandsheizöle ÖNORM C1108

➤ Bitumen

- Straßenbaubitumen ÖNORM B3610
- Industriebitumen ÖNORM B3611
- Polymermodifizierte Bitumen ÖNORM B3613

2.3.8.2 Luft

2.3.8.2.1 Entwicklung der Gesamtemissionen von Luftschadstoffen

Tab.16.: Emissionsentwicklung in der Raffinerie Schwechat (Jahresmittelwerte, 3% O₂, trocken)

		1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
SO ₂	mg/Nm ³	205	196	262	319	283	282	305	313	319
	t/a	2.271	2.188	2.996	3.500	3.030	2.984	3.488	3.662	3.704
	kg/t Rohöl	0,27	0,24	0,33	0,40	0,33	0,34	0,38	0,38	0,39
NO _x	mg/Nm ³	395	400	374	316	318	319	304	297	286
	t/a	4.363	4.455	4.272	3.465	3.415	3.384	3.479	3.471	3.324
	kg/t Rohöl	0,52	0,49	0,47	0,39	0,37	0,39	0,38	0,36	0,35
CO	mg/Nm ³	292	32 ¹⁾	40	42	49	52	38	63 ²⁾	30
	t/a	3229	360	452	458	521	551	435	742 ²⁾	349
	kg/t Rohöl	0,38	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,08	0,04
CO ₂	mg/Nm ³	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	t/a	2,02x10 ⁶	2,14x10 ⁶	2,24x10 ⁶	2,19x10 ⁶	2,26x10 ⁶	2,2x10 ⁶	2,59x10 ⁶	2,71x10 ⁶	–
	kg/t Rohöl	240	234	247	248	246	251	284	281	–
VOC	t/a	2.700 ³⁾ 6.110 ⁴⁾	2.240 ³⁾ 5.650 ⁴⁾	2.100 ³⁾ 4.183 ⁴⁾	1.740 ³⁾ 4.090 ⁴⁾	1.500 ³⁾ 4.254 ⁴⁾	1.500 ³⁾ 3.935 ⁴⁾	1.500 ³⁾ 3.925 ⁴⁾	1.500 ³⁾ 3.915 ⁴⁾	–
	kg/t Rohöl	0,32 ³⁾ 0,73 ⁴⁾	0,25 ³⁾ 0,62 ⁴⁾	0,23 ³⁾ 0,46 ⁴⁾	0,20 ³⁾ 0,46 ⁴⁾	0,16 ³⁾ 0,46 ⁴⁾	0,17 ³⁾ 0,45 ⁴⁾	0,16 ³⁾ 0,43 ⁴⁾	0,16 ³⁾ 0,41 ⁴⁾	–
	Staub	mg/Nm ³	15	12	11	10	8	9	10	9
	t/a	162	136	126	114	91	96	112	108	107
	kg/t Rohöl	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

¹⁾ Einführung von Oxidationspromotoren (Total Burning)

²⁾ Werte nicht erklärbar

³⁾ Kohlenwasserstoff-Fracht Raffinerie Schwechat

⁴⁾ Summe Kohlenwasserstoff-Fracht ex Raffinerie Schwechat, Tanklager Lobau und St. Valentin

⁵⁾ Daten von 1990+1991 sind nur DKA >50 MW, ab 1992 alle

Die Emissionen an Schwefeldioxid, Stickoxiden und leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen lagen 1997 zwischen 3.500 und 4.000 t. Die Kohlenmonoxidemission betrug im selben Jahr über 500 t, an Feststoffen wurden 108 t emittiert.

Die in den beiden letzten Jahren höheren SO₂-Emissionen sind auf den höheren Anteil an Rückständen, die in den Kraftwerken verfeuert wurden und auf den höheren Energiebedarf infolge des strengeren Winters zurückzuführen.

Die folgende Abbildung gibt einen Überblick über die Emissionsentwicklung von Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxiden und flüchtigen Kohlenwasserstoffen in der Raffinerie Schwechat.

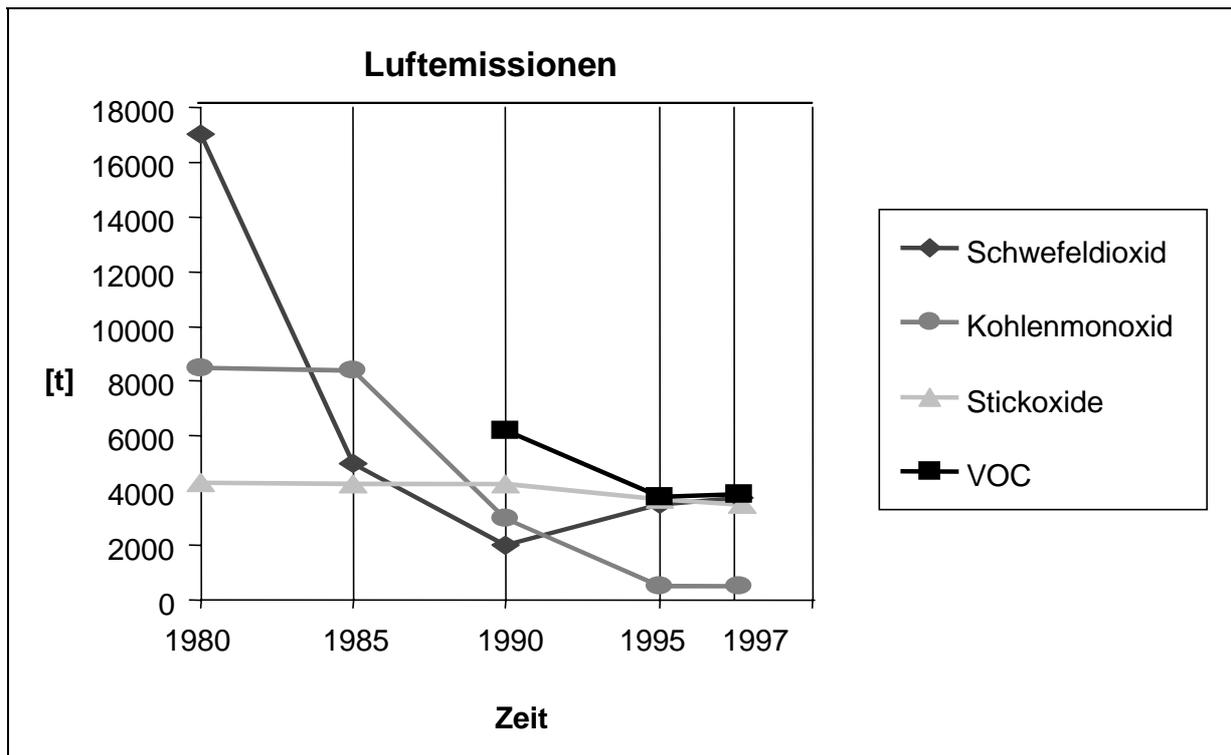


Abb. 31: Emissionsentwicklungen für Schwefeldioxid, Kohlenmonoxid, VOC und Stickoxide in Tonnen von 1980 bis 1997 [PRAZAK-REISINGER, 1997]

Die angeführten Kohlenwasserstoffemissionen umfassen nur jene Mengen, die im Bereich der Erdölraffination und nicht beim Transport und Personenverkehr auftreten. Kohlenwasserstoffemissionen sind im wesentlichen leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, die als Ozonvorläufersubstanzen zur Bildung von bodennahem Ozon beitragen.

Durch Maßnahmen wie das Bottom-Loading-System für Tankwagenabfüllungen, Abdeckung der Abwasserreinigungsanlage und Sammeln und Beseitigen von Kohlenwasserstoffemissionen aus der Bitumenlagerung und -abfüllung konnten diese Emissionen beträchtlich reduziert werden. Seit 1990 wurden die Emissionen um über 30 % verringert [OMV AG, 1996].

Durch die Umstellung der Toploading-Befüllung auf Bottom Loading bei Tankwagen wurden auch die Emissionen im Tanklager Lobau reduziert. Ende 1998 wurde der Anschluß der Schiffe- und Kesselwaggon-Beladung an die VRU (Vapour Recovery Unit) fertiggestellt. Dadurch werden die VOC-Emissionen gegenüber 1990 um 60 % reduziert.

2.3.8.2.2 Emissionen von Einzelanlagen

Tab. 17: Emissionen von Einzelanlagen im Jahr 1997 (Jahresmittelwerte, 3% O₂, trocken)

Anlage	Brennstoff- verbrauch [GWh/a]	Durchsatz [t/a]		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
Rohöl Dest.	1536,9	8.200.000 Rohöl	[mg/m ³]	46	107	6		1
			[t/a]	71	165	9,3	298.149	1,5
			[kg/t Einsatz]	0,009	0,02	0,001	36	0
Vakuum Dest.	289,9	2.485.000 Atm. TRST	[mg/m ³]	700 ¹⁾	264	10		20
			[t/a]	205	78	2,9	76.170	5,9
			[kg/t Einsatz]	0,083	0,031	0,001	31	0,002
Naphtha Hydrotreater	205,9	1.116.000 Naphtha	[mg/m ³]	700 ¹⁾	74	10		20
			[t/a]	142	15	2	40.152	4,1
			[kg/t Einsatz]	0,13	0,013	0,002	36	0,004
Platformer	494,1	728.000 Naphtha	[mg/m ³]	18	170	5		1
			[t/a]	8,8	83	2,4	95.848	0,5
			[kg/t Einsatz]	0,012	0,114	0,003	132	0,001
Mitteldestillat- Hydrierung	135,8	1.780.000 Kerosin, Gasöl	[mg/m ³]	59	242	5		1
			[t/a]	8,1	33	0,7	26.341	0,1
			[kg/t Einsatz]	0,005	0,019	0	15	0
Vakuumdest.- Hydrierung	72,4	1.820.000 VGO	[mg/m ³]	700 ¹⁾	442	10		20
			[t/a]	51,6	32,6	0,7	19.466	1,5
			[kg/t Einsatz]	0,028	0,018	0	10,7	0,001
Schwefelrück- Gewinnung	27,2	63.900 Schwefel	[mg/m ³]	700 ¹⁾	70	100		20
			[t/a]	92,9	9,3	13,3	5.268	2,7
			[kg/t Einsatz]	1,5	0,15	0,21	82,4	0,042
FCC	718,3	1.313.500 Hydr. VGO	[mg/m ³]	361	409	814 ²⁾		17
			[t/a]	247	280	558	272.243	11,6
			[kg/t Einsatz]	0,19	0,21	0,43	207	0,009
Visbreaker	87,9	1.020.000 Atm. TRST	[mg/m ³]	47	183	5		1
			[t/a]	4,2	16,5	0,5	17.057	0,1
			[kg/t Einsatz]	0,004	0,016	00	16,7	00
Steamcracker	2323,2	1.100.000 Naphtha	[mg/m ³]	1	164	10		1
			[t/a]	2,3	377	23	450.692	2,3
			[kg/t Einsatz]	0,002	0,343	0,021	410	0,002
HKW1	561,4	41.000 Raff. Gas	[mg/m ³]	132	135	42		1
			[t/a]	74	75,7	23,6	108.917	0,6
			[kg/t Einsatz]	1,81	1,85	0,58	2657	0,014
HKW2	3741,4	323.841 Raff. Gas, Rückstände	[mg/m ³]	700 ¹⁾	551	20		20
			[t/a]	2.666	2.099	76,2	1.036.439	76,2
			[kg/t Einsatz]	8,2	6,5	0,24	3.200	0,24

1) Abgasströme gemeinsam in REA; SO₂-Konzentration im Reingas nach REA

2) 1998 wurden 215 mg CO/Nm³ (148 t CO/a) angegeben

2.3.8.2.3 Staub und Schwermetalle

Die Hauptemittenten für Staub sind das Heizkraftwerk HKW2 und die FCC-Anlage. Der Staub aus der FCC-Anlage kommt vom Katalysatorabrieb.

Die Emissionen aus der FCC-Anlage sind aus der Tabelle 18 ersichtlich.

Tab. 18: Emissionsmessungen im Abgas der FCC-Anlage im Jahr 1997, 3% O₂, trockenes Abgas:

Parameter	Dimension	Meßwert	Grenzwert
Gesamtstaub	mg/m ³	23	50
Nickel	mg/m ³	0,012	1
Platin	mg/m ³	<0,001	5
Vanadium	mg/m ³	0,005	5
Staubmassenstrom	kg/h	2,0	5

Die Nickel- und Vanadiumwerte sind niedrig, weil als FCC-Einsatz ein hydriertes, metallfreies Vakuumdestillat verwendet wird. Diese Werte würden höher ausfallen, wenn Rückstände in die FCC eingesetzt würden.

Nickel und Vanadin sind die Metalle, welche in Abhängigkeit von der Rohölprovenienz in verschiedenen Konzentrationen im Rohöl als Porphyrine enthalten sind, Vanadin mehr als Ni. Diese Metallverbindungen werden beim Destillieren im schwersten Rückstand angereichert. Die Porphyrine sind praktisch nicht destillierbar. Daher kommen sie im hydrierten Vakuumdestillat als Einsatz für die FCC nicht vor.

Beim Verbrennen im Kraftwerk entstehen aus den Porphyrinen Metalloxide und -sulfate, wenn Schwefel ausreichend vorhanden ist (was der Fall ist). Diese Oxide und Sulfate gelangen über das Abgas in den Filter, wo sie gemeinsam mit Ruß, Kokspartikeln, unverbrannten Kohlenwasserstoffen (minimal) und REA-Asche abgeschieden werden.

Platin ist als Oxidationspromotor (Umwandlung von CO in CO₂, total burning) in Spuren im FCC-Katalysator enthalten, die Konzentration liegt aber unter der Erfassungsgrenze.

2.3.8.3 Wasser und Abwasser

Zur Reduktion des Abwassers wurde 1977 ein Projekt für eine Trennkanalisation ausgearbeitet, das die Trennung der reinen von den verschmutzten Abwässern gewährleistet. Die einzelnen Abwasserströme werden unterschiedlich aufbereitet und je nach Verschmutzungsgrad direkt oder nach Reinigung in einer biologische Kläranlage in den Vorfluter geleitet.

Der Abwasserverband Schwechat wurde 1981 gegründet, um die Abwässer der umliegenden Gemeinden und der Industrie einer gemeinsamen Abwasserbiologie zuführen zu können. Die nachteilige Stickstofffracht war für die Raffinerie Schwechat Anlaß, die Harnstoffentparaffinierung stillzulegen und durch eine katalytische Entparaffinierungsanlage zu ersetzen.

Tab. 19: Ablaufwerte des Abwasserverbandes Schwechat (Jahresdurchschnittswert [mg/l]):

	1995	1996	1997
CSB	34	38	39
BSB₅	6	7	6
NH₄	1,3	3,9	2,3

Tab. 20: Abwasser von Raffinerie zum Verband (Jahresmittel 1997):

	Menge [m ³ /d]	CSB [kg/d]	BSB ₅ [kg/d]	NH ₄ [kg/d]	pH	Temp. [° C]
Mittelwert	9.580	3.233	1.809	436	9,44	36,25
Minimum	2.998	1.479	525	108	6,80	29
Maximum	15.374	12.890	7.516	3.335	11,80	42

Die Summe der Abwassermenge zur biologischen Reinigung lag bei 3.495.517 m³/a.

Tab. 21: Abwasser von Raffinerie zur Donau (1997):

	Menge m ³ /d	pH	CSB mg/l	BSB ₅ mg/l	NH ₄ mg/l	Phenol mg/l	H ₂ S mg/l	Abs ml/l	Filt. mg/l	KW mg/l
Mittelwert	13.435	7,5	29,2	<5	0,5	<0,1	<0,1	<0,3	8,2	0,7
Minimum	5.666	7,0	4,0	<5	0,0	<0,1	<0,1	<0,3	1,0	0,0
Maximum	28.560	8,3	84	15	3,1	<0,1	<0,1	<0,3	40,0	7,0

Abs: Absetzbare Stoffe

Filt.: Filtrierbare Stoffe

Die Summe der Abwassermenge liegt bei 4.900.000 m³/a.

Der spezifische Wasserverbrauch lag im Jahr 1957 bei 20 m³ je Tonne verarbeiteten Rohöls, im Jahr 1965 bei 6 m³/t und betrug im Jahr 1997 1 m³/t Rohöl.

Die Entwicklung der im Abwasser enthaltenen Kohlenwasserstoff-Mengen geht aus nachstehender Abbildung hervor.

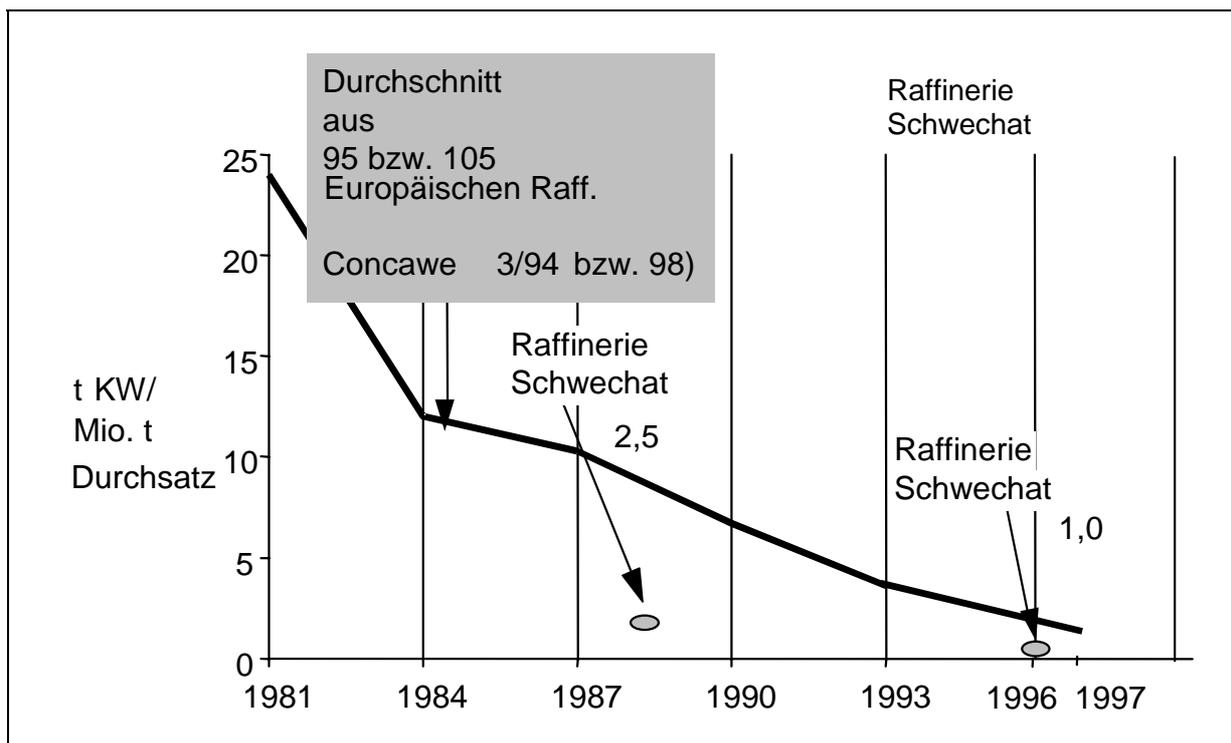


Abb. 32: Kohlenwasserstoffemissionen im Abwasser in Tonnen pro Million Tonnen Durchsatz [OMV AG, 1996]

Der KW-Gehalt im Abwasser wurde auf unter eine Tonne pro einer Million Tonnen Rohöldurchsatz reduziert.

Zu den Reduktionsmaßnahmen der VOC-Emissionen in der Raffinerie Schwechat gehört auch die 1997 durchgeführte Inbetriebnahme einer Oxidationsanlage für die Abluftströme der Abwasseranlage. Durch diese Maßnahme und weitere Maßnahmen im Rahmen des Strukturprojektes werden die VOC-Emissionen von 1.500 Tonnen auf rund 1.100 Tonnen pro Jahr reduziert. [PRAZAK-REISINGER, 1997]

2.3.8.4 Abfälle und Abfallbehandlung

Tab. 22: Abfallmengen

	Nicht gefährlicher Abfall 1997 ¹⁾ [t]	Gefährlicher Abfall 1997 ¹⁾ [t]	Summe 1997 ¹⁾ [t]
Deponie	7.362	1.109	8.471
Stoffliche und thermische Verwertung	202	2.401	2.603
Biologische Behandlung	1.003	57	1.060
Chem./phys. Behandlung	21	13	34
Gesamtmenge der drei Standorte	8.588	3.580	12.168

¹⁾ inkl. Lobau und St. Valentin

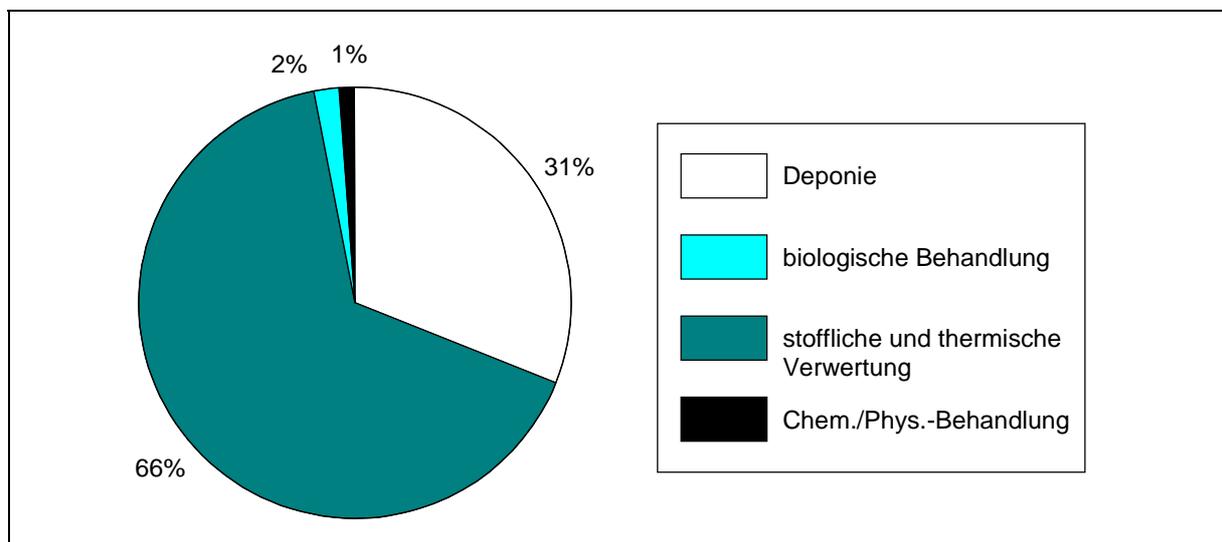


Abb. 33: Aufschlüsselung des gefährlichen Abfalls 1997

Um eine bessere Übersicht über die Mengenstruktur der Abfallwirtschaft 1997 zu geben, werden gefährliche und nicht gefährliche Abfälle näher beschrieben, wobei die Angaben den gesamten Abfall aus der Raffinerie Schwechat, dem Tanklager Lobau und Valentin beinhalten:

- Nicht gefährlicher Abfall: 8.588 t
 - davon nicht-kontaminierter Erdaushub 3.152 t
 - Kalk aus Rohwasserentcarbonisierung (ca. 700 t ab 01/98) 2.019 t
 - Fäkalien 889 t
 - Bitumen/Asphalt 749 t
 - Ölverunreinigter Boden 476 t
 - Asche WS-Ofen 301 t
 - Hausmüllähnlicher Gewerbeabfall 248 t
 - Bauschutt 221 t
 - Straßenkehricht 154 t
 - Fetтанlagen 78 t
 - Die restlichen 10 % verteilen sich auf 20 Schlüsselnummern

- Gefährlicher Abfall 3.580 t
 - Davon REA-Asche (93 % Verwertung) 1.708 t
 - Schlamm aus Tankreinigung 722 t
 - rohöl- u. ölverunreinigter Boden 598 t
 - Katalysatoren 317 t
 - Werkstättenabfall 103 t
 - Die restlichen 4 % verteilen sich auf 21 Schlüsselnummern.....

In der folgenden Tabelle werden die Abfallmengen und Entsorgungswege der Raffinerie Schwechat dargestellt:

Tab. 23: Entsorgungswege in der Raffinerie:

Entsorgungsweg	1996 [t]	1997 [t]
NICHT GEFÄHRLICHE ABFÄLLE	6.310	8.588
davon stoffliche Verwertung	110	183
davon thermische Verwertung	4	19
davon biologische Behandlung (Fäkalien, Fettabscheiderinhalte, Biomüll)	1.124	1.003
davon Eigendeponierung	4.762	7.085
davon Deponierung im Erdölförderbetrieb	0	0
davon Fremddeponierung	303	277
davon chem./phys. Oder sonstige Behandlung (durch befugte Sammler)	7	21
GEFÄHRLICHE ABFÄLLE	5.663	3.580
davon stoffliche Verwertung (i.w. REA-Asche und Schlamm aus Tankreinigung)	1.751	2.251
davon thermische Verwertung (i.w. EBS)	120	90
davon Altöl (HKW1/2)	242	60
davon biologische Behandlung (Schlamm aus Tankreinigung bei Protterra)	0	57
davon Eigendeponierung	2.026	598
davon Deponierung im Erdölförderbetrieb (ölverunreinigter Boden > 1 % KW)	1.505	498
davon Fremddeponierung (Asbestzement)	10	13
Davon chem./phys. oder sonstige Behandlung (durch befugte Sammler)	9	13
Gesamte Abfallmenge (inkl. Lobau und Valentin)	11.973	12.168

2.3.8.5 Lärm

Die Lärmemissionen der Raffinerie Schwechat wurden in einer Studie der Firma Müller BBM („Prognose der zu erwartenden Schallimmissionen nach Abschluß des Strukturprojektes in Schwechat“, Bericht Nr. 37800/1 vom 15.6.1998) eingehend untersucht, mit den Bescheidauflagen verglichen und mögliche Vorschläge für Lärmreduktionsmaßnahmen erarbeitet:

Bescheid:

- Nördlicher Raffineriezaun..... 55dB(A) und keine Einzelanlage > 45 dB(A)
- Östlicher Raffineriezaun 70 dB(A)
- Südlicher Raffineriezaun derzeit keine Auflagen

Situation 1995:

Nördlicher Raffineriezaun.....	59,0 dB(A)
Östlicher Raffineriezaun.....	63,0 dB(A)
Südlicher Raffineriezaun	60,4 dB(A)

Die Studie von Müller BBM 1995 sieht folgende Schwergewichtsmaßnahmen vor:

- Sanierung Kühlturm 3:.....Dadurch konnte 1997 die in Mannswörth gemessene Schallimmission von 49 auf 43 dB(A) gesenkt werden [PRAZAK-REISINGER, 1997].
- Sanierung Kühlturm 4:.....Wurde November 1998 abgeschlossen
- Sanierung PF2:Stillegung im Rahmen des Strukturprojektes
- Sanierung FCC-Rauchgasleitung:..Autonomes Projekt im Zuge des Strukturprojektes

2.3.8.6 Geruch

Leichtflüchtige Olefine und Mercaptane sind besonders geruchsintensiv. Ursache sind undichte Stellen in Ventilen, Pumpen, Flanschen und Atmungsöffnungen in Lagerbehältern. Folgende Maßnahmen gegen Gerüche wurden in der Raffinerie Schwechat gesetzt:

- Die Abwasserbecken wurden abgedeckt
- Aktivkohlefilter, Zinkoxidfilter bei Lagerbehältern und Kanalöffnungen
- Wasserabschlüsse im Kanalsystem
- Instandhaltungsmaßnahmen für Flanschen, Ventile und Pumpen

2.3.9 Das Strukturkonzept der Raffinerie Schwechat

Mit einem neuen Maßnahmenpaket zur Strukturverbesserung will die OMV-AG nach 2000 eine Reduktion des Schadstoffausstoßes sowie eine Senkung der Verarbeitungskosten und eine gleichzeitige Steigerung der Wertschöpfung in der Raffinerie Schwechat erreichen. Für die Erfüllung dieses Zieles sind folgende Maßnahmen geplant [Erdöl Erdgas Kohle, 1998]

- Umbau des Platformers 3 und Errichtung eines Trennteils 4
- Umbau der FCC-Anlage mit neuer GNV zur Auftrennung der Gase
- Erweiterung des Steamcrackers
- Bau von Preflashkolonnen für die Destillation
- Erweiterung der Zentralmeßwarte
- Stillegung der alten GNV, des Platformers 2 und der RD 1
- Verringerung der Lagerbehälter

Durch die Änderungen im Rahmen dieses Struktur-Projektes wird der Energieverbrauch reduziert und die Emissionen werden verringert. Die Energieeinsparung von 1.876 TJ (521.198 MWh) bedeutet eine Reduktion des Energieeinsatzes von 41.766 TJ (11.601.827 MWh) des Jahres 1997 um 4,5 %.

Die Tabelle 24 und die Abbildung 33 zeigen das Ausmaß der erwarteten Reduktion durch das Struktur-Projekt bei den Emissionen.

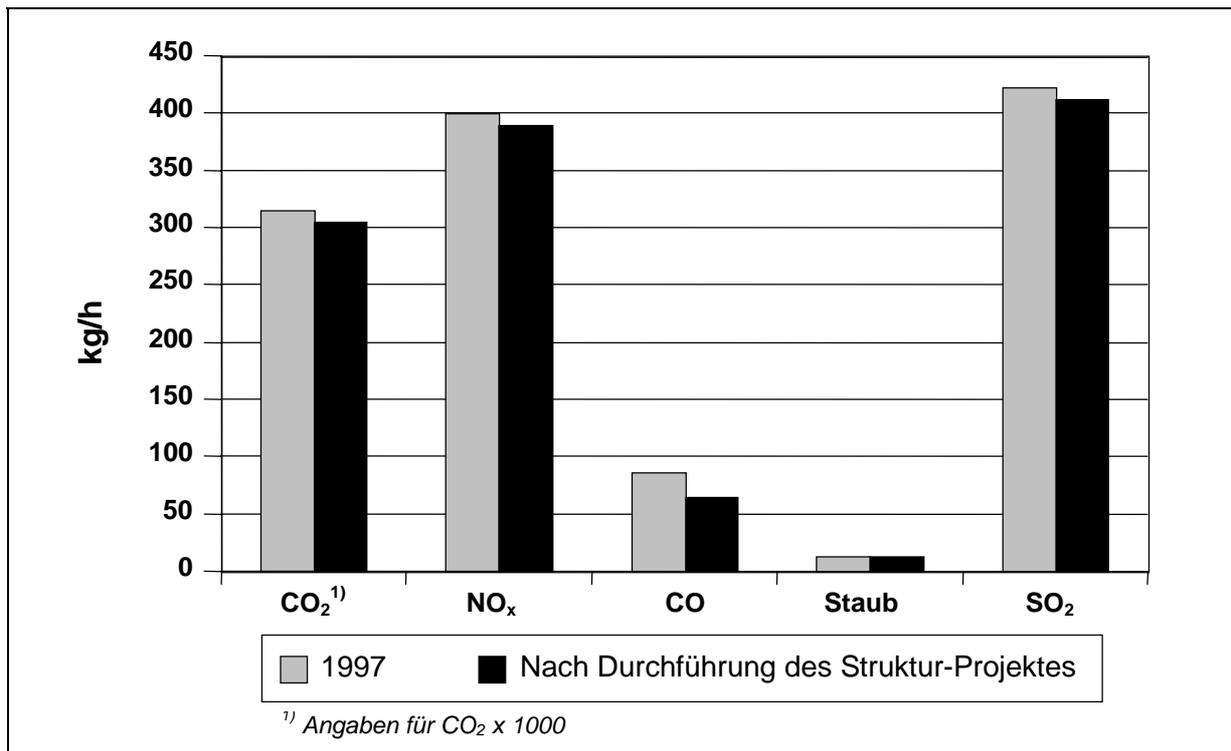


Abb. 34: Schadstoffbilanzen vor und nach dem Struktur-Projekt [HAFERL, 1998]

Tab. 24: Schadstoffbilanzen vor und nach dem Struktur-Projekt [HAFERL, 1998]

		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
Istzustand (1997)	kg/h	421,3	399,8	85,7	314.700	12,3
Nach Struktur-Projekt	kg/h	411,9	389,2	64,3	304.259	12,2
Änderung	kg/h	-9,4	-10,7	-21,4	-10.441	-0,1
	%	-2,2	-2,7	-25,0	-3,3	-0,8

2.4 Die Raffinerie MIDER in Leuna

Die Raffinerie MIDER, ein Industrieprojekt der ELF-Gruppe, wurde als Ersatz für die alten Raffinerien in Leuna und Zeitz errichtet und im September 1997 in Betrieb genommen.

Die Kapazität von 9,7 Millionen Tonnen liegt in der Größenordnung der OMV-Raffinerie in Schwechat.

Wenn eine Raffinerie neu errichtet wird, dann kann davon ausgegangen werden, daß Technologien verwendet werden, die hinsichtlich Ökologie und Ökonomie dem Stand der Technik entsprechen. Dies ist auch der Grund, warum gerade die in der Raffinerie MIDER eingesetzten Verfahren für eine Technologiebewertung herangezogen werden.

Von der Destillation bis zum Visbreaker wurden alle Anlagen neu errichtet. Lediglich die POX-Anlage, die Raffinerieabwasseraufbereitungsanlage (RAWA) und die TKW-Füllstelle wurden als bestehende Anlagen übernommen.

Ein Vergleich der Raffinerie MIDER in Leuna mit der OMV-Raffinerie in Schwechat ist aus folgenden Gründen nicht möglich:

- Die Anlagenkonfiguration stimmt nicht überein
- Die Rohöl-Einsätze sind sehr unterschiedlich

Die Raffinerie MIDER hat eine Alkylierung, eine Partielle Oxidation zur Minimierung der Rückstände und zur Wasserstofferzeugung und ist mit der HDS-Kapazität bereits auf den steigenden Dieselbedarf mit Schwefelgehalten unter 350 ppm ausgelegt. Die Destillation ist bereits mit Preflashkolonnen ausgestattet. Alle neu errichteten Lagerbehälter sind doppelwandig ausgeführt.

Was die Rohstoffe betrifft, wird derzeit in der Raffinerie MIDER nur ein Hauptrohöl (REB, Russian Export Blend) eingesetzt.

2.4.1 Rohstoffe und Produkte

2.4.1.1 Rohstoffe

Das Hauptrohöl ist REB und wird über die Pipeline nach Leuna gepumpt. Für die Bitumenproduktion kann zusätzlich noch schwereres Rohöl wie z.B. Arabian heavy verarbeitet werden. Für die POX-Anlage wird Sauerstoff zur Oxidation benötigt.

2.4.1.2 Produkte

Folgende Produkte (in 1.000 Tonnen) können produziert werden:		Produktionsjahr 98
Flüssiggas	250	130
Benzin	2.200	1.530
Mitteldestillate	4.840	4.200
Naphtha	700	562
Kerosin	100	–
Methanol.....	670	596
Bitumen	400	215
Schwefel.....	90	65
Schweröl (nach Eigenbedarf).....	60	37

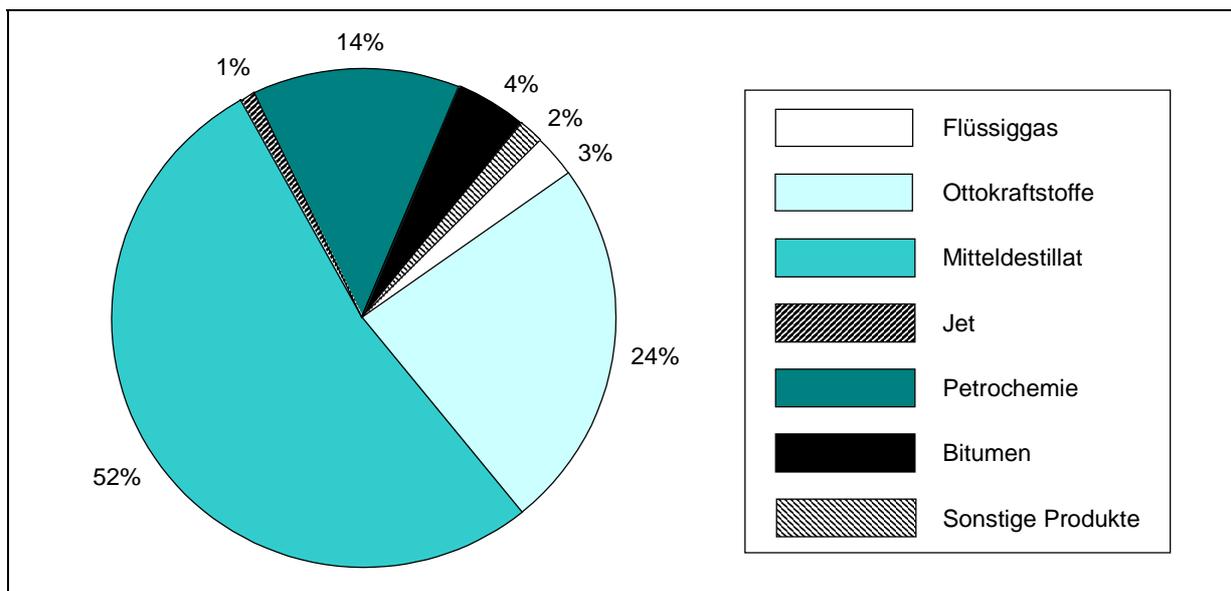


Abb. 35: Produkte der Raffinerie Leuna (geplante Kapazitäten)

2.4.2 Anlagen und deren Kapazitäten

Tab. 25: Anlagen in der Raffinerie MIDER in Leuna

	Anzahl	Anlagen	Kapazität [Tonnen/Jahr]
Destillation	1	Rohöldestillationen	10.000.000
	1	Vakuumdestillationen	4.500.000
		Gasverarbeitungsanlagen mit integrierten Gaswäschen	
Entschwefelung	1	Benzinhydrierungen	1.500.000
	2	Entschwefelungsanlagen für Kerosin und Gasöl	3.000.000
	1	Vakuumgasöl-HDS	2.600.000
	2	Clausanlagen für Raffinerie	140.000
	2	Clausanlagen für POX	30.000
Veredelung	1	Katalytischer Reformier, CCR	1.000.000
	1	Katalytischer Cracker (FCC)	2.350.000
	1	Alkylierung	290.000
	1	Visbreakeranlage	1.200.000
	1	Partielle Oxidation(POX) mit Methanolsynthese	670.000 670.000
Mischung (Blending) Lager	1	Ottokraftstoff-Mischanlage	900 m ³ /h
	1	Mitteldestillat-Mischanlage	1.400 m ³ /h
	1	Lagerkapazität gesamt Davon Rohöl Zwischenprodukt Fertigprodukt	1.055.000 m ³ 300.000 m ³ 490.000 m ³ 265.000 m ³
Umwelt und Sicherheit	1	Hochfackel	700 t/h
	1	Abwasserreinigungsanlage	500 m ³ /h

2.4.3 Verfahrensüberblick

Ein Übersichtsschema der Raffinerie MIDER in Leuna ist in Abb. 35 dargestellt.

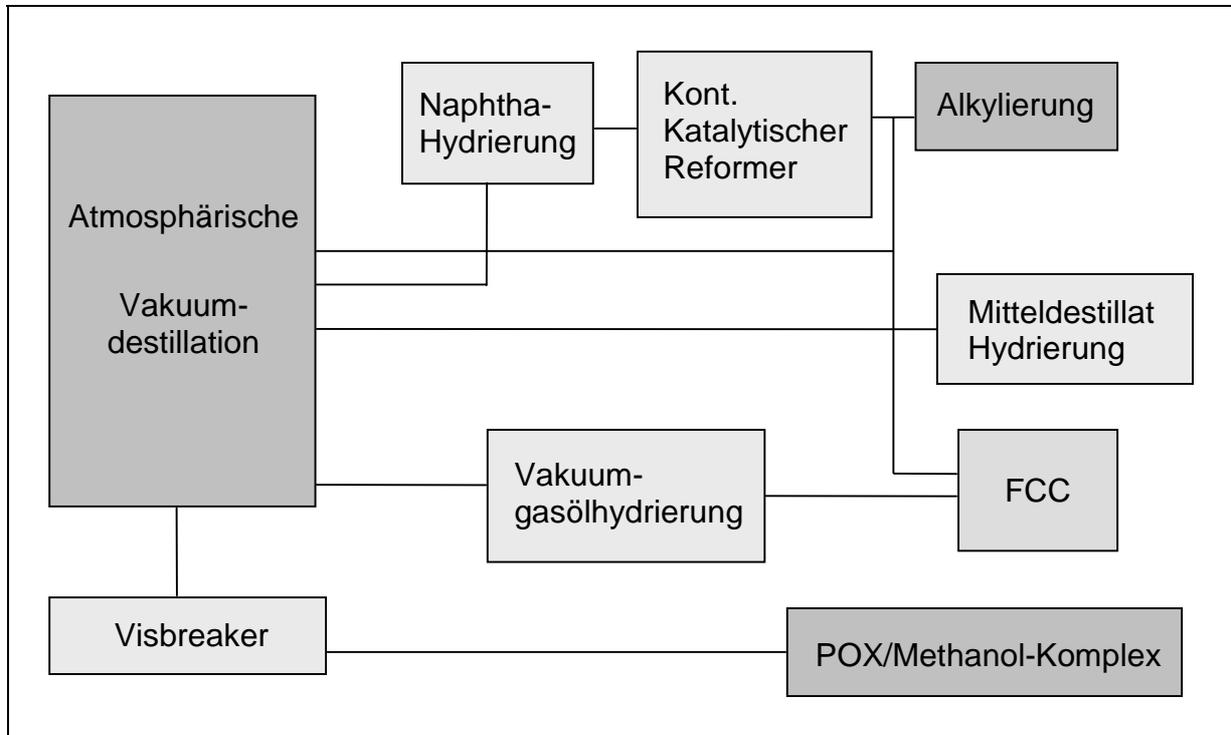


Abb. 36: Fließschema der Raffinerie MIDER in Leuna

2.4.4 Spezielle Anlagen

2.4.4.1 Rohöldestillation

Die Anlage besteht aus einer atmosphärischen Rohöldestillation mit Preflashkolonnen und einer integrierten Vakuumbreaker. Dieser Verfahrensentwicklung liegt die Idee zugrunde, den Energieverbrauch zu minimieren. Deshalb wird das Rohöl zunächst durch Prefraktionierkolonnen geleitet, wo bei einem Druck von 2 bar und einer Temperatur von 125 °C die leichten Produkte abgezogen werden. Der „Rückstand“ wird in der eigentlichen atmosphärischen Hauptdestillation bei 1 bar und 357 °C fraktioniert. Die Bodenprodukte werden weiter aufgeheizt auf 416 °C und in die Vakuumbreaker geleitet.

Folgende Primärprodukte können erzeugt werden:

	% Masse
Hydrotreater feed	15
Petrochem. Naphtha	4
Kerosin	10
Leichtes Gasöl	14
Schweres Gasöl (HGO)	12
Leichtes Vakuumbreaker (VGO)	4
Mittleres und schweres VGO	26
Vakuumbreaker	15

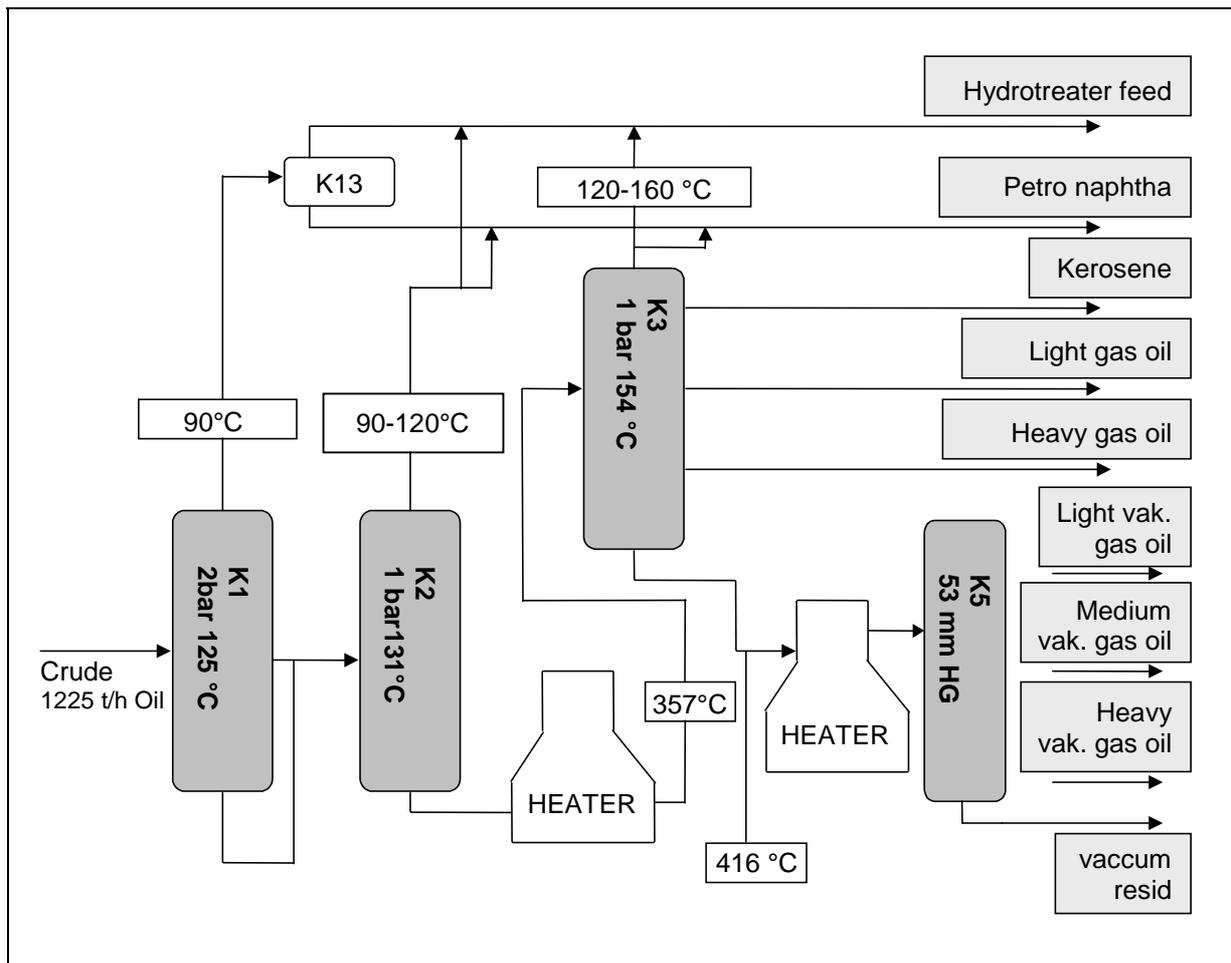


Abb. 37: Atmosphärische Destillation und Vakuumdestillation

2.4.4.2 POX/Methanol-Komplex (Partielle Oxidation)

Einsatz für diese Anlage ist der Visbreaker Rückstand. (ca. 670.000 t/a). Ein Teil des erzeugten Synthesegases wird zur Wasserstoffversorgung verwendet.

Bei der Raffinerie Leuna handelt es sich um eine Raffinerie die wenig bis kein schweres Heizöl erzeugt. Ausschlaggebend ist in diesem Zusammenhang das Vorhandensein des POX/Methanol-Komplexes bestehend aus Methanol-Synthese und vorgeschaltener Partieller Oxidations-Anlage (POX). Im POX/Methanol-Komplex wird der überwiegende Teil des Visbreaker-Rückstandes (rund 670.000 t/a) vergast. Ein Teil des in der POX erzeugten Synthesegases wird zur Deckung des Wasserstoffbedarfes der Raffinerie verwendet. Ein weiterer Teil des Synthesegases wird zur Methanolerzeugung verwendet bzw. als Mischkomponente des Heizgases in den ausschließlich gasbefeuerten Anlagenöfen verbrannt.

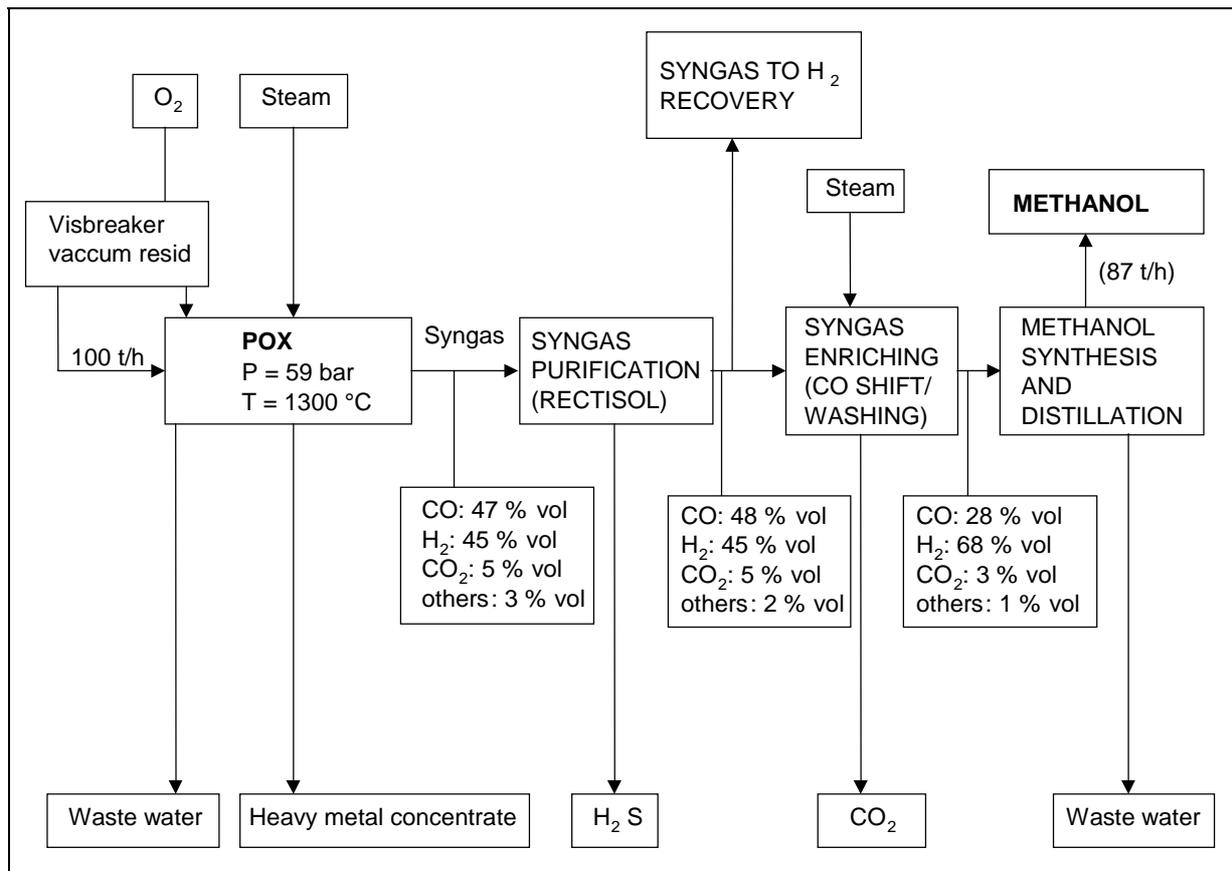


Abb. 38: POX/Methanol-Komplex

2.4.5 Das Kraftwerk in Leuna

Das Kraftwerk der STEAG AG wurde außerhalb des Geländes der Raffinerie MIDER zwecks Versorgung der Raffinerie mit Strom, Dampf, Preßluft, Prozeßwasser und Kühlwasser errichtet. [AUDEL et al., 1998]

2.4.5.1 Brennstoffe

Folgende Brennstoffe können im Kraftwerk verheizt werden:

- Flüssige Brennstoffe
 - Vakuumrückstand
 - Visbreakervakuumrückstand
 - FCC-Slurry
- Gasförmige Brennstoffe
 - Synthesegas
 - Raffineriegas

Die Zusammensetzung der flüssigen Brennstoffe ist in Tab. 26 wiedergegeben.

Tab. 26: Zusammensetzung der flüssigen Brennstoffe

Inhaltsstoffe	VRST % Masse	VB-VRST % Masse	FCC-Slurry % Masse
Kohlenstoff	85,3	87,3	88
Wasserstoff	11,3	8,5	9
Schwefel	2,9	3,2	1,15
Stickstoff	0,7	0,89	0,19
Aschegehalt	0,1	0,1	0,15
Nickel in ppm	80	110	
Vanadium in ppm	235	320	

Die gasförmigen Brennstoffe sind Synthesegas und Raffineriegas. Das Synthesegas besteht überwiegend aus Kohlenmonoxid (50 %) und Wasserstoff (43 %). Das Raffineriegas setzt sich aus 37 % Vol Wasserstoff, 18 % Vol Methan, 23 % Vol Ethan und höheren Kohlenwasserstoffen sowie CO, CO₂ und Stickstoff zusammen.

Die Brennstoffe werden in 4.000 m³ und 1.000 m³ Lagerbehältern unter Stickstoff als Deckgas aufbewahrt.

Die Feuerungsanlage umfaßt drei ölbefeuerte (je 115 MWe und 162 t/h Dampf von 100 bar/505°C) und einen gasbefeuerten Kessel (115 Mwe und 155 t/h Dampf).

Jeder ölbefeuerte Kessel hat eine Abgasreinigungsanlage nachgeschaltet, die folgendermaßen ausgestattet ist:

- SCR (high dust-Konfiguration)
- Quenchkühler zur Abkühlung der Rauchgase von 200 °C auf 65 °C
- Nasser elektrostatischer Abscheider
- Rauchgasentschwefelung mit Naßabscheidung am Elektrofilter und Kalk als Absorbens

2.4.5.2 Rauchgase

Tab. 27: Rauchgasdaten

	Rohgas	Reingas
Rauchgasvolumenstrom, naß (m ³ /h, 7% O ₂)	171.690	188.249
Rauchgastemp. (°C)	180 - 200	bis 72
Staub (mg/m ³ , 3% O ₂)	220	<10
NO _x als NO ₂ (mg/m ³ , 3%O ₂)	800	<150
SO ₂ (mg/m ³ , 3% O ₂)	6.500	
SO ₃ (mg/m ³ , 3% O ₂)	650	<10
SO _x als SO ₂ (mg/m ³ , 3% O ₂)		<400

Folgende Emissionsgrenzwerte müssen im Kraftwerk eingehalten werden:

SO ₂	400 mg/m ³
NO _x	150 mg/m ³
Staub.....	50 mg/m ³

2.4.5.3 Wasseraufbereitung

Für das Kraftwerk und die Raffinerie werden folgende Mengen Wasser und Dampf bereitgestellt:

Entsalztes Wasser.....	700 m ³ /h
Kühlwasser (make up).....	1100 m ³ /h
Dampf.....	360 m ³ /h

Um diesen Wasserbedarf zu decken, werden 2000 m³ aus dem Fluß Saale entnommen. Das Wasser wird dann folgendermaßen aufbereitet:

- Vorreinigung, bestehend aus
 - Dekarbonisierung
 - Flokkulation und
 - Filtration
- Umkehrosmose
- Entsalzung und Luftentfernung

Das Wasser wird zunächst mit Kalk dekarbonisiert. Der anfallende Schlamm wird entwässert und als Bodenverbesserungsmittel verwendet. Ein Teil des entkarbonisierten Wassers wird zum Kühlen in der Raffinerie und danach im Kühlwasserkreislauf des Kraftwerkes eingesetzt. Der restliche Teil wird nach Säure-Flokkulation und Filtration der Umkehrosmoseanlage zugeführt.

Die in der Umkehrosmoseanlage angereicherten Salze werden in den Vorfluter zurückdosiert. Das Permeat wird von restlichen Salzspuren mittels Ionentausch befreit. Vor dem Einsatz in den Dampfkesseln werden Sauerstoffspuren mit Wasserstoff zu Wasser umgewandelt.

Das von der Raffinerie rückgepumpte und mit Ölspuren kontaminierte Kondensat wird über Aktivkohlefilter gereinigt, entsalzt und wieder verwendet.

2.4.6 Das Tanklager in Leuna

Die Lagerkapazität des neu gebauten Tanklagers und des weiter genutzten Rohöltanklagers beträgt über 1.000.000 m³.

Die Rohöle (300.000 m³) werden in 10 Schwimmdachtanks mit einer Kapazität bis zu 30.000 m³ gelagert, sie stammen noch aus der alten Raffineriezeit.

Das Tanklager für Fertigprodukte (250.000 m³) und Zwischenprodukte (450.000 m³) umfaßt 53 Tanks auf einer Fläche von 50 Hektar. Die größten Behälter haben ein Fassungsvermögen von 38.000 m³.

Die neuen Behälter besitzen doppelten Boden mit Vakuumleckage-Überwachung, sind als Tank in Tank ausgeführt und haben daher keine Tankwannen. Die Vorteile sind höhere Sicherheit, geringerer Flächenbedarf und kürzere Verbindungsleitungen. Produkte wie Bitumen und Rückstände werden in Lagerbehältern ohne Doppeltankausführung gelagert.

4 Festdachtanks dienen der Lagerung von Naphtha (1 Tank) und Jet A1 (3 Tanks). In 20 Schwimmdachtanks erfolgt die Lagerung von Ottokraftstoffkomponenten, Naphtha und SR-Kerosin.

Die Flüssiggase (Propan und Butan) werden in zigarrenförmigen Behältern (8 x 3000 m³ + 1 x 1000 m³ + 1 x 850 m³), die mit Erde überdeckt sind, gelagert.

Die Auslieferungskapazität ist für maximal 11,2 Millionen Tonnen Erdölprodukte pro Jahr ausgelegt. Derzeit werden folgende Mengen mit nachstehenden Systemen transportiert:

Straße.....	3,2 Millionen Tonnen
Schiene	4 Millionen Tonnen
Pipeline.....	4 Millionen Tonnen

Die Rohöle werden über die „Freundschaftspipeline“ aus Rußland über Schwedt nach Leuna verpumpt. Eine Verbindung besteht auch zur Rohölpipeline aus Rostock.

Eine Fertigprodukte-Pipeline (OK, DK und HEL) führt in das Tanklager nach Hartmannsdorf. Naphtha wird über eine Pipeline zum Steamcracker nach Böhlen gepumpt.

Die Befüllstationen sind mit einer einstufigen Dampfückgewinnungsanlage nach John Zink ausgestattet. Die VOC-Emissionen dürfen nach der VRU 150 mg KW/m³ nicht überschreiten.

2.4.7 Emissionen der Raffinerie MIDER in Leuna

2.4.7.1 Auflagen

1992 wurde mit dem Engineering für die Raffinerie MIDER begonnen. Die Detailplanung dauerte vom Dezember 1993 bis Ende 1996.

Die Umweltverträglichkeitsprüfung erfolgte 1992. 27 Teilgenehmigungen zur Errichtung der Anlagen, 16 Teilgenehmigungen zum Betrieb der Raffinerieanlagen und des Tanklagers sowie mehrere Änderungsgenehmigungen für bestehende Anlagen nach BImSchG wurden seit 1994 erteilt. Weiterhin wurden in eigenständigen Genehmigungsverfahren die erforderlichen wasserrechtlichen Genehmigungen/Erlaubnisse und für nur dem Baurecht unterliegende Einrichtungen separate Baugenehmigungen eingeholt.

Die Auflagen richten sich im wesentlichen nach der 13. BImSchV und der TA Luft.

Weiters wurde eine hochgradige Entschwefelung der FCC-Einsatzprodukte festgelegt, die über Emissionsgrenzwerte mit kontinuierlicher Messung überwacht werden. Bei REB-Rohöl bedeutet dies eine Entschwefelung des Vakuumdestillates auf ca. 0,35 % Schwefel im FCC-Einsatz.

Die Schwefelrückgewinnung muß einen Wirkungsgrad von > 99,5 % aufweisen.

Der Wasserverbrauch muß minimiert werden.

2.4.7.2 Luft

2.4.7.2.1 Gesamtemissionen

Über die Emissionen und Emissionsentwicklung können nach einem Betriebsjahr, in welchem die Anlagen eingefahren und optimiert werden mußten, noch keine aussagekräftigen Angaben gemacht werden.

Die SO₂-Emissionen sollen unter 0,45 kg/t Durchsatz liegen. Bei einem Durchsatz von 8,5 Millionen Tonnen errechnet sich eine SO₂-Emission von 3.825 Tonnen im Jahr 1998. Die in der nachstehenden Tabelle angeführten Gesamtemissionen wurden aus den Einzelemissionen der Anlagen im Jahr 1998 abgeschätzt.

Tab. 28: abgeschätzte Gesamtemissionen der Raffinerie MIDER (ohne Kraftwerk)

		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
1998	t/a	3.354	2296	1236	1.852.801	142

Die VOC-Verluste für das Tanklager werden unter Anwendung der API Berechnungsgrundlagen mit ca. 40 t/a ausgewiesen. Die Gesamtemission an Kohlenwasserstoffen liegt bei 900 Tonnen im Jahr.

2.4.7.2.2 Emissionen aus Einzelanlagen

Im ersten Jahr nach der Inbetriebnahme der Raffinerie liegen die Prioritäten bei der Sicherheit und der Funktionsfähigkeit der Anlagen. Die Anlagen sind noch nicht optimiert, sodaß über die Emissionen derzeit noch keine definitiven Aussagen gemacht werden können. Die Emissionen wurden daher aus den Konzentrationsangaben und den Leistungen der Anlagen abgeschätzt.

Die Emissionswerte für Staub sind für die Feuerungsanlagen mit 5 mg Staub/m³ begrenzt. In der FCC-Anlage und der Schwefelrückgewinnungs-Anlage müssen 50 mg Staub/m³ eingehalten werden.

Die FCC-Anlage ist mit Zyklonen und Elektrofiltern ausgestattet, so daß Staubwerte zwischen 30 und 35 mg/m³ erreicht werden. Der Katalysatorabrieb wird im Ausland in der Baustoffindustrie als Zuschlagstoff der Zementherstellung verarbeitet.

Die Staubinhaltsstoffe Nickel, Antimon, Vanadium und deren Verbindungen, angegeben als Ni, Sb und V, dürfen 5 mg/m³ nicht überschreiten, wobei der Anteil an Nickel und seinen Verbindungen unter 1 mg/m³ liegen muß.

Tab. 29a: Anlagenbezogene Emissionen der Raffinerie MIDER

Anlage	Brennstoffverbrauch [GWh/a]	Durchsatz [t/a]		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
Atm. Dest.	1138,8	8.500.000 Rohöl	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	35,2	100,4	100,4	220.927	5
			[kg/t Einsatz]	0,004	0,012	0,012	26	0,001
Vakuum Dest.	639,5	4.500.000 Atm. TRST	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	19,8	56,6	56,6	182.252	2,8
			[kg/t Einsatz]	0,004	0,013	0,013	41	0,001
Naphtha Hydrotreater	205,9	1.500.000 Naphtha	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	7,1	20,3	20,3	39.937	1
			[kg/t Einsatz]	0,005	0,014	0,014	27	0,001
Platformer	753,4	1.000.000 Naphtha	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	24,1	68,7	68,7	146.152	3,4
			[kg/t Einsatz]	0,024	0,069	0,069	146	0,003
Gasöl-Hydrierung	205,9	3.000.000 Gasöl	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	7,1	20,3	20,3	39.937	1
			[kg/t Einsatz]	0,002	0,007	0,007	13	0
Vakuumgasöl-Hydrierung	578,2	2.600.000 VGO	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	18,6	53,2	53,2	164.776	2,7
			[kg/t Einsatz]	0,007	0,02	0,02	63	0,001
Schwefelrück-Gewinnung	131,4	90.000 Schwefel	[mg/m ³]	4322	200	100		50
			[t/a]	1125,6	52,1	26,0	25.492	13
			[kg/t Einsatz]	12,5	0,58	0,29	283,2	0,15
FCC	1314,0	2.350.000 Hydr. VGO	[mg/m ³]	1200	500	125		50
			[t/a]	1860	775	194	498.006	77,5
			[kg/t Einsatz]	0,79	0,33	0,08	212	0,033
Visbreaker	306,6	1.200.000	[mg/m ³]	35	100	100		5
			[t/a]	13	50,6	1,4	59.480	0,3
			[kg/t Einsatz]	0,011	0,042	0,001	50	0
POX-Anlage	2452,8	670.000	[mg/m ³]	35	158	100		5
			[t/a]	243,4	1099	695,5	475.843	34,8
			[kg/t Einsatz]	0,363	1,64	1,038	710	0,052

Die angeführten Emissionen (Konzentrationen) sind die gegebenen Emissionsgrenzwerte, die Emissionen wurden aus den Konzentrationsangaben und den Leistungen der Anlagen abgeschätzt.

Tab. 29b: Geschätzte Emissionen aus STEAG-Kraftwerk

Anlage	Brennstoffverbrauch [GWh/a]	Durchsatz [t/a]		SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Staub
Kraftwerk	ca. 3000	Heizöl	[mg/m ³]	400	150	175		50
			[t/a]	1200	450	525		150
			[kg/t Einsatz]					

2.4.7.3 Wasser und Abwasser

Die Abwasserbehandlung war für die alte Raffinerie geplant worden, sie wurde der MIDER-Raffinerie angepaßt. Die Abwässer werden in 3 Teilströme erfaßt. Ein Teilstrom enthält Oberflächenwasser aus dem Tanklager, den Verladeflächen und den Abschlammwässern. In einem Puffertank können die Oberflächenwässer zwischengelagert und dann aufgearbeitet werden.

Die Prozeßwässer (2 Teilströme) können ebenfalls in Pufferbehältern vor der Reinigung gestapelt werden.

Schwefelwasserstoff und andere saure Gase werden bereits in den Anlagen ausgestrippt. Für die Prozeßwasserströme gibt es die Destillationswasser-, FCC-Wasser-, Sauerwasser- und Lauge-Stripper. Dem Sauerwasserstripper ist noch ein NH₃-Stripper nachgeschaltet. Der Ammoniak wird nach einem speziellen Verfahren in einem Reaktor in Stickstoff und Wasserstoff gespalten.

Der zulässige Gesamtstickstoff im abgeleiteten Abwasser ist mit 40 mg/l entsprechend max. 30 mg NH₃/l begrenzt.

In den Teilströmen liegt der von der Endbehandlung frei aufschwimmende Ölgehalt bei unter 5 mg/l. Der Grenzwert für den Kohlenwasserstoff-Gehalt im gereinigten Abwasser beträgt 2 mg/l.

In der folgenden Tabelle sind die wesentlichen Grenzwerte für das Abwasser angeführt.

Tab. 30: Grenzwerte für das Abwasser (in mg/l)

	Grenzwert für Raffinerie	POX-Anlage	
		Straße 7	Straße 14
CSB	80	40	160
BSB5	25	20	50
Stickstoff gesamt anorg.	40	23	50
Phosphor	1,5	0,8	0,5
AOX	0,1	0,1	0,1
Kohlenwasserstoffe	2	2	2
Cyanid	0,1	0,1	1,5
Phenol	0,1		0,1
Nickel	0,05	0,3	0,3
Zink		2,2	2

Nach Öl-Abscheiden, Oxidation und Flotation gelangen die vorgereinigten Prozeß- und Oberflächenwässer und die Sanitärabwässer in die Biologie.

Die Abluft aus der Raffinerieabwasseraufbereitung wird mit Biofilter gereinigt.

Niederschlagswasser von unbelasteten Flächen wird separat erfaßt und über ein zentrales Versickerungsbecken ins Grundwasser eingeleitet. Das Grundwasser wird über Beobachtungspegel überwacht.

2.4.7.4 Lärm

Der nächstgelegene Ort Spergau liegt 1.200 m von den Prozeßanlagen entfernt. Der Abstand der Siedlung zum Tanklager beträgt 500 m.

An dem gegenüber der Raffinerie nächstgelegenen Meßpunkt in der Ortslage Spergau müssen 42,5 dB(A) eingehalten werden.

3 STAND DER TECHNIK

3.1 Stand der Technik bei Verfahrensanlagen

3.1.1 Destillationsanlagen

3.1.1.1 Rohöldestillation

In der Rohöldestillationsanlage werden Rohöle in Fraktionen aufgetrennt. Die Rohöldestillation ist als erste Verarbeitungsstufe immer die Anlage mit dem größten Durchsatz. Bei entsprechender Optimierung dieser Anlage können Energieverbrauch und Emissionen wesentlich reduziert werden.

Meist erfolgt die Auslegung der Destillationsanlage in Hinblick auf das Rohöl mit der höchsten Durchsatzmenge (Auslegungsrohöl). Bei Destillation anderer Rohöle, insbesondere bei Rohölen mit einem hohen Anteil an leichtflüchtigen Bestandteilen (z.B. Kondensaten) verschlechtert sich die Trennwirkung, weshalb der Durchsatz begrenzt werden muß.

Stand der Technik ist daher eine Destillationsanlage, der eine oder mehrere Preflash-Kolonnen vorgeschaltet sind. In der Preflash-Kolonne können die leichten Anteile (z.B. Naphtha) mit einem geringerem Energieaufwand abgetrennt und in entsprechenden Folgeanlagen (z.B. Steamcracker) zu Edelprodukten aufgearbeitet werden.

Die MIDER-Raffinerie in Leuna verwendet dieses verbesserte Destillationsverfahren [MAGER, 1997], das von ELF gemeinsam mit TECHNIP in den 80er Jahren entwickelt worden war. Bei dieser progressiven Destillation, bestehend aus zwei Prefraktionierkolonnen, einer Trennkolonnen für Naphtha, der Hauptkolonne und der Vakuumkolonne, beträgt der Energieverbrauch 1,25 Brennstoffäquivalente pro 100 t REB bzw. 1,15 t pro 100 t Arab. heavy gegenüber 1,7 bis 2 t pro 100 t Arab. light bei einer konventionellen Destillation. Bei der Raffineriekapazität von 9,7 Mio. Tonnen/a macht die Energieeinsparung gegenüber konventioneller Technologie somit 50.000 Tonnen Heizöl pro Jahr aus.

Auch in Schwechat ist im neuen Strukturkonzept der Bau von Preflash-Kolonnen vorgesehen. Dies ermöglicht eine energiesparende Abtrennung des SR-Naphthas aus Kondensaten (insbesondere bei der Erzeugung des Steamcracker-Einsatzes) und verbessert das Abtoppen leichter Anteile aus dem Inlandsrohöl.

3.1.1.2 Vakuumdestillation

Da Rohöle bei Temperaturen über 370 °C zu kracken beginnen, wird der in der Atmosphärischen Destillation gewonnene Toprückstand im Vakuum weiter aufgetrennt. Um ein Maximum an Destillat aus Rohölen gewinnen zu können, muß das Vakuum erhöht bzw. müssen Kolonneneinbauten mit geringerem Druckabfall verwendet werden. Damit können auf Atmosphärendruck umgerechnete Siedeendtemperaturen um 600 °C erreicht werden (Deepcut-Fahrweise). Eine weitere Kapazitätssteigerung bei Destillationsanlagen ist durch Revamps beim Heattransfer, durch neue Trennböden und durch Prozeßintegration möglich. [TRIVEDI et al., 1998]

3.1.1.3 Katalytische Destillation

Das Destillationsprinzip mit katalytisch wirkenden Einbauten ist vor allem durch die Verwendung bei der MTBE-Erzeugung bekannt geworden. CDTech, USA bietet nun auch ein katalytisches Destillationsverfahren für die Entschwefelung von FCC-Benzin an. Das zweistufige Verfahren soll bei einem Einsatz von 50.000 bbl/d mit 1.800 ppm Schwefel 17 Mio. \$ kosten und eine 95 %ige Entschwefelung garantieren. Da ein hoher Schwefelgehalt in Ottokraft-

stoffen im wesentlichen auf die Zumischung von FCC-Benzin zurückzuführen ist, kann dieses Verfahren bei der Erfüllung des angepeilten Schwefel-Grenzwertes von 50 ppm eine Rolle spielen [ROCK, 1997].

Die katalytische Destillation kann auch zur Reduktion von Benzol aus Reformat verwendet werden [FOLEY et al., 1998]. Im CDHydro-Prozeß erfolgt die Hydrierung ohne zusätzlichem Reaktor in einer Trennkolonne, die eine Katalysatorzone eingebaut hat.

3.1.2 Hydrierverfahren

Entschwefelung (Hydrodesulfurierung, HDS), Hydrodearomatisierung (HDA) und Hydrodenitrierung (HDN).

Zur Entschwefelung werden derzeit einstufige Hydrieranlagen mit Co/Mo-Katalysatoren verwendet. Diese arbeiten üblicherweise unter Drücken zwischen 30 und 40 bar. Mit diesen Verfahren sind bei Mitteldestillaten Entschwefelungsgrade von >90% auf einige 100 ppm erreichbar. Der erzielbare Schwefelgehalt im hydrierten Produkt hängt von der Art des Produktes, dem Schwefelgehalt des Einsatzproduktes und den Verfahrensbedingungen ab. Hörsiedende Produkte mit schwer hydrierbaren Schwefelverbindungen wie z.B. Thiophenen können nur unter höheren Drücken und Temperaturen entschwefelt werden.

Für Entschwefelungen von Gasölen unter 50 ppm bzw. für die Absenkung der Aromaten sind höhere Drücke, bessere Katalysatoren und verbesserte Reaktorsysteme erforderlich. Hochaktive Co/Mo-Katalysatoren oder Mo-Nitride sind Beispiele für derartige Katalysatoren. Das Katalysatorfouling kann mit einem Segmentreaktor verringert werden [HALBERT, 1998]. Zur Verringerung des N-Gehaltes sind Ni/Mo-Katalysatoren besser als Co/Mo-Katalysatoren [SHIH, 1998]. Thiophene und ähnliche stabile Schwefelverbindungen sind besonders schwer zu hydrieren. Hier bieten sich zweistufige Verfahren, Koppelungen mit mildem Hydrocracken oder Kombinationen mit biologischer Entschwefelung an. Die biokatalytische Desulfurierung wird derzeit im Pilot-Maßstab betrieben [MONTICELLO, 1998].

Um Vakuumdestillate in leichtere Produkte umzuwandeln oder die Mehrkernaromaten zu entfernen, müssen Hydrierungen unter höheren Drücken (über 70 bar) durchgeführt werden.

Wenn der Verbrauch an Dieselkraftstoff weiterhin steigt und die im Rohöl enthaltenen Mengen an Mitteldestillat zur Marktdeckung nicht ausreichen, dann müssen auch Konversionskomponenten wie z.B. LCO aus der FCC-Anlage zur Herstellung von Dieselkraftstoff verwendet werden. Krackkomponenten enthalten aber viele aromatische Koks bildner, die ein frühzeitiges Fouling bei Katalysatoren bewirken. Eine Hydrierung unter scharfen Bedingungen ist dann unumgänglich [GONZALES, 1996]. Die Hydrierung kann einstufig unter Hochdruck über Ni/Mo-Katalysatoren oder zweistufig über spezielle Edelmetallkatalysatoren zur Aromatensättigung erfolgen. Derartige Neuanlagen sind teuer und weisen aufgrund des hohen Wasserstoffbedarfes auch hohe Betriebskosten auf. Für die Hydrierung eines LCO/SR-Gasöl-Gemisches (50/50) sollen die Investitionskosten einer Hydrieranlage mit einer Kapazität von 30.000 bspd bei 60 Mio. \$ liegen [KOSEOGLU et al., 1997]. Als Beispiel für ein modernes Hydrierverfahren sei die SynSat-Technologie angeführt, die von ABB Lummus mit Katalysatoren von CRITERION [CRITERION, 1998] angeboten wird. Mit den zweistufigen Verfahren und der SynSat-Technologie können Schwefelgehalte von Destillaten auf unter 10 ppm reduziert werden.

Ein anderes Hydrierverfahren, das besonders zur selektiven Reduktion der Schwefelverbindungen in FCC-Benzinen geeignet ist, wurde von Intervep SA und UOP entwickelt und wird unter der Bezeichnung ISAL-Prozeß vermarktet [ANTOS et al., 1997].

Die Gasölhydrierungen in Leuna erfolgen nach IFP-Lizenz bei Temperaturen um 350 °C und Drücken um 70 bar. Die Vakuumgasöl-Hydrierung wurde von UOP gebaut und arbeitet unter

einem Druck von 83 bar und bei Temperaturen bis 420 °C. Bei dieser hohen Temperatur finden schon Crackreaktionen statt (Mild Hydrocracken, MHC), wobei bis zu 30 % leichtere Produkte erzeugt werden.

Die Raffinerie Schwechat besitzt ebenfalls eine MHC-Anlage. In dieser wird der Feed für die FCC-Anlage hydriert. Beim milden Hydrocracken fallen zugleich geringe Mengen Benzin und Gasöl an.

Eine Hydrieranlage mit zwei Katalysatorsystemen zur Entschwefelung und Entparaffinierung wird in der OMV-Raffinerie Schwechat betrieben. Im ersten Katalysatorbett werden bei hohen Drücken die S- und N-Verbindungen entfernt und dann wird über einen Zeolith-Katalysator der Gehalt an Paraffinen reduziert (UNOCAL-Verfahren). In dieser Catalytic Dewaxing (CDW) bzw. KEP-Anlage werden Gasöle und Vakuumbgasöle entschwefelt und entparaffiniert. Dadurch können Winterdieselmotoren mit wenig Aromaten und hoher Cetanzahl erzeugt werden. Diese haben weniger Weißrauch beim Start, weniger Ruß und ergeben weniger Lärm im Dieselmotor.

Um ein besseres Kälteverhalten zu erhalten, können die Normalparaffine entweder gekrackt oder isomerisiert werden. Beim CDW-Verfahren fällt durch das Cracken der Paraffine eine geringere Produktmenge an. Das Isomerisierungsverfahren (IDW) hat diesen Nachteil nicht, weil die Paraffine nur isomerisiert werden. Verfahren gibt es von Mobil, Chevron und anderen Firmen. Der Mobil-Prozeß wird als MAKFINING-Isomerisierungsverfahren vertrieben [ANGEVINE et al., 1997].

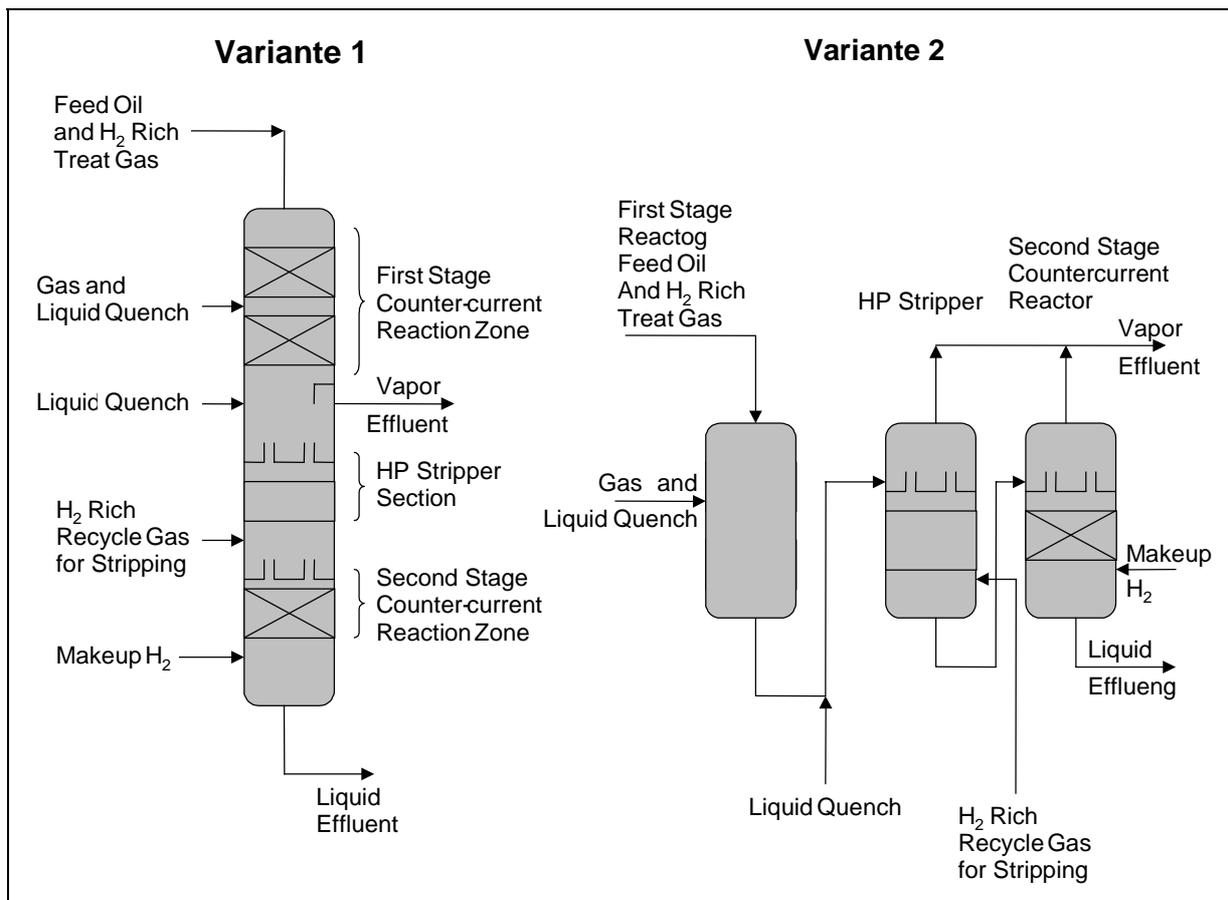


Abb. 39: Hydrierung nach SynSat [CRITERION, 1998]

Bei den Hydrierungen entstehen Schwefelwasserstoff aus den Schwefelverbindungen und Ammoniak aus den Stickstoffverbindungen. Diese Gase sind ebenfalls entsprechend dem Stand der Technik zu minimieren. Ammoniak wird über das Abwasser ausgetragen und in der Abwasserbehandlungsanlage entfernt.

Schwefelwasserstoff wird mit Alkanolaminen aus den Gasströmen ausgewaschen. Wegen der Gefährlichkeit von Schwefelwasserstoff sind Gaswarngeräte installiert, die einen Austritt ins Freie sofort registrieren, Alarm geben und zum Abstellen der Anlage führen können.

3.1.3 Schwefelerzeugung in Claus-Anlagen

Der beim Regenerieren der beladenen Alkanolaminlösung freigesetzte konzentrierte Schwefelwasserstoff wird in Schwefelrückgewinnungsanlagen zu Schwefel umgewandelt. Der Schwefel-Umsetzungsgrad liegt bei Claus-Anlagen mit 2 Reaktoren bei >97 %. Mit einem dritten Reaktor kann unter der Voraussetzung einer optimalen Anlagenauslegung eine Umsetzung von 98-99 % erzielt werden. Der im Abgas aus den Clausanlagen noch enthaltene Schwefelwasserstoff wird zu SO₂ verbrannt.

Eine weitere Reduktion der SO₂-Emissionen kann durch eine Nachbehandlung in einer Tail Gas Clean Up Unit (TGCU) oder in einer Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) erreicht werden.

Mit folgenden Nachbehandlungsanlagen werden Umsetzungsgrade von 99,5-99,9% erreicht:

- SCOT-Verfahren
- Clintox-Prozeß
- Hydrosulfreen-Verfahren
- Superclaus-Verfahren

Engpässe in der Kapazität der Claus-Anlage können durch Einsatz von Sauerstoff (20-30 %) anstelle von Luft als Oxidationsmittel beseitigt werden (OxyClaus-Prozeß).

Bei der Raffinerie MIDER in Leuna wird eine Sulfreen-Verfahrenstufe verwendet, um in der Clausanlage eine Umsetzung von > 99,5 % zu erreichen. In der Raffinerie Schwechat wird das Abgas in die Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) eingespeist.

3.1.4 Platformer und Isomerisierung

Stand der Technik sind Platformer mit kontinuierlicher Regeneration (CCR-Platformer), wie sie in Leuna und Schwechat verwendet werden. Die Verbesserungen beim Reforming zielen vor allem auf eine Maximierung der Wasserstoffausbeute, um mehr Wasserstoff für Hydrierungen zu bekommen, und auf eine Minimierung des Benzolgehaltes im Platformat. Letzteres wird durch Herabsetzung des Partialdruckes und der Reforming-Schärfe erreicht. Die daraus resultierende geringere Aromatenausbeute und damit geringere Oktanzahl muß durch verbesserte Katalysatoren (Promotierte Pt/Re-Katalysatoren) oder Oktanzahlbooster wettgemacht werden. Das beim Platformieren gebildete Benzol kann durch die Wahl des Einsatzes (Rohöle mit weniger Methylcyclopentan und Cyclohexan) oder durch nachfolgende Hydrierung einer im Trennteil gewonnenen, mit Benzol angereicherten Fraktion in der Isomerisierungsanlage verringert werden.

Um die Senkung der Oktanzahl durch die Minimierung von Benzol wettzumachen, werden zunehmend Leichtbenzin-Isomerisierungen gebaut.

Tab. 31: Entwicklung der Anlagenkapazitäten für die Paraffinisomerisierung in 1.000 Tonnen
[CLAUSE et al., 1998]

	1990	1995	1998	2000	2010
Nordamerika	504	604	664	700	800
Westeuropa	169	437	501	550	580
Parzifikküste/Südasiens	24	67	92	210	700
Osteuropa/GUS		39	57	100	200
Lateinamerika	23	41	116	120	135
Mittelost	3	49	66	150	200
Afrika	15	15	30	50	80
Insgesamt	738	1.252	1.526	1.880	2.695

Ein leistungsfähiger Isomerisierungskatalysator wurde kürzlich von Akzo Nobel Catalysts vorgestellt. [de BOER et al., 1997]

3.1.5 Fluid Catalytic Cracking (FCC)

FCC-Anlagen sind eine der wichtigsten Konversionsanlagen, weil sie die Umwandlung schwerer Fraktionen in Gase, Benzin und Mitteldestillat erlauben [MINAMI, 1998]. Durch spezielle Katalysatoren können höhere Oktanzahlen im Benzin oder mehr olefinische Kohlenwasserstoffe für die Petrochemie oder für die Erzeugung von Alkylat oder Ether erhalten werden. Höhere Temperaturen und kürzere Kontaktzeiten ermöglichen im HS-FCC (High severity fluid catalytic cracking, eine Entwicklung von Petroleum Energy Center, Japan und KFUMP, Saudi Arabia) höhere Ausbeuten an Butenen für die Alkylierung und MTBE-Produktion. Eine weitere Verbesserung kann durch Abtrennen des verbrauchten Katalysators erfolgen. Im Magna-Cat-Verfahren der Kellogg Technology Company wird ein Magnet eingesetzt, um verbrauchten Katalysator abzutrennen [JOHNSON et al., 1998].

Als Einsätze in die FCC-Anlage können Vakuumdestillate und Destillationsrückstände verwendet werden. Der Einsatz von Rückständen hat den Nachteil, daß mehr Koks am Katalysator abgelagert wird, die Katalysatorlebensdauer verringert wird und beim Regenerieren höhere Emissionen an SO₂, CO, Staub und Metallen anfallen.

Auch der Einsatz von unhydrierten Vakuumdestillaten ist wegen des hohen Schwefelgehaltes von Nachteil. Diese können bis 3 Masse % Schwefel enthalten, welcher sich letztendlich in den Konversionsprodukten und im Rauchgas aus dem Regenerator wiederfindet. 50% des Einsatzschwefels gelangen in die FCC-Produkte, 40-45% als H₂S in die Gase und 5-10% finden sich im Koks. Beim Regenerieren des FCC-Katalysators werden durch Abbrennen des Kokses mit Luft die Schwefelverbindungen in SO₂ umgewandelt. Außerdem entsteht bei den hohen Temperaturen von >700°C im Regenerator NO_x und durch die unvollständige Verbrennung des Kokses am Katalysator wird CO gebildet. Diese Emissionen sind nach dem Stand der Technik zu minimieren.

3.1.5.1 Stand der Technik zur SO₂-Minderung in FCC-Anlagen

Stand der Technik zur Reduktion der SO₂-Emissionen ist der Einsatz hydrierter Vakuumdestillate. Durch Hydrierung des Einsatzes wird der Schwefelgehalt auf <0,5 Masse% verringert und in der Folge die SO₂-Emission im Regenerator-Abgas bis zu 90 % bzw. <400 mg SO₂/Nm³ reduziert.

Sowohl in Leuna als auch Schwechat werden die Vakuumdestillate vor der Einspeisung in die FCC-Anlage hydriert. Der Schwefelgehalt im Vakuumdestillat aus REB-Rohöl in Leuna von >1,5 Massen% wird auf 0,35% reduziert. In Schwechat werden Vakuumdestillate unterschiedlicher Rohölprovenienz mit Schwefelgehalten bis 2 % auf unter 0,5% hydriert.

De-SO_x Katalysatorzusätze reagieren mit dem SO₃ im Regeneratorabgas unter Bildung von Sulfaten, die im Reaktor zu H₂S reduziert und dann aus dem Gasstrom durch Amine entfernt werden. Die Wirkungsgrade liegen aber unter 50%.

Die Entschwefelung der FCC-Abgase mittels Rauchgasentschwefelung ist mit Wirkungsgraden bis 98% (bei regenerativer REA) möglich, wenn die Gase vorher durch ein Gasreinigungssystem von den störenden Substanzen wie Staubbestandteilen, Schwermetallen, Schwefeltrioxid gereinigt werden. Dow Chemical Co verwendet im Turbotak-Prozeß das sogenannte TurboSox Amin zur regenerativen SO₂-Entfernung (vertrieben durch Turbosonic Inc.).

In Naßverfahren (Wet gas scrubbing, WGS) werden SO₂ und Partikulates entfernt. Als Waschmittel werden Natronlauge, Soda und Sulfite verwendet. Die Feststoffe werden in einem Absetzbehälter als Slurry abgetrennt, die beladene Lauge wird aufgearbeitet.

Im sogenannten WSA (wet gas sulfuric acid)-Prozeß werden über 99% der Schwefeloxide bei 220 °C katalytisch oxidiert. Katalysator und Partikulates werden elektrostatisch abgetrennt, das SO₂-haltige Gas wird auf 400 °C aufgeheizt und in einem Reaktor zu SO₃ oxidiert. Durch Kombination mit einer selektiven katalytischen Reduktion können nach dem SNOX-Prozeß auch die Stickoxide bis zu 95% reduziert werden.

3.1.5.2 Stand der Technik zur NO_x-Kontrolle in FCC-Anlagen

Durch Hydrierung des FCC-Einsatzes und Temperaturkontrolle beim Regenerieren kann die NO_x-Emission bis zu 80% reduziert werden.

Zur Verringerung der SO₂- und NO_x-Emissionen können Wäscher (Wet gas scrubber) eingesetzt werden. Als Beispiel sei die von Belco Technologies Corp entwickelte Technologie genannt, bei der das EDV-Absorptionsverfahren mit dem ELSORB Regenerativprozeß kombiniert wurde [HART'S FUEL TECHNOLOGY, 1998].

Stickoxid-Emissionen aus FCC-Anlagen (in Abhängigkeit vom N-Gehalt des Einsatzes 200 – 2.000 mg/Nm³ bei 3% O₂) können auch durch thermische bzw. katalytische NO_x-Reduktionsverfahren verringert werden. In der Scanraff-Raffinerie in Schweden wurde die SCR-Technologie für das FCC-Regeneratorabgas installiert, wodurch die NO_x-Emissionen von 400 ppm auf 40 ppm verringert werden konnten [BROOK et al., 1997].

In FCC-Anlagen mit partieller Verbrennung des Kokes zu CO kann Kohlenmonoxid zur Reduktion der Stickoxide verwendet werden. Ein Verbrennungspromotor (PROMAX 2000) wurde entwickelt, der NO_x durch die Reduktion mittels CO verringern soll [SMITH et al., 1997].

Stand der Technik zur Reduktion von Schwefeloxid- und Stickoxid-Emissionen sind die Hydrierung des Vakuumdestillates. Die Stickoxid-Emissionen können auch effizient (von 800 auf 120 mg/Nm³ bei 3%O₂) mittels SCR-Technologie verringert werden.

3.1.5.3 Stand der Technik zur CO-Reduktion bei FCC-Anlagen

Bei unvollständiger Verbrennung des Kokes entsteht CO. Durch eine Nachverbrennung über einen Oxidationskatalysator kann das CO in CO₂ umgewandelt werden.

Stand der Technik ist die Verwendung eines FCC-Katalysators mit Oxidationspromotor.

In der Raffinerie Schwechat wird das Total burning-Verfahren mit einem Promotor im Katalysator eingesetzt, wodurch CO zu CO₂ umgesetzt wird. Um durch die stark exotherme Reaktion bei der Oxidation von CO zu CO₂ die Temperatur kontrollieren zu können, sollte ein Katalysatorkühler verwendet werden.

3.1.5.4 Stand der Technik zur Reduktion von Staub-Emissionen aus FCC-Anlagen

Die Staubemissionen aus dem Katalysatorabrieb können durch den Einbau von Zyklonen, durch elektrostatische Filter oder Wäscher verringert werden.

Stand der Technik sind Elektrofilter. In den Raffinerien in Leuna und Schwechat werden Elektrofilter mit Wirkungsgraden von >95 % verwendet.

3.1.6 Alkylierung

Für die Umsetzung von Isobutan mit Buten zu Alkylat, das aus Isooctanen besteht, werden derzeit Flußsäure oder Schwefelsäure als Katalysatoren verwendet. Beide Säuren verlangen aus Sicherheits- und Umweltgründen besondere Vorsicht bei der Handhabung. HF ist flüchtig und toxisch, bei H_2SO_4 als Katalysator fallen große Mengen verbrauchte Schwefelsäure an, die regeneriert werden müssen. Da bisher noch keine praktikablen Festkatalysatoren entwickelt wurden, zielen Verbesserungen auf höhere Selektivität und Katalysatorregenerierungen mit minimalem Katalysatorverbrauch. Ein verbessertes Regenerierungsverfahren für gebrauchte Schwefelsäure (SARP) verwendet Propen und verläuft über Diisopropylsulfat als Zwischenstufe.

Um bei einem Unfall die Gefahren durch austretende Flußsäure um 60-90% zu reduzieren, hat Phillips Petroleum und Mobil den "Reduced Volatility Alkylation Process" mit einem modifizierten HF-Katalysatorsystem entwickelt und 1997 erstmals in den Raffinerien von Phillips Woods Cross, UT, und Mobil Torrance, CA. installiert.

Ein neuer Prozeß wird von Haldor Topsoe angeboten. Das Haldor Topsoe Verfahren verwendet Trifluormethansulfonsäure (CF_3SO_3H) in porösem Trägermaterial als Katalysator. Es entspricht dem Stand der Technik und ist derzeit das einzige Verfahren, das weder HF noch H_2SO_4 als Katalysator verwendet.

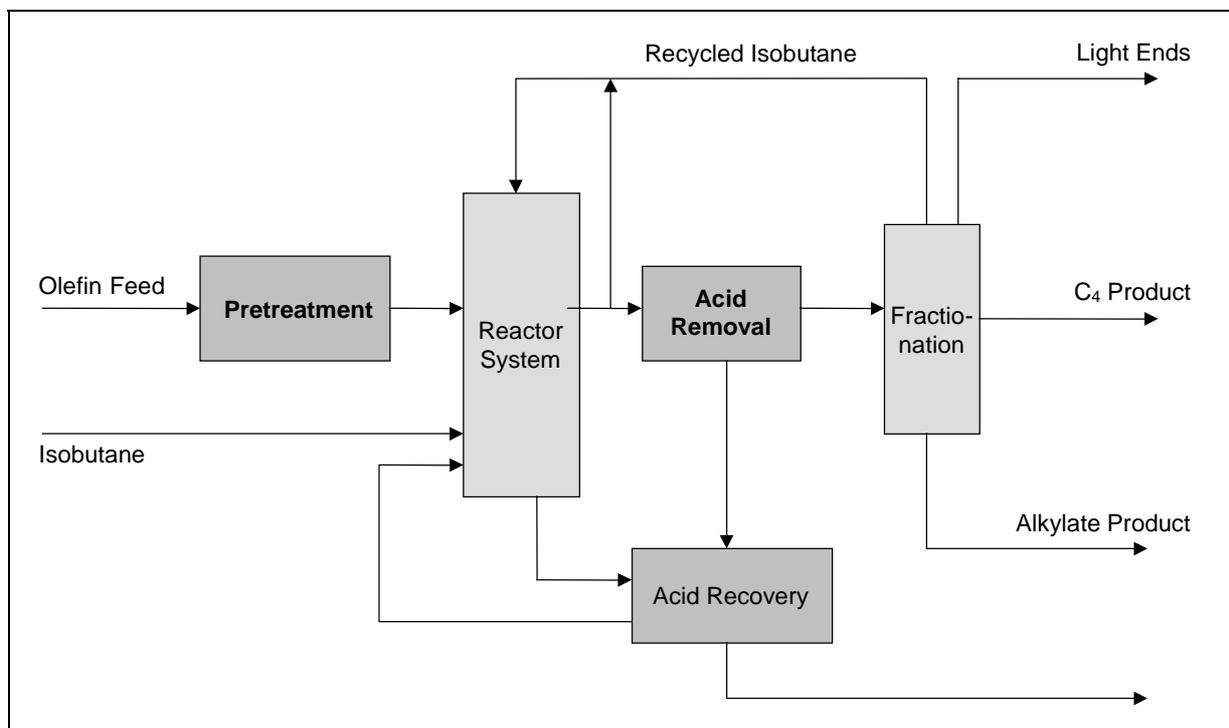


Abb. 40: Alkylierung nach Topsoe [JONSDOTTIR, 1998]

3.1.7 Benzolextraktion

In Rohölen können in Abhängigkeit von der Rohölprovenienz bis zu 1 Masse % Benzol enthalten sein. Beim Plattformieren und Cracken wird Benzol gebildet. Platformer und Steamcracker sind die Hauptquellen für Benzol. Durch Abtrennen einer Fraktion aus dem Pyrolysebenzin und dem Reformat läßt sich ein mit Benzol angereicherter Kernschnitt (Herzschnitt) gewinnen, der nach Destillation von Pyrolysebenzin über 80 % Benzol enthalten kann. Wenn der Herzschnitt Verunreinigungen (Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen) und Olefine enthält, müssen Pyrolysebenzin oder der Kernschnitt daraus vor dem Extraktionsschritt hydriert werden.

Zur Extraktion von Benzol stehen zahlreiche Lösungsmittel zur Verfügung. Beispielhaft seien folgende Extraktionsmittel angeführt:

- Sulfolan (Shell)
- Morphylian (Verfahren v. Krupp Koppers)
- Furfural
- Dimethylformamid
- N-Methyl-Pyrrolidon (NMP)

N-Methyl-Pyrrolidon wird auch zur Extraktion von Butadien aus dem im Steamcracker anfallenden Roh-C₄ verwendet. LURGI setzt in seinem DISTAPEX-Prozeß NMP ein. Der Prozeß beruht auf dem Prinzip der Extraktivdestillation und besteht aus Destillationskolonnen, zwischen denen das Lösungsmittel zirkuliert wird.

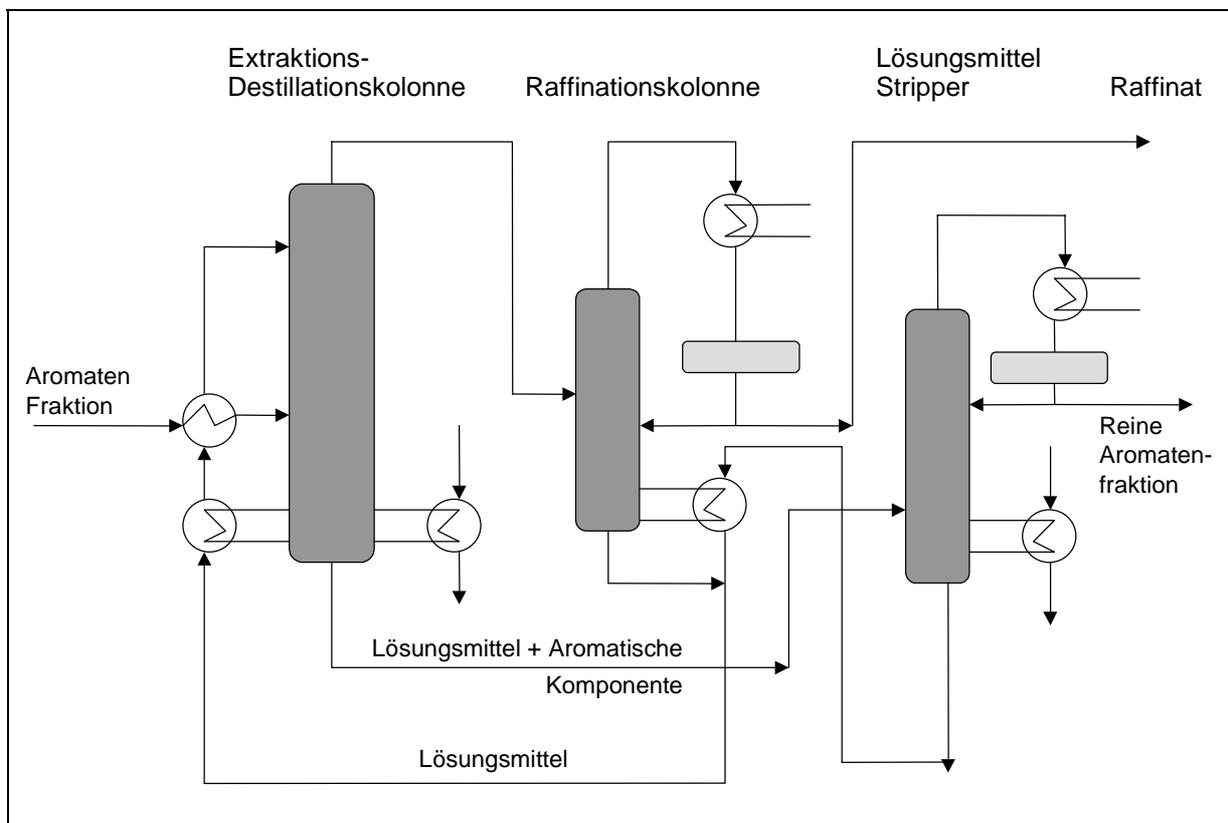


Abb. 41: Lurgi Distapex-Prozeß

Bei der Extraktion aus einem hydrierten Kernschnitt aus Pyrolysebenzin mit 80 % Benzol sind Betriebsmittelverbräuche pro Tonne Benzol von 0,6 t Dampf (12-14 bar), 4 kWh Strom, 24 m³ Kühlwasser und 0,01 kg NMP zu erwarten.

Die Reinheit entspricht nach ASTM D 4734 Refined Benzene Grade mit über 99,9 % Masse.

Die Extraktionsmittel werden durch Destillation zurückgewonnen und wieder verwendet.

3.1.8 Visbreaking

Beim leichten thermischen Kracken werden aus Rückständen bis 20 % Destillate gewonnen. Der Visbreaker-Rückstand wird dann für die Erzeugung von schwerem Heizöl verwendet oder in Vergasungsanlagen in Synthesegas (z.B. wie in der MIDER-Raffinerie in Leuna) umgewandelt. Die Krackschärfe muß so gesteuert werden, daß sich wenig Koks im Soaker ablagert (wirtschaftliche Betriebszeiten) und keine Asphaltene beim Vermischen des VB-Rückstandes mit Stellkomponenten im Heizöl ausfallen.

Durch Zugabe von Wasserstoffdonatoren und Wasser kann die Konversion ohne Stabilitäts-einbußen erhöht werden. Der Aquaconversions-Prozeß ist eine Hydrovisbreaking-Technologie, bei welcher der Wasserstofftransfer aus Wasser stammt. Die Technologie wurde von PDVSA-Intervep entwickelt und wird von UOP und Foster Wheeler kommerzialisiert. Das Verfahren wurde in einem 38.000 bpd Soaker-Visbreaker bei der ISLA Raffinerie in Curacao getestet.

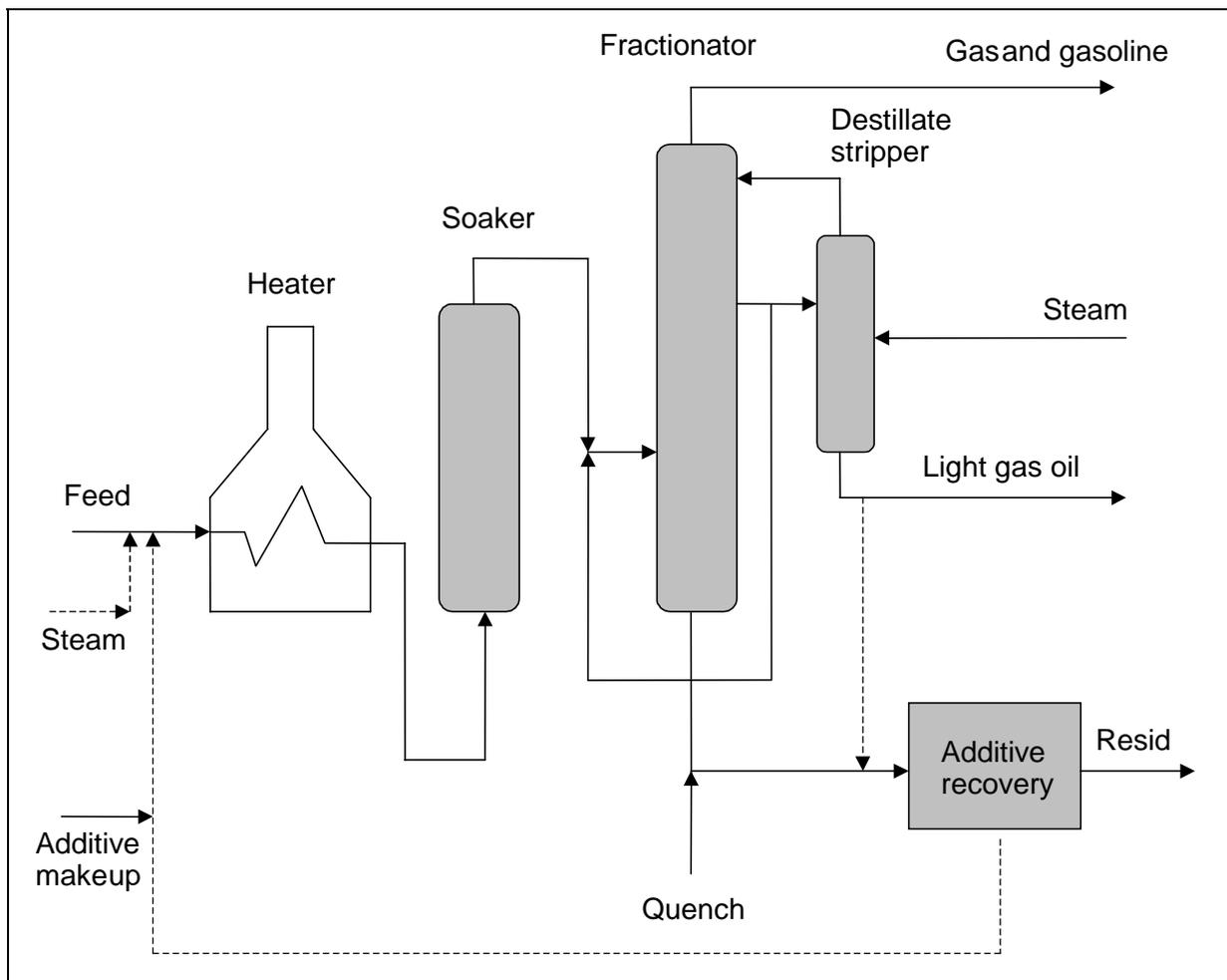


Abb. 42: Hydrovisbreaker [HYDROCARBON PROCESSING, 1998]

3.1.9 Verfahren zur Rückstandsverarbeitung

Raffinerien konvertieren Rückstände, um den Anteil an schwerem Heizöl zu reduzieren und höherwertige Produkte daraus zu machen.

Prinzipiell stehen zwei Technologien zur Verfügung:

- Verfahren zur Erhöhung des H-Anteiles (**Hydrierungen**)
- Verfahren zur Anreicherung des C-Anteiles (**Krack- und Coking-Prozesse**)

Die Hydrierung benötigt teilweise Katalysatoren, welche durch die Asphaltene und Metalle (teilweise Katalysatorgifte) schnell verbraucht werden.

Bei Krackverfahren verbleiben Rückstände, in denen die Fremdelemente konzentriert sind. Bei katalytischen Verfahren fallen gebrauchte Katalysatoren an.

Beispiele für Verfahren mit Erhöhung des Wasserstoffgehaltes sind:

- **Katalytische Hydrierverfahren:**
 - Resid Fining, RCD UNIBON, Unicracking, HYVAHL-ASVAHL hydrotreatment, AUROBAN
 - H-Oil, LC-Fining, HYCON
- **Nichtkatalytische Verfahren**
 - Hydrovisbreaking, Dynacracking, Donor Solvent Visbreaking

Beispiele für Verfahren mit C-Anreicherung sind:

- **Katalytische Krackverfahren:**
 - Reduced crude cracking (RCC), Heavy oil Cracking, VEBA combi cracking (VCC)
 - Deep catalytic cracking (DCC)
- **Nichtkatalytische Verfahren:**
 - Coking: Delayed Coking, Fluid Coking, Flexicoking, LR-Coking
 - Deasphalting: DEMEX, Rose-Verfahren
 - Visbreaking
 - Thermal Cracking
 - Partielle Oxidation

In den Rückständen sind hochmolekulare Bestandteile und Metalle angereichert, welche Katalysatoren deaktivieren können. Bei Verwendung billiger Katalysatoren (enthalten Eisenverbindungen und andere kostengünstige Metalle) müssen die deaktivierten und mit Koks und Metallen (Vanadium und Nickel) beladenen Katalysatoren aufgearbeitet, reaktiviert oder entsorgt werden. Die erzielten Destillate müssen noch bei höheren Drücken und Temperaturen hydriert werden, um auch die Aromaten zu reduzieren.

Bei den thermischen Prozessen fallen mit Metallen angereicherte und schwer verwertbare Rückstände an und die gewonnenen Destillate müssen ebenfalls hydriert werden.

Ein Verbrennen der Rückstände ist wegen der hohen Gehalte an Fremdelementen, die zu hohen Emissionen führen, für die Umwelt stark belastend oder erfordert entsprechende Sekundärmaßnahmen zur Minderung der Emissionen.

Beim *Delayed Coking* wird ein schwefelarmer und metallarmer Rückstand wie z.B. aus den Rohölen EsSider, Amna oder Brega eingesetzt, um Elektrodenkoks für die Aluminiumindustrie zu erhalten. Beim *Fluid Coking* oder *Flexicoking* wird der Koks als Brennstoff verwendet oder vergast. Bei Einsatz von schwefelreichen Rohölen entsteht ein Koks, der nur als Brennstoff benutzt werden kann, wobei aber beim Verbrennen alle angereicherten Fremdelemente in Form von Oxiden und Sulfaten emittiert werden.

Verfahren mit Lösungsmittel (*Deasphalting*) verwenden leichtflüchtige Lösungsmittel und lassen einen Rückstand zurück, der nur zum Teil im Bitumen untergebracht werden kann. Die entasphaltierten Produkte müssen noch raffiniert werden.

Die Rückstände aus *Visbreaking* oder *thermischen Krackverfahren* werden meist vergast, wobei Synthesegas und ein Konzentrat mit Vanadium- und Nickelverbindungen anfällt. So wird z.B. aus dem Vakuum-Visbreakerrückstand in Leuna Synthesegas und Methanol mittels *Partieller Oxidation* erzeugt.

Bei der Partiellen Oxidation fällt Synthesegas und Schlacke an. Das Synthesegas kann auch zur Wasserstoffgewinnung verwendet werden. Die Gasreinigung ist technisch erprobt, die Schlacke ist deponiefähig.

Als Beispiel für Verbesserungen beim Coking-Verfahren sei der *LR-Prozeß* angeführt, nach dessen Prinzip eine SATCON-Anlage von LURGI Umwelt GmbH in der ESSO-Raffinerie Ingolstadt derzeit gebaut wird [ERDÖL ERDGAS KOHLE, 1998]. Mit diesem Verfahren werden Raffinerierückstände zu Zwischenprodukten veredelt, die sich zu marktfähigen Endprodukten weiterverarbeiten lassen [WEISS, 1998].

3.2 Emissionsminderungsmaßnahmen bei Herstellung und Anwendung von Erdölprodukten

3.2.1 Maßnahmen zur Reduktion gasförmiger Emissionen

3.2.1.1 Maßnahmen zur Reduktion von Schwefeldioxid

Die SO₂-Emissionen können durch Verarbeitung schwefelarmer Rohöle oder durch Entfernung des Schwefeldioxids aus den Abgasen reduziert werden.

3.2.1.1.1 SO₂-Emissionsminderungsmaßnahmen bei Claus-Anlagen

Die typischen Ausbeuten bei Clausanlagen mit 2 Reaktoren liegen zwischen 94 und 96 %. Der Umsetzungsgrad von H₂S und SO₂ zu Schwefel hängt von den Betriebsbedingungen und der Anlagenkonfiguration ab. Die spezifizierten Auslegungsdaten der Anlagen müssen eingehalten werden, damit die Emissionen nicht steigen.

Eine Verbesserung des Umsatzes und damit eine Reduktion der SO₂-Emissionen aus Claus-Anlagen kann durch wirksamere und selektivere Katalysatoren wie z.B. beim „SuperClaus“-Verfahren und verbessertes Reaktordesign wie z.B. beim Sulfreen-Prozeß sowie durch Erhöhung der Reaktorzahl erreicht werden.

Durch Sekundärmaßnahmen wie eine Nachbehandlung durch Tail Gas Treating oder Rauchgasentschwefelung können die SO₂-Emissionen ebenfalls verringert werden.

Die möglichen Maßnahmen zur SO₂-Reduktion und die erreichbaren Verbesserungen im Vergleich zu einer Anlage mit zwei Reaktoren mit 95 % Wirkung (Schwefelproduktion 30.000 Tonnen/Jahr) sind nachstehend zusammengestellt:

- Einführung eines dritten Reaktors98-99 % Wirkungsgrad
- Optimierung Katalysatoren u. Reaktordesign98-99 %
 - SuperClaus oder CBA-Verfahren
- Tail Gas clean up unit (TGCU)
 - Sulfreen-Verfahren bzw. Hydrosulfreen99 bzw. 99,5 %
 - SCOT-Verfahren99,9 %
- Rauchgasentschwefelung des Tailgases99 bis 99,9 %

3.2.1.1.2 SO₂-Emissionsminderungsmaßnahmen bei FCC-Anlagen

Eine Reduktion kann durch Verwendung von Einsätzen aus schwefelarmen Rohölen, durch Hydrierung des Vakuumdestillates oder durch De-SO_x-Katalysatoren oder durch Rauchgasentschwefelung erzielt werden.

Mit nachstehenden Maßnahmen sind bei FCC-Anlagen einer Jahreskapazität von 1,5 Millionen Tonnen und einem Einsatz mit einem Schwefelgehalt von 2-3 % und 4.000-4.500 mg/Nm³ SO₂ im Abgas) folgende SO₂-Reduktionen erreichbar:

- De-SO_x-Katalysatoren bis 50 % Wirkungsgrad
- Einsatz-Entschwefelung bis 90 %
bis 400 mg/Nm³
- Rauchgasentschwefelung 90 % bzw. 400 mg/Nm³
98% bzw. bis 100 mg/Nm³ (regenerative REA)
- Rauchgaswäscher..... bis 90 %
bis 100 mg/Nm³

Der Einsatz von entschwefeltem Vakuumdestillat ist Stand der Technik bei den Primärmaßnahmen. Die regenerative Rauchgas-Entschwefelung ist die wirksamste Sekundärmaßnahme zur Reduktion von SO₂-Emissionen aus FCC-Anlagen.

3.2.1.1.3 SO₂-Reduktionsmaßnahmen bei Öfen und im Kraftwerk

Primärmaßnahmen sind die Verwendung schwefelarmer Einsätze wie z.B. Erdgas oder schwefelarme Raffineriegase oder Rückstände aus schwefelarmen Rohölen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Vergasung von Rückständen und die Verwendung des gereinigten Synthesegases als Brennstoff oder Chemierohstoff.

Sekundärmaßnahme ist die Rauchgasentschwefelung. Es gibt regenerative und nichtregenerative Verfahren. Ein regeneratives Verfahren ist z.B. das Verfahren nach Wellmann-Lord, welches in den Raffinerien in Schwechat und in Schwedt angewendet wird.

Bei den nichtregenerativen Entschwefelungsverfahren unterscheidet man zwischen Trocken-, Halbtrocken- und Naßverfahren.

Trocken- und Halbtrockenverfahren

Diese Anlagen bestehen aus:

- Absorptionsmittel-Konditionierung
- Sprühabsorber oder Trockenreaktor und einer
- nachgeschalteten Staubabscheidungs Vorrichtung

Als Absorptionsmittel wird meist CaO verwendet. Bei Trockenverfahren wird pulverförmiger Kalk im Trockenreaktor mit den Rauchgasen in Kontakt gebracht, bei Halbtrockenverfahren wird eine Kalkmilchsuspension im Sprühabsorber zerstäubt.

Als Rückstand fällt ein Gemisch aus Kalziumsulfid, Kalziumsulfat und Kalk an. Meist sind darin auch noch mitabgeschiedene Stäube enthalten.

Mit Wanderbettabsorbentien können SO₂ und Schwermetalle auf Aktivkoks oder Aktivkohle abgeschieden werden. Im Gegenstromabsorber strömen die Rauchgase von unten über die Abzugstrichter in ein Schüttgutbett aus Aktivkoks ein und nach Kontakt wieder aus. Der Aktivkoks wird aus einem Bunker über Verteilschuren eingebracht und durchwandert das Bett von oben nach unten. Die Betriebstemperaturen liegen bei 100 bis 150 °C.

Beispiel für ein regeneratives Trockenverfahren mit Aktivkoks ist das BF-Verfahren der Bergbau-Forschung. Das auf Aktivkoks adsorbierte Schwefeldioxid wird durch den Sauerstoff im Abgas und die Feuchtigkeit in Schwefelsäure umgewandelt. Der beladene Koks gelangt dann vom Adsorber in den Regenerator, wo die Schwefelsäure durch heißen Sand von 700 °C in Wasserdampf und Schwefeltrioxid zersetzt wird. Durch den Koks wird Schwefeltrioxid zu Schwefeldioxid reduziert, wobei ein Teil des Kokes zu Kohlendioxid oxidiert wird. Der BF-Prozeß ist zur Entschwefelung von Rauchgasen mit SO₂-Konzentration bis 0,4%Vol geeignet. Bis 95% SO₂ werden am Koks adsorbiert.

Der BF-Uhde-Mitsui-Prozeß ist für die simultane Entfernung von SO₂ und NO_x geeignet. Stickoxide werden durch Eindüsen von Ammoniak katalytisch in Stickstoff umgewandelt.

Naßverfahren

Gipssuspensionswäscher können als Gegen- oder Gleichstromwäscher ausgeführt sein. Aus dem Wäschersumpf wird Umlaufwasser zu Düsen gepumpt, um das Umlaufwasser als kleine Tropfen im Rauchgas zu verteilen und einen innigen Kontakt mit den Schadstoffen im Rauchgas zu bewirken. Die beladenen Tropfen fallen in den Wäschersumpf, mitgerissene Reste werden durch Tropfenabscheider abgeschieden und ebenfalls in den Wäschersumpf geleitet, wo Luft eingeblasen und das Sulfit zu Sulfat (Gips) oxidiert wird. Ein Teilstrom wird ausgeschleust und in Zentrifugen oder Filtern entwässert.

Durch SO₂-Minderungsmaßnahmen sind folgende Reduktionen erreichbar:

Schwefelarme Einsätze können die SO₂-Emissionen folgendermaßen verringern:

- Schwefelarme Rückstände (1% anstelle 7%)..... bis 85 %
- Synthesegas> 99 %

Folgende Wirkungsgrade lassen sich bei der Entschwefelung von Rauchgasen mit Sekundärmaßnahmen erzielen:

- Regenerativ wie z.B. Wellmann-Lord> 95-98 %
- Trockensprüh-Verfahren bis 80 %
- Rauchgaswäscher.....über 90 %

Die regenerative Rauchgasentschwefelung mit Erzeugung von Schwefel ist in Raffinerien die Sekundärmaßnahme mit den geringsten Anfall an Nebenprodukten.

3.2.1.2 Maßnahmen zur Reduktion von Stickoxiden

Stickoxide entstehen bei Verbrennungsprozessen aus dem Stickstoffanteil des Brennstoffes und der Verbrennungsluft. Mit steigender Temperatur, und zwar merklich ab 1000°C, und gleichzeitigem Vorhandensein von Sauerstoff nimmt auch die Stickoxidbildung aus der Verbrennungsluft progressiv zu. Insbesondere wird die Bildung von Stickoxiden durch örtlich hohe Temperaturen in oxidativer Atmosphäre begünstigt. Ein Beispiel dafür ist eine kurze Brennerflamme mit hohem Primärluftanteil im Flammkern, wie dies früher häufig bei der Primärfeuerung anzutreffen war. Mit einer derartigen Feuerung werden Konzentrationen von deutlich über 1000 mg/Nm³ bez. auf den aktuellen Sauerstoffgehalt gefahren.

Die Bildung von NO_x wird im wesentlichen durch die

- örtlichen Temperaturverhältnisse
- Sauerstoffkonzentrationen
- Verweilzeiten
- Durchmischung Luft-Brennstoff

bestimmt.

Eine geringere Bildung von NO_x ist möglich, wenn die Verbrennungstemperatur niedrig gehalten wird, im Bereich erhöhter Temperaturen geringer Sauerstoffüberschuß vorhanden ist.

In Erdgas ist weniger Stickstoff enthalten als in Erdölprodukten. Der Stickstoffgehalt in Erdölprodukten ist immer niedriger als der Schwefelgehalt. Er kann in Abhängigkeit von der Rohölprovenienz einige hundert bis einige Tausend ppm betragen. In Destillaten ist er geringer als in Rückständen, wo er Werte bis über 5.000 ppm erreichen kann.

Zur Reduktion der Stickoxid-Emissionen können Primär- und Sekundärmaßnahmen eingesetzt werden.

3.2.1.2.1 NO_x -Minderungsmaßnahmen bei Kraftwerken

Primärmaßnahmen zur Emissionsminderung von NO_x

Als Primärmaßnahmen zur Emissionsminderung von Stickoxiden sind prozeß-, anlagen- und feuerungstechnische Maßnahmen zu sehen. Die Auswahl von Primärmaßnahmen ist abhängig von der vorhandenen oder geplanten Anlagenkonzeption. Primärmaßnahmen sind die Optimierung der Prozeßführung, eine gestufte Verbrennungsluftzufuhr und die Verwendung von Low- NO_x -Brennern.

NO_x -arme Brenner sind Brenner, in denen die Luft- oder Brennstoffzufuhr so gesteuert wird, daß die Temperatur oder Verweilzeit im Zentrum der Flamme verringert wird. Im heißesten Teil der Flamme wird eine reduzierende Atmosphäre geschaffen, um die Bildung des thermischen NO_x zu verringern. Der Ausbrand erfolgt über eine Mantelluft am Rand der Flamme.

Bei der gestuften Verfeuerung wird in einer ersten Verbrennungszone unterstöchiometrisch Luft zugegeben, wodurch die Bildung von NO_x vermindert wird. Der Ausbrand findet in einer nachgeschalteten Ausbrandzone mit Luftüberschuß statt.

Sekundärmaßnahmen zur Emissionsminderung von NO_x

Prinzipielle sekundäre Maßnahmen zur NO_x -Minderung sind die selektive katalytische Reduktion von NO_x (SCR) sowie die selektive nichtkatalytische Reduktion (SNCR) durch Einsdüsen von Ammoniak oder Ammoniakverbindungen (z.B. Harnstoff) in den Rauchgasstrom.

Folgende NO_x -Reduktionen sind mit den Primär- und Sekundärverfahren erzielbar:

- NO_x -arme Brenner bis 50 %
(für Gase und niedrigviskose Brennstoffe) 400 bis 100 mg/Nm^3
- SNCR bis 80 %
..... bis 200 mg/Nm^3
- SCR bis 90 %
..... < 100 mg/Nm^3 (Einsatz von Rückständen)

Nichtkatalytische NO_x -Reduktion (SNCR-Verfahren)

Die Reduktion von NO_x mit NH_3 kann im Temperaturbereich von ca. 800-1000°C (bei Einsatz von Harnstoff liegt der Temperaturbereich geringfügig höher) bei guter Durchmischung ohne weitere Maßnahmen erfolgen. Dieses Verfahren wird „nicht katalytische NO_x -Reduktion“ oder „SNCR (selective non catalytic reduction)-Verfahren“ genannt.

In niedrigeren Temperaturbereichen findet die gleiche Reaktion in den Poren von Katalysatoren oder Aktivkohlen statt.

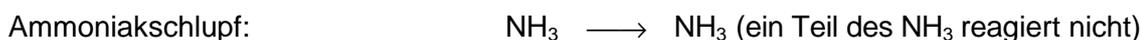
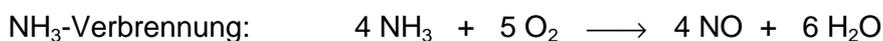
Eine Anlage nach dem SNCR-Verfahren besteht aus der Lager- und Dosierstation für das Reaktionsmittel, den Vorrichtungen zur Reaktionsmitteleindüsung und dem im Abgasstrom im Temperaturbereich von 800 – 1000 °C integrierten Reaktor.

In den meisten Anwendungsfällen dient ein im richtigen Temperaturbereich befindlicher, abgasführender Anlagenteil als Reaktor. Der eingedüστε oder freigesetzte Ammoniak reagiert mit NO_x zu Stickstoff und Wasserdampf. Als unerwünschte Nebenreaktion (v.a. bei Nichteinhaltung des Temperaturfensters) verbrennt ein Teil des Ammoniaks zu NO_x . Ein geringer Anteil durchströmt als "Schlupf" die Reaktionszone und findet sich im Rohgasstaub (Stäube des äußeren Kreislaufes) und in den Abgasen wieder.

Bei diesem Verfahren wird daher mehr als der stöchiometrische Bedarf an Ammoniak verbraucht, da die durch Verbrennung von NH_3 gebildeten Stickoxide zusätzlich zu den ursprünglich vorhandenen reduziert werden müssen. Die Effizienz bzw. der Einsatz dieses Verfahrens für höhere Entstickungsraten wird durch den zulässigen Schlupf begrenzt, da zu hohe NH_3 -Konzentrationen im Abgas und im Produkt unzulässig sind.

Beim SNCR-Verfahren fallen keine festen oder flüssigen Rückstände an.

Bei der nichtkatalytischen Reduktion von NO_x laufen folgende Summenreaktionen ab:



3.2.1.2.1.1 Kosten für SNCR-Technologie nach Kraftwerk

Die Kosten für die Errichtung und den Betrieb einer SNCR-Anlage nach einem Kraftwerk bei einer Raffinerie lassen sich anhand vergleichbarer Anlagen für Industrie- und Abfallverbrennungsanlagen abschätzen. Diese Abschätzung wurde für eine Linie Raffinerieabgase (Kessel) aus dem Kraftwerk durchgeführt.

Die Investkosten für den nachträglichen Einbau einer SNCR-Anlage betragen für eine Anlage mit einem Nenndurchsatz von ca. 250.000 Nm^3/h etwa 15 Mio ATS.

Nimmt man eine jährliche Rückzahlung von 6 % der Investkosten an, so beträgt der Investkostenanteil ca. 1,5 Mio ATS/Jahr.

Bei den Betriebskosten ist der Verbrauch von Ammoniak der weitaus bedeutendste Faktor. Nimmt man eine Emissionsminderung von 500 mg/Nm^3 bei aktuellem O_2 , den Einsatz von flüssigen Ammoniak und spezifische Kosten von ATS 3,5 je kg Ammoniak an, so errechnen sich bei einem stöchiometrischen Faktor von 1,8 Kosten von ca. 2,3 Mio ATS/Jahr für den Ammoniakbedarf.

Die gesamten Verfahrenskosten liegen im Bereich von 6,1 Mio ATS/Jahr.

Die Betriebskosten sind annähernd direkt proportional zur Minderung der Emissionsfracht.

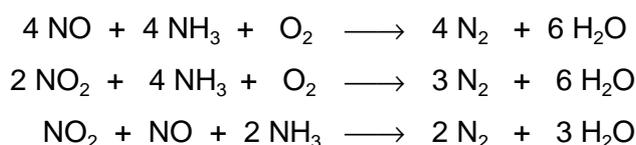
Tab. 32: Wesentliche Positionen der Kosten einer SNCR-Anlage für eine Abgasmenge von 250.000 Nm³/h nach einem Kraftwerk bei einer Raffinerie bei einer NO_x-Emissionsminderung um 500 mg/Nm³ bezogen auf aktuelles O₂ und einer erreichbaren Reingaskonzentration von <200 mg NO_x/Nm³

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	15.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung:			
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung incl. Zinsen (ATS/a)	1.544.441		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			1.544.441
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	300.000		
Wartung + Verschleiß			300.000
Elektrische Energie (kWh/h)	40	0,9 ATS/kWh	288.000
Arbeitsluft (Nm ³ /h)	1.200	0,17 ATS/Nm ³	1.632.000
NH₃ flüssig (kg/h)	83,15	3,5 ATS/kg	2.328.261
Bewertete Gesamtkosten			6.092.702

Katalytische NO_x-Reduktion (SCR-Verfahren)

Katalytische Anlagen dienen hauptsächlich zur NO_x-Minderung nach Kraftwerken, Abfallverbrennungsanlagen und Industrieanlagen sowie zur Oxidation organischer Bestandteile in Abgasen aus Industrieanlagen.

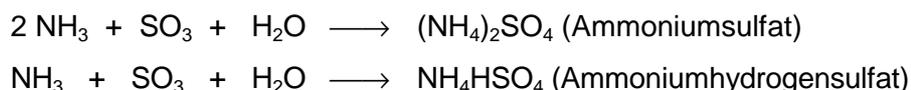
Zur selektiven katalytischen Reduktion von NO_x laufen an einem Katalysator folgende Summenreaktionen ab:



Die Katalysatormaterialien adsorbieren bevorzugt NH₃. Am Katalysator wird NO und NO₂ der Sauerstoff zur Oxidation von NH₃ zu N₂ und H₂O entzogen.

Chlorierte Kohlenwasserstoffe werden zu CO₂ und HCl umgesetzt.

Bei Anwesenheit von SO₃ läuft als unerwünschte Nebenreaktion die Bildung von Ammoniumsulfaten und deren Kondensation im Rauchgas ab:



Ammoniumsulfat kondensiert bei überstöchiometrischem Verhältnis von Ammoniak und SO₃ im Abgas als Staub aus, der die Wirkung des Katalysators kaum beeinträchtigt.

Ammoniumhydrogensulfat wird bei unterstöchiometrischem Verhältnis als klebriges Reaktionsprodukt gebildet, das sich an der Katalysatoroberfläche ablagern kann.

Um die Kondensation von Ammoniumhydrogensulfat zu verhindern, muß die Reaktionstemperatur der SCR-Anlage über der Kondensationstemperatur für NH_4HSO_4 liegen. Bei einer SO_3 -Konzentration von weniger als $0,5 \text{ mg/Nm}^3$ liegt die Kondensationstemperatur unter $200 \text{ }^\circ\text{C}$, bei SO_3 -Konzentrationen von mehr als 20 mg/Nm^3 sind Reaktionstemperaturen von über $280 \text{ }^\circ\text{C}$ notwendig.

Da es sich grundsätzlich um einen Oxidationskatalysator handelt, tritt als weitere Nebenreaktion eine Oxidation von SO_2 zu SO_3 auf. Speziell bei hohen SO_2 -Gehalten ist diese Reaktion bei der Katalysatorauslegung zu berücksichtigen.

Die notwendige Betriebstemperatur wird hauptsächlich von der Konzentration von SO_3 im Abgas bzw. dem aus SO_2 am Katalysator konvertierten SO_3 bestimmt.

Bei geringen Konzentrationen von SO_3 und reiner Entstickung kann die Betriebstemperatur bis auf ca. $170 \text{ }^\circ\text{C}$ abgesenkt werden. Da mit sinkender Temperatur auch die Aktivität des Katalysators abnimmt, ist bei niedrigen Temperaturen ein höheres spezifisches Katalysatorvolumen notwendig.

In der SCR-Technologie (Selective Catalytic Reduction) wird je nach Anordnung zwischen Rohgasschaltung (High-Dust-Schaltung) und Reingasschaltung (Low-Dust-Schaltung) unterschieden.

Reingasschaltung (Low-Dust-Schaltung):

Bei der Reingasschaltung werden die Abgase zuerst in einer Gasreinigungsanlage gereinigt, dabei meist abgekühlt und anschließend bei Bedarf auf die für die Entstickung notwendige Temperatur aufgeheizt.

Die prinzipielle Funktionstüchtigkeit und Zuverlässigkeit einer Reingasschaltung bei einem Reingasstaubgehalt von wenigen mg/Nm^3 steht außer Zweifel. Die erreichbaren Reingasswerte für NO_x liegen bei bisher errichteten Anlagen deutlich unter 100 mg/Nm^3 bez. auf aktuelles O_2 .

Die SCR-Anlage in der Reingasschaltung besteht aus:

- Ammoniak eindüsung mit Mischeinrichtung
- Katalysatorbox
- Wärmeverschiebesystem, wenn notwendig mit einer externen Aufheizung um ca. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und den verbindenden Kanälen mit Saugzug,
- Lager- und Dosierstation für Ammoniak in wässriger Lösung inklusive aller erforderlichen bautechnischen Maßnahmen und elektrotechnischen Einrichtungen.

Bei einer Reingasschaltung ist meist zusätzlich eine Wiederaufheizung notwendig. Beträgt die notwendige Temperaturerhöhung mehr als ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$, ist der Einsatz einer Wärmeverschiebung bei den derzeit üblichen Energiekosten wirtschaftlich.

In einem Gas-Gas-Wärmetauscher werden die in die katalytische Anlage eintretenden Abgase durch die aus der katalytischen Anlage austretenden Rauchgase erwärmt. Diesem Gas-Gas-Wärmetauscher ist die Eindüsung für Ammoniak und eine weitere Aufheizstufe, in der als Heizmedium Erdgas, Thermoöl oder Hochdruckdampf verwendet werden kann, nachgeschaltet.

Das auf die Reaktionstemperatur aufgeheizte Abgas durchströmt anschließend den Katalysator. In den Poren des Katalysators reagiert der eingedüste Ammoniak mit NO_x zu Stickstoff und Wasserdampf. Darüber hinaus werden bei entsprechender Auslegung am Katalysator organische Verbindungen oxidiert. Dadurch kann eine wesentliche Minderung der Emissionen von PCDDs und PCDFs im Bedarfsfall erfolgen. Die aus dem Katalysator austretenden Rauchgase werden sekundärseitig im Gas-Gas-Wärmetauscher abgekühlt.

Rohgasschaltung (High-Dust-Schaltung):

Bei der Rohgasschaltung sind die Katalysatoren im feststoffbeladenen Abgasstrom im prozeßtechnisch vorgesehenen Temperaturbereich angeordnet.

Die SCR-Anlage in Rohgasschaltung besteht aus:

- Lager- und Dosierstation für Ammoniak in wäßriger Lösung
- Ammoniakeindüsung mit Mischeinrichtung
- Katalysatorbox.

Diese Anordnung hat gegenüber der Reingasschaltung folgende technische Vorteile:

- Entfall der Wärmeverschiebung und Wiederaufheizung
- geringerer Abgasstrom
- geringerer Druckverlust

Demgegenüber steht der *Nachteil* der hohen Staubfracht, des hohen Gehaltes an V_2O_5 im Staub und der hohen SO_2 -Konzentrationen, woraus sich folgende *anlagentechnische Mehrkosten* ergeben:

- Die Kanäle in den Katalysatoren müssen wesentlich größer ausgeführt werden, was zu einer wesentlichen Erhöhung des Katalysatorvolumens führt.
- Durch Ablagerung von V_2O_5 ergibt sich eine Erhöhung der Aktivität auch in Hinblick auf die SO_2 -Konvertierung.
- Vorrichtungen zur Staubabbläsung bzw. zur periodischen nassen Reinigung der Katalysatoren sind unbedingt erforderlich.

3.2.1.2.1.2 Kosten für SCR-Technologie in Reingasschaltung nach Kraftwerk

Die Kosten für die SCR-Anlage in Reingasschaltung nach einem Kraftwerk in einer Raffinerie können abgeschätzt werden. Die Abschätzung wurde für eine Linie Raffinerieabgase (Kessel) aus dem Kraftwerk durchgeführt.

Als Basis wird eine Anlage mit einem Gasdurchsatz von $250.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ und einer Minderung der NO_x -Konzentration um 500 mg/Nm^3 bez. auf aktuellen O_2 zugrunde gelegt.

Die Investkosten für eine derartige Anlage in der vorher beschriebenen Reingasschaltung ohne Erstlieferung der Katalysatoren liegen bei ca. 45 Mio ATS. Bei einem Abschreibungszeitraum von 15 Jahren und einem Zinssatz von 6% kann mit einer jährlichen Rückzahlung von ca. 4,6 Mio ATS/Jahr gerechnet werden.

Die wichtigsten Positionen für die Betriebskosten sind neben dem stöchiometrischen Bedarf an Ammoniak der elektrische Energiebedarf, der Energiebedarf für die Wiederaufheizung und die Nachrüstung mit Katalysatoren. Der Druckverlust über optimierte Anlagen beträgt ca. 35 mbar und ist der Haupteinfluß für den Bedarf an elektrischer Energie. Die Standzeit der Katalysatoren in Reingasschaltung wird mit 15 Jahren angenommen. Für Wartung und Verschleiß werden 2% der Investkosten angenommen.

Abweichend zu anderen Anwendungen erfolgt bei der Reingasschaltung die Aufwärmung mit Flächenbrennern, da die notwendigen Temperaturen für Dampfwärmetauscher zu hoch sind.

Unter diesen Annahmen sind in Tabelle 33 die Invest- und Betriebskosten zusammengestellt. Die Tätigkeiten des Personals beschränken sich auf Überwachung bei Anlieferung von flüssigen Ammoniak und routinemäßige Kontrollen während des Betriebes. Üblicherweise wird für eine SCR-Anlage kein zusätzliches Personal eingestellt, es fällt jedoch grundsätzlich zusätzlicher Personalaufwand an. Jedenfalls ist mit weniger Aktivitäten als bei SNCR-Anlagen zu rechnen, da sich die Eindüsstellen in einem staubarmen und temperaturmäßig einfacher zu beherrschenden Bereich befinden.

Bei größeren Anlagen vermindern sich die spezifischen Investkosten. Alle anderen spezifischen Kosten bleiben etwa gleich.

Tab. 33: Wesentliche Positionen der Kosten einer SCR-Anlage für eine Abgasmenge von 250.000 Nm³/h im entstaubten Abgas (Reingas) nach einem Kraftwerk bei einer Raffinerie bei einer NO_x-Emissionsminderung um 500 mg/Nm³ bezogen auf aktuelles O₂ und einer erreichbaren Reingaskonzentration von <100 mg NO_x/Nm³

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	45.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung:			
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung incl. Zinsen (ATS/a)	4.633.324		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			4.633.324
Katalysatorvolumen (m ³)	20		
Standzeit (Jahre)	15		
Durchschnittl. jährlicher Kat.-Ersatz (m ³ /a)	1,33	200.000 ATS/m ³	
Durchschnittl. Katalysatoraustausch (ATS/a)	266.667		
Katalysatoren			266.667
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	900.000		
Wartung + Verschleiß			900.000
Druckverlust (mbar)	35		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	11.806,67	50 ATS/GJ	4.722.667
Elektrische Energie (kWh/h)	610	0,9 ATS/kWh	4.392.106
NH₃ flüssig (kg/h)	46,20	3,5 ATS/kg	1.293.478
Bewertete Gesamtkosten			16.208.242

Wie Tabelle 33 zeigt, ist, bei einer Kapitalverzinsung von 6% mit Kosten von ca. 16,2 Mio ATS/a zu rechnen.

3.2.1.2.1.3 Kosten für SCR-Technologie in Rohgasschaltung nach Kraftwerk

Die Kosten für eine SCR-Anlage in der Rohgasschaltung nach einem Kraftwerk in einer Raffinerie bei sonst gleichen Randbedingungen wie bei der Reingasschaltung sind in Tabelle 34 dargestellt.

Der Entfall der Kosten für die Wiederaufheizung, der geringere Druckverlust und die geringeren Investkosten stehen erhöhten Kosten für die Katalysatoren und deren Abreinigung gegenüber. Die mit hoher Wahrscheinlichkeit notwendigen Stillstandszeiten für periodische Abreinigung der Katalysatoren sind in Tabelle 34 nicht berücksichtigt.

Die Kosten für die SCR-Anlage in Rohgasschaltung nach einem Kraftwerk in einer Raffinerie können abgeschätzt werden. Die Abschätzung erfolgte wiederum für eine Linie Raffinerieabgase aus dem Kraftwerk. Als Basis wird eine Anlage mit einem Gasdurchsatz von 250.000 Nm³/h und einer Minderung der NO_x-Konzentration um 500 mg/Nm³ bez. auf aktuellen O₂ zugrunde gelegt.

Die Investkosten für eine derartige Anlage in der vorher beschriebenen Rohgasschaltung ohne Erstlieferung der Katalysatoren liegen bei ca. 30 Mio ATS. Bei einem Abschreibungszeitraum von 15 Jahren und einem Zinssatz von 6% kann mit einer jährlichen Rückzahlung von ca. 3 Mio ATS/Jahr gerechnet werden.

Die wichtigsten Positionen für die Betriebskosten sind neben dem stöchiometrischen Bedarf an Ammoniak der elektrische Energiebedarf und die Nachrüstung mit Katalysatoren. Der Energiebedarf für die Wiederaufheizung entfällt bei der SCR-Technologie in der Rohgasschaltung.

Der Druckverlust beträgt bei der SCR-Technologie in der Rohgasschaltung nur ca. 8 mbar und ist der Haupteinfluß für den Bedarf an elektrischer Energie. Die Standzeit der Katalysatoren in Rohgasschaltung wird mit 8 Jahren angenommen. Für Wartung und Verschleiß werden 2% der Investkosten angenommen.

Unter diesen Annahmen sind in Tabelle 34 die Invest- und Betriebskosten zusammengestellt. Die Tätigkeiten des Personals beschränken sich auf Überwachung bei Anlieferung von flüssigen Ammoniak und routinemäßige Kontrollen während des Betriebes. Üblicherweise wird für eine SCR-Anlage kein zusätzliches Personal eingestellt, es fällt jedoch grundsätzlich zusätzlicher Personalaufwand an.

Tab. 34: Wesentliche Positionen der Kosten einer SCR-Anlage in der Rohgasschaltung nach einem Kraftwerk in einer Raffinerie für eine Abgasmenge von 250.000 Nm³/h bei einer NO_x-Emissionsminderung um 500 mg/Nm³ bezogen auf aktuelles O₂ und einer erreichbaren Reingaskonzentration von <100 mg NO_x/Nm³

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	30.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung:			
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung Incl. Zinsen (ATS/a)	3.088.883		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			3.088.883
Katalysatorvolumen (m ³)	35		
Standzeit (Jahre)	8		
Durchschnittl. jährlicher Kat.-Ersatz (m ³ /a)	4,38	200.000 ATS/m ³	
Durchschnittl. Katalysatoraustausch (ATS/a)	875.000		
Katalysatoren			875.000
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	600.000		
Wartung + Verschleiß			600.000
Druckverlust (mbar)	8		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	0	50 ATS/GJ	0
Elektrische Energie (kWh/h)	160,07	0,9 ATS/kWh	1.152.469
NH₃ flüssig (kg/h)	46,20	3,5 ATS/kg	1.293.478
Bewertete Gesamtkosten			7.009.830

Wie Tabelle 34 zeigt, ist bei einer Kapitalverzinsung von 6% mit Kosten von ca. 7 Mio ATS/a zu rechnen.

3.2.1.2.2 NO_x-Minderungsmaßnahmen bei FCC-Anlagen

Die Reduktion der NO_x-Emissionen in FCC-Anlagen kann durch Verminderung des Stickstoffgehaltes im Einsatz mittels Hochdruckhydrierung erreicht werden.

Da die Regeneration des Katalysators meist mit Luft erfolgt, sind Sekundärmaßnahmen zur NO_x-Reduktion wesentlich wirksamer.

Die selektive katalytische Reduktion mit Ammoniak ist Stand der Technik bei FCC-Anlagen. Verfahren werden zum Beispiel von Engelhard Corp., Foster Wheeler Energy Corp., Haldor Topsoe A/S und KTI angeboten.

Die Wirkungsgrade erreichen bis 95%.

Haldor Topsoe bietet auch ein Verfahren an, bei welchem die SO_x- und die NO_x-Emissionen katalytisch reduziert werden können. Der WSA (wet gas sulfuric acid)-Prozeß kombiniert mit einer selektiven katalytischen Reduktion der Stickoxide (auch SNOX-Prozeß genannt) soll eine 99%ige SO₂-Reduktion ermöglichen und bis 95% der Stickoxide entfernen. Dabei wird das FCC-Regeneratorgas auf 220°C in einem Abhitzekeßel gekühlt und der Staub in einem Elektrofilter entfernt. Das Abgas wird dann auf 410°C erhitzt und SO₂ in einem Reaktor zu SO₃ oxidiert. Nach Kühlen des Gases unter den Taupunkt wird konzentrierte Schwefelsäure kondensiert. In einer anschließenden DeNO_x-Stufe werden die Stickoxide entfernt.

3.2.1.2.2.1 Kosten für SCR-Technologie in Rohgasschaltung nach FCC-Anlage

Die Kosten für eine SCR-Anlage in der Rohgasschaltung nach der FCC-Anlage in einer Raffinerie sind in Tabelle 35 dargestellt.

Die mit hoher Wahrscheinlichkeit notwendigen Stillstandszeiten für periodische Abreinigung der Katalysatoren sind in Tabelle 35 nicht berücksichtigt.

Die Kosten für die SCR-Anlage in Rohgasschaltung nach der FCC-Anlage in einer Raffinerie können abgeschätzt werden. Als Basis wird eine Anlage mit einem Gasdurchsatz von 100.000 Nm³/h und einer Minderung der NO_x-Konzentration um 1000 mg/Nm³ bez. auf aktuellen O₂ zugrunde gelegt.

Die Investkosten für eine derartige Anlage in der vorher beschriebenen Rohgasschaltung ohne Erstlieferung der Katalysatoren liegen bei ca. 20 Mio ATS. Bei einem Abschreibungszeitraum von 15 Jahren und einem Zinssatz von 6% kann mit einer jährlichen Rückzahlung von ca. 2,1 Mio ATS/Jahr gerechnet werden.

Die wichtigsten Positionen für die Betriebskosten sind neben dem stöchiometrischen Bedarf an Ammoniak der elektrische Energiebedarf und die Nachrüstung mit Katalysatoren. Der Energiebedarf für die Wiederaufheizung entfällt bei der SCR-Technologie in der Rohgasschaltung.

Der Druckverlust beträgt bei der SCR-Technologie in der Rohgasschaltung nur ca. 8 mbar und ist der Haupteinfluß für den Bedarf an elektrischer Energie. Die Standzeit der Katalysatoren in Rohgasschaltung wird mit 8 Jahren angenommen. Für Wartung und Verschleiß werden 2% der Investkosten angenommen.

Unter diesen Annahmen sind in Tabelle 35 die Invest- und Betriebskosten zusammengestellt. Die Tätigkeiten des Personals beschränken sich auf Überwachung bei Anlieferung von flüssigen Ammoniak und routinemäßige Kontrollen während des Betriebes. Üblicherweise wird für eine SCR-Anlage kein zusätzliches Personal eingestellt, es fällt jedoch grundsätzlich zusätzlicher Personalaufwand an.

Tab. 35: Wesentliche Positionen der Kosten einer SCR-Anlage in der Rohgasschaltung nach der FCC-Anlage in einer Raffinerie für eine Abgasmenge von 100.000 Nm³/h bei einer NO_x-Emissionsminderung um 1000 mg/Nm³ bezogen auf aktuelles O₂ und einer erreichbaren Reingaskonzentration von <200 mg NO_x/Nm³

		ATS/Einheit	ATS/Jahr
Jährliche Betriebsdauer (h/a)	8.000		
Investkosten (ATS)	20.000.000		
Grundlagen für jährliche Rückzahlung:			
Anzahl der Jahre:	15		
Zinssatz (%)	6		
Jährliche Rückzahlung Incl. Zinsen (ATS/a)	2.059.255		
Anteilige Investkosten incl. Zinsen			2.059.255
Katalysatorvolumen (m ³)	20		
Standzeit (Jahre)	8		
Durchschnittl. jährlicher Kat.-Ersatz (m ³ /a)	2,5	200.000 ATS/m ³	
Durchschnittl. Katalysatoraustausch (ATS/a)	500.000		
Katalysatoren			500.000
Wartung + Verschleiß (% d. Investk.)	2		
Wartung + Verschleiß (ATS/a)	400.000		
Wartung + Verschleiß			400.000
Druckverlust (mbar)	8		
Energie für Wiederaufheizung (MJ/h)	0	50 ATS/GJ	0
Elektrische Energie (kWh/h)	88	0,9 ATS/kWh	633.788
NH₃ flüssig (kg/h)	36,96	3,5 ATS/kg	1.034.783
Bewertete Gesamtkosten			4.627.825

Wie Tabelle 35 zeigt, ist, bei einer Kapitalverzinsung von 6% mit Kosten von ca. 4,6 Mio ATS/a zu rechnen.

3.2.1.3 Maßnahmen zur Reduktion flüchtiger Kohlenwasserstoffe (VOC)

Wesentliche Quellen für Emissionen an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC, volatile organic compounds) sind folgende:

- Atmungsverluste aus Lagerbehältern
- Emissionen aus Produktionsbehältern wie z.B. Bitumenblase
- Verdrängungsverluste beim Entladen und Befüllen von Tankwagen, Kesselwaggons und Schiffen
- Fugitive Verluste aus Flanschen, Pumpendichtungen, usw.
- Verluste bei Abwasserbehandlung

Die Lagerung von Rohölen und Fertigprodukten findet in Festdach- und Schwimmdach-Behältern statt. Leichtflüchtige Produkte wie Rohöle, Benzine und Lösungsmittel werden meist in Schwimmdachbehältern gelagert. Eine Verringerung der Emissionen aus Festdachbehältern kann durch innere Dichtungen oder durch Anbringung von Aktivkohlefiltern oder durch Anschluß von Gassammelsystemen erreicht werden.

Maßnahmen zur Reduktion der Emissionen beim Entladen und Beladen sind die Einführung von Bottom loading anstelle Top loading, d.h. geschlossener Ladesysteme und die Rückgewinnung der Dämpfe in einer nachgeschalteten Dampfückgewinnungsanlage (Vapour recovery unit, VRU).

Die erzielbaren Reduktionen sollen bei Verbesserung der Dichtheit der Lagerbehälter bei 90 % (zusätzliche innere Abdichtung bei Festdach) und 95 % bei Umstellung auf Schwimmdachbehälter mit Spezialdichtungen liegen. Festdachbehälter mit Gaspendingelung sind für die Lagerung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen die wirksamste Langfristlösung. Mit Dampfückgewinnungsanlagen können die VOC-Emissionen um über 99 % bis 10 mg/Nm^3 (bei Mehrstufenverfahren noch tiefer) reduziert werden.

Erreichbare Wirkungsgrade mit anderen Technologien zur Verringerung von Kohlenwasserstoff-Emissionen sind in Tab. 36 zusammengestellt.

Tab. 36: Technologien zur Reduktion von VOC-Emissionen

Technologie	Fließgeschwindigkeit [scfm (m^3/min)]	Konzentration [ppmv]	Wirkungsgrad [%]
Adsorption: Regenerativ	1 000 – 2.000.000 (30 – 60.000)	50 – 10.000	90 – 98
Nicht-Regenerativ	5 – 1.000 (3 – 300)	20 – 2.000	90 – 98
Absorption	100 – 10.000 (3 – 300)	300 – 5.000	90 – 98
Abfackeln	1.000 – 100.000 (30 – 3.000)	mind. 300 BTU/scf (37 kJ/m^3)	> 98
Thermische Oxidation	100 – 100.000 (3 – 3.000)	20 – 10.000	95 – 99
Katalytische Oxidation	100 – 100.000 (3 – 3.000)	50 – 3.000	90 – 98
Biofilter	1.000 – 100.000 (30 – 3.000)	20 – 5.000	90 - 98

Gegen die Emissionen aus Abwasseraufbereitungsbecken hilft eine dichte Abdeckung mit nachfolgender thermischer oder katalytischer Oxidation der gesammelten Kohlenwasserstoffe in Abluftströmen.

Fugitive Emissionen sind durch folgende Maßnahmen zu reduzieren:

- Auswahl dichter Ventile
- Minimierung von Flansch-Verbindungen
- Spezielle Dichtmaterialien für Pumpen und Kompressoren
- Geschlossene Probenahmesysteme
- Vorsorgliche Instandhaltung

Durch diese Maßnahmen können die fugitiven Emissionen auf weniger als die Hälfte reduziert werden.

3.2.1.4 Maßnahmen zur Reduktion von CO (Kohlenmonoxid)

CO fällt bei unvollständiger Verbrennung von Kohlenstoff oder C-haltigen Stoffen an. Bei konventionellen Feuerungen ist bei Temperaturen über 800 °C, ausreichendem Luftangebot und genügender Verweilzeit eine Konzentration unter 50 mg/Nm³ erreichbar.

Wirksame feuerungstechnische Maßnahmen zur CO-Reduktion sind:

- Geregelter Prozeßführung
- Gleichmäßige Zufuhr der flüssigen Brennstoffe für die Sekundärfeuerung
- Gute Durchmischung der Abgase
- Katalytische Nachverbrennung
- Katalysatoren mit Oxidations-Promotoren

Stand der Technik für die Reduktion der CO-Emissionen aus FCC-Anlagen ist die Verwendung von Oxidations-Promotoren im Zeolithkatalysator (Total Burning). Damit ist bei einer FCC-Anlage von 1,3 Mio. Jahrestonnen eine Massenkonzentration unter 500 mg/Nm³ erzielbar. Mit nachträglicher Verbrennung des CO in Gegenwart von Katalysatoren in einer Anlage mit Energierückgewinnung kann die CO-Konzentration im Reingas auf 100 mg/Nm³ reduziert werden.

3.2.1.5 Maßnahmen zur Reduktion von Kohlendioxid (CO₂)

Kohlendioxid entsteht bei der vollständigen Verbrennung von Kohlenstoff in Kraftstoffen und Brennstoffen. Zur Reduktion von CO₂-Emissionen in einer Raffinerie gibt es folgende Möglichkeiten:

- Energieeinsparung
 - Anwendung neuer Technologien wie z.B. Integrierte Destillation
 - Verringerung von Wärmeverlusten durch Isolation
- Effizientere Nutzung
 - Erhöhung des Wirkungsgrades
 - Verbesserung des Wärmeüberganges bei Wärmetauschern
 - Vorbeugende Instandhaltung
- Verstärkte Nutzung von kohlenstoffärmeren Energieträgern
 - Erdöl statt Kohle
 - Raffineriegase und Erdgas statt Erdölrückständen

Da Raffineriegase und Crackrückstände, die nicht zu verkaufsfähigen Endprodukten verarbeitet werden können, auch verwertet werden müssen, ist hinsichtlich der CO₂-Emissionsminderung nur geringe Flexibilität in einer Raffinerie vorhanden.

Umstellungen auf Technologien mit höherem Konversionsgrad zur Minimierung der Rückstände sind mit höherem Energieverbrauch und damit höheren CO₂-Emissionen verbunden.

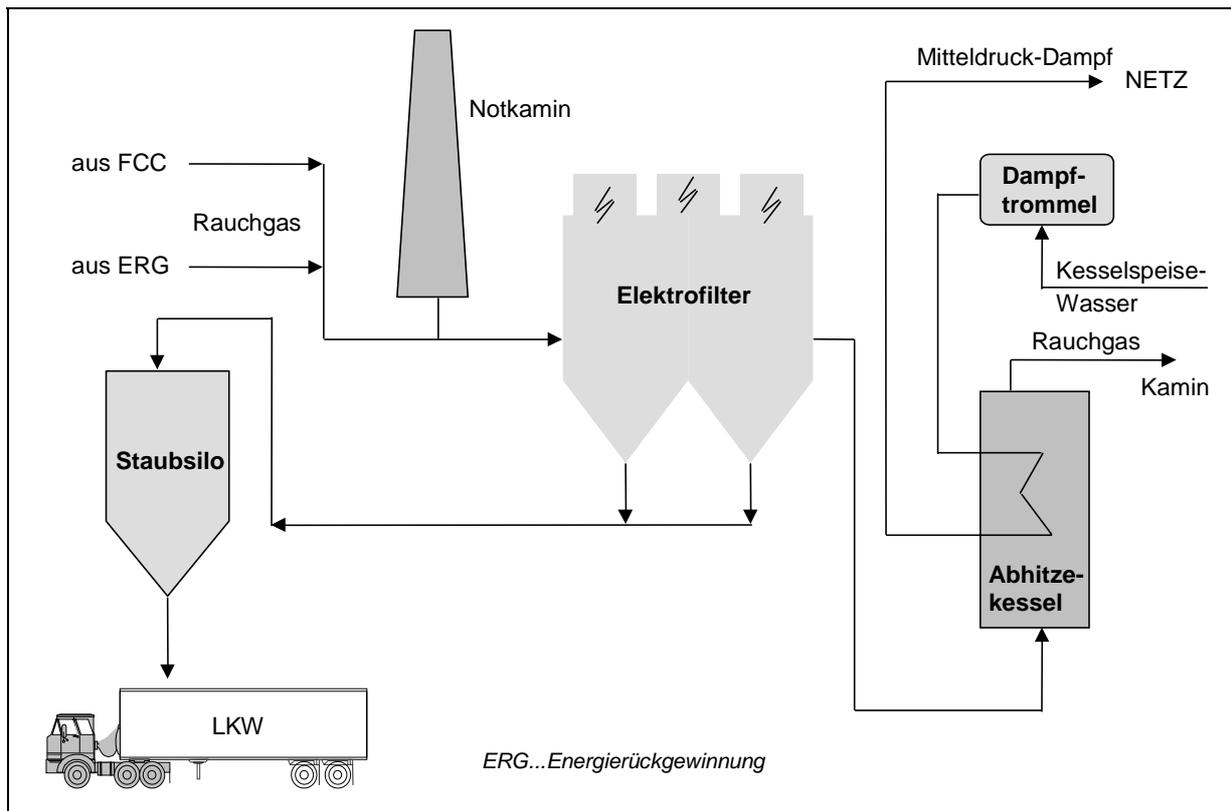


Abb. 43: Rauchgasentstaubung für Abgase der FCC-Anlage

Bei Kraftwerken werden auch Gewebefilter zur Entstaubung eingesetzt.

Die erreichbaren Entstaubungsgrade liegen in Abhängigkeit vom Einsatz in folgenden Bereichen:

- Elektrofilter 5-15 mg/Nm³
- Gewebefilter <5 mg/Nm³

3.2.2.2 Maßnahmen zur Reduktion von Schwermetall-Emissionen

Wichtige Schwermetalle in Rohölen sind Quecksilber-, Arsen-, Nickel und Vanadinverbindungen.

Die Quecksilber- und Arsenverbindungen sind leicht flüchtig, reagieren mit Anlagenmaterial oder scheiden sich auf den Katalysatoren in den Reaktoren der Konversionsanlagen ab. Deshalb werden Schutzschichten zum Abfangen der Katalysatorgifte und Adsorber verwendet.

Nickel- und Vanadiumverbindungen reichern sich bei der Destillation in den Rückständen an und werden nach der Verbrennung in den Öfen, im Kraftwerk oder beim Abbrennen des Kokes in Regeneratoren mit dem Staub ausgetragen.

Bei einer Rauchgasentschwefelungsanlage gelangen Vanadium und Nickel als Oxide und Sulfate in die Flugasche und werden damit am Elektrofilter abgeschieden. In der REA-Anlage nach Wellmann-Lord wird zur Minimierung der SO₃-Bildung Ammoniak eingedüst. Ammoniak reagiert mit SO₃ zu Ammonsulfat, das bis 80% der REA-Flugasche ausmachen kann. Aus dieser Flugasche kann Ammonsulfat gewonnen werden bzw. der daraus gewinnbare Ammoniak dazu verwendet werden, die Nickelverbindungen zu extrahieren.

Wenn der Einsatz in die FCC-Anlage hydriertes Vakuumdestillat ist, werden praktisch keine Schwermetalle (Nickel und Vanadium) emittiert. Der Abrieb an Platin aus dem Zeolith-Katalysator liegt unter $0,001 \text{ mg/Nm}^3$.

3.2.3 Maßnahmen zur Reduktion von Lärm

Kontinuierliche Schallemissionen aus Öfen und Kompressoren, die durch Leitungsschwingungen noch verstärkt werden, sind die hauptsächlichen Ursachen für Geräusche in Raffinerien. Stoßartige Geräusche treten in Notabfahrtsituationen bei Fackeln auf, wenn sie mit Dampf beaufschlagt werden.

Als Reduktionsmaßnahmen seien beispielhaft aufgezählt:

- Dämpfungseinrichtungen an geräuschintensiven Aggregaten
- Geräuscharme Motoren und Axialventilatoren
- Kapselung oder Einhausung von Aggregaten wie Kompressoren
- Schalldämpfer an Brennern bei Öfen

3.2.4 Maßnahmen zur Reduktion von Geruchsemissionen

Gerüche stammen von leichtflüchtigen olefinischen und schwefelhaltigen Substanzen, die in geringster Konzentration wahrnehmbar sind.

Für die Maßnahmen gilt ähnliches wie für die Reduktion von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen:

- Abdichten von Flanschen, Ventilen und Pumpen
- Aktivkohlefilter oder Zinkoxidfilter gegen H_2S und Mercaptane bei Tankatmungs- oder Kanalöffnungen
- Abdecken von Abwasserbecken usw.

3.2.5 Maßnahmen zur Minderung von Abwasseremissionen

3.2.5.1 Reduktion der Stickstoffbelastung

Raffinerieabwässer sind mit Kohlenwasserstoffen (VOC, BTX), Stickstoff- und Schwefelverbindungen, Sauerstoffverbindungen (z.B. Phenole) und Salzen verunreinigt. Üblicherweise werden mit Schwefelwasserstoff belastete Prozeßwässer gestrippt und das Abwasser mit Spuren Kohlenwasserstoffen und Stickstoffverbindungen wird dann in einer biologischen Abwasserbehandlungsanlage gereinigt. Bei Abwässern mit höherem Stickstoffgehalt wirken sich die Nitrifizierungs- und Denitrifizierungsreaktionen in der biologischen Behandlungsstufe für die Umwelt negativ aus. Geruchsprobleme und viel Schlamm sind die Folgen. Eine Möglichkeit zur Minimierung der Umweltbelastung wird in der Literatur beschrieben [STEIN, 1998]:

In der HER (**Holborn Europa Raffinerie GmbH**) wurde zusätzlich zur Kolonne für die Strip-pung des Schwefelwasserstoffs ein weiterer Stripper zur Entfernung des Ammoniaks aus den stark belasteten Abwasserströmen errichtet. Durch die Dampfstrippung unter alkalischen Bedingungen wird Ammoniak ausgetrieben und zu einer 10%igen Lösung aufkonzentriert. Das Ammoniakwasser wird dann zur Reduktion der Stickoxide im FCC-Regeneratorgas nach dem SNCR-Verfahren verwendet. Dies erfolgt durch Eindüsung des Ammoniakwassers in die Brennkammer des CO-Boilers, in welchem der 7%-ige Anteil der Regenerator-Rauchgase zu CO_2 umgewandelt wird. Die Stickoxide werden von ca. 500 mg/Nm^3 um 80% auf $<100 \text{ mg/Nm}^3$ reduziert. Der Ammoniakschlupf liegt unter 7 mg/m^3 . Die durch die H_2S - und NH_3 -Strip-pung erreichbaren Abwasserwerte sind nachstehend angegeben:

Tab. 37: erreichbare Abwasserwerte nach H₂S und NH₃-Stripfung

Werte in mg/l	Zulauf zum H ₂ S-Stripper	Ablauf H ₂ S-Stripper	Ablauf NH ₃ -Stripper
CSB	14.400	599	37
KW	98	4	1,1
N ges. anorg.	1.373	6	7
NH ₄ -N	1.372	5	5
Phenol	182	141	0,1
Sulfid	1.323	5	0,5

Durch die NH₃-Stripfung konnte die Biologie wesentlich entlastet werden, der Sauerstoffbedarf und damit der zu entsorgende Biologieschlamm konnten um ca. 10% verringert werden.

Die Ammoniumbelastung des Abwassers stammt hauptsächlich aus der FCC und den Entschwefelungsanlagen. Durch eine Dampfstripfung der hochbelasteten Teilströme kann der Ammonium-Stickstoff drastisch reduziert werden. Ammoniak kann zur Reduktion von Stickoxiden in Abgasen aus Raffinerieöfen oder aus der FCC mittels SNCR (Selective Non Catalytic Reduction) eingesetzt werden.

Amine (MEA, DEA) werden zur Abtrennung der sauren Gase (H₂S und CO₂) aus KW-Strömen verwendet. Beim Recyclieren der Monoethanolamin (MEA)-Lösung reichern sich Salze an, die korrosiv sind, Schäumen in den Absorbern verursachen und ein Verschleppen der Amine ins Abwasser bewirken. Mit Ionentauschern können die störenden Salze aus der Aminlösung entfernt werden.

Der mikrobiologische Abbau von organischem Material in Bioreaktoren lässt sich verbessern, wenn Sauerstoff anstelle Luft eingesetzt wird. Bei der Humber Raffinerie [SMITH et al., 1998] der Conoco in UK wird der BOC Vitox-Prozess mit O₂-Einbringung verwendet, wodurch Schäumen und Geruchsemissionen verringert werden. Außerdem können dadurch die Bioreaktoren kleiner ausgelegt werden.

3.2.5.2 Reduktion von Kohlenwasserstoffen im Abwasser

In Abhängigkeit von der Art und Anzahl der Anlagen gelangen 0,5 bis 4 % des Rohöldurchsatzes in das Raffinerie-Abwasser. Zur Kontamination tragen folgende Quellen bei: Entsalzer 40 %, Lagerbehälter 20 %, Slopöl-System 15 % und weitere 25 % aus anderen Prozessen. Die Reduktion einer Kontamination des Abwassers an der Kontaminationsquelle ist zielführender als eine „end of pipe“-Lösung, d.h. die nachträglich Entfernung aus dem mit unterschiedlichen Verunreinigungen kontaminierten Abwasser.

Die EA (energy absorption)-Technologie ermöglicht eine effiziente Kontrolle von Trennprozessen und erkennt die Art und das Ausmaß der Phase. Die EA-Technologie verwendet eine Kombination aus Transmitter und Antenne und benutzt elektromagnetische Hochfrequenzen zur Bestimmung des Volumenanteiles der Ölphase in Wasser. Ein EA-System wurde 1991/92 im Tanklager bzw. Entsalzer in der Mandan-Raffinerie der Amoco installiert und ermöglichte die Reduktion der KW-Kontamination ins Abwasser. Zugleich konnte damit die Kontamination des Abwassers mit Benzol um 80 % verringert werden [HELM et al., 1998].

3.2.5.3 Reduktion von Aromaten und Phenolen

BTX-Aromaten können wie leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe durch thermische oder katalytische Oxidation verbrannt werden.

Bei der katalytischen Oxidation wird das Abwasser unter Druck mit Luft vermischt. Der Katalysator beschleunigt die Reaktion zu CO₂ und H₂O. Alkohole, Aldehyde, Ether werden ebenso oxidiert. Schwefelverbindungen werden in Sulfate umgewandelt. Die Wirksamkeit liegt bei > 90% bezogen auf COD bei 250°C und 7 MPa. Natriumsulfid in gebrauchter Lauge wird bei 160°C und 0,9 Mpa von 3% auf < 1 mg/l reduziert.

Für die Rückgewinnung von Benzol aus Abwässern von Entsalzer oder BTEX-Anlagen mit bis 300 ppm bieten Texaco Development Co. und AMCEC, Inc. Verfahren an, bei denen das Abwasser mit Stickstoff gestrippt wird. Der mit Benzol beladene Stickstoff-Strom wird dann über Aktivkohle geleitet. Der Stickstoff wird rückgeführt, das Aktivkohle-Bett wird mit Dampf regeneriert, der beladene Dampf kondensiert und die Benzolphase dem Produktstrom zugeführt.

Phenole können oxidiert, mit Adsorptionsmitteln entfernt oder mikrobiologisch abgebaut werden.

Durch Flüssig-Flüssig-Extraktion können Phenole mit >1% im Abwasser mit Rückgewinnungsraten von >99% auf unter 1 ppm im Raffinat entfernt werden (LLE-Prozeß der Koch Process Technologies, Inc.).

Durch dieses Verfahren können Phenole aus Abwasserströmen rückgewonnen werden. Es funktioniert nach dem Gegenstromprinzip. Die Extraktionskolonne kann so ausgelegt werden, daß Phenolkonzentrationen von einigen 100 ppm bis 7% im Abwasser zu 99% oder <1 ppm entfernt werden können. Das verwendete Lösungsmittel wird nach Destillation rückgeführt und wiederverwendet. Das im gereinigten Raffinat noch enthaltene Lösungsmittel wird mit Dampf so weit ausgestrippt, daß das gereinigte Abwasser wiederverwertet oder in den Vorfluter geleitet werden kann.

Wenn sehr viele organische Verbindungen in niedrigen Konzentrationen im Abwasser enthalten sind, können diese durch oxidative oder mikrobiologische Verfahren zerstört werden.

3.2.5.4 Reduktion von Salzen im Abwasser

Salze können durch Ionentauscher oder Membranverfahren verringert werden. Osmotische Verfahren werden insbesondere bei der Aufbereitung von Kesselspeisewasser zur Verringerung der Salzfracht eingesetzt.

3.2.5.5 Reduktion von Schwermetallen im Abwasser

Die Schwermetalle (Vanadium, Nickel) reichern sich in den Rückständen an und können nur (ausgenommen undichte Wärmetauscher) über Verfahren, in denen die Rückstände (z.B. in Vergasungsanlagen, Rückstandkonversionsanlagen) konvertiert werden, ins Abwasser gelangen.

Metalle können durch Fällung, Flotation, Ionentausch oder Extraktion entfernt werden. Auch elektrochemische Verfahren und mikrobiologische Verfahren können zur Anreicherung oder Entfernung von Metallen angewendet werden.

Für stark kontaminierte Abwässer können nach Entfernen organischer Verbindungen durch Elektrodialyse und Oxidation die Metalle und mineralischen Bestandteile mittels Vakuumdestillation getrennt werden (Verfahren von JH Environmental Technologies, vertrieben durch Metroplex Industries, Inc.).

3.2.5.6 Entfernung saurer Gase

Leichtflüchtige Verunreinigungen im Abwasser werden ausgestrippt und die Gase je nach Inhaltsstoffen mit Absorptionsmitteln (z.B. MEA/DEA), Adsorptionsmittel (z.B. Aktivkohle) oder mit Extraktionsmitteln (Glykolether und Alkohole als Lösungsmittel) aufkonzentriert. Schwefelwasserstoff kann nach Schwefelrückgewinnungs-Verfahren in Schwefel umgewandelt werden. Ammoniak kann zu Stickstoff zersetzt werden. Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe können verbrannt werden.

3.2.5.7 Oxidative und biologische Verfahren zur Reinigung von Abwasser

Oxidative Verfahren:

Abwasser wird bei 120 bis 320°C mittels Hochdruckpumpe in einen Druckbehälter gepumpt. Mit komprimierter Luft werden die organischen Verbindungen oxidiert, wobei die erforderliche Wärme freigesetzt wird (Verfahren nach US Filter und Zimpro). Entstehende Carbon-säuren können durch biologische Nachbehandlung entfernt werden.

Die Oxidation kann auch mit Sauerstoff oder Ozon erfolgen. Auch katalytische Verfahren werden angeboten.

Als Beispiel für eine katalytische Oxidation sei das Verfahren nach Nippon Shokubai Co., LTd. angeführt. Die Verunreinigungen können organische und anorganische Substanzen im Abwasser sein. Sie werden zu Kohlendioxid und Wasser zersetzt. Stickstoffverbindungen wie z.B. Amine oder Nitrile werden in molekularen Stickstoff überführt. Schwefelverbindungen werden zu Sulfaten oxidiert. Organische Säuren, Alkohole, Aldehyde und Glykole in Konzentrationen von COD 30000 mg/l werden bei 250°C und 7 Mpa zu 99% zersetzt. Natriumsulfid wird bei 160°C und 0,9 Mpa von 3 Massen% auf < 1 mg/l reduziert.

Beim LOPROX (Low pressure oxidation)-Prozeß von BOC Gases werden biologisch schwer abbaubare Verbindungen in einem Oxidationsreaktor mit Sauerstoff in kleinere Moleküle gespalten, die in einer nachgeschalteten Biologie entfernt werden können.

Mit dem SCWO (Supercritical water oxidation)-Verfahren von Eco Waste Technologies können Abwasserströme, die bis zu 20% organisches Material enthalten, gereinigt werden. Der Wirkungsgrad soll über 99,9% liegen. Das Verfahren verwendet Wasser im überkritischen Bereich (705°F und 3219 psia), wo organische Stoffe in Wasser gelöst werden. Durch Einleiten von Sauerstoff werden die organischen Stoffe im Reaktor vollständig abgebaut. Ab 5% organischem Material läuft die Reaktion ohne Fremdenergiezufuhr ab.

Biologische Systeme:

Das GAC (granular activated carbon)-Verfahren von US.Filter und Envirex ist ein biologisches System, das die Entfernung von BOD, Ammoniak, Nitrat und organischen Stoffen wie Benzol, BTEX und MTBE ermöglicht. In einem Fließbett-Reaktor wird eine speziell präparierte Biomasse zur Adsorption der Schadstoffe verwendet. Sauerstoff, der in einem PSA-System erzeugt wird, wird für die aerobe Zersetzung verwendet, um einen COD-Wert im gereinigtem Wasser < 100 mg/l zu erzielen.

Ein ähnliches Verfahren mit pulverförmiger Aktivkohle wird von US.Filter und Zimpro angeboten (PACT, powered activated carbon treatment). Die Aktivkohle adsorbiert organische Verunreinigungen und puffert das biologische System gegen plötzliche Einbrüche.

3.2.6 Maßnahmen zur Reduktion von Abfällen

Prinzipiell sollten Technologien eingesetzt werden, bei denen keine oder weniger Abfälle anfallen. Regenerative Verfahren wie Alkanolaminwäsche und Meroxierung sind der Laugenwäsche vorzuziehen. Bei der regenerativen Rauchgasentschwefelung mit dem verkaufsfähigem Endprodukt Schwefel fallen weniger Nebenprodukte an, die deponiert oder weiterverwertet werden müssen.

Der Verbrauch an Säuren oder Laugen sowie der Anfall an Feststoffen sollte minimiert werden. Durch Hydrierung und Osmose können Lauge- und Säureverbrauch, durch Incineration ölhaltiger Abfälle kann der Feststoffanteil verringert werden.

3.2.6.1 Gebrauchte Katalysatoren

Die in Raffinerien eingesetzten Katalysatoren bestehen meist aus wirksamen Metallen auf oder in Trägermaterialien. Die Träger sind Aluminiumoxide, Silikate, Aktivkohle und Zeolithe. Die wesentlichen Metalle sind beim Platformieren Platin und Rhenium, zum Hydrieren werden Katalysatoren mit Nickel, Kobalt, Molybdän und Wolfram verwendet, auch Eisen und Vanadium werden für Katalysen eingesetzt.

Während der Umsetzung werden die Katalysatoren durch hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, durch Koks, Metalle wie Arsen, Quecksilber, Blei und auch Vanadium deaktiviert und vergiftet.

Katalysatoren zum Platformieren und Cracken in der FCC-Anlage werden meist kontinuierlich regeneriert. Nichtregenerierbare Katalysatoren mit Edelmetallen werden den Katalysatorlieferanten zur Aufarbeitung zurückgegeben.

Aktivkohlen können in Incineratoren verbrannt oder als Brennstoff für die Zementindustrie genutzt werden.

Katalysatoren, die nicht regeneriert werden können, werden deponiert. Vor der Deponierung müssen die gebrauchten Katalysatoren durch z.B. Entfernung leichtflüchtiger Anteile oder Deaktivieren pyrophorer Anteile konditioniert werden.

3.2.6.2 Stäube

Filterstäube fallen in Elektrofiltern oder Schlauchfiltern an.

Der Staub aus der FCC-Anlage besteht überwiegend aus Aluminiumsilikat. Das Produkt wird meist deponiert. Bei hydrierten Einsätzen in die FCC-Anlage sind nur Spuren Nickel, Vanadium und Platin enthalten, so daß eine Aufarbeitung und Gewinnung der Metalle meist nicht durchgeführt wird.

Stäube aus Elektrofiltern von Kraftwerken, in denen Erdölrückstände verbrannt werden, enthalten Oxide und Sulfate von Nickel und Vanadin.

In der REA- Anlage nach Wellmann-Lord wird zur Minimierung der SO_3 -Bildung Ammoniak eingedüst. Ammoniak reagiert mit dem SO_3 zu Ammonsulfat, das bis 80% der REA-Flugasche ausmachen kann.

Aus dieser Flugasche kann Ammonsulfat gewonnen werden bzw. der daraus gewinnbare Ammoniak dazu verwendet werden, die Nickelverbindungen zu extrahieren.

In Rauchgaswäschern bei FCC-Anlagen wird SO_2 konzentriert und zur Erzeugung von Schwefelsäure verwendet.

Bei Rauchgasentschwefelungen mit Kalk fallen Kalziumsulfid und -sulfat an. Aus diesen Produkten kann Gips gewonnen werden.

3.2.6.3 Ölkontaminierte Feststoffe und Schlämme

Ölhältige Stoffe müssen soweit wie möglich entölt werden. Nicht nutzbare weiterverwertbare Filtrückstände, Adsorptionsmittel, Reinigungsrückstände und Schlämme können durch Verbrennen in weniger voluminöse Rückstände überführt werden. Für die Incineration stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, von denen die wichtigsten das Wirbelschicht- und das Drehrohrofen-Verfahren sind. Im letzteren Prozeß können ölkontaminierte Materialien jeglicher Konsistenz verbrannt werden. Verfahren von KTV/Dorr-Oliver nach der Fließbettmethode oder von Lurgi Umwelt GmbH wurden in den letzten Jahren zum Verbrennen von Schlämmen und festen Abfällen besonders häufig errichtet.

Ölkontaminationen von Feststoffen können auch mittels mikrobiologischer Verfahren zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut werden.

Auch durch Kompostierung lassen sich Kontaminationen abbauen. Zur Beschleunigung der Reaktionen können Bioreaktoren und Fermenter eingesetzt werden.

3.2.6.4 Gebrauchte Chemikalien

Gebrauchte Laugen:

Laugen werden verwendet, um saure Bestandteile wie z.B. Schwefelwasserstoff, Merkaptane oder organische Säuren wie Naphthensäuren oder Phenole aus gasförmigen bzw. flüssigen Raffinerieströmen zu entfernen.

Durch eine regenerative Behandlung über einen Kupferkatalysator (Merox-Lauge) kann der Laugenverbrauch verringert werden. Zur weiteren Reduktion des Laugenverbrauches kann die noch nicht vollständig aufgebrauchte Lauge zum Vorreinigen von sauren Gasströmen verwendet werden.

Wenn Schwefelwasserstoff nur in geringer Konzentration (wie z.B. beim Steamcracken) oder gleichzeitig mit Mercaptanen (wie z.B. im FCC-Benzin) vorhanden ist, dann erfolgt meist eine Behandlung mit Natronlauge. Anstelle der Meroxierung (Oxidation der Merkaptane in einer alkalischen Kupferchlorid-Lösung) können die S-Verbindungen im FCC-Benzin hydriert werden, wodurch keine Lauge benötigt wird.

Wo gebrauchte Laugen anfallen, stehen mehrere Verfahren zur Regeneration oder Oxidation zur Verfügung. Als Oxidationsmittel werden Luft, Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffperoxyd und Hypochlorit verwendet. Natriumsulfid wird zu Sulfat oxidiert, aus organisch gebundenem Schwefel entsteht Sulfat und ein Carboxyl-Anion. Spuren Kohlenwasserstoffe und Phenole werden zu Natriumkarbonat, Wasser und biologisch abbaubare Carboxylionen zersetzt.

Nachstehend werden als Beispiele die bei einigen Verfahren eingesetzten Oxidationsmittel angeführt:

- Degussa Corp. Wasserstoffperoxyd
- ICI Katalco Festbettkatalysator (Metalloxid auf Aluminiumoxid)
- US Filter/Zimpro Luft bei 120 bis 320°C und Drücken zwischen 1,4 und 20,4 MPa
- Merichom Co. Komprimierte Luft

Gebrauchte, mit Sulfiden beladene Laugen können auch mikrobiologisch gereinigt werden. Als Beispiel sei der Thiopaq-Prozeß von UOP angeführt. Es können Mikroorganismen eingesetzt werden, die Sulfide in Elementarschwefel oder Sulfat umwandeln. Der Abbau erfolgt in einem aeroben Reaktor bei Umgebungstemperatur und unter Atmosphärendruck.

Gebrauchte Laugen mit Natriumsulfid und Natriumcarbonat können in der Papierindustrie verwendet werden.

Gebrauchte Säuren:

Schwefelsäure kann zur Aufarbeitung und Raffination von Schmierstoffen verwendet werden. Bei der Raffination von Basisölen mit Schwefelsäure fällt ein Schwefelsäureteer an.

Diese Art der Raffination von Schmierstoffen wurde überwiegend durch hydrierende Verfahren (Hydrofinishing, Ferrofining, Lube Oil Hydrotreating) ersetzt.

Gebrauchte Schwefelsäure aus Alkylierungen wird regeneriert.

In Alkylierungsanlagen mit HF als Katalysator fällt als Nebenprodukt CaF_2 an. Aus diesem kann Flußsäure rückgewonnen werden. Auch der Einsatz in der Stahlindustrie als Fluxmittel ist möglich.

Bei der Aufbereitung von Prozeßwasser kann der Säuren- und Laugenbedarf durch Reinigung mittels Osmose verringert werden.

3.2.6.5 Gebrauchte Öle und Slop

Gebrauchte Industrieöle und Motorenöle können wiederaufbereitet oder zur Energieerzeugung genutzt werden.

Vermischte und nicht spezifikationsgerechte Produkte werden in einem Slopssystem gesammelt und über die Destillation wiederaufgearbeitet.

3.2.6.6 Recycling und Aufarbeitung

Nicht spezifikationsgerechte Produkte und Vermischungen werden in Slopssystemen gesammelt und über die Destillation wieder aufgearbeitet.

Nicht in spezifikationsgerechte Produkte umwandelbare Gase werden in der Gastrennanlage gereinigt und als Raffineriegas in den Öfen zur Energieerzeugung verwendet.

Gebrauchte Katalysatoren und Flugaschen mit Vanadin und Nickel können zur Gewinnung der Metalle genutzt werden.

Gebrauchte Lauge mit Na_2S oder Na_2CO_3 kann in der Papierindustrie verwertet werden.

Gebrauchte Öle werden reraffiniert.

Gips bzw. Schwefelsäure aus Rauchgasentschwefelungen können in der chemischen Industrie weiterverwendet werden.

3.2.7 Maßnahmen zur Einhaltung der zukünftigen Grenzwerte bei Kraftstoffen

Um die Luftverschmutzung durch den Autoverkehr in der Europäischen Union zu reduzieren, hat sich der Vermittlungsausschuß zwischen dem Europäischen Parlament und dem Ministerrat am 29. Juni 1998 in Brüssel auf nachstehende Maßnahmen geeinigt [ERDÖL ERDGAS KOHLE, 1998] – Richtlinie 98/70/EG vom 13.10.1998 (Qualität von Otto- und Dieselmotoren und Änderung der RL 93/12/EWG):

Für Ottokraftstoffe sollen bis 2000 folgende Grenzwerte gelten:

- Dampfdruck Im Sommer max. 60 kPa (bisher 70 kPa)
- Schwefelgehalt..... Max. 0,015 % M (bisher 0,1; in Österreich 0,05)
- Benzol..... Max. 1 % Vol (bisher 5, in Österreich 3)
- Aromaten Max. 42 % Vol
- Olefine Max. 18 % Vol

Im Jahr 2005 sollen die Grenzwerte für den Schwefelgehalt auf 0,005 % M und für den Aromatengehalt auf 35 % Vol gesenkt werden.

Bei Dieselkraftstoff wurden für das Jahr 2000 folgende Grenzwerte festgelegt:

- Schwefelgehalt..... max. 0,035 % M (bisher 0,05)
- Dichte..... max. 845 kg/l
- Cetanzahl..... mind. 51
- Siedeverhalten, T95 max. 360 °C
- Polyaromaten max. 11 % M

Der Grenzwert für den Schwefelgehalt soll im Jahr 2005 auf 0,005 % M (50 ppm) gesenkt werden.

Nachstehend werden Maßnahmen zur Erreichung dieser Grenzwerte beschrieben:

3.2.7.1 Reduktion des Schwefelgehaltes

Praktisch können wegen der hohen Anforderungen bei Ottokraftstoffen (OK) keine Straight-Run-Produkte aus der Rohödestillation verwendet werden. Wenn der Grenzwert für den Schwefelgehalt im OK-Pool nur geringfügig überschritten wird, kann ein Zumischen schwefelfreier Komponenten wie z.B. MTBE oder Alkylat eine einfache Lösung sein. Von den Benzin-Komponenten aus den Raffinations- und Konversionsanlagen enthält das FCC-Benzin den höchsten Schwefelgehalt (in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt des FCC-Einsatzes bis über 1.000 ppm). Dieser kann durch Verwendung eines hydrierten Vakuumbgasöles als Einsatz verringert werden. Bei den vorgesehenen Grenzwert von 50 ppm kann es in Abhängigkeit von den verfügbaren schwefelärmsten Komponenten notwendig werden, eine schwefelreiche Fraktion aus dem FCC-Benzin abzutrennen und anderwertig zu verwerten oder das gesamte FCC-Benzin zu hydrieren. Mehrere Verfahrensvarianten stehen für diesen Zweck zur Verfügung. [HART's FUEL TECHNOLOGY & MANAGEMENT's SULPHUR 2000, 1998]

Beim Dieselkraftstoff kann die Einstellung des Schwefelgehaltes durch scharfe Hydrierung mittels einstufigen oder zweistufigen Verfahren erfolgen. Bei der scharfen Fahrweise unter einem Druck über 70 bar und höheren Temperaturen findet bereits Kracken (Mild Hydrocracking) statt und die Polyaromaten werden zu Einkern-Aromaten hydriert. Allerdings wird sehr viel Wasserstoff verbraucht, was in manchen Raffinerien die Errichtung einer Anlage zur Wasserstoffherzeugung erforderlich macht. Die Kosten für die Schwefelreduktion auf Werte unter 50 ppm steigen damit an.

3.2.7.2 Reduktion des Dampfdruckes im OK

Zur Absenkung des Dampfdruckes der Sommerqualität auf 60 kPa müssen die leichtflüchtigen Komponenten weiter reduziert werden. Im wesentlichen wird der Dampfdruck durch die Zugabe von C₄-Kohlenwasserstoffen (Butane) eingestellt. In einigen Raffinerien wird zur Erreichung der Oktanzahl und zur Verringerung des Benzolgehaltes Isomerisat hergestellt. Durch die Dampfdruck-Begrenzung wird auch das anfallende Isopentan nicht mehr zur Gänze im Benzin-Pool unterbringbar sein.

3.2.7.3 Reduktion des Benzol- und Aromatengehaltes im OK

In Rohölen sind nur geringe Konzentrationen an Benzol (bis 1 % Vol) enthalten. Da die Oktanzahlen des in der Rohödestillation anfallenden Benzins weit unter den geforderten Oktanzahlen der Ottokraftstoffe liegen, muß SR-Benzin in Veredelungs- und Konversionsanlagen in hochoktanige Qualitäten umgewandelt werden. In diesen Anlagen wird Benzol gebildet. Plattformat kann bis 7 % Benzol, LCC-Benzin bis 3 % und Pyrolysebenzin bis 40 % Benzol enthalten. Der Benzolgehalt kann durch die Auswahl der verarbeiteten Rohöle, die Wahl der Konversionsverfahren und die Schärfe der Anlagenfahrweise beeinflusst werden. Bei einer bestehenden Raffinerie ist die Anlagenkonfiguration bereits vorgegeben, so daß die in den

vorhandenen Anlagen anfallenden Komponentenströme verarbeitet werden müssen. Der Spielraum durch Rohölauswahl und Schärfe der Fahrweise ist gering. Wenn kein Steamcracker eingesetzt wird, kann durch Verarbeitung von Rohölen mit wenig Benzol und Benzolprecursor bzw. durch Abtrennung einer mit Benzol angereicherten Fraktion mit nachfolgender Hydrierung (z.B. in der Isomerisierungsanlage) der Benzolgehalt reduziert werden. Eine Reduktion auf einen Benzolgehalt unter 1 % ist bei Vorhandensein von Pyrolysebenzin auf diese Weise nicht möglich.

Wenn der Benzolanteil für eine Hydrierung in der Isomerisierungsanlage zu hoch ist, muß der mit Benzol angereicherte Kernschnitt an die chemische Industrie zur weiteren Aufarbeitung verkauft oder selbst in einer Extraktionsanlage zu Reinbenzol aufgearbeitet werden. Die Entfernung des hochoktanigen Benzols hat eine Reduktion der Menge und Oktanzahl des OK-Pools zur Folge. Die fehlenden Oktaneinheiten müssen durch anderwertige hochoktanige Komponenten wie z.B. Alkylat oder MTBE ersetzt werden. Eine Reduktion der Kraftstoffmenge und der Oktanzahl wäre vermeidbar, wenn das extrahierte Reinbenzol mit Olefinen aus der FCC-Anlage zu Alkylbenzolen umgesetzt wird. Die Alkylierung der benzolreichen Fraktion ist über einen Zeolith-Katalysator nach dem MBR (Mobil Benzene Reduction) - Verfahren möglich. Diese Variante ist allerdings nicht zu empfehlen, weil auch die Aromaten zukünftig begrenzt werden sollen.

Weitere Aromaten, die Ottokraftstoffe in größerer Menge enthalten, sind Toluol, Xylole und Ethylbenzol. Maßnahmen zur Einhaltung der zukünftigen Grenzwerte für die Aromaten sind von der Anlagenkonfiguration einer Raffinerie und Zusammensetzung des bestehenden OK-Pools abhängig. Sie können von der Verdünnung mit aromatenfreien Komponenten bis hin zur BTX-Extraktion reichen. Letzteres ist mit hohen Kosten verbunden sein, weil damit wesentliche OK-Mengen und Oktanzahlen verloren gehen. Für die Entfernung der BTX-Aromaten stehen bewährte Extraktionsverfahren zur Verfügung. (siehe Kap. 3.1.7)

3.2.7.4 Reduktion des Olefinanteiles im OK

Leichtflüchtige Olefinische Kohlenwasserstoffe sind Ozon-Precursor und verringern die Stabilität vom Ottokraftstoffen. Olefinische Kohlenwasserstoffe in Benzinströmen stammen vorwiegend aus katalytischen und thermischen Crackanlagen wie z.B. FCC, Steamcracker, Visbreaker und Coker.

FCC-Benzin und Pyrolysebenzin enthalten die größten Mengen an olefinischen C₄- und C₅-Olefinen. Durch die Schärfe der Anlagenfahrweise und durch die Wahl der Katalysatoren können die Art und Menge an anfallenden Olefinen variiert werden.

Isobutylen und Isopenten können mit Methanol zu MTBE oder TAME umgewandelt werden. Zahlreiche Verfahren z.B. von Hüls, Snam Progetti, Neste Oy u.a. werden dafür angeboten. Die Menge an Isobutylen kann durch Skelettisomerisierung von Butenen oder Dehydrierung von Isobutan erhöht werden. Verfahren von BASF, IFP u.a. stehen zur Verfügung.

Auch eine Dimerisierung von Olefinen ist möglich. Verfahren von IFP, Snam Progetti u.a. werden in der Literatur beschrieben. Butadien aus dem Steamcracker kann mit DMP extrahiert werden. Butene lassen sich mit Isobutan zu Alkylat umsetzen.

3.2.7.5 Reduktion der Dichte und des Siedeendes im DK

Laut Automobilindustrie soll eine Reduktion dieser Kenngrößen die Emissionen reduzieren. Durch scharfe Hydrierung von Dieselmotorkraftstoffkomponenten werden die Polyaromaten mit hoher Dichte entfernt und somit wird auch die Dichte verringert. In die gleiche Richtung bewegt sich die Dichte, wenn das Siedeende verringert wird. Die Reduktion des Siedeendes hat aber zur Folge, daß weniger Gasöl für Dieselmotorkraftstoff zur Verfügung steht. Daher müssen auch Konversionskomponenten wie LCO oder Cokergasöl oder Visbreakergasöl ver-

wendet werden, die allerdings einen hohen Aromatenanteil aufweisen. Die Hydrierung dieser Komponenten ist daher wegen der niedrigen Cetanzahl und der Emissionen unumgänglich, bedeutet aber einen hohen Wasserstoffbedarf und damit hohe Kosten.

3.2.7.6 Erhöhung der Cetanzahl

Die Cetanzahl ist ein Maß für das Zündverhalten bei Dieselkraftstoff. Durch Erhöhung der Cetanzahl können Verbrennungslärm und Emissionen an Rauch, Ruß und Partikulates verringert werden.

Die Erhöhung der Cetanzahl kann durch Reduktion der Aromaten und durch Zusatz von Cetanzahl-Verbesserer erreicht werden. Letztere Variante hängt von Art des Rohöles und der Konversionskomponente ab. Die Wirksamkeit von Cetanzahl-Improver ist begrenzt, so daß letztendlich die schlecht ansprechenden Verbindungen im Dieselkraftstoff entfernt oder hydriert werden müssen. Die Reduktion der Aromaten gelingt mit Hydrierverfahren mit speziellen Katalysatoren unter hohem Druck.

3.3 Energieverbrauch, Energieerzeugung

Zur Minimierung des Energieverbrauches werden Wärmetauscher verwendet. Eine gute Instandhaltung und Wartung verhindert Fouling, hält die Austauschflächen rein und gewährt einen guten Wärmeübergang.

Gut ausgelegte und gewartete Kompressoren und Pumpen verbrauchen weniger Strom, kurze Leitungen und gute Wärmeisolierung verringern Energieverluste.

Moderne Öfen und Brenner haben höhere Wirkungsgrade und emittieren weniger.

Kraftwerke mit Kraft/Wärme-Kopplung und GUD (Kogeneration) sind Stand der Technik in der Energieerzeugung.

3.3.1 Emissionsminderungsmaßnahmen bei Energieerzeugung

Durch Erhöhung der Effizienz wird weniger Brennstoff verbraucht und damit weniger emittiert. Laufende Wartung und Instandhaltung sind Voraussetzungen für geringe Verluste und hohe Energienutzung mit geringen Emissionen.

Der Einsatz von Raffineriegasen und Erdgas bei Öfen, die Verwendung NO_x-armer Brenner sind für die Reduktion von Schwefel- und Stickoxiden Stand der Technik.

Die Aufbereitung des Prozeßwassers mittels Ionentausch und Osmose verringern den Chemikalienbedarf und die Abwassermenge. Der Einsatz von Luftkühlern anstelle Wasserkühlern reduziert ebenfalls den Wasserbedarf.

Kraftwerke mit Kogeneration oder Kraft/Wärmekopplung, elektrostatische Staubabscheider und Rauchgasentschwefelung mit DeNO_x sind Stand der Technik.

Die Vergasung der schwersten Rückstände in Kombination mit GUD und Nutzung des Synthesegases sind Techniken, die ein Minimum an Schadstoffen und ein Maximum an Effizienz ermöglichen.

4 ENTWICKLUNGEN UND STRATEGIEN

4.1 Neue Verfahren und Verfahrensentwicklungen

Raffinerien werden derzeit als „Costcenter“ betrieben. Sie versuchen daher, die Kosten zu minimieren und die Wertschöpfung zu erhöhen. Zubauten, Adaptierungen, Revamps und der Ersatz bestehender Anlagen durch Anlagen mit besserer Energienutzung und geringerer Umweltbelastung haben Vorrang vor neuen Verfahren. Wenn eine veraltete Anlage ersetzt werden muß, hat die Errichtung einer größeren Anlage den Vorteil der geringeren Betriebskosten. Wenn die Wertschöpfung durch Nutzung eines neuen Verfahrens in der Produktionskette wesentlich erhöht werden kann, wird auch in Neuanlagen investiert.

4.1.1 Alkylierung

Die Firma UOP hat ein Verfahren mit einem Festkatalysator angekündigt.

Im Rahmen des EU-Projektes ZEOKATALK [STÖCKER et al., 1998] werden neue Zeolith-Katalysatorsysteme erprobt. Die Umsetzung von Isobutan mit Butenen wird in einem Slurry-Reaktor durchgeführt. Zur Regeneration der Katalysatoren werden auch hydrierende Verfahren getestet.

Nach ALBRIGHT [1998] soll aus 2-Buten und Isobuten über einen flüssigen Komplex aus AlCl_3 und Ether hochoktaniges Alkylat erzeugbar sein.

Eine Alternative zur Alkylierung bietet Snam Progetti an. Bei dem mit der MTBE-Erzeugung kombinierbaren Verfahren sollen durch Dimerisierung Isooctene entstehen. Durch Hydrierung kann daraus Isooctan erzeugt werden.

4.1.2 Krackverfahren mit intern zirkulierender Wirbelschicht

Ein neues Wirbelschichtverfahren wurde am Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik an der Technischen Universität in Wien entwickelt. [HOFBAUER, 1993] Das Verfahren arbeitet mit einer intern zirkulierenden Wirbelschicht. In der intern zirkulierenden Wirbelschicht werden Gas und Feststoff im Innern des Reaktors separiert, so daß der Feststoffumlauf ausschließlich innerhalb des Reaktors erfolgt. [FIMBERGER, 1999]

Die Vorteile dieses Verfahrens liegen im besseren Wärmeübergang und der Möglichkeit, bei der Reaktion entstehende Schadstoffe durch reaktive Feststoff-Zusätze abfangen zu können.

4.1.3 Biodesulfurisation

Der Prozeß ermöglicht, Schwefelverbindungen aus fossilen Ressourcen durch Enzym-katalysierte Reaktionen zu entfernen.

Ein Biokatalysator wird in einem gerührten Reaktor zu dem Öl/Wasser-Gemisch dosiert und die Schwefelverbindungen werden durch Luft oxidiert. Danach werden die Phasen getrennt und das entschwefelte Produkt weiter raffiniert [MONTICELLO, 1998].

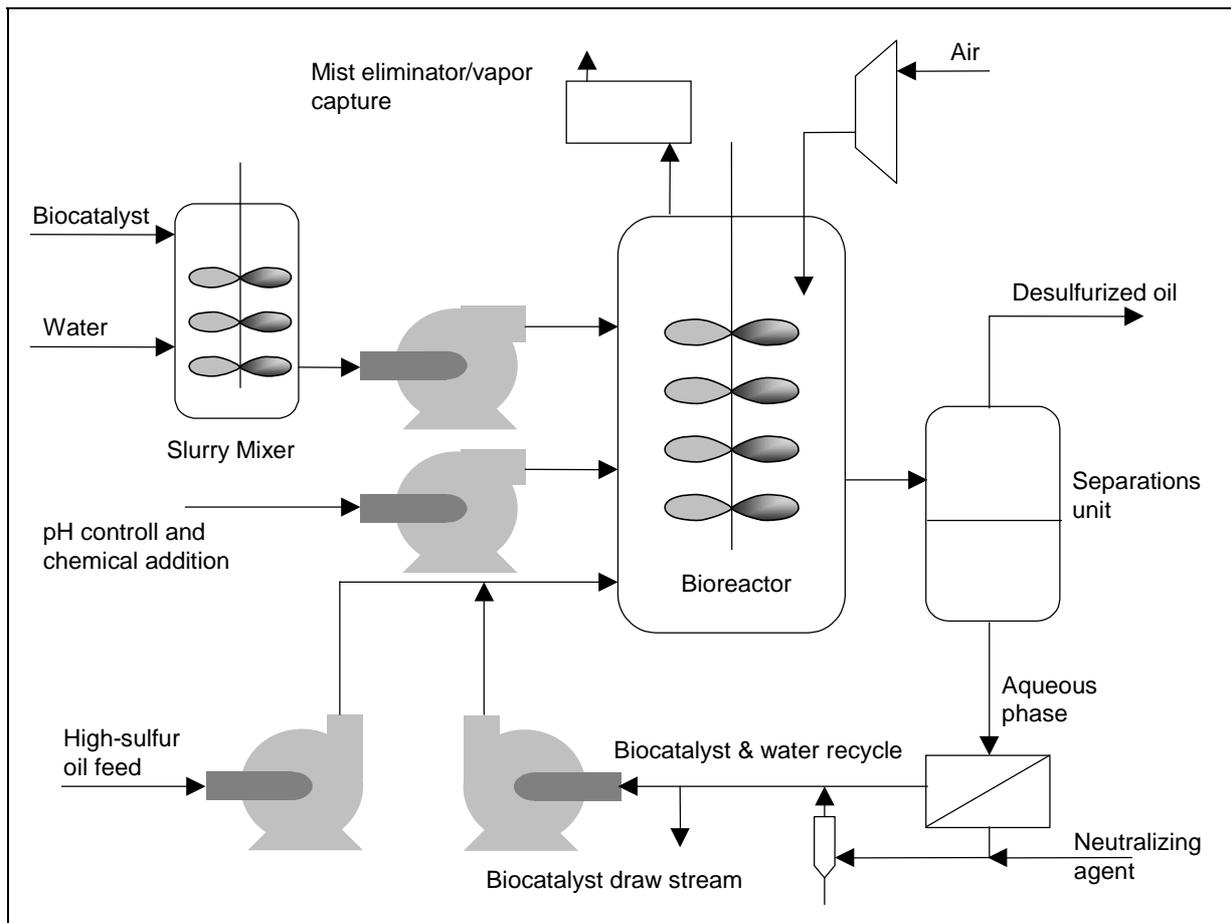


Abb. 44: Biokatalytische Entschwefelung

4.2 Trends in der Raffinerietechnik

Nach dem derzeitigen Wissensstand werden auch in der Zukunft Benzin und Diesel die bevorzugten Kraftstoffe sein. Damit wird die Entwicklung der Raffinerietechnik durch technologische und insbesondere organisatorische Fortschritte in der Produktionsökonomie sowie vor allem durch die Forderung nach Minimierung von Umweltbelastungen geprägt. Daraus folgen die Schwerpunkte zukünftiger Entwicklungen bei:

- Katalysatoren für Raffinerieprozesse [ABSI-HALABI, 1997]
- Prozeßintegration und Automatisierung

4.2.1 Katalysatorentwicklung

Ein Schwerpunkt liegt in der Entwicklung neuer FCC-Katalysatoren mit einer bevorzugten Selektivität für Iso-C4- bzw. C5-Kohlenwasserstoffe zur MTBE- bzw. TAME-Synthese. Ein Beispiel für eine solche Neuentwicklung ist der FCC-Prozeß (MIO) in China. Einsatzstoffe sind Vakuumgasöl und Vakuumrückstand. Geeignete Katalysatoren (Zeolith Beta) sollen neben einer optimalen Porenstruktur nur eine geringe H-Transferaktivität zeigen.

Ein weiterer Zukunftstrend liegt in der Neuentwicklung heterogener Katalysatoren für die Isoparaffin-Alkylierung. Aussichtsreich scheinen die Entwicklungen neuer supported liquid phase-Katalysatoren (SLP-KAT) zu sein. Problematisch bei der Anwendung dieser Katalysatoren sind die Auslösung von Oligomerisierungsreaktionen bei höheren Temperaturen und Katalysatordeaktivierung.

Die Entwicklung neuartiger Katalysatortechnik hat auch im katalytischen Reforming und in der Paraffinisomerisierung Bedeutung. Ziele der Reformingprozesse sind folgende:

- Maximierung der Wasserstoffherzeugung
- Minimierung des Benzolgehaltes. Eine Benzolminimierung wird z.B. erreicht durch eine Anreicherung von Benzolvorstufen im Einsatzprodukt (z.B. Cyclohexan). Neue Pt/Re-Katalysatoren erhöhen die Wasserstoff- und Benzinausbeute, u. a. durch Beeinflussung der Hydrolyseaktivität von Re in Richtung der C₆- und C₇-Paraffine.

Um den Abfall der Oktanzahl aufgrund der Benzolminimierung zu kompensieren, nimmt die Kapazität für die Paraffinisomerisierung laufend zu. Katalysatoren, die für die Isomerisierung eingesetzt werden, sind:

- Pt auf amorphen Aluminiumoxid (chlorhaltig)
- Pt-haltige Zeolithe

4.2.2 Prozeßintegration und Automatisierung

Um in einer Raffinerie zur richtigen Zeit die richtigen Produkte zur Deckung des Marktbedarfes bereitstellen zu können, sind Planungs- und Prozeßsteuerungssysteme erforderlich. Zwecks Kostenminimierung werden alle Verfahren von einer zentralen Meßwarte aus gesteuert. Um die Produktion kontrollieren und sofort Änderungen in der Fahrweise vornehmen zu können, wird die Qualität der Produktströme mit Online-Meßgeräten verfolgt. Dies und die Überwachung der wesentlichen Parameter von Anlagen in der zentralen Meßwarte ermöglichen ein sofortiges Eingreifen. Dadurch können Ausfälle und Fehlchargen minimiert werden. Notabfahren über Fackeln wird nur im Gebrechensfall oder bei Stopps benötigt und die Sicherheit wird merklich erhöht. Außerdem gelangen dadurch weniger Schadstoffe in die Umwelt. Zur Erhöhung der Sicherheit dient auch das Abschott- und Entlastungssystem (AES), welches erstmals als sicherheitstechnische Besonderheit in der Raffinerie MIDER in Leuna installiert wurde. Zur Optimierung von Verfahren wird immer häufiger auch Software für die Prozeßsimulation eingesetzt. Ein Überblick darüber kann der Literatur entnommen werden [HYDROCARBON PROCESSING, 1994].

4.3 Strategien zur Minimierung schwerer Erdölrückstände

Raffinerien versuchen aus Rohölen ein Maximum an Destillaten zu gewinnen, um die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen. Deshalb werden atmosphärische Toprückstände im Vakuum so weit wie möglich „ausdestilliert“. Siedeenden um 600 °C sind derzeit erreichbar (Deep Cut-Fahrweise). Durch Kracken der Rückstände können noch einige Konversionsdestillate gewonnen werden. Beim Visbreaken sind 20 bis über 30 % (Aquavisbreaking) noch an Destillaten gewinnbar. Der verbleibende VB-Vakuumrückstand kann zur Erzeugung eines schweren Heizöles, eines Sonderbrennstoffes oder Bunkeröles verwendet werden. In diesen Produkten sind aber alle Fremdelemente (S, N, V, Ni) angereichert. Diese Elemente ergeben beim Verbrennen SO₂, NO_x, Staub und Asche. Diese Emissionen müssen nachträglich aus dem Rauchgas entfernt werden. Der Verbrauch an schwerem Heizöl nimmt ab, schwere Heizöle werden hauptsächlich als Sonderbrennstoff eingesetzt.

Da die Reinigung von Rauchgasen aus gasbefeuerten Anlagen leichter zu bewerkstelligen ist, steigen viele Kraftwerksbetreiber auf Erdgas um. Die Raffinerien sollten daher andere Einsatzmöglichkeiten für schwere Rückstände finden oder diese in Konversionsanlagen in wertvolle Endprodukte umwandeln. Da Raffinerien außerdem versuchen sollten, hochwertige Produkte direkt an den Endkunden zu bringen, existieren langfristig nur zwei Möglichkeiten, schwere Rückstände in wertvolle Endprodukte umzuwandeln:

- 1) Beim **Kerngeschäft Energie** zu bleiben und die Rückstände im Kraftwerk der Zukunft möglichst effizient in das Endprodukt Strom umzuwandeln.
- 2) Als alternative Strategie Rückstände in **Synthesegas** umzuwandeln und Synthesegas als Ausgang für Synthesen in der Chemieindustrie zu verwenden

Bei der **effizienten Nutzung von Rückständen für die Stromerzeugung** sind mehrere Möglichkeiten gegeben:

Zunächst können die verwertbaren Anteile im Vakuumrückstand durch *Verkoken*, *Deasphaltieren* oder *andere Konversionsverfahren* maximiert werden. Bei diesen Verfahren werden Produkte erhalten, die aber noch raffiniert werden müssen. Weiters verbleibt ein Rückstand, der die Fremdelemente in konzentrierter Form enthält. Dieser muß in speziellen Anlagen verbrannt und vergast werden oder für die Metallgewinnung weiter aufgearbeitet werden.

Eine weitere Möglichkeit ist die *Vergasung mit Luft* und die Einspeisung des Armgases in ein Gassystem oder die Verbrennung im Kraftwerk. Bei *Vergasung mit Sauerstoff* kann aus dem Reichgas über einen GUD-Prozeß, d.h. über eine Gasturbine und dann über eine Dampfturbine, Strom mit hoher Effizienz erzeugt und die Restwärme in eine Wärmeschiene eingespeist werden. Neben dem hohen Wirkungsgrad kann mit dieser Variante auch Strom für Spitzenabnahmen bereitgestellt werden. Dazu kann bei geringem Strombedarf das *Synthesegas in Methanol* umgewandelt werden. Im Unterschied zu Strom ist Methanol speicherbar und kann bei Stromspitzen in einer zusätzlichen Turbine zur Energiegewinnung verwendet werden. Infolge der Deregulierung in der stromliefernden Industrie haben viele Raffinerien in den Vereinigten Staaten bereits unabhängige Kraftwerksgesellschaften gegründet, um aus dem wachsenden Strombedarf Nutzen zu ziehen. Die Öl- und Gasindustrie hat damit die Möglichkeit, überschüssige Erdölrückstände in Raffinerien zur Stromerzeugung zu nutzen und gleichzeitig über die Erdgasschiene in den Strommarkt vorzudringen [SOMMERVILLE, 1998].

Bei der **Strategie in die Richtung Chemie** lassen sich aus dem Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) nicht nur Wasserstoff sondern auch wertvolle Industriechemikalien wie Methanol, Essigsäure, Alkohole und Folgeprodukte gewinnen. Auf dieser sogenannten C_1 -Chemieschiene kann dann die gesamte Chemie aufgebaut werden.

War früher die Kohle Rohstoff für die Chemie (Reppe-Chemie), so verwendet die Chemie seit der Nutzung von Rohöl, Ethylen als wesentlichen Ausgangsstoff für die Herstellung von Chemikalien. Im Erdgaszeitalter wird der zukünftige Rohstoff Methan und Synthesegas sein. Schon jetzt lassen sich einige Grundchemikalien wie z.B. Essigsäure wirtschaftlicher aus Erdgas über Synthesegas als aus Ethylen erzeugen.

In einigen Raffinerien wurde diese Strategie bereits eingeschlagen. In der MIDER-Raffinerie in Leuna wird der Visbreakerrückstand bereits vergast und aus dem Synthesegas Wasserstoff für die Hydrierungen gewonnen. Außerdem werden Methanol und Folgeprodukte daraus erzeugt. Zwei Raffinerien in Italien werden zukünftig den Rückstand vergasen und aus dem Synthesegas über GUD-Technologie Strom erzeugen.

In der Raffinerie Schwechat wird derzeit als Chemievorstufe die C_2 bis C_4 -Chemie forciert. Ethylen wird im Steamcracker und Propylen im Steamcracker und in der FCC-Anlage erzeugt. Aus dem im Steamcracker anfallenden Roh- C_4 wird Butadien extrahiert. Das im Raffinat verbleibende Isobutylen wird mit Methanol zu MTBE umgesetzt. Ethylen und Propylen werden für die Erzeugung von Polymeren verwendet. Butadien wird verkauft.

4.4 Raffinerie der Zukunft

Nach Überlegungen von COLLITTI [1998] und CABRERA [1997] werden in der Raffinerie der Zukunft Erdölprodukte ohne Fremdelemente erzeugt werden. Die Kraftstoffe werden aromatenarm und reich an gesättigten Kohlenwasserstoffen sein. Bei Ottokraftstoff und Diesellokraftstoff wird es zwei Qualitäten geben, um den unterschiedlichen Anforderungen der Motorhersteller und den klimatischen Bedingungen zu genügen. Aus den Rückständen wird ein Maximum an Destillaten erzeugt werden, die aber stark raffiniert werden müssen.

Zur Konversion und Raffination werden überwiegend hydrierende Verfahren eingesetzt, um einen möglichst hohen Wasserstoffanteil in den Produkten zu erreichen. Hydrocracker, Alkylierung mit Festkatalysatoren und Isomerisierungen werden die Qualität der Kraftstoffe und Schmierstoffe bestimmen.

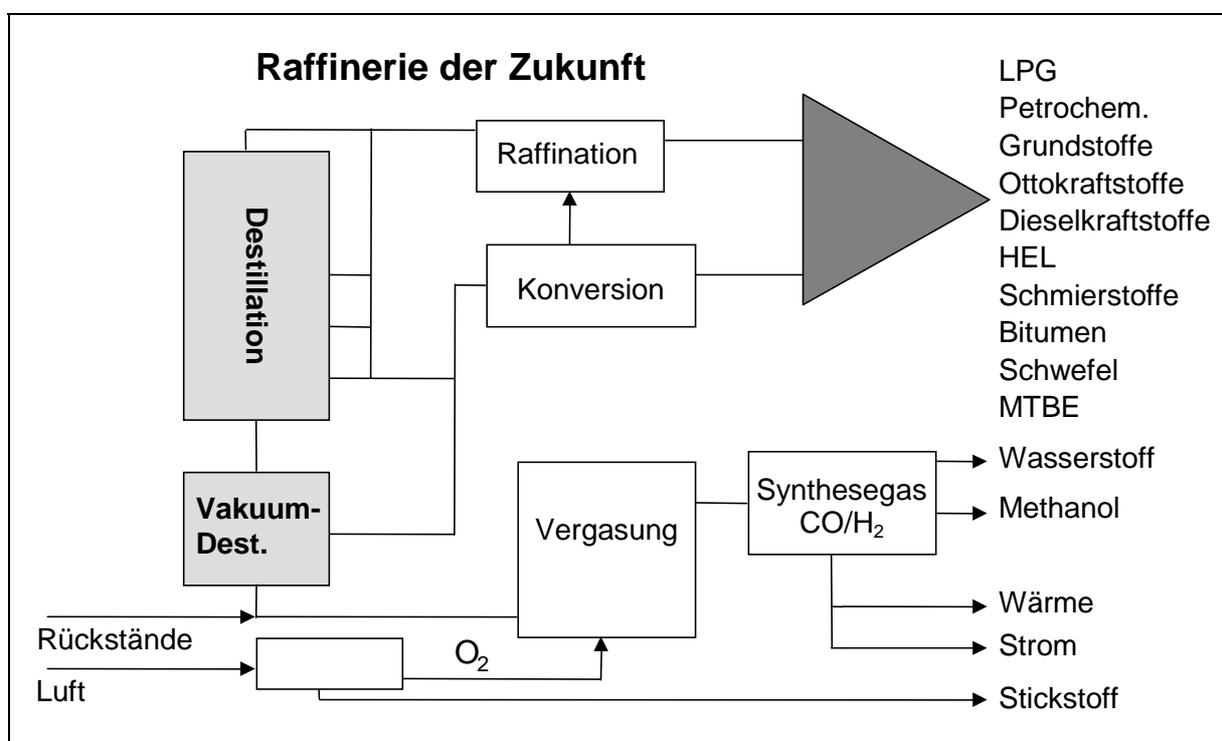


Abb. 45: Fließbild einer zukünftigen Raffinerie

Der Visbreakerrückstand oder ein aus einem anderen Rückstandskonversionsverfahren verbleibender Rest wird in einer Wirbelschicht verbrannt oder vergast, so daß nur mehr eine an Fremdelementen angereicherte Asche zurückbleibt, aus der die Metalle Vanadium und Nickel gewonnen oder im verglasten Zustand deponiert werden. Die Vergasungsvariante ist deshalb zu bevorzugen, weil Vergasungsverfahren ausgereift sind, die Gasreinigung erprobt ist und keine die Umwelt schädigenden Emissionen auftreten.

Aus dem bei der Vergasung anfallenden Synthesegas kann der für die scharfen Hydrierungen erforderliche Wasserstoffbedarf gedeckt werden und die Produkte können damit wasserstoffreicher, d.h. umweltschonender gemacht werden. Bei Weiterentwicklung der Brennstoffzellen für stationäre und mobile Anwendungen kann Synthesegas in Methanol umgewandelt werden und damit der wasserstoffreichste flüssige Brennstoff für Brennstoffzellen bereitgestellt werden.

5 QUELLENANGABE

- [1] ABSI-HALABI, M.; STANISLAUS A., and QABAZARD, H. (1997): Trends in catalysis research to meet future refining needs. In: Hydrocarbon Processing, Vol 2: 45 – 55, 1997.
- [2] ALBRIGHT, L.F. (1998): Improving alkylate gasoline technology. In: Chemtech 45-53, 1998
- [3] ANGEVINE, P. J.; BUYAN, F. M.; PAPPAL, D. A., and PATRIDGE R. D. (1997): Makfining Mobil Isomerziation-Dewaxing-Flexibility in distillate processsing. 7. Symposium Catalysts in Petroleum and Petrochemicals, King Fahd University of Petroleum und Minerals, Dhahran, 1997
- [4] ANTOS, G. J.; SOLARI, B., and MONQUE, R. (1997): Studies in Surface Science and Catalysis. 1st International Hydrotreatment & Hydrocrackung of Oil Fractions Symposium, Ostende. 27-40, 1997.
- [5] AUDEL, W.; BENESCH, W., and REICHEL, H. (1998): Thermal use of residues in a combine heat and power plant. In: Petroleum Technology Quarterly, Summer: 81-91, 1998
- [6] BRIX, F. und SCHULTZ, O. (1993): Erdöl und Erdgas in Österreich, Naturhistorisches Museum Wien und F. Berger Verlag, Wien, 1993.
- [7] BROOK, P.; HAGGER, B., and WOOD, J. (1997): Petroleum Technology Quarterly, Spring: 25-31, 1997.
- [8] CABRERA, C.A. (1997): Refining technologies play a key role for 21st century economic prosperty, World Refining Technology and Reformulated Fuels Conference, San Antonio, 3/18-29/97, 1997.
- [9] CLAUSE, O.; MANK C., and MARTINO, G. (1998): Erdöl Erdgas Kohle, Bd. 114: 145, 1998.
- [10] COLITTI, M. (1998): 21st century refining strategies. 3. Annual World Fuels Conference Offering 21st Century Refining, Vehicle Technology & Fuel Quality Solutions, Brussel 6/3-5/98, 1998.
- [11] CRITERION CATALYSTS LLP, SYNSAT TECHNOLOGIES (1998): Hart's Fuel Technology & Management's Sulfur 2000, 1998.
- [12] DeBOER, P. J., and VanBROEKHOFEN, E. H. (1997): NPRA 1997 Annual Meeting, San Antonio, 1997.
- [13] ERDÖL ERDGAS KOHLE (1998): Bd. 114: 510, 1998.
- [14] ERDÖL ERDGAS KOHLE, Bd. 114: 429-432, 1998.
- [15] ERDÖL ERDGAS KOHLE, Bd. 114: 473, 1998.
- [16] FEICHTINGER, F. und SPÖRKER, H. (1997): ÖMV – OMV, Die Geschichte eines Österreichischen Unternehmen. Ferdinand Berger&Söhne Verlag. Wien, 1997.
- [17] FIMBERGER, W. (1999): Entwicklung und Modellierung eines Reaktions-/Regenerationssystems für katalytisches Cracken mit intern zirkulierender Wirbelschicht im Maßstab einer Technikumsanlage. Dissertation, TU Wien, 1999.
- [18] FOLEY, R. M.; ROCK, K. L.; BAKSHI, A.; GROTEN, W.; GILDERT, G.; WEIDERT, D., and McGUIRK, T. (1998): Petroleum Technology Quarterly, Summer, 71-79, 1998.
- [19] GONZALES, R. G. (1996): Fuel Technology & Management, Bd. 6:56-61, 1998.
- [20] HALBERT, T. (1997): Meeting the Challenge of Deep Diesel Desulfuration. Proceedings of 15th World Petroleum Congress, Bd. 2: 681, 1998.
- [21] HAFERL, A. (1998): Emissionsbilanz OMV Raffinerie Schwechat, KWI Studie, 1998
- [22] HART's FUEL TECHNOLOGY & MANAGEMENT's SULPHUR 2000 (1998): Summer, 33-34, 1998.
- [23] HELM, L.; SPENCER, C., and Van den DUNGEN, R. T. (1998): Hydrocarbon Processing, 91-100, (1998)
- [24] HOFBAUER, H. (1993): Intern zirkulierende Wirbelschicht – Grundlagen und Anwendungen. Habilitationsschrift, TU Wien, 1993.
- [25] HYDROCARBON PROCESSING (1994): 68-104, 1994.
- [26] HYDROCARBON PROCESSING (1998): April: 36-39, 1998.

- [27] Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie, Bd. 31; 2-8, 1998.
- [28] JOHNSON, T. E.; GOOLSBY, T. L., and SILVERMAN, M. A. (1998): Oil and Gas Journal. 65-70, 1998.
- [29] JONSDOTTIR, J. H. (1998): Petroleum Technology Quarterly. Summer: 39-45, 1998.
- [30] KOSEOGLU, R. O.; DUCE, D., and BILLON, A. (1997): Distillate Hydrotreating Routes from deep HDS to Cetane Number Improvement. Institute Francais du Petrole, 1997.
- [31] MAGER, J. (1997): First Oil-In für Leuna 2000. In: Erdöl Erdgas Kohle, Bd. 113: 477-483, 1997.
- [32] MINAMI, H. (1998): Petrotech, Bd. 21, 420-422, 1998.
- [33] MONTICELLO, D. J. (1998): Chemtech, 38-44, 1998.
- [34] MONTICELLO, D. J. (1998): Energy Bio System Corp., 1998.
- [35] OMV AG (Hrsg.) (1995): Daten zur österreichischen Energieversorgung, Drucksache, 1995.
- [36] OMV AG (Hrsg.) (1996): Umweltbericht, Drucksache, Wien, 1996.
- [37] OMV AG (Hrsg.) (1997): Der Konzern in Zahlen, Drucksache, 1997.
- [38] OMV AG (Hrsg.), Bericht zum Geschäftsjahr, 1997.
- [39] OMV AG Kommunikation (Hrsg.) (1995), Drucksache, Wien, 1995.
- [40] PRAZAK-REISINGER, H. (1997): OMV Umweltbericht 1997, Drucksache, Wien, 1997.
- [41] RAMBOUSEK, H. (1977): Die „ÖMV AG“ Entstehung und Entwicklung eines nationalen Unternehmens der Mineralölindustrie, 1977.
- [42] Richtlinie des Rates vom 24. September 1996 über die integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (RL 96/61/EG), 1996.
- [43] ROCK, K. (1997): Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemicals in Dhahran, Saudi Arabia. King Fahd Universtiy of Petroleum and Minerals, 1997.
- [44] SHIH, S. S. (1998): Tutorial on Hydroprocessing of Fuels and Lubes. AIChE 1998 Spring Meeting, New Orleans, 1998.
- [45] SMITH, D. E., and VICKERS G. (1998): Wastewater treatment at Conoco refinery. In: Petroleum Technology Quarterly, Summer: 115-121, 1998.
- [46] SMITH, J., and McDANIEL (1997):): NPRA 1997 Annual Meeting, San Antonio, 1997.
- [47] SOMERVILLE, H. J. (1998): Refiners as independent power producers. Annual meeting, San Francisco, California. 1998.
- [48] SOMERVILLE, H. J. (1998): Refiners as independent power producers. In: Journal of Hydrocarbon Engineering, Vol 6: 21-25, 1998.
- [49] STEIN, C.; ELSTER, J.; HEINE, I.; SACHSE, J. und PEPPER H. (1998): Erdöl Erdgas Kohle, Bd: 114: 510, 1998.
- [50] STÖCKER, M.; LERCHER J. A.; FREDRIKSEN, G. R.; WEINSTABL H. H.; VASALOS I. A., and VAN DEN OOSTERKAMP, P. F. (1998): Development of a zeolite based catalyst for paraffin alkylation in a slurry reactor (ZEOKATALK). EU-Contract No. JOF3-CT95-0023, 1995.
- [51] TRIVEDI, K.; ANDRAWIS, H., and HABIBULLAH, A. (1998): Petroleum Technology Quarterly, Summer, 81, 1998
- [52] WEISS, H., and SCHMALFELD, J. (1998): THE LR-COKER – A novel process for Vacuum Residue Conversion. 10 Refinery Technology Meeting, Mumbai, India, 1998.
- [53] WELLS, G. M. (1991): Handbook of Petrochemicals and Processes, 1991.
- [54] WINNACKER-KÜCHLER, Chemische Technologie, Bd. 5, Carl Hanser Verlag, München, 1981.
- [55] WRIGHT, T. (1998): Fuel Technology & Management, Bd. 8:55, 1998.

6 GLOSSAR

- Absorption**, Entfernung von Gasen und Dämpfen aus der Gasphase mittels fester oder flüssiger Stoffe
- Abtoppen**, Entfernen von leichten Anteilen
- Additiv**, Stoff, der einem Erdölprodukt in geringen Mengen zugesetzt wird, um bestimmte Eigenschaften des Produktes für einen speziellen Zweck zu verbessern oder dem Produkt eine zusätzliche Eigenschaft zu verleihen
- Adsorption**, Festhalten einer Flüssigkeit oder eines Gases an der Oberfläche eines Feststoffes
- ADU**, Atmospheric Distillation Unit
- Aliphatische Kohlenwasserstoffe**, Kohlenwasserstoffe, bei denen die Kohlenstoffatome in offenen Ketten, die auch verzweigt sein können, angeordnet sind
- Alkane**, auch Paraffine, sind gesättigte Kohlenwasserstoffe der Summenformel C_nH_{2n+2}
- Alkylierung**, Einführung von Alkylgruppen wie Methyl (CH_3), Ethyl (C_2H_5) u.a. in organische Verbindungen wie z.B. Butenen oder Benzol
- Aromaten**, ringförmige chemische Verbindungen aus C und H wie z.B. Benzol (C_6H_6)
- AWP**, Adria Wien Pipeline
- Barrels**, Maßeinheit, 1 bbl=158,98 Liter
- BAT**, Best available Techniques, Beste verfügbare Techniken
- Benzol**, einfachster, ringförmiger aromatischer Kohlenwasserstoff mit 3 Doppelbindungen
- Bitox**, Bitumen-Oxidationsanlage
- Bspd**, Barrels per day, 1 bbl/day= 6,6 Liter/h
- Bulk**, Vakuumdestillat
- Bunkeröl**, Kraftstoff aus Rückstandskomponenten für den Betrieb von Schiffsdieselmotoren
- Butadien**, ungesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoff mit 2 Doppelbindungen (C_4H_6), $H_2C=CH-CH=CH_2$
- Butan**, gesättigter Kohlenwasserstoff aus 4 C-Atomen (C_4H_{10}), $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$
- Buten(2)**, ungesättigter Kohlenwasserstoff mit 4 C-Atomen und einer Doppelbindung zwischen 2. und 3. C-Atom (C_4H_8), $H_3C-CH=CH-CH_3$
- CC-Benzin**, Benzin aus der katalytischen Krackanlage
- CCR**, Conrad Carbon Residue
- CCR**, Kontinuierliche Katalysator-Regeneration beim Platformer
- Clausanlage**, Anlage zur Gewinnung von elementarem Schwefel aus Schwefelwasserstoff durch Oxidation an Bauxitkontakten in einem speziellen Ofen
- Cutterstock**, Mischkomponente zur Einstellung einer bestimmten Eigenschaft
- Cycloparaffine**, auch Naphthene, gesättigte Kohlenwasserstoffe, die wenigstens einen Ring aus Kohlenstoffatomen bilden, Summenformel C_nH_{2n}
- DCC**, Deep catalytic cracking, Verfahren zur tiefen Konversion von Destillaten und Rückständen in überwiegend leichte Olefine (Ethen u. Propen)
- DEA-Lösung**, Diethanolamin in Wasser
- DEB**, Debutanizer
- Dehydrierung**, Entfernung von Wasserstoff
- Dehydratisierung**, Entfernung von Wasser

- DeNOx**, Anlage zur Entfernung von Stickoxiden aus Rauchgasen
- Destillation**, Trennung flüssiger Stoffgemische durch Verdampfen und anschließender Wiederverflüssigung
- Detergent**, Additiv mit Reinigungseffekt, welches Verbrennungsrückstände in Schwebelagerungen im Motor verringert
- DIB**, Deisobutanizer
- Dimerisierung**, Verknüpfen zweier Moleküle
- Dispersant**, Additiv, das Ablagerungen durch Agglomeration von Ruß und ö unlöslichen Stoffen verhindert
- EBS**, Entsorgungsbetriebe Simmering
- Entparaffinieren**, Entfernen von Paraffinen oder mikrokristallinen Wachsen aus Erdöldestillaten oder Rückständen durch Ausfrieren und Abfiltrieren oder durch Adduktbildung mittels Harnstoff oder durch Cracken
- EPK**, Entparaffinierte Komponente
- Erdöl**, in der Natur vorkommendes, verschiedenartiges Gemisch aus Kohlenwasserstoffen, das unter Lagerstätten- und Normalbedingungen flüssig ist
- Extraktion**, Trennverfahren, bei dem durch geeignete Lösungsmittel aus festen oder flüssigen Stoffgemischen erwünschte Teile herausgelöst werden
- Fahrweise**, technischer Ausdruck für bestimmte Betriebsbedingung einer Anlage
- FCC, Fluid catalytic Cracking**, Verfahren, bei welchem Vakuumdestillate oder Erdölrückstände katalytisch in leichtere Kraftstoffkomponenten gespalten werden
- Feed Preparation** (Feedprep), Vakuumdestillation, in welcher der Einsatz (feed) für eine Konversionsanlage wie z.B. katalytische Crackanlagen hergestellt wird
- FGD**, Flue Gas Desulphurization
- Fließbettreaktor** (Wirbelschicht), Reaktor, in welchem sich Katalysatoren oder andere Feststoffe zwecks intensiveren Stoff- und Wärmeaustausches in einem Fließzustand befinden. So wird z.B. im Reaktor des katalytischen Crackers (FCC) der Katalysator in rieselfähiger Form dem Reaktionsgut zugeführt, nach der Crackreaktion abgetrennt und im Regenerator wieder reaktionsfähig gemacht
- Flockung**, Adsorption von Abwasserunreinigungen an Flockungsmitteln
- Flotation**, Entfernung von Öl und Feststoffen aus Abwasser durch Luftbläschen
- Fluid**, flüssig, fließend
- Giga**, = 10^9
- GNV**, Gasnachverarbeitungsanlage
- GO**, Gasöl
- GSO, geklärtes Sumpföl**, Destillationsfraktion aus FCC-Anlage
- HBW**, Heizbetriebe Wien
- HCO, Heavy Cycle Oil**, Fraktion, die in FCC-Anlage anfällt
- HGO**, heavy gasoil
- HKW**, Heizkraftwerk
- Hydrierend**, Wasserstoff anlagernd
- Hydrierende Entschwefelung**, im Rohöl bzw. Erdölprodukten enthaltene Schwefelverbindungen werden durch Anlagerung von Wasserstoff unter Druck und erhöhter Temperatur in Schwefelwasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe überführt

- Inert**, untätig, reaktionsträg
- IPPC**, Integrated pollution prevention and control, integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung
- Katalysator**, Stoff, der einen möglichen Reaktionsablauf beschleunigt, ohne selbst chemisch verändert zu werden
- Katalytisches Kracken**, Krackverfahren, bei dem zur Beschleunigung der Aufspaltungsreaktionen ein Katalysator verwendet wird
- Kerosin**, Kerosen, Petroleum, Erdölfraktion mit 10 bis 16 C-Atomen; raffiniert zu Flugturbinenkraftstoff oder Komponente zur Herstellung von Dieselmotoröl oder Destillatöl
- Kohlenwasserstoffe**, Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff
- Kondensation**, Verdichtung von Gas oder Dampf zu Flüssigkeit durch Druck oder Abkühlen
- Kracken**, Aufspalten größerer Moleküle in kleinere
- Krackschärfe**, Betriebsbedingungen beim Kracken, meist höhere Temperatur
- KW**, Kohlenwasserstoffe
- KWh**, Kilowattstunde, 1 kWh= 3,6 MJ
- LCC**, Leichtes katalytisches Krackbenzin
- MWh**, Megawattstunde, 1 MWh= 3,6 GJ
- Naphtha**, technischer Ausdruck für Benzin aus der Rohöldestillation
- Naphthene**, s. Cycloparaffine
- ND-Abscheider**, Niederdruck-Abscheider
- NHT**, Naphtha Hydrotreater, Benzin-Hydrierung
- Oktanzahl**, die Oktanzahl ist ein Maßstab für die Klopfestigkeit eines Ottokraftstoffes
- Oktanzahlbooster**, Zusätze, welche die Oktanzahlen von Ottokraftstoffen erhöhen
- Olefine**, Alkene, aliphatische, ungesättigte Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , die eine Doppelbindung enthalten
- OPEC**, Organization of Petroleum Exporting Countries
- Oxidationspromotor**, Zusatz, welcher die Oxidation katalysiert
- Paraffine**, gesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe der Summenformel C_nH_{2n+2}
- Partikulates**, Feststoffpartikel
- Peta**, = 10^{15}
- Petroleum**, Destillationsprodukt des Erdöls, s. Kerosin
- Pipeline**, Rohrleitung für den Transport flüssiger und gasförmiger Stoffe
- Plattformieren**, Verfahren zur Veredelung von Destillatbenzin. Das Benzin wird bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur über einen Platinkatalysator geleitet, wobei Plattformat mit hoher Oktanzahl anfällt.
- POX**, Partielle Oxidation
- ppm**, parts per million, das sind 0,0001 %
- Precursor**, Vorstufe; Substanzen, aus denen bei einer Umwandlung bestimmte Endprodukte entstehen (z.B. Benzolprecursor sind Cyclohexan und Methylcyclopentan, aus denen beim Plattformieren Benzol entsteht)
- Preflashkolonne**, Destillationskolonne mit geringer Trennwirkung, die eine wirtschaftliche Abtrennung von leichten Anteilen ermöglicht

- Pretreater**, Vorbehandlungsstufe oder Reaktorbett, in welchem eine Vorbehandlung erfolgt
- Primärbenzin**, das bei der Rohöldestillation anfallende Benzin, auch „virgin naphtha“
- Primärprodukte**, auch Straight Run-Produkte, Produkte, die bei Destillation anfallen
- Promotor**, Zusatz, welcher eine Reaktion ermöglicht
- PSA**, Pressure swing absorption, Druckwechsel-Absorption
- Pyrolyse**, Zersetzen von Stoffen bei hohen Temperaturen
- Pyrolysebenzin**, Benzin, das beim thermischen Cracken im Steamcracker anfällt
- Quenchen**, Abschrecken oder schnelles Abkühlen von Produktströmen
- Raffinat**, Produkt aus Reinigungs- (Raffinations-) Verfahren
- REA**, Rauchgasentschwefelungsanlage, engl. FGD
- Reaktor**, Anlage, in der chemische Reaktionen großtechnisch ablaufen
- REB**, Russian Export Blend, Rohöl aus Rußland
- Regeneration**, Rückgewinnung von Stoffen oder Aktivieren eines Katalysators
- Revamp**, Umbau und Adaptierung einer Anlage
- Rohöl**, in der Natur vorkommendes komplexes Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen als Begleitstoffen
- ROZ**, Research Octan Zahl
- SCOT**, Shell Claus Offgas Treating, SO₂-Abgasreinigungsverfahren für Claus-Anlagen
- Scrubber**, Vorrichtung zum Entfernen von Fremdstoffen
- semipermeabel**, halbdurchlässig
- Separator**, Gerät zur Trennung verschiedener Bestandteile von Stoffgemischen
- Severity**, Schärfe einer Anlagenfahrweise (unter hohem Druck und hoher Temperatur)
- Skelettisomersisierung**, Isomersisierung unter Veränderung des Kohlenstoffgerüsts (z.B. aus Buten wird Isobuten gebildet)
- Slop**, Gemisch aus nichtverwertbaren Raffinerieprodukten
- Slop Cut**, Fraktion der Vakuumdestillation zw. Vakuumgasöl (VGO) und Vakuumrückstand (VRST), um Kontamination des VGO mit VRST zu vermeiden
- Slurry**, Gemisch aus Feststoff und Flüssigkeit
- Soaker**, Reaktor, in welchem ein Produkt bei erhöhter Temperatur verweilen kann
- Solvent**, Lösungsmittel
- Solventextraktion**, Extraktionsverfahren, bei welchem unerwünschte Bestandteile in einem Produkt durch Behandlung mit einem Lösungsmittel entfernt werden
- Spindelöl**, schweres Gasöl, auch als HGO (heavy gasoil) bezeichnet
- SPO**, Spindelöl
- SpW**, Spittelau Werk= Müllverbrennungsanlage in Wien
- Steamcracking**, Spalten von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Dampf
- Straight Run Produkt**, Produkt direkt aus der Anlage, kein Endprodukt
- Strippen**, Abtreiben flüchtiger Bestandteile durch Behandlung mit Wasserdampf oder Inertgas
- SW**, Sauerwasser
- Synthesegas**, Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid

TGCU, Tail gas clean up unit, Reinigungsanlage für Schwefelrückgewinnungsanlagen

TJ, Tera Joule, 10^{12} Joule

Toprückstand, Erdölrückstand aus der atmosphärischen Destillation

VDU, Vacuum Distillation Unit

Visbreaker, Anlage zum Cracken unter milden thermischen Bedingungen, ermöglicht die Viskosität des Rückstandes abzusenken

VGO, Vakuum-Gasöl

VOC, Volatile organic compounds, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe

VRST, Vakuumrückstand

VRU, vapour recovery unit, Dampfrückgewinnungsanlage

Wasserstoffdonatoren, Verbindungen, insbesondere Kohlenwasserstoffe, die unter Bildung eines stabilen Moleküls leicht Wasserstoff abgeben (z.B. Tetralin = H_2 +Naphthalin)

Zeolithe, Minerale, Gruppe von Aluminium-Silikaten, die als Katalysator verwendet werden können

Zyklon, Zentrifugalabscheider, Vorrichtung zur Reinigung von Gasen mit Hilfe der Fliehkraft

ANHANG I

A1 QUALITÄTSENTWICKLUNG BEI PRODUKTEN

A1.1 Ottokraftstoffe

Die Anforderungen an Ottokraftstoffe sind in der ÖNORM EN 228 geregelt. Um die hohen Anforderungen erfüllen zu können, werden Ottokraftstoffe in Österreich nur mehr aus Konversionskomponenten aufgemischt. Die in der Raffinerie Schwechat erzeugten Komponenten für die Herstellung von OK sind folgende:

- Platformat
- FCC-Benzin, leichtes und schweres Krackbenzin
- Pyrolysebenzin
- Isomerisat
- MTBE
- Butan

Um bei olefinhaltigen Komponenten die Oxidationsstabilität zu gewährleisten, werden bereits in der Raffinerie Antioxidantien zugesetzt. Meist wird den Kraftstoffen zwecks Erhöhung der Leitfähigkeit aus Sicherheitsgründen auch ein Antistatik-Additiv zugesetzt. Aufgrund der hohen Anforderungen an Kraftstoffe werden meist noch Additivpakete zugegeben, die Detergent- und Dispersantwirkung aufweisen sowie Korrosions- und Verschleißschutz bieten.

Seit 1993 sind in allen Ottokraftstoffen in Österreich Verbleiungszusätze verboten. Um auch ältere KFZ-Modelle mit nichtgehärteten Ventilsitzen betreiben zu können, wurde in einer Übergangsphase allen OK-Sorten ein Verschleißschutz zugesetzt. Derzeit ist nur mehr im Super Plus ein Verschleißschutzadditiv enthalten. Der Verbleiungsgrad ist seit 1964 ständig reduziert worden. Die Entwicklung der Bleigehalten in Ottokraftstoffen geht aus Tab. 38 hervor.

Tab. 38: Entwicklung des Bleigehaltes in österreichischen Kraftstoffen
(Werte in Gramm Blei per Liter Treibstoff, ROZ = Research-Oktan- Zahl)

Datum	Maximaler Bleigehalt im Benzin		
	NORMAL BENZIN ROZ 88/91	SUPERBENZIN	
		Eurosuper ROZ 95	Super Plus ROZ 98
1.01.64	0,84	-	0,84
1.10.71	0,70	-	0,7
1.01.72	0,40	-	0,4
1.04.82	0,15	-	0,4
1.07.83	0,15	-	0,15
1.04.85	Bleifrei ¹⁾	-	0,15
1.02.93	Bleifrei	bleifrei	bleifrei
1.11.93	Generelles Verbot verbleiteter Benzine		

¹⁾ ab 1.10.85 wurde verbleites Normalbenzin verboten

Obwohl der Verbrauch an Ottokraftstoffen bis 1990 stetig zugenommen hat, wurde die emittierte Menge an Bleiverbindungen durch die Verringerung des Verbleiungsgrades immer geringer. In Abb. 44 ist die Verbrauchsentwicklung und in Abb. 45 der Rückgang der Bleiemissionen dargestellt.

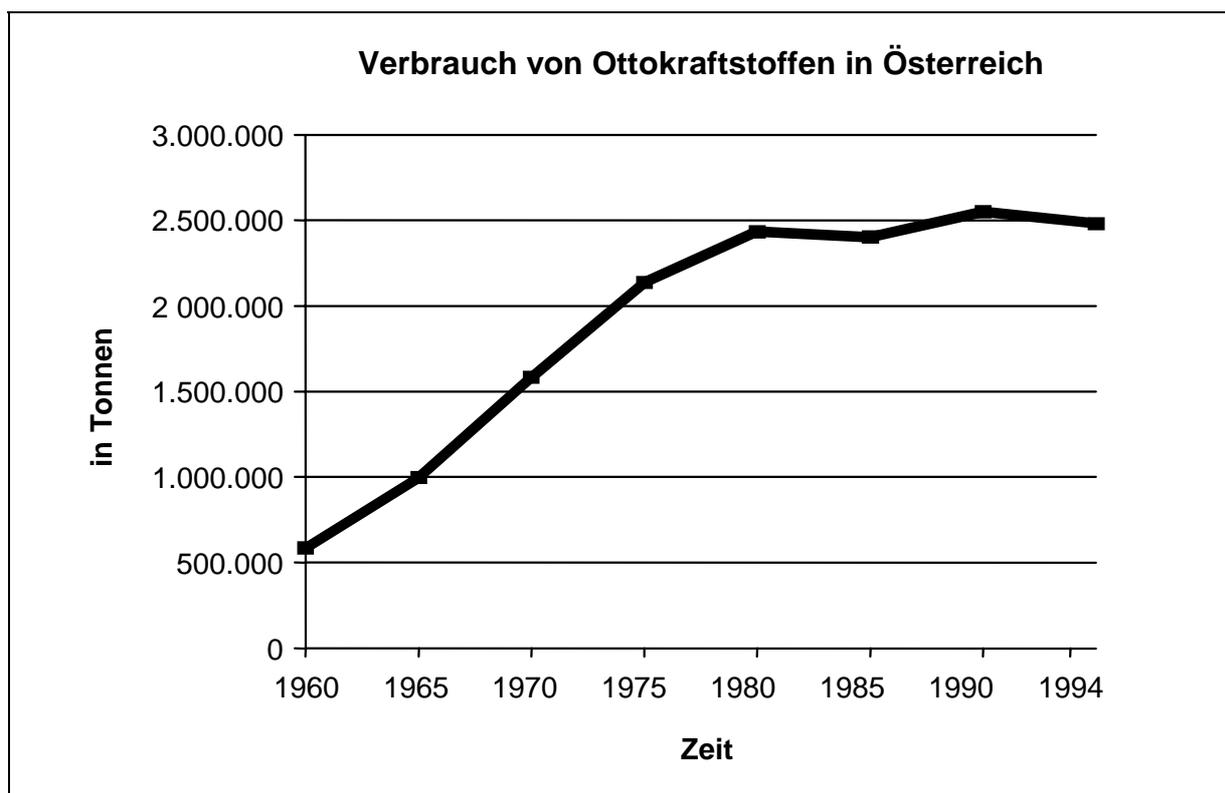


Abb. 46: Verbrauch von Normal- und Superbenzin in Österreich [OMV AG (Hrsg.), 1995]

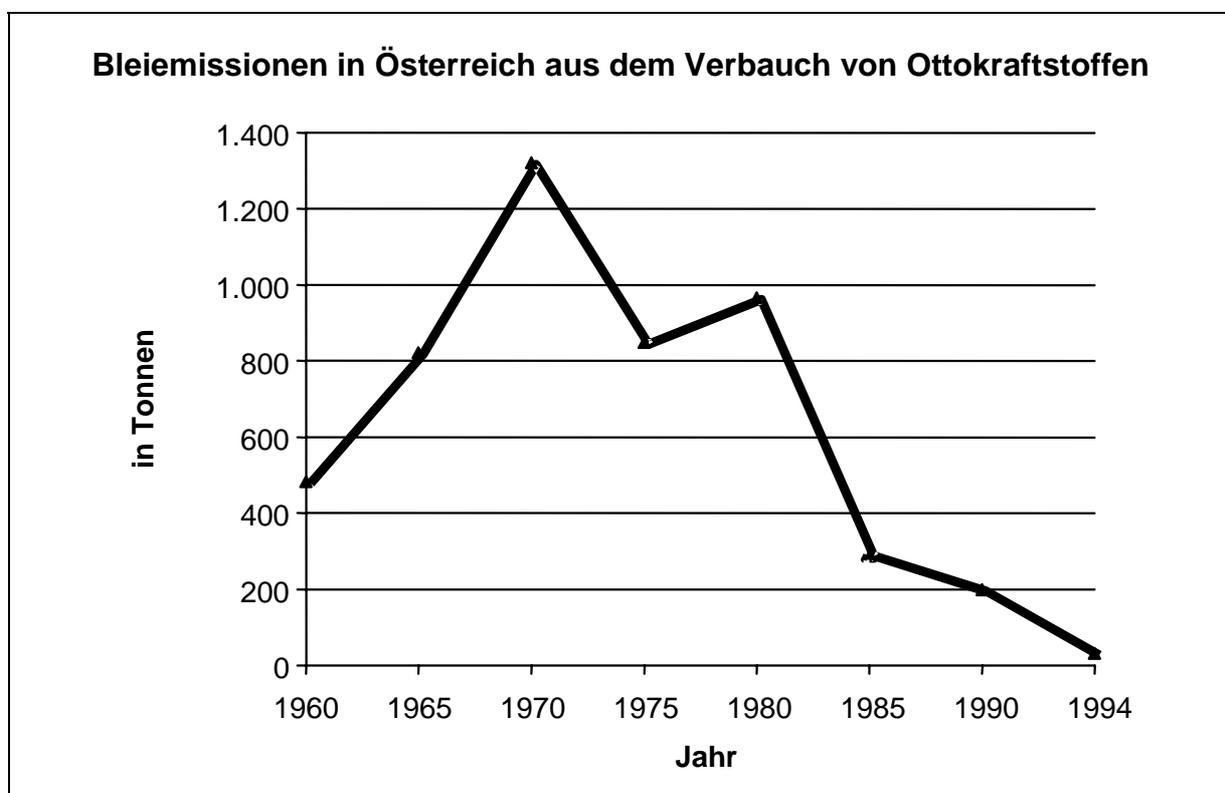


Abb. 47: Bleiemissionen in Österreich aus dem Verbrauch von Ottokraftstoffen [OMV AG (Hrsg.), 1995]

A1.2 Dieselkraftstoff

Die qualitativen Anforderungen werden in der ÖNORM EN 590 beschrieben. Dieselkraftstoff wird aus Gasöl und Kerosin aufgemischt. Abhängig von den klimatischen Bedingungen werden in Sommer und Winter unterschiedliche Qualitäten erzeugt. Additive werden zugesetzt, um gewünschte Eigenschaften zu erhalten und unerwünschte zu unterdrücken. Flowimprover zur Verbesserung des Kälteverhaltens, Cetanimprover zur Erhöhung der Cetanzahl, Antistatika zur Erhöhung der Leitfähigkeit, Antioxidantien, Detergents und Dispersants, Korrosionsschutz, Antifoam u.a.

Der maximal erlaubte Schwefelgehalt in Dieselkraftstoff lag Anfang 1975 noch bei 1 % Masse. Im Jahr 1995 wurde der erlaubte Schwefelgehalt in Österreich unter 0,05 % Masse (in der EU erst 1996) gemäß BGBl 549/1985 (Verordnung über die Begrenzung des Schwefelgehaltes von Kraftstoffen) gesenkt. Die Entwicklung der Schwefelgehalte im Dieselkraftstoff ist aus Tab. 34 ersichtlich.

A1.3 Heizöle

Bei den Heizölen muß zwischen Destillatheizölen und Rückstandsheizölen unterschieden werden. Das einzige Destillationsprodukt in Österreich ist Heizöl Extra Leicht (HEL), das in der ÖNORM C 1109 spezifiziert ist.

Die Anforderungen für die Rückstandsheizöle Heizöl Leicht, Heizöl Mittel und Heizöl Schwer sind in der ÖNORM C 1108 festgehalten. In der Raffinerie Schwechat werden Heizöl Leicht, Heizöl Schwer und Sonderbrennstoffe erzeugt. Letztere sind für den Einsatz in Kraftwerken mit Rauchgasentschwefelung und in der Zementindustrie vorgesehen.

HEL wird aus Kerosin und Gasöl aufgemischt, ist daher in der Zusammensetzung einem Dieselkraftstoff sehr ähnlich. Um es aus steuerlichen Gründen von Dieselkraftstoff unterscheiden zu können, wird es mit den Markierungskomponenten Chinizarin, Furfural und einem roten Farbstoff versetzt.

Tab. 39: Entwicklung der Schwefelgrenzwerte in Dieselkraftstoff und Heizölen

Schwefelgrenzwerte in %Masse laut ÖNORMEN EN 590, C1109 und C1108					
Datum	HEIZÖL				
	Diesel	Extra Leicht	Leicht	Mittel	Schwer
1968			1,5	2,5	3,5
1.01.75	1,0	0,8	1,0	2,5	3,5
1.04.75	0,6	0,8	1,0	2,5	3,5
1.04.81	0,6	0,5	1,0	2,5	3,5
1.04.82	0,6	0,5	0,5	2,5	3,5
1.10.82	0,6	0,5	0,5	1,5	3,5
1.01.83	0,6	0,3	0,5	1,5	3,0
1.02.84	0,6	0,3	0,3 ¹⁾	1,0	2,5
1.07.84	0,6	0,3	0,3 ¹⁾	1,0	2,0
1.04.85	0,3	0,3	0,3 ¹⁾	1,0	2,0
1.01.86	0,15	0,3	0,3 ¹⁾	1,0	2,0
1.01.96	0,05	0,10	0,20	0,4	1,0

¹⁾ = Heizöl Leicht Schwechat 2000R

Die in der Tab. 39 angeführten Schwefelgehalte sind die in den Anforderungsnormen festgelegten Spezifikationsgrenzen.

Gesetzlich sind die höchstzulässigen Schwefelgehalte der Heizöle in dem Bund/Länder-Übereinkommen (BGBl. 292 (1983) und BGBl. 133 (1994)) verankert. Diese Vereinbarung trat am 12. Juni 1983 in Kraft. Darin wurden Grenzwerte für HEL von 0,10 %, für HL von 0,20 %, für HM von 0,60 % und für HS von 1,00 % festgelegt.

Dieselben Grenzwerte sind auch in der 94. Verordnung (BGBl. 94/1989) festgehalten. Darin ist auch zu entnehmen, daß bei Heizöl schwer bis 31.Dez.1991 ein Schwefelgrenzwert von 2,00 % erlaubt war. Ab 1. Jänner 1992 (BGBl. 545/1994) wurde dieser Wert auf 1,00 % abgesenkt.

Die Reduktion der Schwefelgehalte in den Erdölprodukten ist in Abb. 46 ersichtlich.

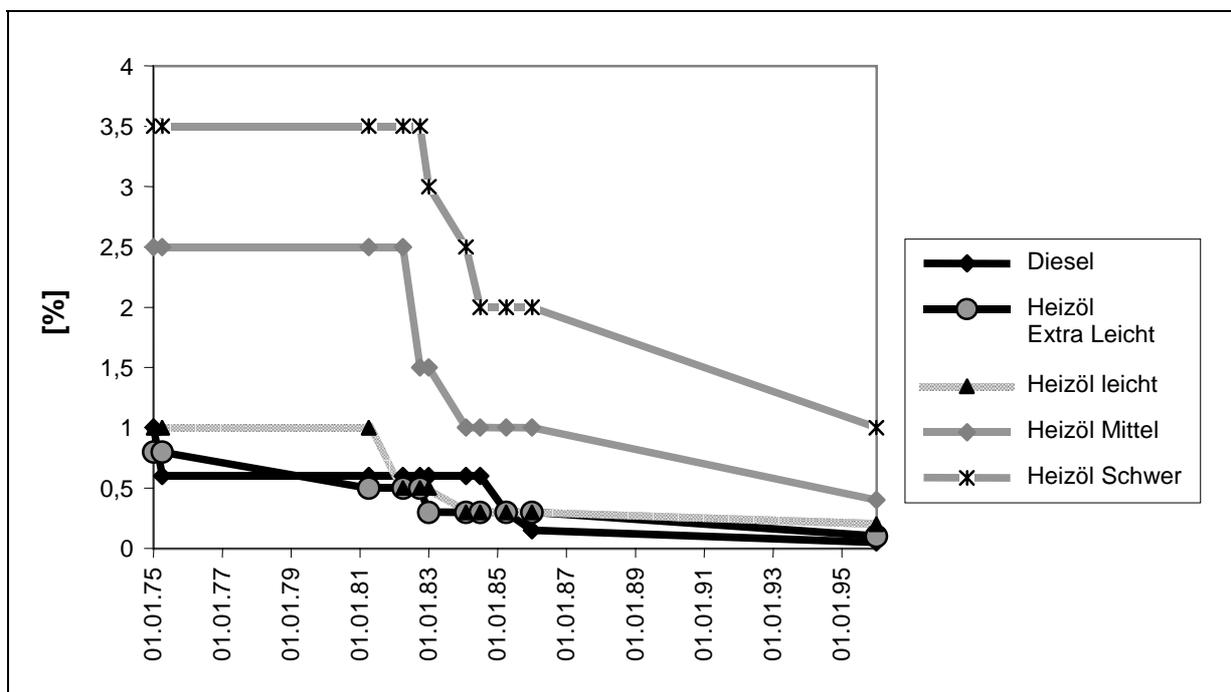


Abb. 48: Entwicklung des Schwefelgehaltes bei Dieselkraftstoff und Heizölen

Die Abbildung zeigt die laufende Reduktion der Schwefelgehalte in Heizölen. Der Grenzwert für HEL liegt derzeit bei 0,10 % Masse.

Der Schwefelgehalt von Heizöl schwer wurde von 3,5 % Masse im Jahr 1982 auf 1,0 % im Jahr 1996 reduziert. Gleichzeitig ging der Verbrauch von Heizöl schwer von ca. 3 Mio. Tonnen auf derzeit unter 1 Mio. Tonnen zurück.

Die Grenzwerte für Schwefelgehalte von flüssigen Brennstoffen laut Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen (LRG-K) und Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen (LRV-K) sind in Tabelle 40 angeführt.

Tab. 40: Grenzwerte für Schwefelgehalte von flüssigen Brennstoffen laut LRG-K und LRV-K

	Brennstoffwärmeleistung [MW]	Schwefelgrenzwert [% M]
LRG-K	bis 3	0,3
	> 3 bis 10	0,6
LRV-K	bis 5	0,2
	> 5 bis 10	0,6

Die Verbesserungen der Qualitätseigenschaften von Heizöl leicht sind in der Tab. 41 ersichtlich.

Tab. 41: Qualitätsentwicklung bei Heizöl Leicht Schwechat 2000

Kennzahl	Verbessert seit	Wert
Schwefel in % Masse	1968	1,5
	1982	0,75
	1984	0,50
	1989	0,30
	1990	0,20
Flammpunkt in °C	1968	55
	1984	>100
Pourpoint	1968	-10
	1982	5
	1984	-15
	1998	-20
Aschegehalt in % Masse	1968	0,1
	1982	0,06
	1991	0,04

1997 wurde der Filtrationstest (Filtrierbarkeit ON C 1155) eingeführt und der Gehalt an Gesamthalogenen mit 300 ppm und PCB, PCT mit 5 ppm begrenzt.

Am 1.7.1990 wurde Heizöl Leicht als Rückstandsheizöl definiert.

Heizöl Leicht besitzt nicht nur einen für ein Rückstandsheizöl sehr niedrigen Schwefelgehalt, sondern enthält auch sehr wenig Asche. Weiters wird in der Raffinerie ein verbrennungsförderndes Additiv zugesetzt, um eine weitgehende Verbrennung zu bewirken und die Rußemission zu minimieren.

Heizöl Leicht (HL) ist ein Rückstandsheizöl mit einem Schwefelgehalt von höchstens 0,20 % Masse und einem guten Kälteverhalten. Es wird für die Beheizung von Mehrfamilienhäusern und öffentlichen Gebäuden verwendet.

A1.4 Bitumen

Bitumen wird aus ausgewählten Erdöl-Toprückständen durch schonende Destillation in einer Vakuumdestillationsanlage hergestellt. Die Produktion von sehr harten Bitumen erfolgt durch Oxidation (Blasen) von ausgewählten Destillationsrückständen.

Für die Herstellung von Bitumen können nur Rohöle mit niedrigem Paraffin- und höherem Asphaltengehalt verwendet werden. Meist sind dies schwere Rohöle wie z.B. Iran. heavy, Arabian heavy, oder Gemische aus Maya, Suedie mit Isthmus oder REB.

Die Anforderungen für Straßenbaubitumen sind in der ÖNORM B 3610 festgelegt. Die Einteilung der Straßenbaubitumen wird darin nach der Penetration in B 200, B 100, B 70 und B 40 vorgenommen.

Bitumen für industrielle Verwendung werden mit Erweichungspunkt und Penetration gekennzeichnet. In der ÖNORM B 3611 sind die Sorten B 85/40, B 105/25 und B 90/10 spezifiziert.

Die Anforderungen für Polymermodifizierte Bitumen werden in der ÖNORM B1613 beschrieben.

ANHANG II

A2 WESENTLICHE RICHTLINIEN UND VERORDNUNGEN

A2.1 Europäische Gemeinschaft

- Richtlinie 94/67/EG über die Verbrennung gefährlicher Abfälle
- Richtlinie 88/609/EWG zur Begrenzung der Schadstoffemissionen von Großfeuerungsanlagen in die Luft, zuletzt geändert durch Richtlinie 94/66/EG
- Richtlinie 76/464/EWG betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft
- Richtlinie 75/442/EWG über Abfälle, geändert durch Richtlinie 91/156/EWG
- Richtlinie 75/439/EWG über die Altölbeseitigung
- Richtlinie 91/689/EWG über giftige und gefährliche Abfälle
- Richtlinie 93/12/EWG über eine Verringerung des Schwefelgehaltes bestimmter Kraft- und Brennstoffe, Änderungsvorschlag 9719/98
- Richtlinie 84/360/EWG zur Bekämpfung der Luftverunreinigungen durch Industrieanlagen, 28.6.1984
- Richtlinie 75/716/EWG Schwefelgehalt von leichtem Heizöl und Dieselmotortreibstoff, 24.11.1974; geändert durch Richtlinie 87/219 v. 30.3.1987
- Richtlinie 80/779/EWG über Grenzwerte und Leitwerte der Luftqualität für Schwefeldioxid und Schwebestaub, 15.7.1980 (1989)
- Richtlinie 85/210/EWG Bleigehalt von Benzin, 3.4.1985; geändert durch Richtlinie 87/416 v. 21.7.1987
- Richtlinie 85/337/EWG über die Umweltverträglichkeitsprüfung bei bestimmten öffentlichen und privaten Projekten, 27.6.1985
- Richtlinie 76/464/EWG Ableitung gefährlicher Stoffe, 4.5.1976
- Richtlinie 80/68/EWG Grundwasserschutz, 17.12.1979
- Richtlinie 75/442/EWG Abfälle, 15.7.1975
- Richtlinie 78/319/EWG Giftige und gefährliche Abfälle, 20.3.1978
- Richtlinie 84/631/EWG Grenzüberschreitende Verbringung gefährlicher Abfälle, 6.12.1984 (1987)
- Richtlinie 67/584/EWG Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gef. Stoffe, 27.6.1967
- Richtlinie 76/769/EWG Beschränkung des Inverkehrbringens und der Verwendung gefährlicher Stoffe, 27.7.1976
- Richtlinie 88/379/EWG Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Zubereitungen, 7.6.1988
- Richtlinie 82/501/EWG Gefahren schwerer Unfälle Seveso, 24.6.1982
- Richtlinie 94/63/EG vom 20. Dezember 1994 zur Begrenzung der Emissionen flüchtiger organischer Verbindungen (VOC-Emissionen) bei der Lagerung von Ottomotortreibstoff und seiner Verteilung von den Auslieferungslagern bis zu den Tankstellen
- Richtlinie 96/82/EG vom 9. Dezember 1996 zur Beherrschung der Gefahren bei schweren Unfällen mit gefährlichen Stoffen
- Richtlinie 97/11/EG des Rates zur Änderung der Richtlinie 85/337/EWG über die Umweltverträglichkeitsprüfung bei bestimmten öffentlichen und privaten Projekten
- Council Directive 96/61/EC of 24 September 1996 concerning integrated pollution prevention and control (IPPC)

A2.2 Österreich

- BGBl. 344/1997 Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Erdölverarbeitung (AEV Erdölverarbeitung)
- BGBl. 331/1997 Verordnung über die Bauart, die Betriebsweise, die Ausstattung und das zulässige Ausmaß der Emission von Anlagen zur Verfeuerung fester, flüssiger oder gasförmiger Brennstoffe in gewerblichen Betriebsanlagen (Feuerungsanlagen-Verordnung - FAV)
- BGBl. 418/1999 Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die Festlegung der Qualität von Kraftstoffen (Kraftstoffverordnung 1999)
- BGBl. 19/1989 idF BGBl. 1990/134, BGBl. 1994/785, BGBl. II 1997/324: Verordnung über die Begrenzung der von Dampfkesselanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen (Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen - LRV-K)
- BGBl. 380/1988 idF BGBl. 1993/185, BGBl. I 1997/115, BGBl. I 1998/158: Bundesgesetz zur Begrenzung der von Dampfkesselanlagen ausgehenden Luftverunreinigungen (Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen - LRG-K)
- BGBl. 139/1971, 234/1972 und 450/1994 Verordnung über den Schutz der Nachbarschaft und der Dienstnehmer beim Betrieb von Anlagen, in denen Flüssiggas gelagert, abgefüllt oder verwendet wird (Flüssiggas-Verordnung)
- BGBl. 1991/593 Verordnung über die Bezeichnung gefahrengeneigter Anlagen über die den Inhaber einer solchen Anlage in bezug auf Störfälle treffenden Verpflichtungen (Störfallverordnung)
- BGBl. 793/1992 Verordnung über Ausstattung von Tankstellen mit Gaspendelleitungen
- BGBl. 558/1991 Verordnung über die Ausstattung gewerblicher Betriebsanlagen mit Gaspendelleitungen für ortsfeste Kraftstoffbehälter
- BGBl. 240/1991 Verordnung über brennbare Flüssigkeiten
- BGBl. 549/1985 Verordnung über die Begrenzung des Schwefelgehaltes von Kraftstoffen
- BGBl. 94/1989 Verordnung über den Schwefelgehalt von Heizöl
- BGBl. 292/1983 Vereinbarung über den höchstzulässigen Schwefelgehalt im Heizöl
- BGBl. 489/1993 Verordnung über die Begrenzung von Emissionen aus Aufbereitungsanlagen für bituminöses Mischgut
- BGBl. 208/1989, BGBl. 1190/69, BGBl. 1992/274, BGBl. 1993/620: Verordnung über die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung von gefährlichen Stoffen und Zubereitungen (Chemikalienverordnung – ChemV)
- BGBl. 53/1997 Bundesgesetz über den Schutz des Menschen und der Umwelt vor chemikalien (Chemikaliengesetz – ChemG)
- BGBl. 647/1990 Verordnung über das Verbot bestimmter Schmiermittelzusätze und die Verwendung von Kettensägeölen
- BGBl. 904/1995 Änderung der Verordnung über die Ausstattung gewerblicher Betriebsanlagen mit Gaspendelleitungen für ortsfeste Kraftstoffbehälter

A2.3 Deutschland

- Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Durchführung der Zehnten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen - 10. BImSchV vom 18. April 1994)
- Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG), vom 15. März 1984 (BGBl. I S. 721, 1193) in der Fassung der Bekanntmachung vom 14. Mai 1990 (BGBl. I S. 880) zuletzt geändert durch das Gesetz zur Beschleunigung und Vereinfachung immissionsschutzrechtlicher Genehmigungsverfahren vom 9. Oktober 1996 (BGBl. I S. 1498)
- 1.VO zum BImSchG, Verordnung über Kleinf Feuerungsanlagen, Fassung vom März 1997
- 3.VO zum BImSchG, Verordnung über Schwefelgehalt von leichtem Heizöl und Dieseldieselkraftstoff vom 15. Januar 1975
- 4.VO zum BImSchG, Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen, Neufassung vom 14. März 1997
- 5.VO zum BImSchG, Verordnung über Immissionsschutz- und Störfallbeauftragte vom 30. Juli 1993
- 11.VO zum BImSchG, Emissionserklärungsverordnung vom 12. Dezember 1991
- 12.VO zum BImSchG, Störfall-Verordnung vom 20. September 1991
- 13.VO zum BImSchG, Verordnung über Großfeuerungsanlagen vom 22. Juni 1983
- 1. BImSchVwV, Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) vom 27. Februar 1986
- 4. BImSchVwV, Emissionskataster in Belastungsgebieten, 1975
- 5. BImSchVwV, Emissionskataster in Belastungsgebieten, 1979
- 6. BImSchVwV, Technische Anleitung zum Schutz gegen Lärm (TA Lärm) vom 26. August 1998
- Benzinbleigesetz (BzBIG) vom 5. August 1971
- Benzinqualitätsverordnung, 1988
- PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung
- Chemikaliengesetz, 1980 (1986)
- Gefahrstoffverordnung, 26. August 1986, geändert durch die Verordnung vom 16. Dezember 1987
- Verordnung über Anlagen zur Lagerung, Abfüllung und Beförderung brennbarer Flüssigkeiten zu Lande, Verordnung über brennbare Flüssigkeiten - VbF, Fassung vom 13. Dezember 1996
- Verordnung über Druckbehälter, Druckgasbehälter und Füllanlagen (Druckbehälterverordnung - DruckbehV), Fassung vom 21. April 1989

A2.4 Regelwerke für Emissionen Luft und Abwasser

A2.4.1 Emissionen Luft

A2.4.1.1 Gesetze und Verordnungen in Österreich

A2.4.1.1.1 Feuerungsanlagen-Verordnung - FAV

Die Feuerungsanlagen-Verordnung - FAV (1997) gilt für genehmigungspflichtige und bereits genehmigte gewerbliche Betriebsanlagen, in denen Feuerungsanlagen mit einer Nennwärmeleistung von 50 kW oder mehr verwendet werden. Sie gilt nicht für Feuerungsanlagen in Dampfkesselanlagen, Verbrennungskraftmaschinen und Gasturbinen und Anlagen zur Nachverbrennung anderer Abgase.

Für Ölfeuerungsanlagen zulässige Brennstoffe

Tab. 42: Zulässige Brennstoffe für Ölfeuerungsanlagen

Brennstoffwärmeleistung (MW)	Heizöl
≤ 0,07	extra leicht
>0,07 bis 5	extra leicht und leicht
>5 bis 10	extra leicht, leicht und mittel
>10	alle Heizöle

Emissionsgrenzen:

- Feuerungsanlagen für flüssige Brennstoffe:
 - *Rußzahl (Bacharach)*
Bei einer Brennstoffwärmeleistung bis 2 MW darf die Rußzahl bei HEL 1 und bei HL 2 nicht überschreiten.
 - *Staub*

Tab. 43: Emissionsgrenzen für Staub

Heizöl	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)		
	>2 bis 30	>30 bis 50	>50
HEL	30	30	30
HL	50	35	35
HM	60	50	35
HS	60	50	35

- *Schwefeldioxid*

Tab. 44: Emissionsgrenzen für Schwefeldioxid

	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)	
	>50 bis 300	>300
SO ₂	350	200

- Kohlenstoffmonoxid

Tab. 45: Emissionsgrenzen für Kohlenmonoxid

	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)	
	<1 MW	>1 MW
CO	100	80

- Stickstoffoxide

Tab. 46: Emissionsgrenzen für Stickoxide

Heizöl	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)			
	<3 MW	>3 bis 10	>10 bis 50	>50
HEL	150	150	150	100
HL	450	400	350	100
HM und HS	450	450	350	100

- Feuerungsanlagen für gasförmige Brennstoffe

Tab. 47: Feuerungsanlagen für gasförmige Brennstoffe

	Brennstoff	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)	
		≤ 3 MW	>3 MW
Kohlenmonoxid	Erdgas	80	80
	Flüssiggas	80	80
Stickstoffoxid	Erdgas	120	100
	Flüssiggas	160	130

A2.4.1.1.2 Luftreinhaltegesetz

Für Kesselanlagen gelten das Luftreinhaltegesetz (LRG-K) und die Luftreinhalteverordnung (LRV-K).

In Anlagen mit einer Brennstoffwärmeleistung bis 10 MW dürfen nur solche flüssigen Brennstoffe verwendet werden, deren Schwefelgehalt nachstehende Grenzwerte nicht übersteigt:

Tab. 48: Grenzwerte für den Schwefelgehalt flüssiger Brennstoffe

	Brennstoffwärmeleistung (MW)	
	bis 3 MW	größer 3 bis 10
Schwefelgehalt in % Masse	0,30	0,60

Tab. 49: Emissionsgrenzwerte laut LRG-K

Schadstoff	Brennstoff	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)			
		2-10	>10 bis 50	Größer 50	
Staub	Gas	10	10	10	
	HEL	30	30	30	
	HL	50	50	50	
	HM	80	80 (ab 1.1.92 60)	50	
	HS	110	110 (ab 1.1.92 80)	50	
		10-50	50-150	150-300	>300
Schwefeldioxid		1.700	1.100	350	200

Tab. 50: Emissionsgrenzwerte laut LRG-K

Schadstoff		Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)			
		10-50	50-150	150-300	>300
Schwefeldioxid		1.700	1.100	350	200

- Kohlenmonoxid

In Anlagen mit einer Brennstoffwärmeleistung über 2 MW gilt bei Brenngasen ein Grenzwert von 100 mg/m³ und für flüssige Brennstoffe ein Grenzwert von 175 mg/m³.

- Stickstoffoxide

Tab. 51: Grenzwerte für Stickoxide

Brennstoff	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)			
	50 - 150 MW	150 - 300	300 - 500	über 500
Gasförmig	300	200	150	150
Flüssig	450	300	200	150

A2.4.1.1.3 Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen (LRV-K)

Heizöl schwer (HS), Heizöl mittel (HM) und Heizöl leicht (HL) sind flüssige Brennstoffe nach ÖNORM C 1108, Ausgabe Mai 1991 und HEL ist flüssiger Brennstoff gemäß ÖNORM C 1109, Ausgabe Juli 1990.

In Anlagen bis 10 MW dürfen nur solche flüssigen Brennstoffe verfeuert werden, deren Schwefelgehalt bei einer Brennstoffwärmeleistung bis 5 MW höchstens 0,2 % Masse und bei Leistungen über 5 bis 10 MW höchstens 0,6 % Masse beträgt.

Die Verfeuerung von flüssigen Brennstoffen mit folgendem Schwefelgehalt ist zulässig:

Tab. 52: Zulässige Schwefelgehalte bei flüssigen Brennstoffen

	Brennstoffwärmeleistung (MW)	
	bis 5 MW	größer 5 bis 10
Schwefelgehalt in % Masse	0,20	0,60

Emissionsgrenzwerte laut LRV-K:

Tab. 53: Emissionsgrenzwerte laut LRV-K

Schadstoff	Brennstoff	Grenzwert (mg/m ³) bei Brennstoffwärmeleistung (MW)			
		bis 30	>30 bis 50	größer 50	
Staub	Gas	5	5	5	
	HEL	30	30	30	
	HL	50	35	35	
	HM und HS	60	50	35	
		bis 1		über 1	
Kohlenmonoxid	Erdgas	80		80	
	Flüssiggas	100		100	
	Fl. Brennstoffe	100		80	
		<3	>3 - 10	>10 - 50	größer 50
Stickstoffoxid	Gas	125	100		
	HEL	150			
	HL	450 (400*)	400	350	100
	HM und HS	450	450	350	100
		>10 - 50		>50 - 300	>300
Schwefeldioxid		1.700		350	200

*) ab 1. Jänner 2001

In Anlagen bis 10 MW dürfen nur solche flüssigen Brennstoffe verfeuert werden, deren Schwefelgehalt bei einer Brennstoffwärmeleistung bis 5 MW höchstens 0,2 % Masse und bei Leistungen über 5 bis 10 MW höchst 0,6 % Masse beträgt.

A2.4.1.2 Gesetze und Verordnungen in Deutschland

Die gesetzlichen Grundlagen für Emissionsgrenzwerte in Deutschland sind das Bundesimmissionsschutzgesetz, darauf basierenden Verwaltungsvorschriften sind die „**Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft**“.

Für Raffinerien gelten insbesondere folgende Anforderungen laut TA-Luft:

- Stoffbezogene Anforderungen:
 - Pkt.2.3 Krebserzeugende Stoffe

Krebserzeugende Stoffe dürfen folgende Konzentrationen im Abgas nicht überschreiten:

 - Klasse I (bei einem Massenstrom von 0,5 g/h oder mehr)
 - z.B. Benzo(a)pyren 0,1 mg/m³
 - Klasse II (bei einem Massenstrom von 0,5 g/h oder mehr)
 - z.B. Nickel (in Form atembare Stäube aus Nickelverbindungen) 1 mg/m³
 - Klasse III (bei einem Massenstrom von 25 g/h oder mehr)
 - z.B. Benzol, 1,3-Butadien, Hydrazin..... 5 mg/m³

- Pkt.3.1.7 Organische Stoffe

Die in Anhang E nach den Klassen I bis III eingeteilten organischen Stoffe dürfen folgende Konzentrationen nicht überschreiten:

- Stoffe der Klasse I bei einem Massenstrom von über 0,1 kg/h
(z.B. Alkylbleiverbindungen, Dichlorethylen, Furfural, Phenol) 20 mg/m³
- Stoffe der Klasse II bei einem Massenstrom von über 2 kg/h
(z.B. Trichlorethylen, Toluol, Ethylbenzol) 0,10 g/m³
- Stoffe der Klasse III bei einem Massenstrom von über 3 kg/h
(z.B. Ethylenglykol, Olefine) 0,15 g/m³

- Pkt. 3.1.8.6 Umfüllen von flüssigen organischen Stoffen

Beim Umfüllen sind besondere Maßnahmen zur Verminderung der Emissionen zu treffen, z.B. Gaspendingelung oder Absaugung und Zuführung des Abgases zu einer Abgasreinigungseinrichtung

- Pkt. 3.1.10 VDI-Richtlinien zu Prozeß- und Gasreinigungstechniken

- Anlagenbezogene Auflagen:

- 3.3.1.2.2 Feuerungsanlagen für den Einsatz von Heizölen der Erstraffination oder Rohölen mit einer Feuerungswärmeleistung von weniger als 50 MW.

Tab. 54: Feuerungsanlagen (Feuerungswärmeleistung unter 50 MW)

Schadstoff *	Wärmeleistung	Grenzwert
Staub	5 – 50 MW	80 mg/m ³
	wenn S > 1 %	50 mg/m ³
Kohlenmonoxid		0,17 g/m ³
Stickstoffoxide	Heizöle nach DIN 51603	0,25 g/m ³
	bei sonstigen Heizölen	0,45 g/m ³
Schwefeloxide		1,7 g/m ³

* Das 13. BimSchV begrenzt bei nicht normgerechten flüssigen Brennstoffen die Emissionen an anorganischen gasförmigen Chlorverbindungen auf 30 mg/m³ Abgas, und die Emissionen an anorganischen gasförmigen Fluorverbindungen auf 5 mg/m³ Abgas.

- 3.3.1.2.3 Feuerungsanlagen für den Einsatz von gasförmigen Brennstoffen mit einer Feuerungswärmeleistung von weniger als 100 MW.

Tab. 55: Feuerungsanlagen (Feuerungswärmeleistung unter 100 MW)

Staub	bei sonstigen Gasen	5 mg/m ³
Kohlenmonoxid		0,10 g/m ³
Stickstoffoxide		0,20 g/m ³
Schwefeloxide	bei Raffineriegas	0,10 g/m ³
	bei Flüssiggas	5 mg/m ³
	bei Erdölgas	1,7 g/m ³
	bei sonstigen Gasen	35 mg/m ³

- Pkt.3.3.9 Lagerung, Be- und Entladung von Stoffen

- 3.3.9.2.1 Anlagen zum Lagern von Mineralöl oder flüssigen Mineralölerzeugnissen
siehe 3.3.4.4.1 Lagerung

z.B. die Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus Tankstellen und Fahrzeugreparatur- und waschbetrieben (BGBl. 872/1993) zu beachten.

Für die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Erdölverarbeitung gilt die AEV Erdölverarbeitung.

AEV Erdölverarbeitung

Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Erdölverarbeitung (BGBl II 1997/ 344).

Bei der wasserrechtlichen Bewilligung einer Einleitung von Abwasser, Niederschlagswasser oder Mischwasser aus Betrieben oder Anlagen der Erdölindustrie in ein Fließgewässer oder in eine öffentliche Kanalisation gelten folgende in der Tabelle angeführten Emissionsbegrenzungen:

Tab. 56: Emissionsbegrenzungen bei wasserrechtlichen Bewilligungen

Allgemeine Parameter	Anforderungen Fließgewässer	Anforderungen Öffentl. Kanalisation
Temperatur	30 °C	40 °C
Bakterientoxizität GL	8	
Fischtoxizität GF	2	
Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l	150 mg/l
pH-Wert	6,5 - 8,5	6,5 - 10,0
Blei als Pb (in mg/l)	0,5	0,5
Eisen als Fe	3,0	durch abfiltrierbare Stoffe begrenzt
Kupfer als Cu	0,5	0,5
Nickel als Ni	0,5	0,5
Quecksilber als Hg	0,02	0,02
Vanadium als V	1,0	1,0
Ammonium als N	5,0	
Cyanid als CN	0,1; 0,06 g/t	0,5; 0,3 g/t
Ges. geb. Stickstoff, Tnb als N	40; 24 g/t	
Ges. Phosphor als P	2,0; 1,2 g/t	
Sulfat als SO ₄		200; siehe ÖNORM B 2503
Sulfid als S	0,5; 0,3 g/t	1,0; 0,6 g/t
Sulfit als SO ₃	2,0	10
Chem. Sauerbedarf CSB als O ₂	75; 45 g/t	
Biochem. Sauerstoffbedarf BSB5 als O ₂	20; 12 g/t	
Adsorb. org. geb. Halogene (AOX) als Cl	0,1; 0,06 g/t	1,0; 0,06 g/t
Summe der Kohlenwasserstoffe	5,0; 3,0 g/t	20; 12 g/t
Phenolindex als Phenol	0,20; 0,12 g/t	20; 12 g/t
Summe der anion. und nichtanion. Tenside	2,0	
Summe flücht. aromat. Kohlenwasserstoffe	0,5	0,5
Benzol, Toluol, Xylole, Ethylbenzol (BTXE)	0,3 g/t	0,3 g/t

A2.4.2.2 Abwasserverordnungen betreffend Erdöl in Deutschland

Rahmen-Abwasser VwV (Nr.37, 29.12.89), Anhang 49

Mineralölhaltiges Abwasser

Abwasser, dessen Schmutzfracht im wesentlichen aus Betriebsstätten mit regelmäßigem Anfall von mineralölverschmutztem Abwasser stammt, das bei der Instandhaltung, Entkonservierung und Reinigung von Fahrzeugen anfällt.

Anforderungen: Das Abwasser darf keine organisch gebundene Halogenverbindungen enthalten, die aus Wasch- und Reinigungsmitteln oder sonstigen Betriebs- und Hilfsstoffen stammen. Der Kohlenwasserstoffgehalt darf 20 mg/l nicht überschreiten.

Rahmen-Abwasser VwV (Nr. 22, 5.9.84 und Novellierung Nr. 10 v.20.3.92), Anhang 45 Erdölverarbeitung

Abwasser, dessen Schmutzfracht im wesentlichen aus der Verarbeitung von Erdöl oder seinen Produkten in Raffinerien - einschließlich solchen mit teilweise oder ausschließlicher Schmierölproduktion - stammt.

Tab. 57: Vergleich österreichischer und deutscher Abwasseremissionsgrenzwerte

Anforderungen (in mg/l)	Deutschland	Österreich Fließgewässer
Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)	80	75
Biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen (BSB5)	25	20
Stickstoff als Summe von Ammonium-, Nitrit- und Nitrat-Stickstoff	40	40
Phosphor gesamt	1,5	2
Kohlenwasserstoffe	2	5
Anforderungen an Abwasser aus der Entparaffinierung:		
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	0,5	
Anforderungen an das Gesamtabwasser (in mg/l):		
Phenolindex nach Destillation und Farbstoffextraktion	0,15	0,20
Adsorbierbare organisch gebundene Halogene (AOX)	0,1	0,1
Summe von Sulfiden und Mercaptanen	0,6	0,5
Cyanid, leicht freisetzbar	0,1	0,1

ANHANG III

Die Abbildung 47 gibt einen groben Überblick über die für die Raffinerie relevanten Gesetze und Verordnungen. Sie zeigt, daß die Gesetzesauflagen in den letzten Jahren stark zugenommen haben.

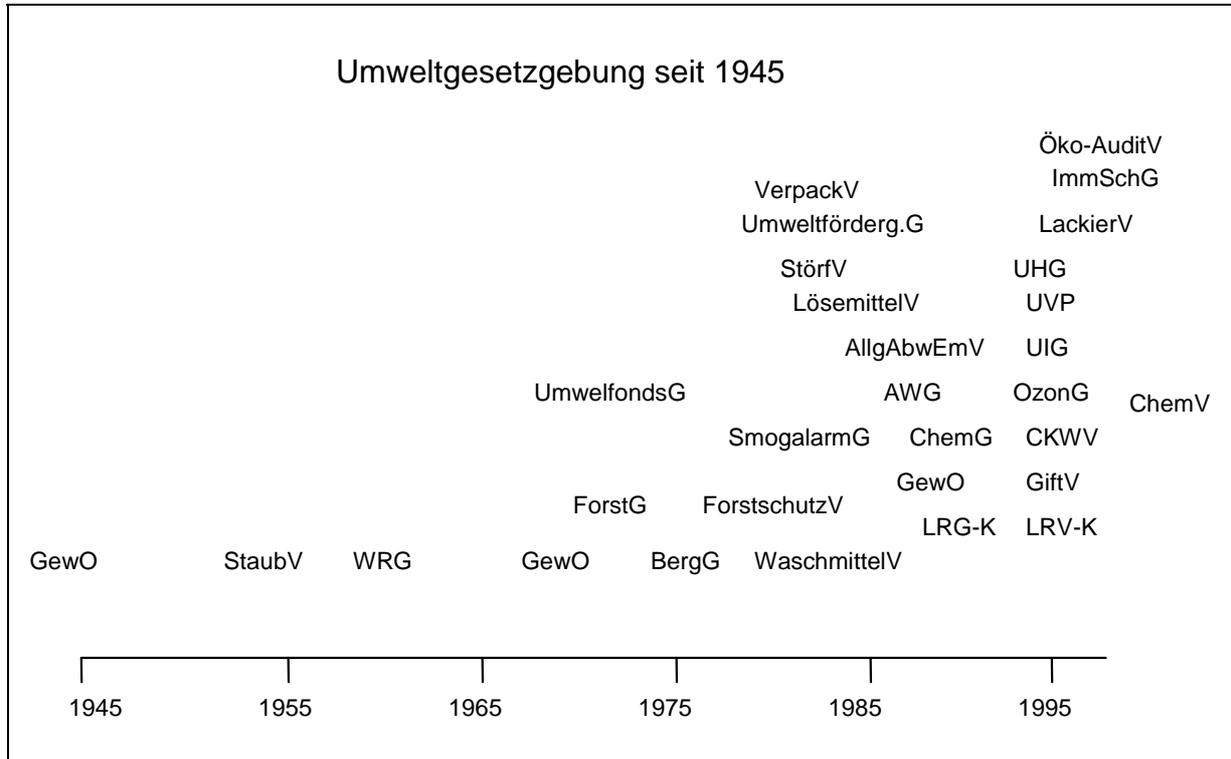


Abb. 49: Entwicklung der Umweltgesetzgebung

A3 UMWELTRELEVANTE AUFLAGEN FÜR DIE RAFFINERIE SCHWECHAT

Strafgesetzbuch (insbesondere §§ 180 ff. „Umweltgefährdung“)

Gewerbeordnung i.d.g.F.

Wasserrechtsgesetz i.d.g.F. (WRG):

Verordnungen zum WRG, insbesondere Abwasseremissionsverordnungen für

Abwässer aus Kühlsystemen und Dampferzeugung

Abwässer aus der Wasseraufbereitung

Abwässer aus Laboratorien

Abwässer aus der Erdölverarbeitung

Abwässer aus der Herstellung von Kohlenwasserstoffen und Lösungsmitteln

Indirekteinleiterverordnung

Abfallwirtschaftsgesetz i.d.g.F. (AWG):

Verordnungen zum AWG, insbesondere

Deponieverordnung
Abfallnachweisverordnung
Altölverordnung
Festsetzungsverordnung
Verpackungsverordnung
Batterieverordnung
Lampenverordnung
Kühlgeräteverordnung
VO über die Trennung von Bauabfällen
Altlastensanierungsgesetz i.d.g.F.:
Luftreinhaltegesetz für Kesselanlagen i.d.g.F. (LRG-K)
Luftreinhalteverordnung für Kesselanlagen
Feuerungsanlagenverordnung
Immissionsgrenzwertevereinbarung
Smogalarmgesetz
Chemikaliengesetz
Chemikalienverordnung
Verordnung über das Verbot bestimmter teilhalogenierter Kohlenwasserstoffe
Umweltinformationsgesetz
Umweltverträglichkeitsprüfungsgesetz

A3.1 Umweltrelevante Bescheidauflagen der Raffinerie Schwechat für die einzelnen Anlagen

A3.1.1 Emissionen in die Atmosphäre

A3.1.1.1 HKW 1, HKW 2 und Ostanlagen¹

Die maximale Schwefeldioxidemission für die Rauchgase über den Schornstein der HKW 1, des HKW 2 und der „Ostanlagen“ darf 800 mg/m^3 , bezogen auf Normalbedingungen, (d. s. trockenes Rauchgas und 3 % Sauerstoff) nicht überschreiten.

Die maximale Schwefeldioxidemission beim HKW 1 bei Betrieb eines Kessel und bei Ausfall der REA darf 1.700 mg/m^3 , bezogen auf normale Bedingungen, nicht überschreiten, wobei im Falle der Verfeuerung flüssiger Brennstoffe nur jene mit verordnungsgemäßigem Schwefelgehalt verfeuert werden dürfen.

Im Falle eines Stillstandes der Rauchgasentschwefelungsanlage dürfen beim Betrieb von 2 Kesseln im HKW 1 bei Verfeuerung von flüssigen Brennstoffen nur solche mit verordnungsgemäßigem Schwefelgehalt (derzeit HS mit maximal 2 %) verfeuert werden, wobei die maximale Emission über den HKW 1-Schornstein 800 mg/m^3 , bezogen auf Normalbedingungen nicht überschreiten darf.

Die Art des verwendeten Brennstoffes im HKW 1 ist aus der Vorwärmtemperatur ersichtlich, worüber schreibende Aufzeichnungen zu führen sind, die mind. zwei Jahre zwecks Einsichtnahme durch die Behörde aufzubewahren sind.

¹ Ostanlagen = Rundöfen (NHT+PF.3)+HDS-3+FP-3+Claus-3

A3.1.1.4 Fackelanlage

Die Hochfackeln dürfen nur bei Notsituationen ansprechen, für den übrigen Zeitraum darf nur über die Bodenfackeln abgefackelt werden.

Ein Betrieb der Hochfackeln darf nur unter Dampfeinblasung vorgenommen werden.

Die Bodenfackel 1 ist so zu betreiben, daß der Schwärzungsgrad des Abgases den Wert Nr. 1 nach Ringelmann nicht überschreiten. Beim Anfahren darf dieser Wert für 5 Minuten überschritten werden. Er muß jedoch heller sein als der Wert Nr. 2 nach Ringelmann.

Über die Betriebsstunden der Bodenfackel 2 sind Aufzeichnungen zu führen, welche in der Betriebsanlage zwecks Einsichtnahme durch die Behörde aufzubewahren sind. Die Betriebsstunden haben zu beinhalten: Datum und Zeitdauer des Fackelbetriebs pro Tag, abgefackelte Gasmenge und Anlage.

A3.1.1.5 RTO-Anlage (regenerative thermische Oxidation)

Gasförmige organische Verbindungen, angegeben als:

- Gesamtkohlenstoff gemessen nach der FID-Methode: 50 mg/m³
- Kohlenmonoxid: 50 mg/m³
- Stickoxide angegeben als Stickoxid: 100 mg/m³

Nach Inbetriebnahme der Anlage und wiederkehrend alle drei Jahre sind die oben angeführten Emissionen von einer fachlich anerkannten Prüfanstalt oder einem facheinschlägigen Zivilingenieur zu überprüfen. Der Meßbericht ist in Anlehnung an den Ergebnisbericht bei Emissionsmessungen luftverunreinigender Stoffe gemäß dem Ministerblatt Nr. 11 vom 17.2.1992 des Landes Nordrhein-Westfalen zu erstellen. Der Meßbericht ist in der Betriebsanlage zur Einsicht aufzubewahren.

Die RTO-Anlage ist so zu betreiben, daß die erforderliche Nachverbrennungstemperatur von 800 °C nicht überschritten wird.

Die Nachverbrennungstemperatur ist schreib- oder EDV-mäßig zu erfassen, die Meßwerte sind mindestens zwei Jahre in der Betriebsanlage zur Einsichtnahme aufzubewahren.

Auftretende Spitzenkonzentrationen ab einem Massestrom von 230 kg pro Stunde an organischen gasförmigen Verbindungen, angegeben als Gesamtkohlenstoff, gemessen mit der FID-Methode, sind über einen Bypass-Kamin abzuführen. Die RTO ist mit dem Rest der gasförmigen organischen Verbindungen (ca. 230 kg/Stunde) zu beaufschlagen.

Auftretende Fälle mit Spitzenkonzentrationen über 230 kg/Stunde sind zu dokumentieren und in der Betriebsanlage zur Einsichtnahme aufzubewahren.

Innerhalb eines Jahres darf die Anzahl der auftretenden Spitzenkonzentrationen, welche über den Bypass-Kamin in die freie Atmosphäre abgeführt werden, 120 Stunden nicht überschreiten.

A3.1.1.6 RTNV-Anlage (thermische Nachverbrennung)

Die thermische Nachverbrennungsanlage ist so zu betreiben, daß nachstehende Emissionskonzentrationen, angegeben als Halbstundenmittelwerte, bezogen auf 0 °C, 1013 mbar und trockenes Abgas, nicht überschritten werden:

Gasförmige organische Verbindungen

- angegeben als Gesamtkohlenstoff 20 mg/m³
- Kohlenmonoxid 100 mg/m³
- Stickoxide, angegeben als Stickstoffdioxid 100 mg/m³

Die oben angeführten Emissionskonzentrationen sind nach Inbetriebnahme der thermischen Nachverbrennungsanlage und wiederkehrend alle drei Jahre von einer staatlich autorisierten/akkreditierten Prüfanstalt zu überprüfen. Der Prüfbericht ist in Anlehnung an das Muster für den Ergebnisbericht für Emissionsmessungen luftverunreinigender Stoffe des Landes Nordrhein-Westfalen (Mbl. Nr. 11 vom 17.Feb. 1992) zu erstellen und in der Betriebsanlage zwecks Einsichtnahme durch die Behörde aufzubewahren.

Die thermische Nachverbrennungstemperatur ist mittels Schreiber oder EDV-mäßig, versehen mit Uhrzeit und Datum, zu dokumentieren. Die Aufzeichnungen sind mindestens zwei Jahre in der Betriebsanlage zwecks Einsichtnahme durch die Behörde aufzubewahren. Die thermische Nachverbrennungsanlage darf nach dem Anfahren erst nach Erreichen einer Mindesttemperatur von 800 °C mit dem zur Verbrennung gelangenden bitumenhaltigen Abgas beaufschlagt werden. Diesbezüglich ist eine elektrische Verriegelung oder eine andere ähnliche Maßnahme vorzusehen. Die getroffene Maßnahme ist der Genehmigungsbehörde bekanntzugeben und von der ausführenden Firma zu bestätigen.

A3.1.1.7 Platformer 3

Die Katalysatorregenerierungsanlage ist so zu betreiben, daß die Emissionen an anorganischen gasförmigen Chlorverbindungen 3 kg pro Stunde nicht überschreiten.

Die Katalysatorregenerierungsanlage ist so zu betreiben, daß in der Abluft die Staubemission 75 mg/m³ (0 °C, 1013 mbar) nicht überschreitet.

A3.1.1.8 Verbrennung des in der AC 2 und Claus 3 anfallenden Sauer-gases in den Kesseln 6 und 7 des HKW 2

Bei der Verbrennung des Sauer-gases ist zu gewährleisten, daß dieses entweder im Kessel 6 oder im Kessel 7 verbrannt wird. Der jeweils nicht betriebene Kessel muß jederzeit für die Verbrennung des Sauer-gases einsatzbereit sein.

Bei Revisionsarbeiten der Kessel muß gewährleistet sein, daß das anfallende H₂S anderweitig verbrannt wird.

In der Raffinerie sind Aufzeichnungen zu führen, aus denen die anfallende H₂S-Menge und die dadurch ev. bedingte reduzierte Menge an Öl (Brennstoffen) zu ersehen ist. Die Aufzeichnungen haben in der Raffinerie aufzuliegen, so daß jederzeit seitens des Amtes der NÖ Landesregierung, Abt. B/10, Einsicht genommen werden kann.

A3.1.1.9 FCC Anlage

Der zu installierende Elektrofilter für die Entstaubung des Abgases der FCC-Anlage ist so auszulegen und zu betreiben, daß nachstehende Staubkonzentrationen als Halbstundenmittelwert nicht überschritten werden bzw. nachstehender Massenstrom im Dauerbetrieb nicht überschritten wird:

Gesamtstaubkonzentration: 50 mg/m³
 Nickel und seine Verbindungen: 1 mg/m³
 Platin und seine Verbindungen: 5 mg/m³
 Vanadium und seine Verbindungen: 5 mg/m³
 Gesamtstaubmassenstrom: 5 kg/h

Die angeführten Massenkonzentrationen beziehen sich auf 0 °C, 1013 mbar, 3 % O₂ und trockenes Rauchgas.

Bei Störungen des Elektrofilters, wie z. B. Ausfall eines Feldes, darf die Staubkonzentration bzw. der Massenstrom für einen Zeitraum von höchstens 48 Stunden, bei Störungen der FCC-Anlage von höchstens 7 Tagen nach obiger Definition bis höchstens 100 mg/m^3 bzw. 10 kg/h ansteigen. Sollte innerhalb von 48 Stunden die Störung beim Elektrofilter nicht behebbar sein, ist umgehendst das Amt der NÖ Landesregierung, Abt. V/I, zu informieren. Der Filterausfall darf jedoch 7 Tage nicht überschreiten.

Mindestens einmal jährlich sind die Gesamtstaub- und Schwermetallkonzentrationen durch einen facheinschlägigen Zivilingenieur oder eine staatlich autorisierte Prüfanstalt zu überprüfen. Das Meßergebnis ist dem Amt der NÖ Landesregierung, Abt. V/I, vorzulegen.

Der bei Elektrofiltern anfallende Staub ist gemäß Sonderabfallgesetz zu entsorgen. Über die Entsorgung sind Aufzeichnungen zu führen, welche mindestens drei Jahre zwecks Einsichtnahme aufzubewahren sind.

Die Schwefeldioxid- und Schwefeltrioxid-Emissionen der Abgase der FCC-Anlage sind durch technologische und/oder brenn- und einatzstoffbedingte Maßnahmen so zu vermindern, daß im stationären Dauerbetrieb eine Massenkonzentration angegeben als Schwefeldioxid von 1700 mg/m^3 ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1013 mbar , 3 \% O_2 , trockenes Rauchgas) als Halbstundenmittelwert bzw. ein Massenstrom von 170 kg/h nicht überschritten wird.

Bei produktionsbedingten Störungen, die einen höheren Schwefelgehalt des Einsatzproduktes der FCC-Anlage nach sich ziehen, darf der angeführte Massenstrom bis maximal 10 \% des Jahres 300 kg/h betragen.

Bei den im Einflußbereich der Raffinerie Schwechat liegenden Immissionsmeßstellen dürfen dabei jedoch nachstehende Schwefeldioxid-Immissionen nicht überschritten werden:

- $0,20 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ als Halbstundenmittelwert
drei Halbstundenmittelwerte pro Tag von $0,5 \text{ mg/m}^3$ gelten nicht als Überschreitung des Halbstundenmittelwertes
- $0,20 \text{ mg SO}_2/\text{m}^3$ als Tagesmittelwert

Bei Überschreitungen des unter Punkt 4 angeführten Grenzwertes durch Stillstand der Anlage HDS-3 auf Grund von Revisionsarbeiten bzw. bei Störungen, ist die Anlage Claus-2 umgehendst vom Prozeßgasbetrieb auf Warmhaltebetrieb umzustellen. Als Brennstoff ist Erdgas einzusetzen. Ist eine Verminderung der Schwefeldioxid-Emissionen durch diese Maßnahme nicht möglich, sind die Schwefeldioxid-Emissionen bei den Heizkraftwerken I und II um den adäquaten Schwefeldioxid-Massenstrom zu senken.

Hierüber sind Aufzeichnungen zu führen, die zwecks Einsichtnahme durch die Behörde mindestens zwei Jahre aufzubewahren sind.

Zur Kompensation der zur erwartenden NO_x -Erhöhung durch die Erweiterung der FCC-Anlage sind bei anderen Anlagen der Raffinerie NO_x -vermindernde Maßnahmen zu setzen.

Als NO_x -vermindernde Maßnahmen können die NO_x -Reduktionen bei anderen Anlagen, wie z.B. die Umrüstung von Anlagen zur Energiegewinnung auf NO_x -arme Brenner, andere feuerungstechnische Maßnahmen, Einsatz von stickstoffarmen Brennstoffen oder die Reduzierung von NO_x -Grenzwerten angesehen werden.

Im Falle der Heranziehung anderer Anlagen zur NO_x -Reduzierung ist bzw. sind der Gewerbebehörde

- die herangezogenen Anlagen
- die gesetzten Maßnahmen
- die Mengenbilanz sowie
- der meßtechnische Nachweis – erstellt von einem facheinschlägigen Zivilingenieur oder einer staatlich autorisierten Prüfanstalt – über die NO_x -Reduktion bekanntzugeben.

Die Kohlenmonoxid-Emission darf im stationären Dauerbetrieb die Massenkonzentration von 2.000 mg/m^3 ($0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1013 mbar , 3 \% O_2 , trockenes Rauchgas) als Halbstundenmittelwert bzw. den Massenstrom von 200 kg/h nicht überschreiten.

Zur Überwachung der gasförmigen Emissionen der FCC-Anlage sind in die Rauchgasführung dauernd registrierende Meßgeräte für die Schwefeldioxid-, Stickoxid- und Kohlenmonoxidkonzentrationen einzubauen und zu betreiben. Über die Eignung der Meßgeräte ist der Gewerbebehörde ein Befund eines facheinschlägigen Zivilingenieurs oder einer staatlich autorisierten Prüfanstalt vorzulegen bzw. ist mit der Abteilung B/10 des Amtes der NÖ Landesregierung das Einvernehmen herzustellen.

Der Massenstrom an Schwefeldioxid, Stickoxide (angegeben als NO_2) und Kohlenmonoxid ist aus den Meßdaten der Konzentrationen und Abgasmengen (Rechenwert aus Computer) laufend rechnerisch zu ermitteln und EDV-gemäß zu erfassen. Die Meßwerte sind mindestens zwei Jahre zwecks Einsichtnahme aufzubewahren.

A3.1.1.10 Brennstoffprüfstand

Wiederkehrend alle drei Jahre sind die Staubemissionen der Anlagen mit einer Brennstoffwärmeleistung von zwei MW von einer staatlich autorisierten Prüfanstalt für Immissions- und Emissionsfragen oder einem fachlich befugten Zivilingenieur zu überprüfen. Das Meßergebnis ist der Behörde zwecks Einsichtnahme vorzulegen.

In den Feuerungsanlagen dürfen nur dem Schwefelgehalt entsprechend verordnungsgemäße Öle verfeuert werden.

Über die zum Einsatz gelangenden flüssigen Brennstoffe sind Aufzeichnungen zu führen, aus denen der Schwefelgehalt des Brennstoffes ersichtlich ist. Die Aufzeichnungen sind zwecks Einsichtnahme durch die Behörde mindestens zwei Jahre aufzubewahren.

A3.1.1.11 Nachverbrennung in der Claus 3

Durch Roh- und Reingasmessungen (vor Einbringung und nach Einbringung des Schwefelwasserstoffes in die Kessel) ist der Ausbrand des Schwefelwasserstoffes im Kessel nachzuweisen. Der Nachweis ist durch einen einschlägigen Zivilingenieur oder eine staatlich autorisierte Prüfanstalt für Emissions- und Immissionsfragen festzustellen und der Behörde vorzulegen. Als Emissionsgrenzwert sind 10 mg/Nm^3 trockenes Rauchgas bezogen auf 3 \% O_2 anzusehen.

A3.1.1.12 KEP – Anlage

Nach Inbetriebnahme der KEP Anlage sind die NO_x -Emissionen im Rauchgas des HKW 2 zu messen. Auf die Einhaltung des Emissionsgrenzwertes für Stickoxide bei Verwendung des Brennstoffes Gas von 300 mg/m^3 (bezogen auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$, 1013 mbar , 3 \% O_2 und trockenes Rauchgas) wird hingewiesen.

Über die Entsorgung des gebrauchten Katalysators, des gebrauchten Molekularsiebes bzw. des im Kerzenfilter nach dem Molekularsieb abgeschiedenen Staubes sind Aufzeichnungen zu führen, welche auf Verlangen der Genehmigungsbehörde vorzulegen sind.

Die Staubemission der beiden Dampfkessel darf 10 mg/m^3 nicht überschreiten.

A3.1.2 Lärmemissionen

Am nördlichen Raffineriezaun (dem Wohngebiet zugewandt) darf keine Erhöhung des derzeitigen Lärmpegels von 55 dB auftreten, d.h., die jeweilige Anlage darf rechnerisch am nördlichen Raffineriezaun 45 dB nicht überschreiten. Am östlichen Raffineriezaun (dem Industriegebiet zugewandt) dürfen 70 dB nicht überschritten werden.

A3.1.3 Abwasseremissionen

Der derzeitige Konsens: Die Erteilung der wasserrechtlichen Bewilligung zur Einleitung von ölfreiem Wasser (System BLAU), Niederschlagswasser und belasteten, jedoch in der betriebseigenen Kläranlage gereinigten Abwasser (System GRÜN) in einer Menge von insgesamt maximal 4.000 m³/h über die bestehende Druckleitung in die Donau.

Bei direkter Einleitung in die Donau sind folgende Grenzwerte einzuhalten:

BSB5:	maximal 20 mg/l als Tagesmittelwert,
.....	maximal 25 mg/l bei 80 % aller Stichprobenentnahmen;
CSB:	maximal 75 mg/l als Tagesmittelwert,
.....	maximal 90 mg/l bei 80 % aller Stichprobenentnahmen;
Kohlenwasserstoffe gesamt:.....	maximal 10 mg/l
Phenole:	maximal 0,1 mg/l
Ammonium:	maximal 3 mg/l
Fischtoxizität:	Das Abwasser darf in fünffacher Verdünnung auf Goldorfen als Versuchsfische innerhalb von 24 Stunden nicht toxisch wirken; als Untersuchungsmethode für die Bestimmung der Fischtoxizität ist (mangels einer ÖNORM) sinngemäß die DIN 38 412, Teil 20, heranzuziehen.
Sulfide:	maximal 0,1 mg/l
Sich absetzende Stoffe:.....	maximal 0,3 ml/l bei zweistündiger Absetzzeit;
Ungelöste Stoffe:.....	maximal 30 mg/l bei Bestimmung mit Membranfilter der Porengröße 0,45 µm;
pH-Wert:.....	6 – 8,5

Die Abwasserqualität ist einmal jährlich durch eine autorisierte Prüfanstalt zu bestimmen.

Bei der Indirekteinleitung in die Verbandskläranlage (System ROT) sind nachstehende Grenzwerte einzuhalten:

Menge:	maximal 18.000 m ³ pro Tag, davon maximal
	900 kg Ammonium
	4500 kg CSB
	1700 kg BSB5
	1424 kg Feststoffe

Gesamtkohlenwasserstoffe:

50 mg/l als Maximalwert bei 80 % aller Tagesmischproben bzw. 100 mg/l bei 80 % aller Stichproben.

A3.2 Lager Lobau

A3.2.1 Emissionen in die Atmosphäre

A3.2.1.1 Anlagen, die dem LRG-K unterliegen

Tab. 58: Grenzwerte für Anlagen, die dem LRG-K unterliegen

Anlage	Ofen Name	Grenzwerte in [mg/Nm ³]			
		SO ₂	NO _x	CO	Staub
LL-K 1	Ver. Nr. 11663	1.700	°)	175	80
LL-K 2	Ver. Nr. 11664	1.700	°)	175	80

°)NO_x mindernde Maßnahmen (Der Nachweis der NO_x-armen Verbrennung erfolgte durch die Brennerfirma)

A3.2.1.2 Anlagen, deren Grenzwerte durch FAV (Feuerungsanlagenverordnung) festgelegt sind

Aufgrund der Brennstoffwärmeleistung ist nur die Verfeuerung von Heizöl leicht (oder Heizöl extra leicht) in den unten angeführten vier Kesseln zulässig.

Tab. 59: Anlagen-Grenzwerte festgelegt durch FAV

Anlage	Ofen Name	Grenzwerte in [mg/Nm ³]				Abgasverluste bei Nennlast
		SO ₂	NO _x	CO	Rußzahl	
LL-K 1, 1,55 MW	Kessel Nr. A 3764	°)	450	80	2	10 %
LL-K 1, 1,08 MW	Kessel Nr. A 2354	°)	450	80	2	10 %
LL-K 1, 1,08 MW	Kessel Nr. A 2642	°)	450	80	2	10 %
LL-K 1, 0,69 MW	Kessel Nr. A 2643	°)	450	80	2	10 %

°)Emissionsmessungen betreffend SO₂ dürfen durch den rechnerischen Nachweis ersetzt werden, daß bei dem nachweislich verwendeten Brennstoff die für die jeweiligen Feuerungsanlage vorgesehenen Emissionsgrenzwerte für SO₂ nicht überschritten werden können.

A3.2.2 Dampfrückgewinnungsanlage (Bottom loading)

Die Rückgewinnungsanlage ist so zu errichten und zu betreiben, daß im Abluftstrom ein Emissionsgrenzwert für Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe von 10 g/Nm³ (das entspricht einem Wirkungsgrad von ca. 99 %) nicht überschritten wird.

Ein meßtechnischer Nachweis einer staatlich autorisierten Anstalt oder eines befugten Zivilingenieurs über die Einhaltung des unter Punkt 1 angeführten Grenzwertes ist bis spätestens 31. Oktober 1994 und sodann jährlich wiederkehrend einzuholen und binnen sechs Wochen nach Erstellung der Magistratsabteilung 63 vorzulegen. Die Messungen haben bei sommerlichen Temperaturen zu erfolgen.

Geplante Revisions- und Wartungsarbeiten an der Dampfrückgewinnungsanlage, die ein Abstellen dieser Anlage bedingen, sind im Winterhalbjahr durchzuführen.

A3.2.3 Lärmemissionen

Keine behördlichen Auflagen vorgeschrieben.

A3.2.4 Abwasseremissionen

Gemäß §§ 55, 105 und 134 Abs. 2 und 3 WRG 1959 werden folgende Auflagen vorgeschrieben:

Durch eine hierzu befugte Institution (Untersuchungsanstalt, Zivilingenieur) ist die Ablaufqualität des Wassers nach der Reinigungsanlage vor Einleitung in die Donau vierteljährlich überprüfen zu lassen, wobei hierfür jeweils Tagesmischproben heranzuziehen sind.

Das Abwasser ist auf folgende Parameter zu untersuchen, wobei die angeführten Grenzwerte nicht überschritten werden dürfen:

Temperatur	30 °C
Toxizität	GF 2 Fischttest
Abfiltrierbare Stoffe	30 mg/l
sich absetzende Stoffe	0,3 ml/l
pH-Wert	6,5 – 8,5
Blei	0,5 mg/l
Ammonium berechnet als N	10 mg/l
Nitrit berechnet als N	1,0 mg/l
TOC	25 mg/l
CSB berechnet als O ₂	75 mg/l
BSB ₅ , berechnet als O ₂	20 mg/l
Summe der Kohlenwasserstoffe	10 mg/l
Phenolindex berechnet als Phenol	0,1 mg/l
Summe der flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTX)	0,1 mg/l
Gesamtphosphor	2 mg/l

Folgende Parameter, für die keine Grenzwerte festgesetzt werden, sind ebenfalls im Zuge der vierteljährlichen Kontrolluntersuchung zu erfassen: Freier gelöster Sauerstoff, Oberflächenspannung.

Es ist überdies vierteljährlich eine biologisch-mikroskopische Untersuchung des gereinigten Abwassers durchzuführen. Diese Untersuchung ist am Wasser des Ablaufes der biologischen Kläranlage durchzuführen.

Folgende Parameter sind im Zuge der Eigenüberwachung vierzehntägig (an einem Werktag) vor der Einleitung in die Donau aus einer qualifizierten Stichprobe zu untersuchen: Ungelöste Stoffe, absetzbare Stoffe, Summe der Kohlenwasserstoffe, Phenole, chemischer Sauerstoffbedarf, biochemischer Sauerstoffbedarf, Summe der flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe (BTX), wobei jeweils Benzol, Toluol und Xylole getrennt auszuweisen sind.

Über die Ergebnisse der automatisch registrierenden Eigenüberwachung der Abwasserparameter vor Einleitung in die Donau gemäß Punkt 5 ist jährlich ein zusammenfassender Abschlußbericht sowie die Befunde der vierteljährlichen Überprüfung und Untersuchungen im Rahmen der Fremdüberwachung der Magistratsabteilung 58 zu übermitteln.

ANHANG IV

A4 AUFSCHLÜSSELUNG DES ABFALLS

A4.1 Aufschlüsselung des nicht gefährlichen Abfalls

Tab. 60: Aufschlüsselung des nicht gefährlichen Abfalls gemäß ÖNORM S 2100

Schlüssel Nr.	Bezeichnung	Menge, [kg] 1997	Menge, [kg] 1995
17201	Unkontam. Holz	11.460	40.000
17207	Eisenbahnschwellen	3.040	
18720	Papier und Pappe	61.230	32.630
31304	Ofenausbruch	-	22.140
31109	Ofenausbruch	7.250	-
31301	Flugasche und Stäube	301.030	-
31309	Aschen und Stäube	-	351.360
31407	Keramik	14.400	-
31408	Glas und Altglas	5.590	5.650
31409	Bauschutt	147.250	24.520
31410	Straßenaufbruch	-	-
31411	Bodenaushub	3.151.860	586.940
31412	Asbestzement	-	-
31416	Mineralfasern	29.120	51.540
31417	Aktivkohle	1.700	-
31423	Ölverunreinigter Boden	303.330	11.580
31427	Betonabbruch	-	5.000
31434	Filter und Aufsaugmassen	-	176.870
31639	Beizschlamm	20.760	-
35100	Metallabfälle	2.700	2.420
35105	Fässer mit Restinhalten	7.280	-
35300	Elektroschrott	-	-
51305	Aluminiumoxid	7.500	18.990
54504	Rohölverunr. Erdreich	-	26.420
54805	Rohschwefel verunreinigt	13.000	13.200
54911	Bitumenkoks	7.500	27.800
54912	Bitumen/Asphalt	89.780	4.440
54929	Gebrauchte Ölgebände	11.400	1.370
54930	Werkstättenabfall	10.410	-
57108	Polystyrol/-schaum	-	-
57110	Polyurethan/-schaum	-	-
57118	Kunststoffemballagen	17.580	10.060
57119	Kunststofffolien	-	-

Schlüssel Nr.	Bezeichnung	Menge, [kg] 1997	Menge, [kg] 1995
57124	Ionenaustauscharze	-	8.000
57202	Rückst. a. d. Kunststoffherst.	-	20.440
57502	Altreifen/-schnittel	3.260	-
91101	Restmüll	202.020	224.520
91104	Biogene Abfälle	27.920	24.280
91201	Verpackungsmat./Kartonagen	8.660	18.610
91202	Küchen-/Kantinenabfälle	-	-
91401	Sperrmüll	-	-
91501	Straßenkehricht	153.740	440
94105	Schlamm aus Wasseraufb.	2.018.790	5.545.400
94705	Küchenabfälle	78.120	130.000
95101	Fäkalien	809.320	900.000
Summe		7.527.000	8.284.620

A4.2 Aufschlüsselung des gefährlichen Abfalls

Tab. 61: Aufschlüsselung des gefährlichen Abfalls gemäß ÖNORM S 2100

Schlüssel-Nr.	Bezeichnung	Menge 1997 [kg]	Menge 1995 [kg]
12302	Fette/Frittieröle	1.320	1.820
31109	Ofenausbruch	23.310	34.030
31223	Stäube, Aschen, Krätzer	1.708.070	1.561.420
31423	Ölverunr. Boden	83.440	60.060
31430	Verunr. Mineralfasern	-	-
31433	Glas, Keramik, Lampen, Bildröh.	340	1.782
31435	Verb. Filter/Aufsaugmassen	1.540	280.140
31437	Asbestabfälle, -staub	12.500	10.000
31440	Strahlmittelrückstände	-	-
31639	Beizschlamm	1.840	-
35322	Pb-Akkus	1.951	10.580
35323	Ni-Cd-Akkus	-	-
35324	Knopfzellen	-	-
35326	Quecksilber/Leuchtstoffröh.	1.741	2.144
35335	Zink-Kohlebatterien	-	579
35336	Alkali-Manganbatterien	-	-
52102	Anorg. Säuren, -gemische	-	340
52105	Chromschwefelsäure	540	-
52202	Organ. Säuren, halogenfrei	-	3.880
52404	Laugen und -gemische	-	220

Schlüssel-Nr.	Bezeichnung	Menge 1997 [kg]	Menge 1995 [kg]
53507	Desinfektionsmittel	40	-
54102	Altöle	59.860	43.340
54107	Wärmeträgeröl, halog. Hält.	-	-
54202	Fette	-	120
54408	Sonst. Öl/Wassergemische	740	660
54504	Rohölverunr. Erdreich	65.840	30.100
54703	Schlamm aus Öltrennanlagen	100	-
54704	Schlamm aus Tankreinigung	564.720	1.622.560
54807	Abfallsäure, mineralölhaltig	-	2.900
54904	Mercaptanh. Schlamm	-	-
54926	Gebr. Ölbindemat.	680	1.470
54927	Ölverunr. Putzlappen	-	-
54928	Gebr. Öl-/Luftfilter	-	-
54929	Gebrauchte Ölgebinde	-	780
54930	Feste fett-/ölverschm. Betr.	98.010	129.470
55205	FCKW-hältig. LM/Kühlschr.	-	407
55212	1.1.1-Trichlorethan	-	420
55220	Lösemittelgem./halog-halt.	2.660	520
55304	Ethylenglykol	-	-
55353	Aromt. Amine	-	20
55357	Kaltreiniger/halog. -frei	-	-
55358	Kresole	-	-
55370	Lösemittelgem./halog-frei	980	584
55373	Sonst. Haolg. Freie organ. LM	-	-
55401	Lösemittelh. Schl./halog. häl	-	10.120
55402	Lösemittelh. Schl./halog. frei	120	2.540
57127	Kunststoffemb./gef. Reste	9.300	2.407
57202	Rückst. a.d. Kunststoffherst.	-	-
59305	Laborabf./Chemikal.-reste	1.320	780
59405	Spezialwaschmittel	-	580
59507	Katalysatoren	316.860	149.380
97101	Mediz. Abfall	94	35
Summe		2.957.916	3.966.188