

JRC SCIENCE AND POLICY REPORTS

Madeni Yağ ve Gazın Rafine Edilmesine yönelik Mevcut En İyi Teknikler hakkında Referans Belgesi (MET)

*Endüstriyel Emisyon Direktifi
2010/75/EU
(Entegre Kirlilik
Önleme ve Kontrol)*

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

2015



Avrupa Komisyonu
Ortak Araştırma Merkezi
İleriye Dönük Teknolojiler Araştırma Enstitüsü

İrtibat bilgileri

Avrupa EKÖK Bürosu

Adres: Ortak Araştırma Merkezi, Edificio Expo c/ Inca Garcilaso, E-41092 Seville, İspanya

E-posta: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu

Tel.: +34 95 4488 284

Faks: +34 95 4488 426

<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

<https://ec.europa.eu/jrc/en/institutes/ipts>

Yasal Uyarı

Komisyon Belgelerinin Yeniden Kullanımı hakkında 12 Aralık 2011 tarihli Komisyon Kararı (2011/833/EU), altında mevcut MET-Ref belgesi belgede mevcut olabilecek herhangi bir üçüncü taraf haklarının kapsadığı kısımlar (hakları ayrıca kullanım için ilgili hak sahiplerinden alınması gereken şekiller, tablolar, veriler, yazılı materyal veya benzerleri gibi) dışında serbest tekrar kullanıma tabidir. Avrupa Komisyonu bu yayının yeniden kullanımından çıkan herhangi bir sonuçtan sorumlu değildir. Herhangi bir yeniden kullanım kaynağın bildirilmesi ve mesajın orijinal manasının bozulmamasına tabidir.

Aşağıdakiler haricinde tüm şekiller © Avrupa Birliği 2015: Kapak resmi kredileri: Slovnafat Bratislava, MOL Grup üyesi.

JRC94879

EUR 27140 EN

ISBN 978-92-79-46198- 9 (PDF)

ISSN 1831-9424 (çevrim içi)

doi:10.2791/010758

Lüksemburg: Avrupa Birliği Yayınlar Ofisi, 2015

© Avrupa Birliği, 2015

Kaynağının bildirilmesi kaydıyla çoğaltılmasına yetki verilmiştir.

Abstrakt

‘Madeni Yağlar ve Gazın Refine Edilmesi’ başlıklı MET-Ref Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (2010/75/EU)’nun Madde 13(1)’inin gerektirdiği gibi MET referans belgelerini hazırlamak, gözden geçirmek ve gerekli olan yerlerde güncellemek için AB Üye Devletler, ilgili endüstriler, çevre korumayı destekleyen sivil toplum kuruluşları ve Komisyon arasında bilgi alış verişinin sonucunu sunan bir serinin bir kısmını oluşturur. Bu belge Direktifin Madde 13(6)’sı uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanmıştır. Madeni yağ ve gazın rafine edilmesi için olan bu MET-Ref Direktif 2010/75/EU’nun Ek I’inin Bölüm 1.2’sinde belirtilen yani madeni yağ ve gaz sektörünün enerji endüstrilerinin belli endüstriyel faaliyetlerini kapsamaktadır.

Özellikle bu belge aşağıdaki rafineri işlemleri ve faaliyetlerini kapsamaktadır:

- Alkilasyon	- Hidrojen üretimi
- Baz yağı üretimi	- İzomerleştirme
- Bitüm üretimi	- Doğal gaz tesisleri
- Katalitik parçalama	- Polimerizasyon
- Katalitik reformasyon	- Primer damıtma
- Koklaştırma	- Ürün artıma
- Soğutma	- Rafineri malzemelerinin depolanması ve
- Tuz giderme	elleçlenmesi
- Enerji üretimi için rafineri yakıtlarının yakılması	- (Viskozite Azaltma) Visbreaking ve diğer
- Eterleşme	termal çevrilmeler
- Gaz ayırma	- Atık gaz artımı
- Hidrojen-tüketen prosesler	- Atık su artımı
	- Atık yönetimi

Direktif 2010/75/Eu’nun madeni yağ ve gazın rafine edilmesi sektöründe uygulanması için önemli konular uçucu organik maddeler, nitrojen oksitler, sülfür oksitler, hidroflorik asit, amonyak, karbon monoksit, diyoksin ve furanların ve tozun havaya emisyonları; yağlar, benzen, askıda katı maddeler, KOİ, nitrojen, metallerin (kurşun, kadmiyum, nikel, cıva) suya emisyonları; enerji verimliliği; ve toprak ve yeraltı suyuna emisyonların engellenmesidir. MET-Ref belgesi yedi bölüm içerir. Bölüm 1 ve 2 madeni yağ ve gazın rafine edilmesi endüstrisi ve bu sektör için kullanılan endüstriyel işlemler ve teknikler hakkında genel bilgi sağlar. Bölüm 3 mevcut emisyonlar, ham madde, su ve enerji tüketimi ve atık üretimi bakımından tesislerin çevre performansı ile ilgili veri ve bilgi sağlar. Bölüm 4 sektördeki tesislerin emisyonlarını önlemek veya azaltmak için olan teknikleri anlatır. Bölüm 5’te Direktifin Madde 3(12)’sinde tanımlanan şekilde madeni yağ ve gazın rafine edilmesi endüstrisi için MET sonuçları sunulmuştur. Bölüm 6 ve 7 sırasıyla yeni teknikler, bitiriş yorumları ve sektörde gelecekteki çalışmalar için tavsiyelere ayrılmıştır.

Madeni Yağ ve Gazın Rafine Edilmesine yönelik Mevcut En İyi Teknikler (MET) hakkında Referans Belgesi

Endüstriyel Emisyonlar Direktifi
2010/75/EU Entegre Kirlilik Önleme
ve Kontrolü

Yazarlar:

Pascal Barthe,
Michel Chaugny
Serge Roudier
Luis Delgado Sancho

2015

Teşekkür Bölümü

Bu rapor Serge Roudier (EIPPCB başkanı) ve Luis Delgado Sancho'nun (Sürdürülebilir Üretim ve Tüketim Birimi Başkanı) denetimi altında Avrupa Komisyonunun Ortak Araştırma Merkezi - İleriye Dönük Teknolojiler Araştırma Enstitüsünde (IPTS) Avrupa Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü (EIPPCB) tarafından üretilmiştir.

Bu MET-Ref'in yazarları Pascal Barthe ve Michel Chaugny'dir.

Proje raporu Endüstriyel Emisyonlar Direktifinin (2010/75/ EU) uygulanması çerçevesinde hazırlanmıştır ve Direktifin Madde 13'ü için öngörülen bilgilerin alışverişi sonucudur.

Bilgilerde ana katkıda bulunanlar:

- Endüstri arasından, Avrupa petrol endüstrisi ve EIGA (Avrupa Endüstriyel Gazlar Birliği);
- Çevreci STKlar arasından; Avrupa Çevre Bürosu (EEB);
- AB Üye Devletler arasından, Avusturya, Belçika, Çek Cumhuriyeti, Danimarka, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İrlanda, İtalya, Hollanda, Polonya, Portekiz, Slovakya, İspanya, İsveç ve Birleşik Krallıktır.
- AB 'den olmayan EEA Üyesi Devletler arasından Norveç.

Bütün EIPPCB ekibi katkılar ve değerlendirme sağlamıştır; diğerlerinin yanı sıra Magdalini Topouzidou son TWG toplantısından önceki aylarda çalışmaya katkıda bulunmuş ve Michele Canova raporu son haline getirmiştir.

Bu belge aşağıda sıralanan öngörülen belgeler serisinden biridir (yazılması sırasında tüm belgeler hazırlanmamıştır).

Mevcut En İyi Teknikler hakkında Referans Belgesi	Kod
Seramik İmalat Endüstrisi	CER
Kimya Sektöründe Ortak Atık Su ve Atık Gaz İşleme/ Yönetim Sistemleri	CWW
Depolamadan Emisyon	EFS
Enerji Verimliliği	ENE
Demirli Metaller İşleme Endüstrisi	FMP
Gıda, İçecek ve Süt Endüstrileri	FDM
Endüstriyel Soğutma Sistemleri	ICS
Kümes Hayvanları ve Domuzların Entansiv Yetiştiriciliği	IRPP
Demir ve Çelik Üretimi	IS
Büyük Yakma Tesisleri	LCP
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asitler ve Gübre	LVIC-AAF
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar - Katı Maddeler ve Diğer Endüstriler	LVIC-S
Büyük Hacimli Organik Kimyasal Endüstrisi	LVOC
Madencilik Faaliyetlerinde Atıklar ve Atık kayaların Yönetimi	MTWR
Cam İmalatı	GLS
Organik İnce Kimyasalların İmalatı	OFC
Demir Dışı Metal Endüstrileri	NFM
Çimento, Kireç ve Magnezyum Oksit Üretimi	CLM
Klor-alkali Üretimi	CAK
Polimer Üretimi	POL
Hamur, Kağıt ve Mukavva Üretimi	PP
Özel İnorganik Kimyasal Üretimi	SIC
<i>Madeni Yağ ve Gazın Rafine Edilmesi</i>	REF
Mezbaha ve Hayvan Yan Ürünleri Endüstrileri	SA
Demirhane ve Dökümhane Endüstrisi	SF
Metal ve Plastiklerin Yüzey İşlemi	STM
Organik Çözücüler Kullanarak Yüzey İşleme	STS
Deri ve Postların Tabaklanması	TAN
Tekstil Endüstrisi	TXT
Atık Yakma	WI
Atık Arıtma	WT
Ahşap ve Ahşap Ürünlerinin Kimyasallarla Kurunması	WPC
Ahşap Esaslı Levha Üretimi	WBP
Başvuru Belgeleri	
Ekonomi ve Çapraz-medya Etkileri	ECM
Denetimin Genel Prensipleri	MON

Taslak ve bitmiş belgelerin elektronik versiyonları halka açıktır ve aşağıdaki adresten indirilebilir
<http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

ÖNSÖZ

1. Bu belgenin statüsü

Aksi bildirilmedikçe bu belgede ‘Direktife’ yapılan başvurular endüstriyel emisyonlar (entegre kirlilik önleme ve kontrolü) hakkında Avrupa Parlamento ve Konseyinin Direktif 2010/75/EU’sundan bahsetmektedir.

Madeni Yağlar ve Gazların Rafine Edilmesi hakkında orijinal Mevcut En İyi Teknikler hakkında Referans Belgesi (MET) (MET-Ref) 2003 yılında Avrupa Komisyonu tarafından benimsenmiştir. Bu belge o MET-Ref’in gözden geçirilmesinin sonucudur. Gözden geçirme Ocak 2008’de başlamıştır.

Madeni Yağlar ve Gazların Rafine Edilmesi için bu MET referans belgesi Direktifin Madde 13(1)’inin gerektirdiği gibi MET referans belgelerini hazırlamak, gözden geçirmek ve gerekli olan yerlerde güncellemek için AB Üye Devletler, ilgili endüstriler, çevre korumayı destekleyen sivil toplum kuruluşları ve Komisyon arasında bilgi alış-verişinin sonucunu sunan bir serinin bir kısmını oluşturur. Bu belge Direktifin Madde 13(6)’sı uyarınca Avrupa Komisyonu tarafından yayınlanmıştır.

Direktifin Madde 13(5)inde belirtildiği gibi Bölüm 5’te kapsanan MET sonuçları hakkındaki Komisyon Uygulama Kararı 2014/738/EU 9 Ekim 2014’te benimsenmiş ve 28 Ekim 2014’te yayınlanmıştır ¹.

2. Bilgi alışverişine katılanlar

Direktifin Madde 13(3)’ünün gerektirdiği gibi Komisyon bilgi alış-verişini desteklemek için Üye Devletler, ilgili endüstriler ve çevre korumayı destekleyen sivil toplum örgütlerinin temsilcilerinden oluşan bir forum kurmuştur (Endüstriyel emisyonlar (2011/C 146/03) hakkında Direktif 2010/75/EU’nun Madde 13’ü uyarınca bilgi alış-verişi için bir forum kurmak için 16 Mayıs 2011 Komisyon Kararı, OJ C 146, 17.05.2011, s. 3).

Forum üyeleri bu belgenin hazırlanması için bilgilerin ana kaynağı olan teknik çalışma grubunu (TWG) oluşturan teknik uzmanlar tayin ettiler. TWG’nin çalışmasını Avrupa EKÖK Bürosu (Komisyonun Ortak Araştırma Merkezinin) yönlendirdi.

3. Bu belgenin yapısı ve içeriği

Bölüm 1 ve 2 **Madeni Yağ ve Gazın Rafine Edilmesi** ve bu sektör için kullanılan endüstriyel işlemler ve teknikler hakkında genel bilgi sağlar.

Bölüm 3 mevcut emisyonlar, tüketimler ve ham maddelerin yapısı, su tüketimi, enerji kullanımı ve atık üretimi bakımından belgenin yazılması sırasında sektörün içinde olan ve çalışan tesislerin çevresel performansı ile ilgili veriler ve bilgiler sağlar.

Bölüm 4 daha detaylı olarak MET’i belirlemek için göz önünde bulundurulmuş bu sektördeki tesislerin çevresel etkisini önlemek veya bunun uygulanamadığı yerlerde azaltmak için olan teknikleri açıklar. Bu bilgiler ilgili olan yerlerde teknikleri kullanarak elde edilebilecek çevresel performans seviyelerini (örneğin emisyon ve tüketim seviyeleri), ilgili denetim ve tekniklerle ilgili maliyetler ve çapraz-medya konularını içerir.

¹ OJ L 307, 28.10.2014, s. 38.

Bölüm 5 Direktifin Madde 3(12)sinde tanımlandığı gibi MET sonuçlarını sunar.

Bölüm 6 Direktifin Madde 3(14)sinde tanımlandığı gibi ‘yeni teknikler’ hakkında bilgi sunar.

Kapama yorumları ve gelecekteki çalışmalar için tavsiyeler Bölüm 7’de sunulmuştur.

4. Bilgi kaynakları ve MET’in türevleri

Bu belge özellikle Direktifin Madde 13’ü altında bilgi alış-verişi için kurulmuş olan TWG kanalıyla olmak üzere birkaç kaynaktan toplanmış bilgilere dayanmaktadır. Bilgiler teknik uzmanlık, şeffaflık ve tarafsızlık prensipleriyle yönlendirilen ve MET’i belirlemek konusunda çalışan Avrupa EKÖK Bürosu (Komisyonun Ortak Araştırma Merkezinin) tarafından toplanmış ve değerlendirilmiştir. TWG ve tüm diğer katkı sağlayanların çalışması minnetle tanınmaktadır.

MET sonuçları aşağıdaki adımları içeren yinelemeli süreç kanalıyla konulmuştur:

- Sektör için ana çevresel konuların saptanması;
- Bu ana konuları ele almakla en ilgili tekniklerin incelenmesi;
- Avrupa Birliği ve tüm dünyadaki mevcut verilere dayalı en iyi çevresel performans seviyelerinin saptanması;
- Maliyet, çapraz-medya etkileri ve tekniklerin uygulanmasıyla ilgili ana itici güçler gibi bu çevre performans seviyelerinin altında elde edildiği şartların incelenmesi;
- Direktifin Madde 3/10’u ve Ek III’üne göre bu sektör için mevcut en iyi teknikler (MET), ilgili emisyon seviyeleri (ve diğer çevre performansı seviyeleri) ve ilgili denetimin seçilmesi.

Avrupa EKÖK Bürosu ve TWG tarafından uzman değerlendirme bu adımların her birinde ve bilgilerin burada nasıl sunulduğunda kilit bir rol oynadı.

Mevcut olan yerlerde ekonomik veriler Bölüm 4’te sunulan tekniklerin tanımı ile birlikte verildi. Bu veriler maliyet ve avantajların büyüklüğünün kabaca bir göstergesini verir. Ancak bir tekniği uygulamanın asıl maliyeti ve avantajlarıyla ilgili tesisin özel durumuna özellikle dayanabilir ve bu, bu belgede tam olarak değerlendirilemez. Maliyetlerle ilgili veriler olmayınca tekniklerin ekonomik uygulanabilirliği hakkındaki sonuçlar mevcut tesislerden alınmıştır.

5. MET referans belgelerinin (MET-Ref’ler) incelenmesi

MET dinamik bir kavramdır ve bu nedenle MET-Ref’lerin incelenmesi devam eden bir süreçtir. Örneğin yeni önlemler ve teknikler çıkabilir, bilim ve teknolojiler devamlı gelişmektedir ve yeni işlemler endüstrilere başarılı olarak sokulabilir. Bu gibi değişiklikleri ve MET için sonuçlarını yansıtmak için bu belge periyodik olarak gözden geçirilecek ve gerekliyse buna göre güncellenecektir.

6. İrtibat bilgileri

Tüm yorum ve öneriler İleriye Dönük Teknolojiler Araştırma Enstitüsünde Avrupa EKÖK Bürosuna yapılmalıdır.

Avrupa Komisyonu
JRC İleriye Dönük Teknolojiler Araştırma
Enstitüsün Avrupa EKÖK Bürosu
Edificio Expo
c/ Inca Garcilaso, 3
E-41092 Seville, İspanya
Telefonu: +34 95 4488 284
Faks: +34 95 4488 426
E-posta: JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu
İnternet: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu>

Madeni Yağ ve Gazın Rafine Edilmesine yönelik Mevcut En İyi Teknikler hakkında Referans Belgesi

ÖNSÖZ.....	I
KAPSAM	XXVII
1 GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 RAFİNERİLERİN AMACI	1
1.2 AB'DEKİ RAFİNERİ SEKTÖRÜ.....	2
1.2.1 Genel	2
1.2.1.1 Petrol ürünlerinin rafine edilmesi.....	2
1.2.1.2 Doğal gazın rafine edilmesi.....	3
1.2.2 Besleme stoku	3
1.2.2.1 Ham petrol besleme stoku	3
1.2.2.2 Biyoyakıtlar besleme stoku büyümesi.....	5
1.2.2.3 Doğal gaz besleme stoku.....	8
1.2.3 Avrupa rafine etme kapasitesi	9
1.2.3.1 Avrupa petrol ürünleri rafine etme kapasitesi	9
1.2.3.2 Avrupa doğal gaz rafine etme kapasitesi.....	11
1.2.4 Ürün piyasası	15
1.2.4.1 Petrol ürünleri.....	15
1.2.4.2 Doğal gaz	18
1.3 AVRUPA RAFİNERİLERİ	21
1.3.1 Petrol ürünlerinin rafinerileri	21
1.3.2 Gaz rafinerileri	21
1.3.3 Avrupa rafinerilerinin teknik özellikleri	24
1.3.4 Avrupa rafineri sektöründe istihdam	27
1.4 RAFİNERİ SEKTÖRÜNDEKİ TEMEL ÇEVRE SORUNLARI	28
1.4.1 Atmosfere salınan emisyonlar	28
1.4.2 Suya salınan emisyonlar	30
1.4.3 Atık üretimi.....	33
1.4.4 Toprak ve yeraltı suyu kirlenmesi	34
1.4.5 Diğer çevresel sorunlar	34
2 UYGULANAN İŞLEMLER VE TEKNİKLER	37
2.1 RAFİNERİ PROSESLERİNE GENEL BAKIŞ	38
2.2 ALKİLASYON.....	42
2.3 BAZ YAĞI ÜRETİMİ	45
2.4 BİTÜM ÜRETİMİ	50
2.5 KATALİTİK PARÇALAMA	52
2.6 KATALİTİK REFORMASYON.....	56
2.7 KOKLAŞTIRMA PROSESLERİ.....	59
2.8 SOĞUTMA SİSTEMLERİ	62
2.9 TUZ GİDERME.....	64

2.10	ENERJİ SİSTEMİ	66
2.11	ETERLEŞME	73
2.12	GAZ AYIRMA PROSESLERİ	76
2.13	HİDROJEN TÜKETEN PROSESLER.....	78
2.14	HİDROJEN ÜRETİMİ.....	88
2.15	ENTEĞRE RAFİNERİ YÖNETİMİ.....	92
2.16	İZOMERLEŞTİRME	94
2.17	DOĞAL GAZ SANTRALLERİ	96
2.18	POLİMERİZASYON.....	99
2.19	PRİMER DAMITMA ÜNİTELERİ.....	101
2.20	ÜRÜN İŞLEME.....	104
2.21	RAFİNERİ MALZEMELERİNİN DEPOLANMASI VE ELLEÇLENMESİ	107
2.22	VİSBREYKİNG VE DİĞER TERMAL ÇEVİRMELER	110
2.22.1	Visbreyking	110
2.22.2	Termal gaz yağı ünitesi	111
2.23	YENİ YÜKSEK DÖNÜŞTÜRME TEKNİKLERİ.....	112
2.24	İKİNCİL HAM MADDE OLARAK KULLANILAN DIŞ ATIĞIN ORTADAN KALDIRILMASI VE DEĞERLENDİRİLMESİ İÇİN TEKNİKLER	113
2.25	EMİSYONLARIN AZALTILMASI İÇİN TEKNİKLER.....	115
3	GÜNCEL EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ	117
3.1	BİR BÜTÜN OLARAK MEVCUT EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ.....	118
3.1.1	Rafinerilerdeki mevcut tüketim seviyeleri	119
3.1.1.1	Enerji	119
3.1.1.2	Su.....	124
3.1.2	Havaya salınan emisyonlar.....	127
3.1.2.1	Karbondioksit emisyonları.....	127
3.1.2.2	Nitrojen oksitleri emisyonları	128
3.1.2.3	Parçacık madde emisyonları	132
3.1.2.4	Sülfür oksitleri emisyonları.....	133
3.1.2.5	Uçucu organik bileşikler emisyonları.....	141
3.1.2.6	Havaya salınan diğer emisyonlar	144
3.1.2.7	‘Kabarcıklar’ kullanarak alandan havaya tam veya kısmi emisyonların ifadesi ...	145
3.1.3	Suya salınan emisyonlar	151
3.2	ALKİLASYON.....	158
3.3	BAZ YAĞI ÜRETİMİ.....	160
3.3.1	Asfalt ayırma	160
3.3.2	Aromatik ekstraksiyon	161
3.3.3	Yüksek basınçlı hidrojenasyon ünitesi	161
3.3.4	Solvent mum giderme	161
3.3.5	Hidro-finisaj.....	162
3.4	BİTÜM ÜRETİMİ	163
3.5	Katalitik parçalama	164
3.5.1	Tüketim	164

3.5.2	Emisyonlar.....	164
3.5.2.1	Hava emisyonları.....	164
3.5.2.2	Atık su Emisyonları.....	170
3.5.2.3	Katı atıklar.....	170
3.6	KATALİTİK REFORMASYON.....	171
3.7	KOKLAŞTIRMA PROSESLERİ.....	173
3.8	SOĞUTMA SİSTEMLERİ.....	175
3.9	TUZ GİDERME.....	177
3.10	ENERJİ SİSTEMİ.....	179
3.10.1	Enerji yönetimi.....	179
3.10.2	Enerji kapasitesi ve tüketimi	180
3.10.3	Emisyonlar.....	182
3.10.3.1	Hava emisyonları.....	182
3.10.3.2	Atık su.....	188
3.10.3.3	Üretilen katı atıklar.....	189
3.11	Eterleşme.....	190
3.12	Gaz ayırma prosesleri	191
3.13	Hidrojen tüketen prosesler	192
3.13.1	Hidrojenlendirme	192
3.13.2	Hidro-parçalama.....	195
3.14	HİDROJEN ÜRETİMİ.....	196
3.15	ENTEGRE RAFİNERİ YÖNETİMİ.....	199
3.16	İZOMERLEŞTİRME.....	201
3.17	DOĞAL GAZ SANTRALLERİ	203
3.18	POLİMERİZASYON	206
3.19	PRİMER DAMITMA ÜNİTELERİ.....	207
3.20	ÜRÜN İŞLEME.....	209
3.21	RAFİNERİ MALZEMELERİNİN DEPOLANMASI VE ELLEÇLENMESİ	211
3.22	VİSBREYKİNG VE DİĞER TERMAL DÖNÜŞTÜRMELER.....	1214
3.22.1	Visbreyking.....	214
3.22.2	Termal gaz yağı üniteleri (TGU).....	215
3.23	ATIK GAZ ARITMA TEKNİKLERİNDEN EMİSYONLAR.....	216
3.23.1	Asitli gaz arıtmalar	216
3.23.2	Sülfür geri kazanım üniteleri (SRU).....	216
3.23.3	Parlamalar	217
3.24	ATIK SU ARITMA TEKNİKLERİNDEN EMİSYONLAR	219
3.25	ATIK ÜRETİMİ.....	222
3.26	DENETLEME	224
3.26.1	Havaya emisyonların denetimi.....	224
3.26.1.1	Sülfür denetimi	225
3.26.1.2	Yakma işlemlerinden emisyonlar.....	225
3.26.1.3	Difüze VOC denetimi.....	226
3.26.1.4	Koku denetimi	235

3.26.1.4.1	İnsan denetçilerle dinamik olfaktometri.....	236
3.26.1.4.2	Bölge sakinleri komitesi tarafından koku denetimleri	237
3.26.2	Suya salınımların denetimi	240
3.26.3	Katı atıkların denetimi.....	240
3.26.4	Toprak ve yeraltı suyu denetimi.....	241
4	MET'İN SAPTANMASINDA GÖZ ÖNÜNE ALINACAK TEKNİKLER...	243
4.1	GENEL BAKIŞ.....	245
4.2	ALKİLASYON	246
4.2.1	Hidroflorik asit alkilasyon prosesi	246
4.2.2	Sülfirik asit alkilasyon prosesi	248
4.2.3	Seçici hidrojenasyon veya izomerleştirme ile iyileştirilmiş besleme stoku.....	250
4.3	BAZ YAĞI ÜRETİMİ.....	251
4.3.1	Çoklu etkili ekstrasyon prosesi	251
4.3.2	Solvent ekstrasyon ünitesinin dönüştürülmesi (Furfural veya Fenolden NMP'ye).....	253
4.3.3	Mum giderme ünitelerinden solvent geri kazanımı.....	256
4.3.4	Balmumu yeniden işleme ünitesi	257
4.3.5	Solventlerin depolanması ve karşılaştırılması	258
4.3.6	Hidrojenarasyon ünitelerinden sülfür işleme	258
4.3.7	Aromatik ekstraksiyondan atıksu sıyırma	259
4.3.8	Enerji kullanımı ve entegrasyonu.....	259
4.3.9	Hidrojenarasyona dayalı katalitik prosesler.....	260
4.3.10	Tutmada daha düşük kayıpla geliştirilmiş solvent bazlı tesisler.....	260
4.4	BİTÜM ÜRETİMİ	262
4.4.1	Bitüm ürünlerinin depolanması	262
4.4.2	Havaya emisyonlarının kontrolü için teknikler 263	
4.4.2.1	Havai gazların artırılması	263
4.4.2.2	Yoğunlaştırılmaz ürünler ve kondansatlardan ısınin kullanımı	263
4.4.2.3	Bitüm malzemelerin depolanması ve elleçlenmesinden çıkışların artırılması	264
4.4.2.4	Sülfür dioksit azaltma ve sülfür geri kazanım üniteleri	264
4.4.3	Atık su ön arıtma teknikleri	265
4.4.4	Sıcak yağ sistemi	265
4.5	KATALİTİK PARÇALAMA.....	266
4.5.1	Katalitik parçalayıcıya beslenen hammaddenin hidrojenlenmesi	266
4.5.2	FCC rejeneratöründen çıkan baca gazı için uygulanan atık ısı kazanı ve genişletici regenerator.....	269
4.5.3	Katalizör seçimi	271
4.5.4	Nitrojen oksit azaltma teknikleri.....	273
4.5.4.1	Seçici katalitik redüksiyon (SCR).....	274
4.5.4.2	Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR)	278
4.5.4.3	Düşük-NO _x CO oksidasyon destekleyiciler	281
4.5.4.4	NO _x redüksiyonu için özel katkılar	283
4.5.4.5	Düşük ısı oksidasyon (SNERT prosesi/LoTO _x teknolojisi)	287
4.5.4.6	Proses optimize etmek	289
4.5.5	Parçacık madde azaltma teknikleri.....	290
4.5.5.1	Üçüncü aşama siklon seperatörler	290

4.5.5.2	Elektrostatik çöktiriciler (ESPlar).....	292
4.5.5.3	Diğer filtreler.....	298
4.5.6	Sülfür oksit azaltma teknikleri	300
4.5.6.1	SO _x -azaltan katalizör katkılar	300
4.5.6.2	Sulu yıkama.....	308
4.5.6.3	Kuru ve yarı kuru yıkayıcılar	312
4.5.6.4	Deniz sulu yıkama	313
4.5.7	FCCU azaltma tekniklerinin performansı ve emisyon değişkenliği.....	314
4.5.8	Atık yönetimi teknikleri	319
4.6	KATALİTİK REFORMASYON.....	320
4.6.1	Katalizör destekleyicinin (klor prekürsör) azaltılması ve/veya ikamesi	320
4.6.2	Yenilenen baca gazının temizlenmesi	320
4.6.3	Yenilenen baca gazındaki elektrostatik çöktirici	321
4.6.4	Katalitik reformasyondan PCDD/F emisyonlarının azaltılması	321
4.7	KOKLAŞTIRMA PROSESLERİ.....	323
4.7.1	Geciktirilmiş koklaştırmadan emisyonları önlemek için teknikler.....	323
4.7.2	Sıvı koklaştırmadan emisyonları önlemek için teknikler.....	324
4.7.3	Kalsinasyon prosesinden emisyonları önlemek için teknikler	325
4.7.4	Esnek koklaştırma	328
4.7.5	Yağlı çamurların ve/veya atığın koklaştırma ünitesi besleme stoku olarak kullanılması ..	329
4.7.6	Soğutma/kesme prosesinde su kullanımı	330
4.7.7	Kokun elleçlenmesi ve depolanması	331
4.7.8	Havaya salınan emisyonları azaltma teknikleri	332
4.7.8.1	Koklaştırma proseslerinde parçacık madde azaltma	332
4.7.8.2	SO ₂ azaltma teknikleri.....	333
4.7.8.3	NO _x azaltma teknikleri	334
4.7.8.4	Koklaştırma gazının temizlenmesi	334
4.7.9	Suya salınan emisyonları önlemek için teknikler.....	335
4.7.9.1	Atık suyun arıtılması	335
4.7.9.2	Kok kesme suyundan yağ/ kok ince tanelerinin ayrılması	335
4.7.10	Toprak kirlenmesini azaltma teknikleri	336
4.7.10.1	Kok ince tanelerinin kontrolü ve yeniden kullanımı	336
4.8	SOĞUTMA SİSTEMLERİ	337
4.8.1	Soğutma ve proses sularının ayrıştırılması	337
4.8.2	Hava soğutma.....	338
4.8.3	Soğutma suyuna yağ sızıntılarının önlenmesi	338
4.9	TUZ GİDERME.....	339
4.9.1	İyi tuz giderme uygulamaları	339
4.9.2	Atıksu arıtma tesisine deşarjdan önce yağ/su ayrımının artırılması.....	339
4.9.3	Katı/su-yağ ayrımının artırılması	340
4.9.4	Tuz giderici için suyun yeniden kullanılması	341
4.9.5	Tuz giderici tuzlu suyunun soyulması	342
4.10	ENERJİ SİSTEMİ.....	343
4.10.1	Enerji yönetimi.....	344
4.10.1.1	Enerji verimliliği yönetimi	344

4.10.1.1.1	Enerji verimliliğinin artırılması	344
4.10.1.2	Isı entegrasyonu/ geri kazanımı teknikleri	345
4.10.1.2.1	Tasarım teknikleri	345
4.10.1.2.2	Proses kontrolü ve bakım teknikleri.....	346
4.10.1.2.2.1	Buhar yönetimi ve buhar tüketiminin azaltılması	346
4.10.1.2.2.2	Diğer teknikleri	347
4.10.2	Rafineri yakıtları: türler ve temizleme	348
4.10.2.1	Gaz kullanımının artırılması	348
4.10.2.2	Rafineri yakıt gazının temizlenmesi	353
4.10.2.3	Sıvı rafineri yakıtlarının hidrojenleştirilmesi	354
4.10.3	Enerji üretimi teknikleri	356
4.10.3.1	Fırınlara ve kazanlar	356
4.10.3.2	Gaz türbinleri	359
4.10.3.3	Kojenerasyon tesisleri (CHP)	362
4.10.3.4	Ağır yağlar veya kokun gazlaştırılması (IGCC)	363
4.10.3.5	Akışkan yataklı kazan.....	365
4.10.4	Nitrojen oksit kontrol ve azaltma teknikleri	365
4.10.4.1	Düşük-NO _x brülörler ve çok düşük-NO _x brülörler	366
4.10.4.2	Kuru düşük-NO _x yanma odaları	372
4.10.4.3	Baca gazı devridaimi	373
4.10.4.4	Sulandırıcı enjeksiyonu.....	373
4.10.4.5	Yakıt kademeleme (yeniden yakma).....	374
4.10.4.6	Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR)	375
4.10.4.7	Seçici katalitik redüksiyon (SCR).....	379
4.10.4.8	Düşük- ısılı oksidasyon.....	382
4.10.4.9	CO ve NO _x 'in katalitik azaltımı	383
4.10.5	Parçacık madde azaltma teknikleri.....	386
4.10.5.1	Düşük kül içerikli yakıtlara geçmek	386
4.10.5.2	Sıvı yakıt için buhar atomizasyon.....	386
4.10.5.3	Elektrostatik çöktürücüler (ESP).....	386
4.10.6	Sülfür oksit azaltma teknikleri	387
4.10.6.1	Yakıtlara katkı maddeleri	387
4.10.6.2	Baca gazı kükürt giderme prosesleri	388
4.10.7	Yakma üniteleri azaltma tekniklerinin performansı ve emisyonların değişkenliği.....	389
4.11	ETERLEŞME.....	395
4.11.1	Katalitik damıtma.....	395
4.11.2	Atıksu biyolojik arıtma ünitesindeki karışıklıkların önlenmesi	395
4.11.3	Suda çözünabilir bileşiklerin sızıntı yapmasının önlenmesi	396
4.12	GAZ AYIRMA PROSESLERİ	397
4.12.1	Kaçak emisyonların azaltılması	397
4.12.2	LPG koku maddesinden kaynaklı emisyonların önlenmesi	397
4.13	HİDROJEN TÜKETEN PROSESLER.....	398
4.13.1	Hidrojenle kükürt giderme prosesleri.....	398
4.13.2	Katalitik damıtma.....	399
4.13.3	Yüksek metal beslemeleri için akış üstü katalizör değiştirme teknolojisi	399
4.13.4	Hafif dijenlerin hidrojenlenmesi	400
4.14	HİDROJEN ÜRETİMİ.....	401
4.14.1	Buharlı metan reformasyonu.....	401

4.14.2	Gaz ısıtmalı reformasyon (GHR).....	403
4.14.3	Kısmi oksitleme	404
4.14.4	Hidrojenin saflaştırılması	405
4.15	ENTEĞRE RAFİNERİ YÖNETİMİ.....	407
4.15.1	Çevre yönetim araçları.....	407
4.15.1.1	Çevre yönetim sistemi.....	407
4.15.1.2	Enerji korunumu teknikleri	409
4.15.2	Üretim planlanması ve kontrolü.....	410
4.15.3	Güvenlik yönetimi.....	410
4.15.4	Su yönetimi	410
4.15.4.1	Su akışı entegrasyonu (WSI).....	410
4.15.4.2	Su ve drenaj sistemi.....	413
4.15.4.3	Yağmur suyu	415
4.15.4.4	Balast suyu.....	416
4.15.4.5	Yangın söndürme suyu	416
4.15.4.6	Öncelikli madde dayalı yönetim.....	416
4.15.5	Hava emisyonlarının saha düzeyinde yönetimi: 'baloncuk yaklaşımı'.....	418
4.15.6	Olumsuz meteorolojik koşulların tahmini ve bunlara uygunluk sağlanması....	423
4.16	İZOMERLEŞTİRME.....	426
4.16.1	Aktif klorürle başlatılan katalizör izomerleştirme prosesi	426
4.16.2	Zeolit içeren izomerleştirme prosesi.....	426
4.17	DOĞAL GAZ TESİSLERİ	428
4.17.1	Doğal gazın aminle tatlılaştırılması	428
4.17.2	Kükürt geri kazanım birimi	429
4.17.3	VOC emisyonları azaltma teknikleri	429
4.17.4	NO _x emisyonlarını azaltma teknikleri.....	429
4.17.5	Su emisyonlarını azaltma teknikleri	429
4.17.6	Atık üretimini azaltma teknikleri	430
4.18	POLİMERLEŞTİRME.....	431
4.18.1	Emisyonlarının azaltılması ve katalizörün proses dahilinde kullanımı	431
4.18.2	Katalizörün yönetilmesi ve yeniden kullanılması	432
4.19	PRİMER DAMITMA BİRİMLERİ.....	433
4.19.1	Kademeli damıtma birimleri	433
4.19.2	Ham damıtma birimlerinin ısı entegrasyonu.....	435
4.19.3	Vakumlu damıtma birimlerinin ısı entegrasyonu	435
4.19.4	Vakum pompalarının ve yüzey kondenserlerinin kullanılması	436
4.19.5	Vakumlu damıtmabirimindeki vakum basıncının azaltılması	437
4.19.6	Vakumlu ejektör takımı yoğunlaştırıcısındaki yoğunlaşmayan maddelerin arıtılması	437
4.19.7	Atık su arıtma ve değerlendirme	438
4.19.8	Atmosferik birimlerde dikkate alınacak diğer teknikler	439
4.20	ÜRÜN ARITMA İŞLEMLERİ	440
4.20.1	Kostik çözeltilerin basamaklanması	440
4.20.2	Harcanmış kostiğin yönetimi	440
4.20.3	Tatlandırmadan tahliye edilen kirli havanın yakılması	442

4.20.4	Kil filtrasyonunun hidrojenlenmeyle değiştirilmesi	442
4.20.5	Katalitik parafin giderme.....	443
4.21	MALZEMELERİNİN DEPOLANMASI VE ELLEÇLENMESİ	444
4.21.1	Yeraltı depoları	444
4.21.2	Dahili yüzer tavanlı tanklar	444
4.21.3	Sabit tavanlı tanklar	446
4.21.4	Harici yüzer tavanlı tanklar	447
4.21.5	Basınçlı kaplar	450
4.21.6	Harici yüzer tavanlı conta sistemleri.....	450
4.21.7	Depolama stratejisi.....	451
4.21.8	Tank tabanlarındaki sızıntının önlenmesi	452
4.21.8.1	Çift tabanlı tank	452
4.21.8.2	Geçirimsiz membran kaplamalar	453
4.21.8.3	Kaçak tespiti	455
4.21.8.4	Katodik koruma	455
4.21.9	Tank depolama sahasının setle çevrilmesi.....	456
4.21.10	Tank tabanlarının oluşumunun indirgenmesi.....	457
4.21.11	Tank temizleme prosedürleri	457
4.21.12	Tankların rengi.....	459
4.21.13	Diğer iyi depolama uygulamaları.....	459
4.21.14	Hat-içi harmanlama.....	461
4.21.15	Yığın harmanlama	462
4.21.16	Yükleme prosesleri sırasında buhar dengeleme	462
4.21.17	Alttan yükleme tedbirleri	463
4.21.18	Sıkıca kapatılmış tabanlar	463
4.22	VİSBREYKİNG VE DİĞER ISIL DÖNÜŞTÜRMELER	464
4.22.1	Visbreyking	464
4.22.1.1	Hidro-visbreyking.....	464
4.22.1.2	Soaker visbreykirlar.....	464
4.22.2	Isıl gaz yağı birimi (TGU).....	465
4.22.3	Asitli gaz ve atık su yönetimi	466
4.22.4	Visbreykirlardaki kok oluşumunun azaltılması	466
4.23	ATIK GAZIN EN AZA DÜŞÜRÜLMESİ VE ARITILMASI.....	467
4.23.1	CO azaltımı teknikleri	467
4.23.2	CO ₂ emisyonu kontrol seçenekleri.....	467
4.23.3	NO _x azaltımı teknikleri	468
4.23.3.1	Düşük sıcaklıktaki NO _x oksitlenmesi	468
4.23.3.2	Seçkili tezgensel olmayan indirgeme (SNCR).....	469
4.23.3.3	Seçkili tezgensel indirgeme (SCR)	471
4.23.4	Partikül maddeler	474
4.23.4.1	Siklonlar.....	474
4.23.4.2	Elektrostatik çöktürücü (ESP).....	475
4.23.4.3	Filtreleme.....	476
4.23.4.4	Yaş gaz yıkama kuleleri.....	476
4.23.4.5	Diğer yaş teknikler.....	478
4.23.4.6	Partikül madde azaltma tekniklerinin birleştirilmesi.....	478

4.23.5	Kükürt geri kazanımı ve SO ₂ azaltımı teknikleri	478
4.23.5.1	Aminle arıtma.....	479
4.23.5.2	Kükürt geri kazanım birimleri (SRU).....	482
4.23.5.2.1	Claus prosesinin veriminin yükseltilmesi	482
4.23.5.2.2	Artık gaz arıtma birimleri (TGTU).....	486
4.23.5.2.2.1	Doğrudan kükürt olarak oksitleme	487
4.23.5.2.2.2	Claus tepkimesinin sürdürülmesi.....	487
4.23.5.2.2.3	H ₂ S olarak indirgeme ve H ₂ S'den kükürdün geri kazanımı	488
4.23.5.2.2.4	SO ₂ olarak oksitleme ve SO ₂ 'den kükürt geri kazanımı	489
4.23.5.2.3	SRU çıkış gazının yaş gaz yıkaması.....	495
4.23.5.2.4	Depolanmış kükürdün gazlaştırılması	496
4.23.5.3	Hidrojen sülfürün ve hafif merkaptanın giderilmesi	497
4.23.5.4	Kükürt dioksit azaltım teknikleri.....	497
4.23.5.5	Kükürt geri kazanım birimlerinin performansları ve değişkenliği	505
4.23.6	VOC azaltım teknikleri.....	508
4.23.6.1	Kaçak VOC emisyonlarının önlenmesi, tespiti ve kontrolüne ilişkin teknikler...508	
4.23.6.1.1	Proses ve tesis tasarımıyla ilgili VOC emisyonlarını önleme/azaltma teknikleri.....	508
4.23.6.1.2	Tesis kurulumu ve devreye almasıyla ilgili VOC emisyonlarını önleme/azaltım teknikleri.....	510
4.23.6.1.3	Kaçak VOC emisyonlarının önlenmesi, tespiti ve kontrolüne ilişkin program	511
4.23.6.2	Buhar geri kazanım birimleri (VRU)	513
4.23.6.3	Buhar imhası (VD)	523
4.23.7	Gaz yakma (alev) bacaları	525
4.23.8	Kirlleticilerin azaltılması için SNO _x bileşik tekniği.....	531
4.23.9	Koku kirliliğinin önlenmesi ve kontrol teknikleri.....	535
4.24	ATIK SU ARITMA	537
4.24.1	Atıksuyun rafineri bünyesinde yönetimi.....	540
4.24.2	Acı su sıyırma (SWS).....	541
4.24.3	Atıksudaki hidrokarbonların kaynağında indirgenmesi ve geri kazanımı	545
4.24.4	Birincil arıtma - Çözünmeyen maddelerin giderilmesi.....	546
4.24.4.1	Adım 1 – Yağ giderme	547
4.24.4.2	Adım 2 – İlave yağ/su/ katı ayırıştırması.....	549
4.24.4.3	Adım 3 – Biyolojik arıtma	551
4.24.5	İlave İşlemler	556
4.24.6	Global rafineri atık su arıtma performansı	557
4.24.7	Kokuların azaltılması.....	571
4.24.7.1	AAT kaynaklı kokuların azaltılması	571
4.24.7.2	Su tampon tanklarından kaynaklanan kokuların azaltılması	572
4.25	ATIK YÖNETİMİ	574
4.25.1	Atık yönetimi programının oluşturulması	574
4.25.2	Çamur yönetimi ve arıtımı	575
4.25.3	Harcanmış katı katalizörün yönetimi	577
4.25.3.1	Katalizör tozunun kontrolü ve değerlendirilmesi	579
4.25.3.2	Katalizörün çamurlu dekantör yağından giderilmesi.....	579
4.25.4	Atıkları geri dönüştürme ve değerlendirme	580
4.25.4.1	Ağır artıkların arıtılması.....	580
4.25.4.2	Yağlı çamurlardan yağların geri kazanımının artırılması	581
4.25.4.3	Filtrasyon kilinin rejenerasyonu ya da imhası	581

4.25.4.4	Şartnameye uygun olmayan ürünlerin işlenmesi	581
4.25.4.5	Tesis dışı geri dönüştürme/değerlendirme	581
4.25.4.6	Atık yağlama yağlarının değerlendirilmesi	582
4.25.4.7	Laboratuvar numunelerinin geri dönüştürülmesi	582
4.25.5	Atıkların biyolojik bozunması	583
4.25.6	Atık depolaması.....	584
5	MEVCUT EN İYİ TEKNİKLERİN (MET) ÇIKARIMLARI	585
	Kapsam.....	585
	GENEL DEĞERLENDİRMELER	587
	Havaya yayılan emisyonlar için ortalama süreler ve referans koşullar.....	587
	Emisyonların yoğunluğunun referans oksijen düzeyine dönüştürülmesi	587
	Suya yayılan emisyonlar için ortalama süreler ve referans koşullar.....	588
	TANIMLAR	589
5.1	MADENİ YAĞ VE GAZ ARITIMINA İLİŞKİN GENEL MET ÇIKARIMLARI.....	591
5.1.1	Çevre yönetimi sistemleri.....	591
5.1.2	Enerji verimliliği	592
5.1.3	Katı maddelerin depolanması ve elleçlenmesi.....	592
5.1.4	Havaya yayılan emisyonları ve kilit proses parametrelerini izleme.....	593
5.1.5	Atık gaz arıtma sistemlerinin işletilmesi	594
5.1.6	Suya karışan emisyonların izlenmesi	595
5.1.7	Suya karışan emisyonlar.....	595
5.1.8	Atık üretimi ve yönetimi	597
5.1.9	Gürültü	597
5.1.10	Entegre rafineri yönetimine ilişkin MET çıkarımları	598
5.2	ALKİLASYON PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI.....	599
5.2.1	Hidroflorik asitli alkilasyon prosesi	599
5.2.2	Sülfürik asitli alkilasyon prosesi	599
5.3	BAZ YAĞI ÜRETİMİ PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	600
5.4	BİTÜM ÜRETİMİ PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI.....	601
5.5	AKIŞKAN TEZGENLİ PARÇALAMA PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	602
5.6	KATALİTİK REFORMASYON PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	606
5.7	KOKLAŞTIRMA PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	607
5.8	TUZ GİDERME PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	609
5.9	YANMA BİRİMLERİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	610
5.10	ETERLEŞME PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	616
5.11	İZOMERLEŞTİRME PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	617
5.12	DOĞALGAZ RAFİNERİSİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	618
5.13	DAMITMA PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	619
5.14	ÜRÜN ARITMA PROSESİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	620
5.15	DEPOLAMA VE ELLEÇLEME PROSESLERİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	621
5.16	VİSBREYKİNG VE DİĞER ISIL PROSESLERE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI.....	624
5.17	ATIK GAZDAKİ KÜKÜRDÜN ARITIMINA İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI.....	625

5.18	ALEVLERE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI.....	626
5.19	ENTEGRE EMİSYON YÖNETİMİNE İLİŞKİN MET ÇIKARIMLARI	627
5.20	HAVAYA YAYILAN EMİSYONLARIN ÖNLENMESİ VE KONTROLÜNE İLİŞKİN TEKNİKLERİN TANIMLANMASI.....	630
5.20.1	Toz.....	630
5.20.2	Azot oksitler (NO _x)	631
5.20.3	Kükürt oksitler (SO _x)	632
5.20.4	Bileşik teknikler (SO _x , NO _x , ve toz).....	633
5.20.5	Karbon monoksit (CO)	633
5.20.6	Uçucu organik bileşikler (VOC).....	634
5.20.7	Diğer teknikler	636
5.21	SUYA KARIŞAN EMİSYONLARIN ÖNLENMESİ VE KONTROLÜNE İLİŞKİN TEKNİKLERİN TANIMLANMASI.....	637
5.21.1	Atık su ön arıtımı	637
5.21.2	Atık su arıtma.....	637
6	YENİ ORTAYA ÇIKAN TEKNİKLER	639
6.1	RAFİNERİ FAALİYETLERİNE GENEL BAKIŞ	639
6.2	ALKİLASYON.....	640
6.2.1	Parafinlerin alkilasyonu	640
6.2.1.1	Sülfürik asit prosesi.....	640
6.2.1.2	Hidroflorik asit (HF) prosesi	640
6.2.1.3	Katı-asit teknolojisi	640
6.2.1.4	İyonik sıvılar (IL).....	644
6.2.2	Benzindeki benzen içeriğini azaltmayı amaçlayan alkilasyon	644
6.3	Baz yağı üretimi	645
6.4	Katalitik parçalama	646
6.5	Katalitik reformasyon	647
6.6	Koklaştırma.....	648
6.7	Enerji sistemi	649
6.8	Eterleşme.....	650
6.9	Hidrojen üretimi	651
6.10	Hidrojen tüketen prosesler	652
6.11	Hidro-parçalama.....	654
6.12	İzomerleştirme	655
6.13	Birincil damıtma	656
6.14	Ürün arıtma işlemleri	657
6.15	ATIK GAZ ARITMA	658
6.16	ATIK SU ARITMA	660
7	SONUÇ TESPİTLERİ VE İLERİDE YAPILACAK ÇALIŞMA İÇİN ÖNERİLER.....	661
8	EKLER	665
8.1	RAFİNERİ KONFIGÜRASYONLARI	665

8.1.1	Konfigürasyon 1: hidro-sıyırma + izomerleştirme birimi	666
8.1.2	Konfigürasyon 2: katalitik parçalayıcı konfigürasyonu	667
8.1.3	Konfigürasyon 3: hidro-parçalayıcı konfigürasyonu	668
8.1.4	Konfigürasyon 4: hidro-dönüşümlü ve EGKÇ’li karmaşık rafineri.....	669
8.2	RAFİNERİ HAM MADDELERİ, ARA ÜRÜNLERİ VE ÜRÜNLERİ.....	671
8.2.1	Ham petrol	671
8.2.2	Rafineri ara ürünleri ve ürünleri.....	673
8.3	BAZI TEKNİKLERİN UYGULANMASININ MALİYET ETKİNLİĞİ.....	676
8.3.1	Maliyet etkililik analizine ilişkin temel kavramlar	676
8.3.2	Ekonomi bağlamındaki REF MET-REF’te kullanılan temel kuram ve varsayımlar...	676
8.4	ZEOLİTLERİN TANIMI	677
8.5	ZEMİN VE YERALTI SUYU İZLEME - BİR ÖRNEK	678
8.6	HAVA EMİSYONLARI - ‘BALONCUK YAKLAŞIMI’: METODOLOJİ.....	683
8.6.1	DAHİL EDİLEN TÜM KAYNAKLARIN BELİRLENMESİ VE COĞRAFİ HARİTASININ ÇIKARILMASIYLA İLGİLİ ‘İYİ UYGULAMALARA’ DAİR EK A .	685
8.6.2	HACİMSEL GAZ TAHMİNİ HAKKINDA EK B	686
8.6.3	KÜTLE/ YÜK EMİSYONU TAHMİNİNE İLİŞKİN EK C.....	697
8.6.4	EK D BALONCUK İZLEME	698
SÖZLÜKÇE.....		699
I.	ISO ÜLKE KODLARI	699
II.	PARA BİRİMLERİ	700
III.	BİRİM ÖNEKLERİ.....	700
IV.	BİRİMLER.....	701
V.	KİMYASAL ELEMENTLER	702
VI.	BU DOKÜMANDA YAYGIN OLARAK KULLANILAN KİMYASAL FORMÜLLER.....	703
VII.	KISALTMALAR VE TEKNİK TANIMLAR	704
REFERANSLAR.....		709

Şekiller listesi

Şekil 1.1:	2010'a kadar rafineri sülfür dengesi eğilimi	5
Şekil 1.2:	Biyo-yakıt karışımı yüzdesi	5
Şekil 1.3:	Dünya biyo-etanol yakıt üretimi	7
Şekil 1.4:	Dünya biyo-dizel yakıt üretimi (Avrupa Biyo-dizel Kurumu, AB baromatresi, Biyo-yakıtlar Küresel Potansiyeller 2007).....	7
Şekil 1.5:	Küresel petrol ürünleri rafine etme verimleri	10
Şekil 1.6:	AB'ye ve AB'den önemli gazolin ve dizel ticareti	16
Şekil 1.7:	Avrupa rafinerilerinin coğrafik dağılımı	22
Şekil 1.8:	AB-27 rafinerilerinde çeşitli proseslerin kapasitesi (O&GJ 2011)	26
Şekil 1.9:	Ülke başına bazı Avrupa rafinerileri için Nelson karmaşıklık endeksi dağılımı	27
Şekil 1.10:	Nelson karmaşıklık endeksine göre AB+'da rafinerilerin dağılımı	27
Şekil 2.1:	Karmaşık petrol ürünü rafinerisinin genel planı	40
Şekil 2.2:	HF alkilasyon ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	43
Şekil 2.3:	Sülfirik asit alkilasyonu için basitleştirilmiş süreç akış şeması	44
Şekil 2.4:	Proses seçeneği ünitelerinin bir kombinasyonu ile bir yağlama yağı üretim tesisinin blok şeması	47
Şekil 2.5:	Bitüm üfleme ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	51
Şekil 2.6:	Sıvı katalitik parçalayıcı için basitleştirilmiş süreç akış şeması.....	55
Şekil 2.7:	Katalitik reformasyon ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması.....	57
Şekil 2.8:	Geciktirilmiş koklaştırma ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	60
Şekil 2.9:	Esnek koklaştırma için basitleştirilmiş süreç akış şeması	61
Şekil 2.10:	Rafinerilerde kullanılan soğutma sistemleri için basitleştirilmiş diyagramlar	62
Şekil 2.11:	Ham tuz giderici için basitleştirilmiş akış diyagramı	65
Şekil 2.12:	Yakıt gazı sistemi için basitleştirilmiş akış diyagramı	67
Şekil 2.13:	Ağır fuel-oil sistemi için basitleştirilmiş akış diyagramı	68
Şekil 2.14:	IGCC prosesi için blok akış şeması.....	70
Şekil 2.15:	Brülör besleme suyu hazırlığı ve buhar brülörünün tipik planı.....	72
Şekil 2.16:	MTBE üretim prosesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	74
Şekil 2.17:	TAME üretimi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	75
Şekil 2.18:	Gaz tesisinin bir bölümü için basitleştirilmiş süreç akış şeması	76
Şekil 2.19:	Damıtılmış Hidrojenle kükürt giderme ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	82
Şekil 2.20:	Hidro-parçalayıcı (devridaim ile tek aşama) için basitleştirilmiş süreç akış şeması	86
Şekil 2.21:	Hidro-dönüştürme prosesi (hareketli yatak) için basitleştirilmiş süreç akış şeması	87
Şekil 2.22:	Buhar metan düzeltme ile H ₂ üretiminin dört ana adımı	89
Şekil 2.23:	İzomerleştirme ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	94
Şekil 2.24:	Doğal gaz tesisinin genel blok diyagramı	97
Şekil 2.25:	Doğal gaz tesisinde kondensat ayırma	98
Şekil 2.26:	Doğal gaz tesisinin gaz dehidrasyonu	98
Şekil 2.27:	Polimerizasyon ünitesi için basitleştirilmiş şeması	99
Şekil 2.28:	Ham damıtma ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	102
Şekil 2.29:	Yüksek vakumlu damıtma ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	103
Şekil 2.30:	Merkaptan oksidasyon ekstraksiyon prosesi için basitleştirilmiş süreç akış diyagramı	105
Şekil 2.31:	Kostik basamaklama sisteminin basitleştirilmiş süreç akış diyagramı (merkaptan oksidasyon ekstraksiyon ve tatlandırma).....	106
Şekil 2.32:	Depolama tankları tiplerinin örnekleri	108
Şekil 2.33:	Visbreyking ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması	111
Şekil 2.34:	Termal gaz yağı ünitesinin basitleştirilmiş prosesi	111
Şekil 3.1:	Avrupa rafinerilerindeki belli emisyonlar ve tüketimlerini örneği	120
Şekil 3.2:	ABD'deki rafine etme prosesiyle dağılan tahmini primer enerji tüketimi	121
Şekil 3.3:	AB rafinerilerinin bir örneği için CO ₂ emisyonları ve tesisin karmaşıklığıyla kıyaslanmış belli enerji tüketimi	123
Şekil 3.4:	Özel enerji tüketiminin yükselen sırasıyla düzenlenmiş bir AB rafinerileri örneği için gaz yakıtlar kullanımı ve sülfür girdisinin dışarı verilen kısmı	123
Şekil 3.5:	Seçilmiş Avrupa rafinerilerinin özel su kullanımı verileri	124
Şekil 3.6:	Bir Avrupa rafinerileri örneğinin özel su kullanımı dağılımı	127
Şekil 3.7:	Özel emisyonlarının (beslemenin (g/t'u) bir işlevi olarak bir FCC ünitesi çalıştırmayan 12 Avrupa rafinerisi için NO _x -a katkıda bulunan ilgili ağırlıkları (beslemenin g/t)	129
Şekil 3.8:	Özel emisyonlarının (beslemenin (g/t'u) bir işlevi olarak bir FCC ünitesi çalıştıran 24 Avrupa rafinerisi için NO _x -a katkıda bulunan ilgili ağırlıkları (beslemenin g/t)	129
Şekil 3.9:	Konfigürasyon, karmaşıklık ve özgül enerji tüketiminin NO _x Emisyonları üzerinde etkisi	130

Şekil 3.10: Enerji tedarigi olarak kullanılan gaz yakıtların tesis NO _x emisyonları üzerindeki etkisi	130
Şekil 3.11: Avrupa rafinerilerinin bir örneğinden ortalama sülfür çıktısı dağılımı	133
Şekil 3.12: Sülfür yayma/ girdi oranının bir işlevi olarak bir FCC ünitesi çalıştırmayan 12 Avrupa rafinerisi için SO ₂ -ye katkıda bulunan ilgili ağırlıklar	139
Şekil 3.13: Özel emisyonlarının bir işlevi olarak bir FCC ünitesi çalıştıran 24 Avrupa rafinerisi için SO ₂ 'ye katkıda bulunan ilgili ağırlıkları	139
Şekil 3.14: Konfigürasyon, karmaşıklık ve ham kalitesinin SO ₂ emisyonları üzerinde etkisi	140
Şekil 3.15: Enerji tedarigi olarak kullanılan gaz yakıtların tesis SO ₂ emisyonları üzerindeki etkisi	141
Şekil 3.16: Avrupa rafinerileri için VOC'a özgü emisyon aralığı ve dağılımı	143
Şekil 3.17: 25 Avrupa rafinerisinin tüm enerji sistemi, FCC ve SRU ünitelerinden NO _x emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları	148
Şekil 3.18: 30 Avrupa rafinerisinin tüm enerji sistemi ve FCC ünitelerinden NO _x emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları	148
Şekil 3.19: 30 Avrupa rafinerisinin tüm enerji sistemi, FCC ve SRU ünitelerinden SO ₂ eşdeğer konsantrasyonları	149
Şekil 3.20: 36 Avrupa rafinerileri örneğinin KOI emisyonları dağılımı	156
Şekil 3.21: 29 Avrupa rafinerileri örneğinin BOI ₅ emisyonları dağılımı	156
Şekil 3.22: 21 Avrupa rafinerileri örneğinin TOC emisyonları dağılımı	156
Şekil 3.23: 34 Avrupa rafinerileri örneğinin askıda katı maddeler emisyonları dağılımı	157
Şekil 3.24: 26 Avrupa rafinerisi örneği için nitrojen bileşimi deşarjlarının yıllık ortalama konsantrasyonlarının dağılımı	157
Şekil 3.25: 27 Avrupa rafinerileri örneğinin nitrojen bileşiklerin özgül emisyonlarının dağılımı	157
Şekil 3.26: 21 Avrupa FCC ünitesi örneğinden NO _x yıllık ortalama konsantrasyonu	167
Şekil 3.27: 20 Avrupa FCC ünitesi örneğinden PM yıllık ortalama konsantrasyonu	168
Şekil 3.28: Avrupa FCC ünitesi örneğinden SO ₂ yıllık ortalama konsantrasyonu	169
Şekil 3.29: 41 Avrupa rafinerisi için Enerji Yoğunluğu Endeksi ve özgül enerji tüketimi	180
Şekil 3.30: Coğrafi menşelerine göre HFO'daki (vakum kalıntıları) sülfür ve nitrojen içerikleri	182
Şekil 3.31: Üye Devletlerin Komisyona rafinerilerdeki büyük yakma tesislerinin 2009 raporu	184
Şekil 3.32: Rafinerilerdeki LCP'den havaya emisyonlar: yükler ve ilgili konsantrasyonlar	184
Şekil 3.33: Bir Avrupa rafinerileri örneğinden NO _x yıllık ortalama eşdeğer konsantrasyonlarının dağılımı	186
Şekil 3.34: Bir Avrupa rafinerileri örneğinden SO ₂ yıllık ortalama eşdeğer konsantrasyonlarının dağılımı	188
Şekil 3.35: Petrol kok ticari prosesi	197
Şekil 3.36: 47 Avrupa yeri örneğinde çalıştırılan SRUların sülfür geri kazanım verimi aralığı	217
Şekil 3.37: Sızma konsantrasyonu ölçümü	228
Şekil 3.38: Sızdıran bir valfin torbalanması	228
Şekil 3.39: Bir OGI video kamerası	229
Şekil 3.40: Gaz sızıntısının tipik görselleştirilmesi	229
Şekil 3.41: DIAL prosesinin şeması	229
Şekil 3.42: DIAL ölçüm sistemi ile elde edilen tipik DIAL konsantrasyon haritası	231
Şekil 3.43: SOF ile ölçülen şekilde bir petrol rafinerisinden alkan emisyonlarının genel şekli (beyaz ok rüzgar yönünü göstermektedir)	232
Şekil 3.44: SOF kullanarak bir rafineri tankındaki yüksek sızıntı depolarının saptanması	232
Şekil 3.45: Koku profili belirlenmesi için metodolojide kullanılan başvurular	238
Şekil 3.46: Port-Jérôme (Fransa)'daki ExxonMobil rafinerisinin koklama profili	239
Şekil 4.1: FCC beslemesi hidrojenleştirilmesinden sonra besleme S içeriği ve SO ₂ emisyonlarının değişimi	267
Şekil 4.2: FCC beslemesi hidrojenleştirilmesinden sonra aylık ortalama SO ₂ emisyonları	268
Şekil 4.3: Bir katalitik parçalayıcının rejenaratör baca gazına uygulanan atık ısı brülörü ve ekspanderi	270
Şekil 4.4: FCC prosesi için düşük sürtünme katalizörün tipik yapısı	272
Şekil 4.5: 100 günden sonra düşük sürtünme katalizörün PM emisyonları (mg/Nm ³) üzerindeki etkisi	273
Şekil 4.6: Bir Avrupa FCC ünitesi için giriş sıcaklığının bir işlevi olarak SCR dönüşümü	275
Şekil 4.7: Bir Alman rafinerisinde SNCR'li bir FCC ünitesinden havaya emisyonlar	279
Şekil 4.8: FCC ünitelerinde NO _x üretiminin basitleştirilmiş kimyası	282
Şekil 4.9: Katalitik parçalama ünitelerindeki katkı maddeleri kullanımından elde edilen NO _x azaltımı	284
Şekil 4.10: Çeşitli katalizör katkı maddesi konfigürasyonlarında fazla O ₂ nin bir işlemi olarak tam yanma FCC NO _x emisyonları	285
Şekil 4.11: Tam yanma FCC ünitesindeki NO _x -azaltan katkı maddesi ile elde edilen performans	286
Şekil 4.12: Bir ABD (Teksas) rafinerisi FCC ünitesindeki ticari operasyonun ilk sonuçları-2007	288
Şekil 4.13: Çok eksenli türbülans tüpü teknolojisi kullanan bir TSS'nin şeması	290

Şekil 4.14:	Bir Alman FCC ünitesinde ESP ile elde edilen günlük ortalama PM konsantrasyonları	293
Şekil 4.15:	Bir Alman FCC ünitesinde ESP ile elde edilen günlük ortalama PM konsantrasyonları	294
Şekil 4.16:	Bir ESP ile donatılmış bir FCC ünitesinden rapor edilen toz emisyonları (izokinetik ölçümler) (TWG Anketi sayı 18).....	295
Şekil 4.17:	ESP takılmış bir Alman FCC ekipmanından sürekli denetimden rapor edilen günlük toz emisyonları dağılımı.....	296
Şekil 4.18:	Bir FCC sinter alaşım üçüncü aşama geri üfleme filtrenin performansı	299
Şekil 4.19:	Belli başlangıç konsantrasyonu profili için kısmı yanma bir FCC ünitesinde SO _x -azaltan katkı maddelerinin etkisini temsil eden grafik.....	302
Şekil 4.20:	%1,6 sülfür FCC besleme stoku ile SO _x -azaltan katkı maddelerinin performansı	303
Şekil 4.21:	%0,5 sülfür FCC besleme stoku ile SO _x -azaltan katkı maddelerinin performansı	303
Şekil 4.22:	SO _x -azaltan katkı maddeleri kullanan bir Fransız FCC ünitesinden SO ₂ emisyonları azalması	304
Şekil 4.23:	FCC SO _x azaltma katkı maddelerinin maliyetine karşılık SO _x genel azaltma hedefi	305
Şekil 4.24:	FCC üniteleri için SO _x azaltma katkı maddelerinin ekonomisi - genel maliyete bakış	306
Şekil 4.25:	FCC ünitelerinden SO ₂ emisyonlarının günlük değişimi: Tesis 1 ve Yz'nin örnekleri.....	316
Şekil 4.26:	FCC ünitelerinden SO ₂ emisyonlarının günlük değişimi: Tesis G ve XY'nin örnekleri.....	317
Şekil 4.27:	FCC ünitelerinden toz emisyonlarının günlük değişimi: Tesis XY ve S'nin örnekleri.....	318
Şekil 4.28:	FCC ünitelerinden NO _x emisyonlarının günlük değişimi: Tesis G ve N'nin örnekleri	319
Şekil 4.29:	Havaya emisyonların değişkenliği: Ortak bir bacası olan iki kalsinatörün (döner fırın) örneği .	327
Şekil 4.30:	Koklaştırma gazı arıtmalar.....	334
Şekil 4.31:	Rafineri yakıt gazı kompozisyonunun NO _x emisyonları üzerindeki etkisi (sadece mevcut tesisler için geçerli).....	350
Şekil 4.32:	Bir Avrupa rafinerileri örneği için yakıt karışımı kısmı ve özgül NO _x ve SO ₂ emisyonları arasındaki ilişki.....	351
Şekil 4.33:	2008 TWG veri örneğinde gaz yakma ve yağ sülfür içeriği yüzdeleri.....	352
Şekil 4.34:	Bağlı nitrojen konsantrasyonunun fuel oil yakmadan NO _x emisyonları üzerinde etkisi.....	355
Şekil 4.35:	havayı ön ısıtmanın yakıt gazı yakmadan NO _x emisyonlarının üzerindeki etkisi (sadece mevcut tesislerde geçerli)	358
Şekil 4.36:	Üç yakıt kullanan gaz tribünlerinden havaya emisyonların günlük değişimleri (örnek rafineri J-GT A -170 MW'den)	361
Şekil 4.37:	Doğal gaz ve rafineri yakıt gazı (%75 RFG) ile çalışan bir gaz türbününe buhar enjeksiyonu uygulamanın etkisi (75 % RFG)	361
Şekil 4.38:	Gaz yakan ve çoklu-yakıt-yakan yakma üniteleri için düşük NO _x brülörlerin rapor edilen performansı (Veriler Tablo 4.46'dan).....	368
Şekil 4.39:	Katalizör sisteminin şematik sunumu	384
Şekil 4.40:	Rafineride mevcut bulunan hidrojen üretim proseslerine ait H ₂ /CO oranı	401
Şekil 4.41:	ÇYS Modelinde Sürekli İyileştirme	407
Şekil 4.42:	Bir katalitik parçalama rafinerisi konfigürasyonuna ait proses suyu entegrasyonu şemasının örneği (10 Mt/yıl).....	412
Şekil 4.43:	Bir rafineriye ait optimize edilmiş su/atıksu yönlendirmesi örneğinin blok şeması.....	415
Şekil 4.44:	'Baloncuk yaklaşımının' tek 'sanal bacası'	418
Şekil 4.45:	Olumsuz meteorolojik koşulların tahminine yönelik emisyon yönetim sisteminin akış diyagramı - Donges'da bulunan Total rafinerisi örneği.....	424
Şekil 4.46:	Olumsuz meteorolojik koşulların tahminine yönelik emisyon yönetim sisteminin akış diyagramı - Notre-Dame-de-Gravenchon'da bulunan Esso rafinerisi.....	425
Şekil 4.47:	Kademeli damıtma biriminin proses akış şeması	433
Şekil 4.48:	Yüzer tavanlı tank örneği	448
Şekil 4.49:	Almanya'daki bir rafineride kullanılan harici yüzer tavanlı tanka ait çoklu sızdırmazlık elemanı örneği	450
Şekil 4.50:	Gaz yağları için bir hat-içi harmanlama sisteminin basitleştirilmiş şeması (motorin ve ısıtma yağı).....	461
Şekil 4.51:	Yaş gaz yıkama kulesinin toplama verimi	477
Şekil 4.52:	Amin arıtma biriminin basitleştirilmiş bir akış çizgesi	480
Şekil 4.53:	Sülfür geri kazanım (CLAUS) biriminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi.....	483
Şekil 4.54:	Artık gaz SCOT biriminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi.....	488
Şekil 4.55:	Cansolv rejeneratif yıkama prosesine genel bakış.....	498
Şekil 4.56:	Labsorb rejeneratif yıkama prosesinin basitleştirilmiş akış çizgesi	499
Şekil 4.57:	SuperClaus artık gazı arıtma birimiyle teçhiz edilmiş çift dizili bir SRU için günlük kükürt geri kazanım veriminin değişkenliği (veri seti 8).....	506
Şekil 4.58:	İki amin esaslı (SCOT) TGTU ile teçhiz edilmiş üç dizili bir SRU için günlük kükürt geri kazanım verimi ve bacadaki SO ₂ yoğunluğunun değişkenliği (veri seti 12).....	507
Şekil 4.59:	VRU aktif karbon adsorpsiyon prosesi	515
Şekil 4.60:	VRU membranlı ayrıştırma prosesi.....	515

Şekil 4.61:	Buhar geri kazanımı biriminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi.....	516
Şekil 4.62:	Bir VRU'dan (veri seti 12) havaya salınan emisyonların bir aylık süredeki değişkenliği ..	518
Şekil 4.63:	İki VRU'dan (veri seti 8 ve 9) havaya salınan emisyonların bir günlük süredeki değişkenliği ..	519
Şekil 4.64:	Bazı VRU teknikleri ve termal oksitleme ile ilgili sermaye maliyetleri (2001)	521
Şekil 4.65:	Gaz yakma sisteminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi	525
Şekil 4.66:	Gela rafinerisindeki SNOX proses akışı.....	532
Şekil 4.67:	Tipik rafineri atık su arıtma tesisinin proses akışı çizgesi	539
Şekil 4.68:	Bir acı su sıyrıcının basitleştirilmiş proses akış çizgesi (SWS)	542
Şekil 4.69:	API separatörü genel açıklama	547
Şekil 4.70:	Paralel levhalı ayırıcı (PPI) genel açıklaması	548
Şekil 4.71:	Nitrosomonas ve Nitrobacter türlerinin nitratlama toleransı	553
Şekil 4.72:	Bir rafineri sahasından günlük KOİ yoğunluğu değişimleri (FR-01)	561
Şekil 4.73:	Bir rafineri sahasındaki günlük KOİ yoğunluğu değişimleri (FR-02).....	562
Şekil 4.74:	KOİ yoğunluklarının günlük değişkenliğinin değerlendirilmesi	565
Şekil 4.75:	AKM yoğunluklarının günlük değişkenliğinin değerlendirilmesi	565
Şekil 4.76:	TPH yoğunluklarının günlük değişkenliğinin değerlendirilmesi	566
Şekil 4.77:	KOİ yoğunluklarının üç yıllık veri seti örneği (Saha 18)	566
Şekil 4.78:	AKM yoğunluklarının üç yıllık veri seti örneği (Saha 18)	567
Şekil 4.79:	KOİ yoğunluklarının yıllık değişimi.....	568
Şekil 4.80:	Elde edilen yıllık değerler ve KOİ yoğunluklarının günlük değişimleri	568
Şekil 4.81:	AKM yoğunluklarının yıllık değişimi	569
Şekil 4.82:	Elde edilen yıllık değerler ve TSS yoğunluklarının günlük değişimleri	569
Şekil 4.83:	TPH yoğunluklarının yıllık değişimi	570
Şekil 4.84:	Elde edilen yıllık değerler ve TPH yoğunluklarının günlük değişimleri	570
Şekil 4.85:	Çamur elleçleme ve yakma prosesinin basitleştirilmiş proses akış çizgesi.....	576
Şekil 6.1:	AlkyClean katı asit alkilasyon prosesinin basitleştirilmiş blok diagramı	641
Şekil 6.2:	AlkyClean katı asit alkilasyon prosesinin basitleştirilmiş tepkime/rejenerasyon biçimi ..	641
Şekil 6.3:	Başlıca biyoyakıt teknolojilerinin durumu	655
Şekil 8.1:	Şema 1: Hidro sıyırma + izomerleştirme birimi	666
Şekil 8.2:	Şema 2: Katalitik parçalayıcı konfigürasyonu.....	668
Şekil 8.3:	Şema 3: Hidro parçalayıcı konfigürasyonu	669
Şekil 8.4:	Şema 4: Hidro dönüşümlü ve EGKÇ'li karmaşık rafineri	670
Şekil 8.5:	Yeraltı suyu kirlenmesi durumundaki izleme ağı örneği	678
Şekil 8.6:	Yeraltı suyu izleme sisteminin uygulanmasına ilişkin temel adımlar.....	679
Şekil 8.7:	Akış yönünün tayini için iyi uygulama.....	680
Şekil 8.8:	Yeraltı suyundaki DNAPL atığı yer değiştirmesi örneği	680
Şekil 8.9:	Akış yönünü ve algısını gösteren yeraltı suyu seviyeleri haritası örneği (kriging enterpolasyonu)	681
Şekil 8.10:	Basitleştirilmiş sıvı katalitik parçalama (FCC) çizgesi	694

Tablo listesi

Tablo 1.1:	Coğrafi bölge başına ham petrol rezervleri ve tüketimi (1999 – 2012)	4
Tablo 1.2:	Ülke başına nakliyat için biyo-yakıt tüketimi (2009 - yağ eşdeğeri tonu)	6
Tablo 1.3:	Doğal gazın kanıtlanmış rezervleri (2012).....	9
Tablo 1.4:	Tüm dünyadaki gaz üretimi (1999 – 2012).....	11
Tablo 1.5:	Tüm dünyadaki gaz tüketimi (1999 – 2012).....	12
Tablo 1.6:	Madeni yağ rafinasyonu için AB + kapasite.....	13
Tablo 1.7:	Bölge başına ürün grubu tüketimi - 2002'den 2012'ye değişim.....	15
Tablo 1.8:	Tüm dünyadaki ürünlerin ithal/ ihracı (2009 – 2012).....	16
Tablo 1.9:	Madeni yağ ürün özelliklerinin değişimi	17
Tablo 1.10:	2009'da doğal gaz ithalleri.....	18
Tablo 1.11:	32 ülkede tahmin edilen teknik olarak geri kazanılabilen kaya gazı kaynakları	20
Tablo 1.12:	Ab-27'de farklı zaman dilimlerinde yapılan rafinerilerin yüzdesi	21
Tablo 1.13:	Ham damıtmanın bir yüzdesi olarak rafine etme konfigürasyonları	24
Tablo 1.14:	Ülke başına proses türlerinin sayısı	25
Tablo 1.15:	Yağ rafine etmenin AB-27 havaya emisyonlara katkısı (2007 – 2009).....	28
Tablo 1.16:	Ana hava kirleticiler ve bunların rafineriler tarafından yayılan ana kaynakları	29
Tablo 1.17:	Rafineriler tarafından üretilen ana su kirleticisi maddeler (parametreler)	32
Tablo 1.18:	Rafinerilerden salınan bazı su kirleticisi maddelerin değişimi	32
Tablo 1.19:	Rafineriler tarafından üretilen ana katı atıklar	33
Tablo 1.20:	Atık üretimi deklarasyonu.....	34
Tablo 2.1:	Rafineri üniteleri ve bunların ana ürünleri.....	41
Tablo 2.2:	Artık yağın metal içeriği	68
Tablo 2.3:	Hidro-arıtma işlemlerinin besleme stokları, istenilen ürünler ve proses hedefleri	80
Tablo 2.4:	Hidro-parçalama proseslerinin besleme stokları ve istenilen ürünler	80
Tablo 2.5:	500 ppm'den 30 ppm sülfüre yenileştirme işlemi örnekleri	83
Tablo 2.6:	30 ppm'den 10 ppm sülfüre yenileştirme işlemi örnekleri	83
Tablo 2.7:	Derin gaz yağı ve neft yağı kükürt gidermeden proses örnekleri.....	84
Tablo 2.8:	Tipik hidro-işleme işletme koşulları	84
Tablo 2.9:	Tipik hidro-parçalama işletme koşulları	86
Tablo 2.10:	Hidrojen üretme proseslerinde meydana gelen ana kimyasal reaksiyonlar.....	88
Tablo 2.11:	Kullanılan petrol kokunun bileşiminin ve oksijen üflenen akışkan yataklı bir gazlaştırma prosesindeki sentez gazı bileşiminin örneği	90
Tablo 2.12:	Besleme ve kimyasal mühendislik yaklaşımıyla gruplandırılmış dönüştürme teknikleri ..	112
Tablo 2.13:	Birkaç dönüştürme tekniğinin yaptığı son gelişme örnekleri.....	112
Tablo 2.14:	Avrupa'da atık yağın yeniden rafine edilmesi	114
Tablo 3.1:	Rafineri proseslerinin çevre hesapları.....	119
Tablo 3.2:	Seçilmiş AB rafinerileri için özgül enerji tüketimi ve ilgili diğer veriler	122
Tablo 3.3:	Bir grup Avrupa rafinerileri için su tüketimi verileri	125
Tablo 3.4:	58 Avrupa rafinerisi için NO _x emisyonları ve ana katkıda bulunan ünite verileri.....	131
Tablo 3.5:	43 Avrupa rafinerisi için PM, PM ₁₀ ve PM _{2.5} özgül emisyon aralıkları	132
Tablo 3.6:	49 Avrupa rafinerileri örneği için sülfür dengesi ve özgül havaya emisyonlar.....	135
Tablo 3.7:	67 Avrupa rafinerisi örneğinden bir ortalama olarak ana katkıda bulunan ünite tarafından SO ₂ dağılımı.....	136
Tablo 3.8:	57 Avrupa rafinerisi örneği için SO ₂ emisyonları ve ana katkıda bulunan üniteler	137
Tablo 3.9:	Batı Avrupa rafinerilerinde sülfür dağılımında eğilimler (veriler kt/yr cinsinde).....	139
Tablo 3.10:	43 Avrupa rafinerisi örneğinden yayılan uçucu organik bileşikler hakkında veriler	142
Tablo 3.11:	Kaçak emisyonların değerlendirilmesi için katmanlı ABD EPA metoduna göre emisyon faktörleri.....	144
Tablo 3.12:	Avrupa rafinerilerinden çeşitli maddeler için özgül hava emisyonu aralıkları	145
Tablo 3.13:	Avrupa rafinerileri örneği için NO _x emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları.....	147
Tablo 3.14:	Avrupa rafinerileri örneğinin SO ₂ emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları.....	150
Tablo 3.15:	Arıtmadan önce tipik rafineri atık suundaki temsili kirleticisi konsantrasyonları.....	152
Tablo 3.16:	Tipik rafineri giriş sıvısı/ atık suyu yıllık ortalama kompozisyonu ve yükü.....	153
Tablo 3.17:	48 Avrupa tesisi örneğinden ana organik kirleticiler ve askıda katı maddelerin emisyonları	154
Tablo 3.18:	51 Avrupa tesisi örneğinin nitrojen bileşiklerin emisyonları	155
Tablo 3.19:	Çeşitli alkilasyon teknikleri için tahmini yan gereksinimler ve kimyasal tüketim.....	158
Tablo 3.20:	Alkilasyon prosesleri tarafından üretilen hava emisyonları	158
Tablo 3.21:	Alkilasyon prosesleri tarafından üretilen atık su.....	159
Tablo 3.22:	Alkilasyon prosesleri tarafından üretilen katı atık	159
Tablo 3.23:	Asfalt ayırma ünitelerinin tüketim verileri.....	160

Tablo 3.24:	Asfalt ayırma ünitelerinin emisyon verileri	160
Tablo 3.25:	Aromatik ekstraksiyon ünitelerinin tüketim verileri	161
Tablo 3.26:	Aromatik ekstraksiyon ünitelerinin emisyon verileri	161
Tablo 3.27:	Yüksek basınçlı hidrojenleme ünitesinin tipik elektrik tüketimi	161
Tablo 3.28:	Solventli mum giderme ve aromatik ekstraksiyon ünitelerinin birlikte tipik elektrik tüketimi	161
Tablo 3.29:	Solventli mum giderme ünitelerinin emisyon verileri	162
Tablo 3.30:	Hidro-işlem ünitelerinin tipik elektrik tüketimi	162
Tablo 3.31:	Hidro-işlem ünitelerinin emisyon verileri	162
Tablo 3.32:	Bitüm üretme ünitelerinin emisyon verileri	163
Tablo 3.33:	Katalizör parçalama ünitelerinin tipik elektrik tüketimi	164
Tablo 3.34:	Katalizör parçalama ünitelerinde bulunan emisyon verileri ve faktörler (azaltma teknikleri ile ve olmaksızın techniques)	165
Tablo 3.35:	Katalizör parçalama ünitelerinden yayılan CO2 emisyonlarının aralığı ve örnekleri	165
Tablo 3.36:	Katalizör parçalama ünitelerinden CO örnekleri	166
Tablo 3.37:	Katalitik parçalayıcılardan parçacık madde emisyonları örnekleri	167
Tablo 3.38:	Besleme stoğu hidrojenle işlem görürken katalitik parçalayıcılardan üretilen partikül madde bileşiminin örneği	168
Tablo 3.39:	İki katalitik parçalayıcıdan diğer bileşiklerin 2008'de emisyon ölçümü örnekleri	170
Tablo 3.40:	Katalizör parçalama üniteleri tarafından üretilen atıksu emisyonları	170
Tablo 3.41:	Katalizör parçalama sırasında oluşan katı atıklar	170
Tablo 3.42:	Katalitik reformasyon için elektrik gereksinimlerinin örnekleri	171
Tablo 3.43:	Katalitik reformasyon ünitelerinden dioksijen emisyonları hakkında rapor edilen veriler	172
Tablo 3.44:	Geciktirmeli bir koklaştırma prosesinin elektrik gereksinimleri	173
Tablo 3.45:	Esnek koklaştırma prosesindeki elektrik gereksinimleri	173
Tablo 3.46:	Kalsinasyon ünitesindeki tipik elektrik gereksinimleri (güncelleme TWG 2010)	173
Tablo 3.47:	Kalsinatör siklon sistemlerinden yayılan PM için tipik boy dağılım profilleri	174
Tablo 3.48:	Koklaştırma ünitesinde oluşan çamurun tipik kimyasal karakterizasyonu	174
Tablo 3.49:	Bir rafinerideki soğutma ihtiyaçları	175
Tablo 3.50:	Sıcaklık aralığına göre tipik soğutma hizmeti	175
Tablo 3.51:	Tipik bir rafineriye ait farklı soğutma sistemlerinin çevresel etkisi	176
Tablo 3.52:	Tuz giderme prosesinin tipik çalışma koşulları	177
Tablo 3.53:	Tuz giderme prosesinde oluşan atıksuyun bileşimi	178
Tablo 3.54:	Bir rafineri içinde kullanılan yakıtların özellikleri	181
Tablo 3.55:	Bazı tipik ağır sıvı yağların kimyasal özellikleri	181
Tablo 3.56:	Rafineri yakıt gazı yakılan kazanlar ve fırınlardan havaya salınan emisyonlar	183
Tablo 3.57:	Ağır fuel oil ile yakılan elektrik santralinden havaya salınan emisyonlar	183
Tablo 3.58:	Rafineri sıvı kalıntısı yakan TOTAL Mitteldeutschland rafinerisi elektrik santrali havaya emisyonlar	185
Tablo 3.59:	Farklı yakıt türleri için CO2 emisyonu faktörleri	185
Tablo 3.60:	Mevcut tesisatlar için partikül madde emisyonu aralıkları	187
Tablo 3.61:	Eterleşme proseslerindeki yan gereksinimler	190
Tablo 3.62:	Hidrojen tüketimi verileri	192
Tablo 3.63:	Farklı hidrolojik arıtma işlemleri için yan gereksinimler	192
Tablo 3.64:	Hidrolojik işlemlerde kullanılan katalizörler	193
Tablo 3.65:	Hidrolojik arıtma ünitelerinin oluşturduğu havaya salınan emisyon örnekleri	194
Tablo 3.66:	Hidro parçalama ünitelerinin elektrik tüketimi	195
Tablo 3.67:	Buhar düzeltme ile ilgili elektrik gereksinimleri (büyük boy yeni ekipman)	196
Tablo 3.68:	Buhar düzeltmede hidrojen ürününün bileşimi	196
Tablo 3.69:	Kısmi oksidasyon besleme stoku olarak kullanılan bitümün özellikleri	197
Tablo 3.70:	Ağır yakıt gazlaştırma ile üretilen emisyon örneği	198
Tablo 3.71:	İzomerleştirme proseslerindeki elektrik gereksinimler	201
Tablo 3.72:	Bir adsorpsiyon prosesinin elektrik gereksinimleri ve kimyasal ihtiyaçları	201
Tablo 3.73:	Doğal gaz santrallerindeki yan gereksinim tüketiminin bir örneği (Norveç)	203
Tablo 3.74:	Sıklıkla doğal gaz prosesleriyle ilişkili olarak ortama yapılan salınımlar	204
Tablo 3.75:	Gaz tatlandırma ünitelerinin emisyon faktörleri	204
Tablo 3.76:	Polimerleştirme prosesindeki yan gereksinim tüketimi	206
Tablo 3.77:	Atmosferik ve vakum damıtma ünitelerinin yan gereksinim tüketimi	207
Tablo 3.78:	Ham petrol ve vakum damıtma üniteleri tarafından oluşturulan havaya salınan emisyonların örnekleri	208
Tablo 3.79:	Gazolin tatlandırma prosesinin tipik elektrik tüketimi	209
Tablo 3.80:	Katalitik mum giderme ünitelerinin tipik yan gereksinim tüketimi	209
Tablo 3.81:	Katalitik mum giderme prosesinden tipik emisyon	210

Tablo 3.82:	Yeraltı depolarının oluşturduğu atıksuyun örnekleri	212
Tablo 3.83:	Depolama tanklarının yakınındaki dört farklı kanalizasyon sisteminden alınan çamurun bileşimi tanks	213
Tablo 3.84:	Visbreykırın elektrik tüketimi.....	214
Tablo 3.85:	Visbreyking prosesleriyle oluşan havaya salınan emisyonlara örnek	214
Tablo 3.86:	Visbreykingde oluşan atıksuyun tipik bileşimi	215
Tablo 3.87:	Bir Avrupa tesisinde termal gaz yağı ünitesinin emisyon örneği.....	215
Tablo 3.88:	Sülfür geri kazanımı üniteleri tarafından oluşan havaya salınan emisyonların örnekleri ..	217
Tablo 3.89:	Yıllık bakım programına göre tutuşturma faaliyetinin değişimi	218
Tablo 3.90:	İşveçteki iki rafinerinin tutuşturma oranının örneği.....	218
Tablo 3.91:	41 Avrupa rafinerisinden atık su hacmi hakkında özet veriler.....	219
Tablo 3.92:	Rafineri çamurlarının analiz örnekleri	221
Tablo 3.93:	2007 ve 2009'da rafineri sektöründe atık rotaları ve nakilleri	222
Tablo 3.94:	W/w % olarak çeşitli kaynaklardan tükenmiş katalizörlerin kompozisyonu	223
Tablo 3.95:	Petrol rafinerilerinde en yaygın havaya emisyon denetlemesinin örnekleri	225
Tablo 3.96:	VOC saptama ve ölçme için ana mevcut metotlara genel bakış	227
Tablo 3.97:	Uygulanan ölçüm metoduna göre VOC türlerine genel bakış	227
Tablo 3.98:	Çeşitli yayılan bileşikler için DIAL duyarlılığı ve azami mesafe	230
Tablo 3.99:	Difüze VOC ölçüm tekniklerinin performans, maliyet, avantaj ve sakıncalarına genel bakış	233
Tablo 3.100:	Rafine etme faaliyetlerinde tipik olan bazı maddeler ve bileşiklerin koku eşikleri.....	236
Tablo 4.1:	Bu bölümde anlatılan her teknik için açıklaman.....	243
Tablo 4.2:	Bölüm 4'te ele alınan teknik sayısı (veya teknik ailesi).....	245
Tablo 4.3:	HF alkilasyon ünitesi için yatırım ve çalıştırma maliyeti örnekleri	247
Tablo 4.4:	H ₂ SO ₄ alkilasyon için elektrik ve kimyasal tüketimi örneği.....	249
Tablo 4.5:	H ₂ SO ₄ alkilasyon için yatırım ve çalıştırma maliyetleri örnekleri	249
Tablo 4.6:	Üç çoklu etkili asfalt ayırma seçeneği için enerji tasarrufuyla ilgili ekonomi	252
Tablo 4.7:	Baz yağı üretimi için esasen kullanılan solventlerin bazılarının özellikleri.....	254
Tablo 4.8:	Üç aromatik ekstrasyon prosesi arasında temel maliyet kıyaslaması.....	255
Tablo 4.9:	Mum giderme solvent geri kazanım üniteleri için tipik özgül elektrik tüketimi	257
Tablo 4.10:	Katalitik besleme hidro-işleme (tipik beslemeler atmosferik kalıntı ve vakum gaz yağdır)	268
Tablo 4.11:	Bazı tipik konfigürasyonlara göre 1,5 Mt/yr FCC ünitesinin hidro-işlemesiyle ilgili maliyet aralıkları.....	268
Tablo 4.12:	Üç Alman rafinerisi için is üfleme etkilerinin örnekleri	270
Tablo 4.13:	Altı FCC ünitesi için SCR ile elde edilen şekilde rapor edilmiş performanslar	275
Tablo 4.14:	FCC ünitelerine uygulanan SCR'nin ekonomisi.....	276
Tablo 4.15:	FCC tesisinden sonra Seçici katalitik redüksiyon (SCR) kurulması (ham gaz) için ana maliyet faktörleri.....	277
Tablo 4.16:	Üç FCC ünitesi için SNCR ile elde edilen şekilde rapor edilmiş performanslar	278
Tablo 4.17:	FCC ünitelerinde SCR ve SNCR'nin ekonomisi - 6 FCC ünitesinden örnekten maliyet etkinliği verileri 6 FCC.....	280
Tablo 4.18:	Bir FCC ünitesi için diğer NO _x kontrol teknikleriyle katalitik katkı maddelerinin maliyet kıyaslaması.....	283
Tablo 4.19:	ABD'de çalıştırılan tam yanan FCC ünitelerinde rapor edilen çeşitli NO _x katkı maddesi performansları.....	284
Tablo 4.20:	FCCLere uygulanan üçüncü aşama siklonlar için ekonomik veriler	291
Tablo 4.21:	FCCLere uygulanan ESPlerin ekonomik verileri.....	296
Tablo 4.22:	Çeşitli FCC filtreleme cihazların maliyet verileri	297
Tablo 4.23:	Yüksek enjeksiyon oranında SO _x -azaltan katkı maddeleri ile performans ve özel kaldırma maliyeti.....	306
Tablo 4.24:	İki sülfür azaltma tekniğinin ekonomisi: katkı maddeleri ve ıslak gaz yıkama - 6 FCC ünitesi örneğinden maliyet etkinliği verileri.....	307
Tablo 4.25:	Islak yıkayıcılar için jenerik elde edilebilir verimlilik ve emisyon seviyeleri	309
Tablo 4.26:	Bazı ABD FCC üniteleri için Islak Venturi yıkama performansları	309
Tablo 4.27:	Wellman-Lord rejeneratif yıkama ile elde edilebilir tipik performans	310
Tablo 4.28:	FCC ıslak gaz yıkama uygulaması için iyileştirme maliyeti.....	311
Tablo 4.29:	FCC ünitesi- çeşitli çıkış gazı rejeneratif olmayan ıslak yıkayıcılar için maliyet tahminleri	311
Tablo 4.30:	FCC uygulaması için rejeneratif ve rejeneratif olmayan ıslak yıkayıcılar arasında maliyet kıyaslaması	312
Tablo 4.31:	Bir Avrupa FCC üniteleri örneği için azaltma teknikleri ve rapor edilen performans verileri	315
Tablo 4.32:	Sıvı kaklaştırma için emisyon faktörleri	324

Tablo 4.33:	Petrol koku üretim tesislerinin emisyon değerleri (yeşil kokun kalsinasyonu)	325
Tablo 4.34:	Avrupa rafinerilerinde çalıştırılan kalsinatör örneğinden havaya emisyon	326
Tablo 4.35:	Enerji sistemindeki MET'in belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak tekniklerin ana kirleticiler üzerindeki olası etkisi	343
Tablo 4.36:	AB rafinerilerinde rapor edilen ısı değiş tokuşunu artırmak için yatırım örnekleri	346
Tablo 4.37:	Sıvı rafineri yakıtları olarak kullanılmaya uygun fraksiyonların sülfür, nitrojen ve metal içeriği	354
Tablo 4.38:	Bir sıvı rafinerisi yakıtı sülfür gideriminin maliyeti	355
Tablo 4.39:	Optimal brülöre ve tasarıma sahip fırınlardan ve kazanlardan yayılması beklenen CO emisyonları	357
Tablo 4.40:	Optimal brülöre ve tasarıma sahip fırınlardan ve kazanlardan yayılması beklenen NO _x emisyonları	357
Tablo 4.41:	Optimal brülöre ve tasarıma sahip fırınlardan ve kazanlardan yayılması beklenen parçacık madde emisyonları	357
Tablo 4.42:	Preimer teknikle gaz türbinlerinden beklenen havaya emisyonlar	359
Tablo 4.43:	Gaz türbinlerinden NO _x emisyonları - Avrupa rafinerileri örneğinden veriler	360
Tablo 4.44:	Avrupa rafinerilerindeki iki IGCC tesisinin ekonomisi	364
Tablo 4.45:	Enerji sistemlerine uygulanması değerlendirilecek NO _x kontrolü ve azaltma teknikleri	365
Tablo 4.46:	TWG tesis seviyesi ankette düşük-NO _x brülörlerin rapor edilen performansı	367
Tablo 4.47:	İyileştirme durumlarında çeşitli rafine etme şartları altında ölçülmüş tipik emisyon aralıkları	369
Tablo 4.48:	Norveç'teki doğal gaz santralinde çok-düşük-NO _x brülörlerinin son örneği	369
Tablo 4.49:	Düşük- ve çok düşük-NO _x brülörlerinin iyileştirilmesi için özel maliyet örnekleri	371
Tablo 4.50:	Farklı ekipman türleri için düşük ve ultra-düşük- NO _x brülörleriyle erişilen NO _x emisyonları	372
Tablo 4.51:	Sulandırıcı enjeksiyonu ile gaz türbinlerinin elde ettiği NO _x emisyonları	373
Tablo 4.52:	Farklı rafineri brülörleri için iyileştirilmiş SNCR ile elde edilen NO _x emisyonları	375
Tablo 4.53:	Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR) için örnekler ve ana maliyet faktörleri	376
Tablo 4.54:	99 MW rafineri brülörünün üre SNCR iyileştirmesi için maliyet değerlendirmesi (2009)	377
Tablo 4.55:	Yanma ünitesi NO _x azaltma teknikleri (SCR ve SNCR) için maliyet verileri	378
Tablo 4.56:	TOTAL Mitteldeutschland rafinerisinin elektrik santralinin gaz konsantrasyonu	380
Tablo 4.57:	Temiz gaz operasyonunda Seçici katalitik redüksiyon (SCR) için ana maliyet faktörleri	
Tablo 4.58:	Ham gazla çalışmada Seçici katalitik redüksiyon (SCR) için ana maliyet faktörleri	
Tablo 4.59:	Reformcu bir fırına SCR iyileştirmesi yapmak için yatırım maliyetleri (1998)	382
Tablo 4.60:	Yakma ünitesi SO ₂ azaltma teknikleri için maliyet verileri: ıslak gaz yıkayıcı ve rafineri fuel oil'ünün (RFO) yerine doğal gaz getirme arasında kıyaslama.	389
Tablo 4.61:	Bazı Avrupa rafinerilerinde yakma üniteleri örneğinden emisyon verileri	391
Tablo 4.62:	Rafinerilerin deşarjlarında izlenen tehlikeli maddelere örnekler	417
Tablo 4.63:	Saha düzeyindeki yönetimle SO ₂ emisyonları için azaltma seçenekleri örneği	421
Tablo 4.64:	Saha düzeyindeki yönetimle NO _x emisyonları için azaltma seçenekleri örneği	422
Tablo 4.65:	Doğal gaz tesislerindeki tipik AAT performansı	430
Tablo 4.66:	Polimerleştirme tesisinin tipik yan gereksinim tüketimi durumu	431
Tablo 4.67:	Katalitik yoğunlaştırma prosesinin tipik işletme giderleri	431
Tablo 4.68:	İki çeşit ham petrolün işlenmesi için aynı tesis kullanıldığında kademeli ham petrol damıtmada enerji tüketimi	434
Tablo 4.69:	ABD'de ham petrol hammaddesinin tonu başına tipik yan gereksinimler	434
Tablo 4.70:	Çeşitli benzin ve distilat tatlandırma prosesleri	440
Tablo 4.71:	200 kt çözücü özütlemeli parafin giderme biriminin maliyet verileri	443
Tablo 4.72:	Depolamadaki VOC kontrolleri	445
Tablo 4.73:	Tank konstrüksiyonunun çalışma hipotezi	449
Tablo 4.74:	Sızdırmazlık seçenekleri ve beklenen verimleri	449
Tablo 4.75:	Geçirimsiz membran kaplamaların farklı tanklara uyarlanmasıyla ilgili keşif bedelleri	454
Tablo 4.76:	Tipik ham petrol tankı temizliği ile ilgili yan gereksinimler	458
Tablo 4.77:	Tipik ham petrol tankı temizleme giderleri	458
Tablo 4.78:	Normal ve hidro-visbreykır arasındaki maliyet karşılaştırması	464
Tablo 4.79:	Farklı rafineleme birimlerindeki SCR uyarlamasının maliyet-etkililik verileri	473
Tablo 4.80:	Rafineri yakıt gazında elde edilebilen artık H ₂ S yoğunluğu	481
Tablo 4.81:	Aminle arıtmanın bazı yönlerine ilişkin çapraz-medya etkilerine genel bakış	481
Tablo 4.82:	Avrupa'daki sahalarda bulunan SRU'ların kükürt geri kazanımı verimi	484
Tablo 4.83:	SRU+TGTU tekniklerinin başlıca kategorilerine ait artımlı CO ₂ emisyonları	484
Tablo 4.84:	20 000 yıl/ton kapasiteli SRU'nun tipik emisyonları	485
Tablo 4.85:	Tipik yardımcı madde tüketimi	485
Tablo 4.86:	Mevcut iki evreli 100 ton/gün SRU'ya ilişkin iki tipik yükseltme projesinin maliyet örnekleri	486
Tablo 4.87:	Çeşitli TGTU proses ve konfigürasyonları için beklenen SRU performansları	490
Tablo 4.88:	TGTU'nun bir bölümüyle ilişkili çapraz-medya etkileri	491
Tablo 4.89:	Ana TGTU kategorilerinin beklenen geri kazanım verimleri	491
Tablo 4.90:	5 Alman rafinerisinde TGTU sonrasında ölçülen kükürt geri kazanımı aralığı	491

Tablo 4.91:	Yeni SRU'lar ile SRU yükseltmesinin arıtma kapasitesine göre maliyet örnekleri	492
Tablo 4.92:	Mevcut 100 yon/gün SRU kapasitesinin yükseltilmesi için nispi sermaye gideri	492
Tablo 4.93:	Hydrosulfreen TGT biriminin ayrıntılı işletme maliyetleri	493
Tablo 4.94:	Kükürt geri kazanım birimlerindeki üç adet SO ₂ azaltım tekniğinin ekonomisi - 7 SRU'dan oluşan bir örneklemden elde edilen maliyet-etkililik verileri	494
Tablo 4.95:	Dünyadaki ticari tesislerin yaklaşık sayısı	495
Tablo 4.96:	Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin sağladığı çevresel yararlar	500
Tablo 4.97:	Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin çapraz-medya etkileri	501
Tablo 4.98:	Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerine ait operasyonel veriler	502
Tablo 4.99:	Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin uygulanabilirliği	503
Tablo 4.100:	Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin ekonomisi	503
Tablo 4.101:	Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin uygulanmasının itici güçlerine genel bakış	504
Tablo 4.102:	Kükürtsüzleştirme proseslerinin uygulandığı örnek tesisler	504
Tablo 4.103:	Avrupa SRU'ları örnekleme için bildirilen kükürt geri kazanımı verimi	505
Tablo 4.104:	Buhar geri kazanım tesislerinin benzinlerin yüklenmesi sırasındaki emisyon değerleri	517
Tablo 4.105:	VRU teknikleriyle ilişkili çapraz-medya etkileri	517
Tablo 4.106:	Bazı VRU tekniklerinin uygulanabilirliğine ilişkin genel açıklama	520
Tablo 4.107:	3,5 g/Nm ³ 'te çalışan tek aşamalı adsorpsiyonlu VRU ile ilgili örnek maliyet verileri (2008)	521
Tablo 4.108:	Fransa'daki bazı VRU sahalarına ilişkin maliyet verisi örnekleri	521
Tablo 4.109:	VRU'lar için bildirilen sermaye bedelleri ve enerji spesifikasyonlarına örnekler	522
Tablo 4.110:	Rafineriye uygulanan VOC termal oksitleme kontrolü tekniği	524
Tablo 4.111:	Çeşitli yakma bacası sistemi uygulamaları	527
Tablo 4.112:	Yakma bacası gazı bileşiminin örnekleri	529
Tablo 4.113:	Norveç'teki bir rafineride kullanılan yakma bacası gazına ait NOX emisyonlarının faktörleri örneği	530
Tablo 4.114:	Birleşik Krallık'taki bir rafineride bulunan iki yakma bacasının tasarım koşulları örneği (2007)	530
Tablo 4.115:	SNOX'un 5 aylık işletimden sonra 72 saatlik bir deneme çalışmasından elde edilen performansı (Gela)	533
Tablo 4.116:	Ortalama işletme koşulları altındaki SNOX performansı (Gela)	533
Tablo 4.117:	SNOX performansı (OMV Schwechat)	534
Tablo 4.118:	Gela SNOX tesisinin 2003-2007 dönemine ait bakım giderleri (bin AVRO olarak)	534
Tablo 4.119:	Holborn rafinerisinde bulunan iki aşamalı acı su sıyırma biriminin performansı	543
Tablo 4.120:	Acı su sıyırıcılarının ekonomik performansı	544
Tablo 4.121:	API birimlerine ilişkin örnekleri	549
Tablo 4.122:	Flotasyon birimleriyle ilgili maliyet örnekleri	550
Tablo 4.123:	Fenol ve benzenin biyolojik nitratlama üzerindeki inhibisyon etkileri	554
Tablo 4.124:	Rafineri sahasındaki atık su arıtma tesisinin maliyet örneği	554
Tablo 4.125:	Rafineriler tarafından bildirilen atık su arıtma türü (CONCAWE anketi 2008)	555
Tablo 4.126:	Norveç'teki bir gaz rafinerisinde bulunan iki atık su arıtma prosesinin maliyetleri	555
Tablo 4.127:	AAT'leri için 2008 TWG veri toplama çalışmasında rapor edilen teknikler	557
Tablo 4.128:	Özel AAT'lerinde suya salındığı rapor edilen emisyon aralıkları (yüzde 50'lik dilimler) - 2008 TWG veri toplama çalışması	558
Tablo 4.129:	AB'deki 98 rafineride gözlemlenen raporlanmış su emisyonları (2010 araştırması)	559
Tablo 4.130:	Doğrudan deşarj kapsamındaki yerinde numune alma çalışması ölçümlerinden raporlanan emisyonlar (ESÇ çalışması 2008 – 2009)	560
Tablo 4.131:	Suya karışan emisyonlardaki değişim örnekleri	561
Tablo 4.132:	KOİ, AKM ve TPH için 30 rafineri sahasından alınan 50 veri setinden elde edilen sonuçlar	563
Tablo 4.133:	Yağlı su işlemlerinde kullanılan VOC kontrolleri (Kurulu ve Yeniden Uyarlanmış)	572
Tablo 5.1:	Havaya yayılan emisyonlar bakımından MET-AEL referans koşulları	587
Tablo 5.2:	SCR veya SNCR tekniklerinin kullanıldığı durumda yanma veya proses birimi için havaya yayılan amonyak (NH ₃) emisyonları için MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	595
Tablo 5.3:	Madeni yağın rafine edilmesinden kaynaklanan doğrudan atık su deşarjları bağlamındaki MET ile ilişkili emisyon düzeyleri ve MET ile ilişkili izleme sıklıkları (1)	596
Tablo 5.4:	Katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan NOX emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	603
Tablo 5.5:	Katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan toz emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	604
Tablo 5.6:	Katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan SO ₂ emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	605
Tablo 5.7:	Kısmi yanma kipi için katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan karbon monoksit emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	605
Tablo 5.8:	Yeşil kokun kireçleştirilmesi nedeniyle birimden havaya yayılan toz emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	608
Tablo 5.9:	Gaz türbininden havaya yayılan NOX emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	611

Tablo 5.10:	Gaz türbinleri hariç, gaz yakan yanma biriminden havaya yayılan NO _x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	611
Tablo 5.11:	Gaz türbinleri hariç, farklı yakıtları yakan yanma biriminden havaya yayılan NO _x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	612
Tablo 5.12:	Gaz türbinleri hariç, farklı yakıtları yakan yanma biriminden havaya yayılan toz emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	613
Tablo 5.13:	Gaz türbinleri hariç, rafineri yakıt gazı (RFG) yakan yanma biriminden havaya SO ₂ bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri.....	615
Tablo 5.14:	Gaz türbinleri ve sabit gaz motorları hariç, farklı yakıtları yakan yanma birimlerinden havaya yayılan SO ₂ emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri.....	615
Tablo 5.15:	Yanma biriminden havaya yayılan karbon monoksit emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri.....	615
Tablo 5.16:	Uçucu sıvı hidrokarbon bileşiklerinin yükleme ve boşaltma operasyonlarından havaya yayılan metan dışı VOC ve benzen emisyonlarının MET ile ilişkili emisyon düzeyleri...	623
Tablo 5.17:	Atık gaz kükürt (H ₂ S) geri kazanımı sistemi için MET ile ilişkili çevresel performansı düzeyleri.....	625
Tablo 5.18:	MET 57'nin uygulanması durumunda havaya yayılan NO _x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri.....	627
Tablo 5.19:	MET 58'in uygulanması durumunda havaya yayılan SO ₂ emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri	629
Tablo 6.1:	Üç alkilasyon prosesinin yan gereksinim ve kimyasal madde giderleri	643
Tablo 7.1:	Madeni yağ ve gaz arıtımına ilişkin MET-Ref incelemesinin önemli dönüm noktaları	661
Tablo 7.2:	Bölünmüş görünümüler	662
Tablo 8.1:	Ham petrol türlerinin ve bileşimlerinin örnekleri	671
Tablo 8.2:	Farklı ham petrolerin metal içeriği	672
Tablo 8.3:	Ham petrolerde bulunan metallerin ve diğer elementlerin içeriği aralığı	672
Tablo 8.4:	Bazı ham petrolerin içeriğinde bulunan belirli metallerin yayınlanmış diğer verilerle karşılaştırması.....	673
Tablo 8.5:	Petrol koku analizi örneği.....	675
Tablo 8.6:	SO ₂ emisyonlarının MET-AEL ve MET-AEPL değerleri	697
Tablo 8.7:	NO _x emisyonlarının MET-AEL ve MET-AEPL değerleri	697

KAPSAM

Bu MET-Ref Direktif 2010/75/Eu'nun Ek I'nin Bölüm 1.2'sinde belirtilen bazı endüstriyel faaliyetleri kapsar, yani:

- 1.2. Madeni yağ ve gazın rafine edilmesi.

Özellikle bu belge aşağıdaki prosesler ve faaliyetlerini kapsamaktadır:

Faaliyet	Faaliyete dahil olan alt-faaliyetler veya prosesler
Alkilasyon	Tüm alkilasyon prosesleri Hidroflorik asit (HF) Sülfürik asit (H ₂ SO ₄) ve katı-asit
Baz yağı üretimi	Asfalt ayırma, aromatik ekstraksiyon, balmumu işleme ve Yağlama yağı hidro-işleme
Bitüm üretimi	Depolamadan son ürün katkılarına tüm teknikler
Katalitik parçalama	Sıvı katalitik parçalama gibi tüm katalitik parçalama türleri.
Katalitik reformasyon	Sürekli, döngüsel ve yarı-rejeneratif katalitik reformasyon.
Koklaştırma	Geciktirmeli ve sıvı koklaştırma ve kok kalsinasyonu
Soğutma	Rafinerilerde uygulanan soğutma teknikleri
Tuz giderme	Ham petrolün tuzunun giderilmesi
Enerji üretimi için yakma üniteleri	Sadece geleneksel ve ticari yakıtları kullananlar hariç rafineri yakıtları yakan yakma üniteleri
Eterleşme	Motor yakıtı katkıları olarak kullanılan kimyasalların üretimi (örneğin MTBR, ETBE ve TAME gibi alkoller ve eterler)
Gaz ayırma	Hafif ham petrol fraksiyonlarının ayrılması (ör: Rafineri yakıt gazı (RFG), sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG))
Hidrojen-tüketen prosesler	Hidro-parçalama, hidro-arıtma, hidro-arıtma işlemleri, Hidro-dönüştürme, hidro-işleme ve hidrojenleme prosesleri
Hidrojen üretimi	Kismi oksidasyon, buhar reformasyonu, gaz ısıtılmış reformasyon, hidrojen saflaştırma
İzomerleştirme	Hidrokarbon bileşikler C ₄ , C ₅ ve C ₆ izomerleştirme
Doğal gaz tesisleri	Ng'nin sıvılaştırılması dahil doğal gaz (NG) işleme.
Polimerizasyon	Polimerleştirme, dimerizasyon ve yoğunlaştırma
Primer damıtma	Atmosferik ve vakum damıtma
Ürün arıtma	Tatlandırma ve ürün arıtma işlemleri
Rafineri malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi	Rafineri malzemelerinin depolanması, harmanlanması, yüklenmesi ve boşaltılması.
(Viskozite Azaltma) Visbreaking ve diğer termal çevrilmeler	Vizbreyking veya termal gaz gibi termal işlemler.
Atık gaz arıtımı	Havaya emisyonu azaltmak için teknikler
Atık su arıtımı	Salınmadan önce atık suyu arıtmak için teknikler
Atık yönetimi	Atık üretimini önlemek veya azaltmak için teknikler

Bu belge aşağıdaki aktiviteleri veya prosesleri ele almamaktadır:

- Ham petrol ve doğal gazın araştırılması ve üretimi;
- Ham petrol ve doğal gazın nakliyesi;
- Ürünlerin pazarlanması ve dağıtılması

Biyo-yakıtlarla ilgili olarak bu belge madeni yağ rafineri tesisi içinde geleneksel rafine etme ünitelerinde elleçlenmeleri ve proseslerini kapsar ancak üretimleri için olan özel biyolojik veya biyokimyasal proseslerini kapsamaz.

Kapsam

Son olarak TWG toprak iyileştirme tekniklerinin bu belgeye dahil edilmemesini düşünmüştür. Verilen neden bu tekniklerin emisyonları önlemek veya kontrol etmek için teknikler olmamasıdır. Bunlar toprak zaten kirlenmişken temizlemek için kullanılan tekniklerdir.

Bu belge diğer MET-Refleri tekrarlamadan kaçınma ihtiyacını göz önünde bulundurarak olabildiğince kapsamlı olmak için tasarlanmıştır. Rafineri sektörüne özel olan öncelikli bilgiler içerir. Bu özellikler aşağıdakiler manasına gelmektedir:

- Depolama, soğutma sistemleri, enerji verimliliği, denetleme, atık su ve atık gaz arıtma veya ekonomi hakkında genellikle uygulanabilir bilgiler ve çapraz medya etkileri diğer yatay MET-Reflerle ilgilidir ve bu belgede geliştirilmemiş veya içerilmemiş olabilir.
- Diğer dikey MET-Reflerde kapsanmış özel prosesler veya üniteler hakkında genellikle uygulanabilir ve özgül bilgiler kapsamamıştır veya bu belgede sadece kısmen kapsanmış olabilir, örneğin:
 - Düşük olefinler için buhar parçalayıcı, aromatiklerin üretimi (yani BTX), sikloheksan ve kümen, veya aromatiklerin alkilasyonu Büyük Hacimli Organik Kimyasallar (LVOC) MET-Refinde kapsanmıştır [85, COM 2003];
 - Buhar netan reformasyonu ile hidrojen üretimi Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar- Amonyak, Asitler ve Gübreler (LVIC- AAF) MET-Ref'inde kapsanmıştır [92, COM 2007]. Bu belge bu konu üzerinde jenerik bilgi içermek için seçilmiştir (Kimyasal MET-Refleri incelemek için IEF Stratejisi, Mart 2007 [250, COM 2007]).
 - Sadece ticari yakıtları yakarken enerji üretme teknikleri (yani brülörler ve fırınlar) Büyük Yakma Tesisleri (LCP) MET-Ref'inde kapsanmıştır [7, COM 2006].

Bu belgede kapsanan sektörle ilişkili olan diğer başvuru belgeleri aşağıdakilerdir:

Başvuru Belgesi	Konu
Ortak Atık Su ve Atık Gaz Kimyasal Sektöründe Arıtma/ Yönetim Sistemi (CWW)	Atık su yönetim ve arıtma teknikleri
Endüstriyel Soğutma Sistemleri(ICS)	Soğutma prosesleri
Ekonomi ve Çapraz-Medya Etkileri (ECM)	Tekniklerin ekonomisi ve çapraz-medya etkileri
Depolamadan emisyonlar (EFS)	Rafineri malzemelerinin depolanması, harmanlanması, yüklenmesi ve boşaltılması
Enerji Verimliliği (ENE)	Enerji verimliliği ve entegre rafineri yönetimi
Büyük Yakma Tesisleri (LCP)	Geleneksel ve ticari yakıtların yakılması
Büyük Hacimli İnorganik Kimyasallar- Amonyak, Asit ve Gübre Endüstrileri (LVIC-AAF)	Buhar reformasyonu ve hidrojen saflaştırma
Büyük Hacimli Organik Kimyasal Endüstrisi (LVOC)	Eterleşme prosesi (MTBE, ETBE ve TAME üretimi)
Atık Yakma (WI)	Atık yakma
Atık Arıtma (WT)	Atık arıtma
Denetimin Genel Prensipleri (MON)	Havaya ve suya emisyonların denetimi

Bu belgenin kapsamı sadece iş yerinde güvenliği veya ürünlerin güvenliğini ilgilendiren konuları içermez çünkü bu konular Direktif tarafından kapsamamaktadır. Bunlar sadece Direktifin kapsamı içindeki konuları etkiledikleri yerlerde ele alınmıştır.

1 GENEL BİLGİLER

1.1 Rafinerilerin amacı

Arıtmanın amacı, ham petrol ya da doğal gaz gibi doğal hammaddeleri kullanışlı ve satılabilir ürünlere dönüştürmektir. Ham petrol ve doğal gaz, değişen miktar ve bileşimlerde dünyanın birçok alanında bulunan doğal yollardan oluşmuş hidrokarbonlardır. Rafinerilerde, bu maddeler aşağıdakiler gibi farklı ürünlere dönüştürülmektedir:

- Araba, kamyon, uçak, gemi ve diğer ulaşım araçlarının kullandığı yakıtlar;
- Sanayi ve evsel kullanıma yönelik olarak ısı ve enerji üretimi için gerekli yakma yakıtları;
- Petrokimya ve kimya endüstrilerine yönelik hammaddeler;
- Yağlama yağları, parafinler/vakslar ve bitüm gibi özel ürünler;
- Isı (buhar) ve enerji (elektrik enerjisi) formundaki yan ürün olarak enerji.

Bu ürünlerin üretilmesi için, bu hammaddeler tek başına veya biyo-yakıtlarla bir karışım olarak bir dizi arıtma tesisinde işlenmektedir. Bu işleme ünitelerinin, destek üniteleri ve tesisleri de dahil olmak üzere ham petrolü ve doğal gazı ürüne dönüştürmek üzere birleştirilmesine arıtma adı verilmektedir. Ürün türüne göre piyasadaki talep, mevcut ham petrol kalitesi ve yetkili merciler tarafından belirlenen belirli gereklilikler, rafinerilerin büyüklüğünü, konfigürasyonunu ve karmaşıklığını belirlemektedir. Bu faktörler konuma göre değişebildiğinden, birbirinin aynı olan iki rafineri mevcut değildir.

1.2 AB'deki rafineri sektörü

1.2.1 Genel

Ekonomik ve siyasi anlamda dünya çapındaki arıtma endüstrisi büyük değişikliklerden geçmiştir. Son yıllarda petrol ve gaz arama ve üretimindeki çabaların artması ve bu faaliyetlerde erişilen maliyet azalmaları, dünyadaki bilinen rezervlerin belli bir düzeyde tutulmasıyla sonuçlanmıştır.

2006'da petrol ve gaz Ab-27'nin enerji tüketiminin sırasıyla %42 ve %23'ünü sağlamıştır. Avrupa'daki ilk ve ikinci en önemli enerji kaynaklarını temsil ederler. Nakliye için gerekli yakıtın %94 kadarı yağ ürünlerinden kaynaklıyken doğal gaz hizmetler ve ev kullanımı için enerji tüketiminin %36'nı ve elektrik üretmek için kullanılan enerjinin %20'sini temsil etmektedir.

Biyo-yakıtların nakliye sektöründe giderek artmasına rağmen AB-27 için 2000'den önce %0,2'den azdan 2006'da %1,78'e) rafinaj endüstrisinin sağlığı ve yaşamı bir bütün olarak endüstri için başarılı ve uluslararası olarak rekabetçi bir pozisyonu sürdürmek ve tüketicilere rekabetçi fiyatta ürünler sağlamak için kritik stratejik önemde olmaya devam etmektedir [8, EUROSTAT 2008].

1.2.1.1 Petrol rafine edilmesi

2012'de yaklaşık 4 400 milyon t/yıl toplam kapasite ile tüm dünyada 655 rafineri vardı. Dünyanın en büyük rafinaj bölgesi Asya'dır (%25) ve bunu Kuzey Amerika ve Avrupa (her biri yaklaşık %20) izlemektedir. Dünyadaki birinci rafinaj ülkesi ABD'dir ve bunu Çin, Rusya ve Japonya izlemektedir. [132, O&Gas Journal 2011]

Rafinaj endüstrisi 1973/1074'teki petrol krizinden beri çoğu zaman yapısal bir kapasite aşımından sıkıntı çekmiştir. Sadece 1980'lerin başı, 1990'ların başı ve 1990'ların sonunda bu zamanlardaki yüksek petrol fiyatlarından dolayı cazip marjlar elde edilmiştir. Ayrıca ağır rekabet, rafinaj endüstrisinin çevreye uyumu ve yönetmelik belirsizliği belli dönemlerde karlılıkta azalmaya katkıda bulunmuştur. Bu uzun süren resesyon petrol ve gaz şirketlerinin yukarı yönde ve aşağı yöndeki operasyonlarda üretim maliyetlerinde kesintiler, teknolojiye yenilikler ve organizasyonel yeniden yapılanma gibi önemli ayarlamalar yapmalarına yol açmıştır. Dizel talebini kapsamak için bazı önemli yatırımlar yapılmıştır (örneğin İspanya-Cartagena, Huelva'da Repsol ve Cepsa) Ancak 2008'de başlayan ekonomik kriz enerji ürünlerine talepte bir azalmaya yol açmıştır.

Avrupa'daki bazı rafineriler son 25 yıl içinde kapalı olsa da ham petrol işleme kapasitesi, temel olarak, son yıllarda, Avrupa'da %1-2'lik ürün talebindeki düşük fakat istikrarlı artışla başa çıkmak için başvuru 'kapasite kayması'yla (verimlilik artırma tadilatı, devirler arasında ekipman güvenilirliğindeki ve uzun döngülerdeki iyileştirme) 1990'lardan beri artış göstermiştir. 2005'ten beri tüm Avrupa talebinde bir istikrar hatta küçük bir azalma bile olmuştur. Tüm dünya seviyesinde 'kapasite kaymasının' her yıl küresel ölçekte altı ila on ilave rafinerinin faaliyete geçmesine eşdeğer olduğu tahmin edilmektedir.

Ekonomi uzmanları kapasite rasyonalizasyonuna düşük olasılıktan dolayı düşük marjlar öngörmektedir. Genel bir eğilim olarak yatırımlar arama ve sondaja doğru kaymıştır.

Uluslararası Enerji Acentesine göre %8'lik ilişkili kapasite düşüşü ile 2008-2013 dönemi içinde 15 Avrupa rafinerisi (CZ, FR, GE, IT ve UK'de) kapanmıştır. [279, IEA 2013]

Daha düşük çevre etkisi ile ulaştırma ürünleri için sürekli talep bağlamında Avrupa Birliği AB'nin fosil yakıt besleme stoğu ve yabancı ham maddeye bağımlılığını azaltmak için Biyo-yakıtlar, biyo-ürünler ve biyo-rafineriye yatırımı desteklemektedir.

1.2.1.2 Doğal gazın rafine edilmesi

Petrol ürünlerinin tüketimine paralel olarak Ab-27'de doğal gazın brüt iç tüketimi son on yılda giderek artarak 2005'te 446 Mtoe civarında bir zirveye ulaşmıştır. 2006 ve 2007'deki hafif azalmaya rağmen esasen termoelektrik gereksinimler tarafından hareketlenerek en az 2020'ye kadar +%1,8 civarında bir CAGR ile AB talebinin hala önemli derecede artması beklenmektedir.

Diğer yandan AB iç kaynaklı gaz üretimi son on yılda istikrarlı seyretmiştir ancak şimdi 2004'te başlayarak açık bir azalan eğilim göstermektedir. Bu üretimin bilhassa İngiltere, Hollanda, Almanya ve İtalya'da düşmesi beklenmektedir. Sonuç olarak AB-27'nin gaz ithaline bağımlılığı 2005'te %58 olan mevcut seviyeden 2025'te yaklaşık %81'e yükselebilir.

Bu içerik hem gazlı besleme stoku (Rusya, Hazar Denizi bölgesi, Kuzey Afrika ve Ortadoğu üretim sahalarından yeni boru hatları veya mevcut ağa boru hattı bağlantıları) hem de birkaç yeni LNG terminali için yeni altyapı ithalleri için önemli bir sayıda projeyi hareketlendirmektedir. Bazı yazarlara göre ithal edilen sıvılaştırılmış doğal gazın (LNG) alınması, depolanması ve son prosesine ayrılan 16 gaza dönüştürme tesisi AB'de 2008'de çalışır durumdaydı ve beşi daha inşa halindeydi. 35 yeni terminale kadarı düşünülme aşamasındaydı. [10, Ruggeri 2008], [11, Van Putten 2008], [12, Basolas 2008].

1.2.2 Besleme stoku

1.2.2.1 Ham petrol besleme stoku

1990'larda Avrupa'da istikrarlı bir üretimden sonra 2002'den beri azalan bir eğilim ve özellikle Kuzey Avrupa'da daha hafif (Kuzey Denizi) hamlara doğru bir kayma gözlemlenmiştir. Dünya ham petrol rezervleri, makul olarak uzunca bir süre boyunca (~40 yıl) hammadde kullanılabilirliğini garanti edecek gibi görünmektedir. Tablo 1.1 'de dünya rezervlerinin ve son on yıllık sürede coğrafi bölge başına düşen ham petrol tüketiminin bir özeti yer almaktadır.

Tablo 1.1: Coğrafi bölge başına ham petrol rezervleri ve tüketimi (1999 – 2012)

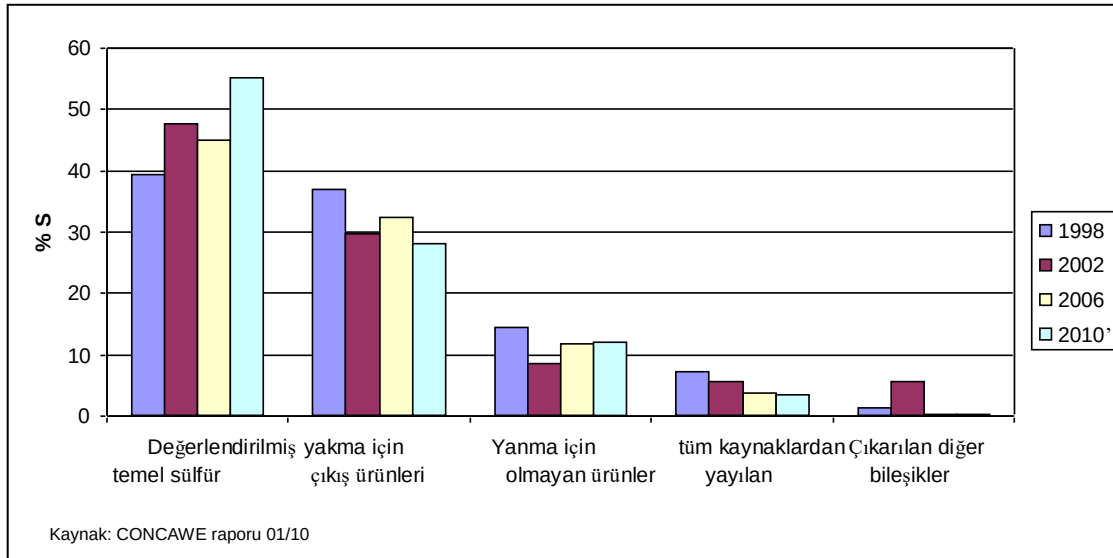
Petrolün kanıtlanmış rezervleri (bin milyon varil)	1999	2008	2009	2010'a	2011	2012	Toplamın 2012 payı
Kuzey Amerika	233	216	219	222	221	220	%13,2
Güney ve Orta Amerika	98	199	237	324	327	328	%19,7
Avrupa ve Avrasya	97	137	138	138	140	141	%8,5
Orta Doğu	686	754	753	766	798	808	%48,4
Afrika	85	120	123	125	127	130	%7,8
Asya Pasifik	40	42	41	42	41	41	%2,5
Toplam dünya rezervleri	1 239	1 468	1 511	1 617	1 654	1 668	%100
Tüketim (Günlük binlerce varil)							
Kuzey Amerika	23 467	23 860	22 959	23 464	23 397	23 040	%25,8
Güney ve Orta Amerika	5 023	5 892	5 921	6 222	6 405	6 533	%7,3
Avrupa ve Avrasya	19 589	20 017	19 149	19 057	18 974	18 543	%20,7
Orta Doğu	4 928	7 185	7 526	7 861	7 992	8 354	%9,3
Afrika	2 467	3 218	3 302	3 463	3 359	3 253	%3,6
Asya Pasifik	20 606	25 881	26 205	27 766	28 754	29 781	%33,3
Toplam dünya tüketimi	76 080	86 053	84 062	87 833	88 881	89 504	%100
<u>Kanıtlanmış petrol rezervleri:</u> jeoloji ve mühendislik bilgilerinin makul kesinlikle mevcut ekonomik ve çalışma şartları altında bilinen havzalardan gelecekte değerlendirilebileceğini gösteren miktarlar. <u>Tüketim:</u> iç talep artı uluslararası havacılık ve denizcilik depoları ve rafineri yakıtı ve kaybı. Yakıt etanol ve biyo-dizel tüketimi dahil edilmemiştir. Kaynak: [277, BP 2013]							

Kuzey Denizi ham petrollerinin piyasaya çıkışı ve bu hafif, düşük sülfürlü ham petrolerin üretimindeki sürekli artış, temel olarak Avrupa'daki rafinerilerde işlenen ham petrolerin ortalama sülfür içeriğinin azalmasından sorumludur. 1985 yılından bu yana, ortalama sülfür içeriği %1,0 ila 1,1 arasında dalgalanma göstermiştir. Bununla birlikte, Avrupa'daki her bir bölgede işlenen ham petrol türleri arasındaki farklılığın dikkate alınması gerekli olup Kuzey Batı Avrupa'daki rafinerilerde işlenen ham petrollerdeki S içeriği ortalama %1,17, Atlantik bölgesinde %0,91, Akdeniz'de %1,2 ve 'Diğerlerinde' ise % 0,64'tür. Rafinerilere giden ham petrol türünün kullanılabilirliği aynı değildir.

Bu farklar için bazı yerel faktörler aşağıdakilerdir:

- Düşük sülfürlü ham petrolün üretildiği petrol sahalarına yakın konum (Kuzey Denizinden Akdenize ham petrol için navlun 1 USD/ bbl kadardır, yani Kuzey Denizinden düşük sülfürlü ham petrol Akdeniz bölgesinde nadiren işlenir);
- Rafinerinin yüksek sülfürlü ham petroleri işlemek (ağır) için yetersiz sülfür giderme/iyileştirme kapasitesi ile donatılmış olması;
- Yüksek sülfürlü ürünlerin (örneğin bitüm, bunker yakıtı) satılabileceği piyasaların dışında olmak
- Düşük sülfürlü ham petrol kullanımında başka bir uzmanlaşma şekli (örneğin baz yağı üretimi).

Şekil 1.1 AB rafinerilerinde 2010'a kadar sülfür dengesini göstermektedir.



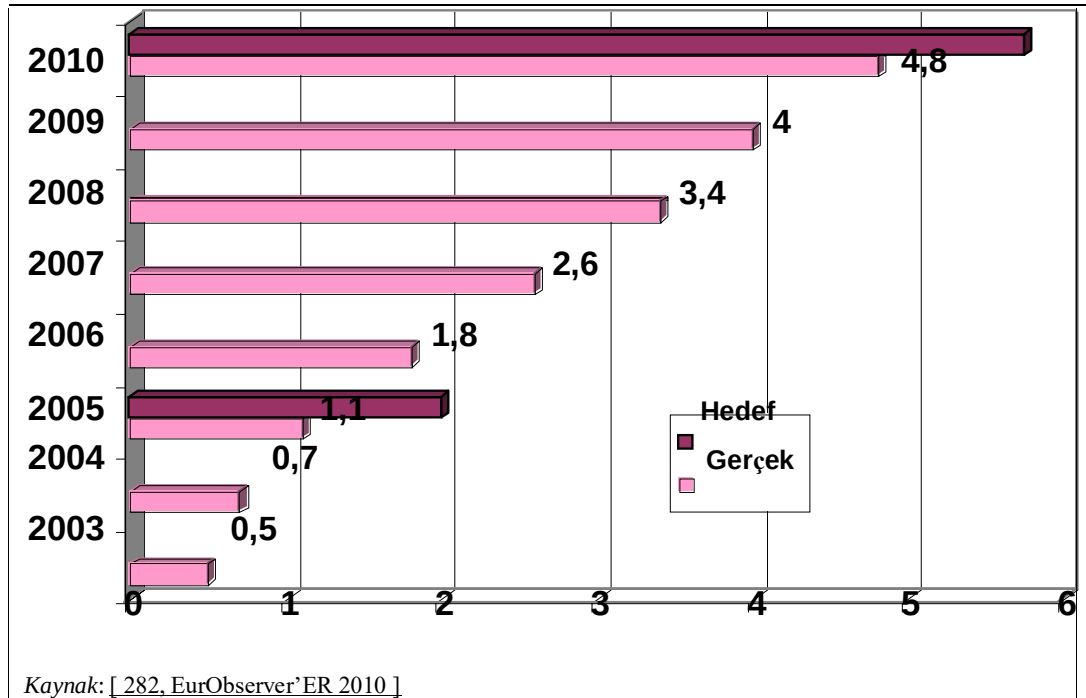
Şekil 1.1: 2010'A kadar rafineri sülfür dengesi eğilimi

1.2.2.2 Biyoyakıtlar besleme stoku büyümesi

Tüm dünyadaki özel destek politikaları fosil yakıt tüketiminin yerine biyo-yakıtı getirmeyi ve biyo-yakıt üretimini ve yerel piyasalarda genişlemesini teşvik etmeyi hedeflemektedir. Daha sonra ulaşım yakıtı olarak kullanılmak için petrol ürünleriyle karıştırılan bu ürünlerin çabuk büyüyen bir üretimi ile sonuçlanmaktadır.

Şekil 1.2 karıştırma için kotaya (%) karşın biyo-yakıtlar hakkındaki AB Direktifinin (2003/30/EC) koyduğu hedefi göstermektedir. Bu, büyük petrol şirketleri tarafından ticaretleştirilen ulaşım için olan bu ürünlerin Avrupa tüketiminde bir artışa yol açmıştır.

Tablo 1.2 2009 yılında petrol eşdeğeri tonu (toe) olarak ulaşım için biyo-dizel ve etanol tüketimini göstermektedir.



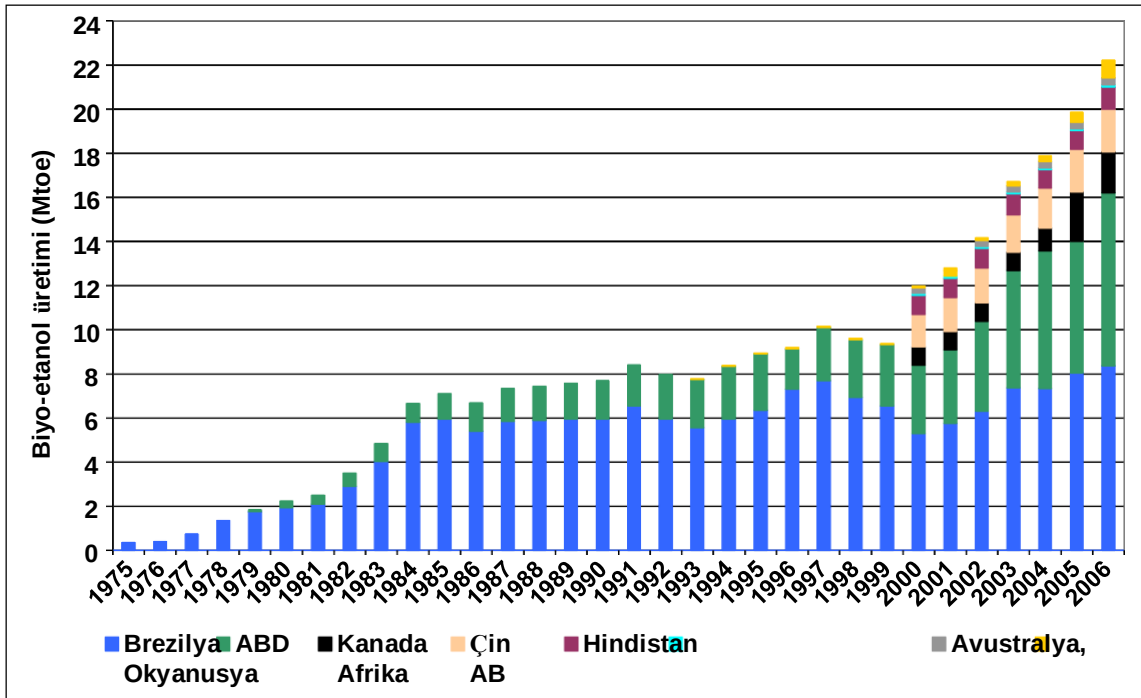
Şekil 1.2: Biyo-yakıt karışımı yüzdesi

Tablo 1.2: Ülke başına nakliyat için biyo-yakıt tüketimi (2009 - petrol eşdeğeri tonu)

Ülke	Biyo-etanol	Biyo-dizel	Diğerleri	TOPLAM
Almanya	581 686	2 224 349	88 272	2 894 307
Fransa	455 933	2 055 556		2 511 489
İtalya	118 014	1 048 988		1 167 002
İspanya	152 193	894 335		1 046 528
İngiltere	159 000	822 872		981 872
Polonya	136 043	568 997		705 040
Avusturya	64 249	424 901	13 369	502 519
İsveç	199 440	159 776	35 015	394 231
Hollanda	138 650	228 886		367 536
Belçika	37 577	221 252		258 829
Portekiz	0	231 468		231 468
Romanya	53 274	131 328		184 602
Macaristan	64 488	119 303		183 791
Çek Cumhuriyeti	51 097	119 809		170 906
Finlandiya	79 321	66 280		145 601
İrlanda	19 733	54,261		73 994
Slovakya	6 820	55 041		61 861
Yunanistan	0	57 442		57 442
Litvanya	14 091	37 770		51 861
Lüksemburg:	740	39 915	498	41 153
Slovenya	1 859	27 993		29 852
Kıbrıs	0	15 024		15 024
Bulgaristan	0	6 186		6 186
Letonya	1 120	3 570		4 690
Danimarka	3 913	243		4 156
Malta	0	583		583
Estonya	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	
TOPLAM AB-27	2 339 241	9 616 128	137 154	12 092 523
Kaynak: [282, EurObserver'ER 2010]				

Biyo-etanol

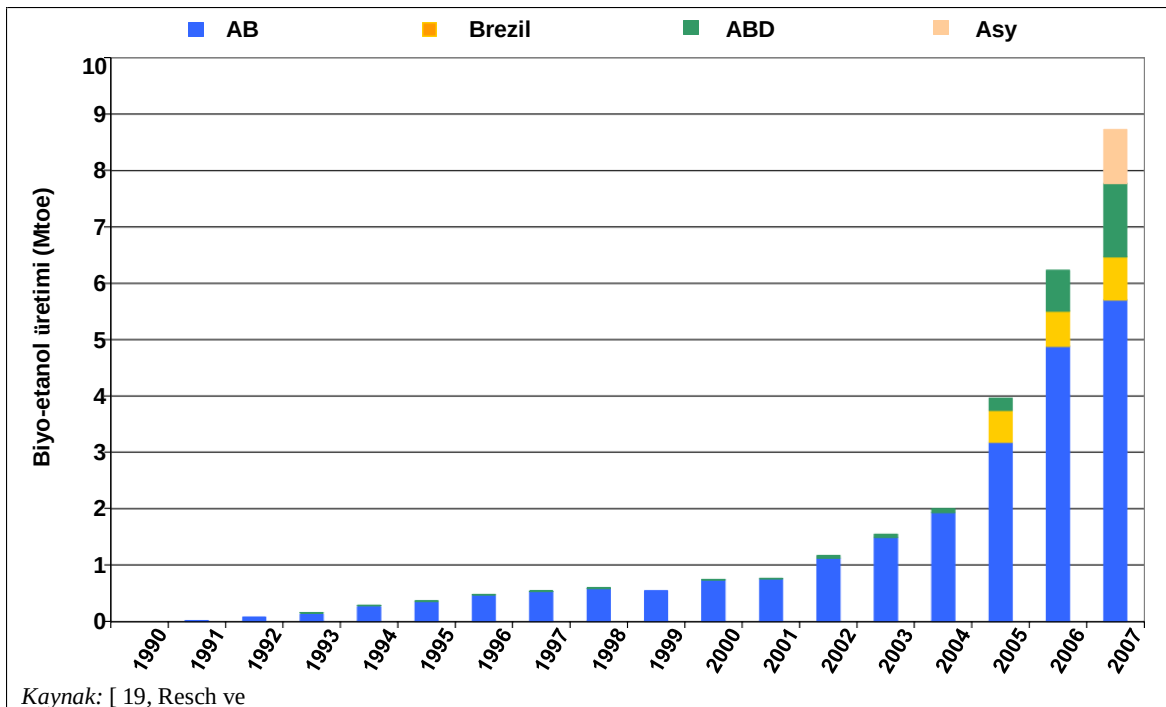
Şekil 1.3'te görüldüğü üzere tüm dünyada ABD ve Brezilya biyo-etanol üretiminde üstündür. 2006'da tüm dünyadaki üretim neredeyse yarısı ABD'de Orta batıda yetiştirilen mısır mahsulünden ülkenin yakıtının %2-3'ünü temsil edecek şekilde üretilmesiyle 22 Mtoe miktarındadır.



Şekil 1.3: Dünya biyo-etanol yakıt üretimi

Biyo-dizel

Şekil 1.4'te görüleceği gibi tüm dünyada kullanılan yakıtın küçük bir kısmı olmaya devam etmektedir ancak, özellikle biyo-dizelin toplam AB biyo-yakıt üretiminin %75'i olan (genellikle kolza ve ayçiçek yağından) Avrupa'da son yıllarda güçlü büyüme oranları yaşamıştır. 2006'da Avrupa Birliği 4,7 Mt (3,2 Mtoe) üreterek 2005'e kıyasla %66 büyüme yaşamıştır. 2007'de bu kapasite Avrupada 11 Mt (7,5 Mtoe) olarak iki katından fazla büyümüştür. Almanya dünyanın lider biyo-dizel üreticisi olarak son yıllarda dünya toplamının %40'ını yapmaktadır ve bunu Fransa ve İtalya izlemektedir.



Kaynak: [19, Resch ve

Şekil 1.4: Dünya biyo-dizel yakıt üretimi (Avrupa Biyo-dizel Kurumu, AB barometresi, Biyo-yakıtlar Küresel Potansiyeller 2007)

Avrupa Biyo-dizel Kuruluna göre belge yazılırken Avrupa dünyadaki en büyük biyo-dizel piyasasıdır. 2007’de Avrupa 7,5 Mm³’den (5,15 Mtoe) fazla biyo-dizel tüketmiştir. Aralık 2007’de Avrupa’ya biyo-dizel ithalleri 2006’dakinden %500 artışa karşılık gelen 0,8 Mt’a (0,6 Mtoe) ulaştı. 2007’de Avrupa’ya besleme stoku ithallerinin %50’den fazlası Rusya ve Ukrayna’dan gelerek 0,4 Mt’u (0,27 Mtoe) buldu.

1.2.2.3 Doğal gaz besleme stoku

2005’te kanıtlanmış dünya gaz rezervi mevcut oranlarda 60 yıl gaz üretimine eşitti. 2005’ten bu yana kanıtlanmış rezervler gaz tüketiminden daha hızlı arttı ve tahmin edilen rezervler 200 yıl tüketime eşdeğer miktarı temsil etmektedir.

AB-27’de tedarik edilen gazın en yüksek yüzdesi 2007’de toplam net tedariklerin (432 Mtoe) %37’sini kapsayan iç üretimden gelmektedir. Ana dış kaynaklar Rusya (%24), Norveç (%19) ve Cezayir’dir (%10). Dönem içinde AB-27 iç üretimindeki azalma esasen Norveç’ten büyüyen ithalatla telafi edilmektedir.

Tablo 1.3 kanıtlanmış doğal gaz rezervlerini göstermektedir (tanımlar için tabloya bakınız) [277, BP 2013].

Tablo 1.3: Doğal gazın kanıtlanmış rezervleri (2012)

	1989 sonunda	1999 sonunda	2009 sonunda	2012 sonunda	2012 Toplamdaki pay	Rezerv - üretim R/P Oranı (yıllar)
	Trilyon metre küp	Trilyon metre küp	Trilyon metre küp	Trilyon metre küp		
Toplam Kuzey Amerika	9,5	7,3	9,8	10,8	%5,9	12,1
ABD	4,7	4,7	7,7	8,8	4,8 %	12,5
Kanada	2,7	1,7	1,7	2	%1,1	12,7
Güney ve Orta Amerika	4,8	6,8	7,0	7,5	%4,1	42,8
Toplam Avrupa ve Avrasya	37	41,6	47,3	58,4	%31,7	56,4
Azerbaycan	Uygulanamaz	0,9	0,9	0,9	%0,5	57,1
Danimarka	0,1	0,1	0,1	-	-	-
Almanya	0,3	0,2	0,1	0,1	%0,1	6,1
İtalya	0,3	0,2	0,1	0,1	%0,1	7
Kazakistan	Uygulanamaz	1,2	1,3	1,3	%0,7	65,6
Hollanda	1,6	1,6	1,2	1,0	%0,5	16,3
Norveç	1,7	1,2	2,0	2,1	%1,1	18,2
Polonya	0,2	0,1	0,1	0,1	%0,1	28,3
Romanya	0,1	0,3	0,6	0,1	%0,1	9,3
Rusya Federasyonu	Uygulanamaz	29,8	31,1	32,9	%17,9	55,6
Türkmenistan	Uygulanamaz	2,3	7,3	17,5	%9,5	(*)
Ukrayna	Uygulanamaz	0,7	0,7	0,6	%0,3	34,6
Birleşik Krallık	0,6	1,3	0,3	0,2	%0,1	6
Özbekistan	Uygulanamaz	1,1	1,1	1,1	%0,6	19,7
Diğerleri Avrupa ve Avrasya	32,1	0,5	0,4	0,3	%0,2	29,2
Toplam Orta Doğu	37,8	54,7	75,9	80,5	%43,7	(*)
Toplam Afrika	8,5	11,4	14,8	11,5	%6,2	67,1
Toplam Asya Pasifik	9,5	12,1	15,2	15,5	%8,4	31,5
Toplam Dünya	107,1	134	170	184,2	%100	55,7

Kanıtlanmış rezervler: jeoloji ve mühendislik bilgilerinin makul kesinlikle mevcut ekonomik ve çalışma şartları altında bilinen havzalardan gelecekte değerlendirilebileceğini gösteren miktarlar.

Rezerv- üretim (R/P) oranı: herhangi bir yılın sonunda kalan rezervler bölü o yıldaki üretim. Sonuç aynı üretim hızında kalan rezervlerin ne kadar zaman yeteceği.

(*) >100 yıl

Kaynak: [277, BP 2013]

1.2.3 Avrupa rafine etme kapasitesi

1.2.3.1 Avrupa petrol rafine etme kapasitesi

Avrupa rafinerileri birincil işleme kapasitesindeki fazlalık ve bazı ‘uygunsuzluklar’ (üretim ve piyasa talebi arasındaki uyumsuzluk) ve dönüştürme kapasitesindeki fazlalık ile karakterize olmaktadır. Avrupa’daki aşağı akım sektörleri çok fazla motorin üreten çok fazla sayıda rafineri görülmektedir.

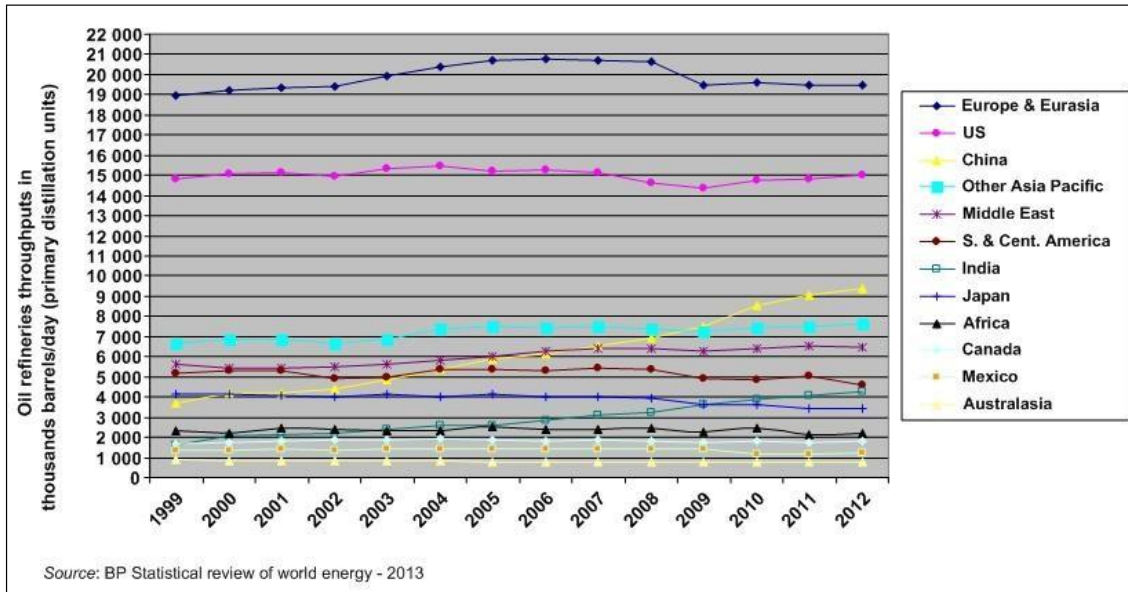
Tablo 1.6 proses türü başına Avrupa Birliği (AB-27) ve AB+ Ülkeler için Avrupa petrol rafinerilerinin üretim kapasitesini göstermektedir. AB+ Ülkeler bu belgeden bundan böyle ortak üye ve resmi aday Ülkelerle genişlemiş AB-27’ye karşılık gelecektir: Hırvatistan, Makedonya Eski Yugoslavya Cumhuriyeti (FYROM), Norveç, İsviçre ve Türkiye. 2013 başlarında AB-27’de çalışan 106 fabrikanın ham petrol kapasitesi yılda 1 milyar tondan aşağıydı. Bu, küresel kapasitenin tümünün %17’sine karşılık gelirken ABD kapasitesi tüm küresel kapasitenin %20’sidir. Avrupa tesislerinin ortalama bireysel kapasitesi dünyanın diğer yerlerine benzer olarak yaklaşık 7,9 Mm³/yıldır.

Bir kıyaslama olarak aynı zamanda ABD’de çalıştırılan 125 tesisin ham petrol rafinaj kapasitesi 1 milyar m³/yıl civarına ulaşarak 8,2 Mm³/yıllık bir bireysel ortalama kapasiteye yol açıyordu. Küresel seviyede 2012’de 5 milyar m³/yıl genel hap petrol kapasitesi için 7,8 Mm³/yıl ortalama bireysel kapasite ile 2012’nin başında 655 tesis çalıştırılıyordu [132, O&Gas Journal 2011].

1970’lerin petrol fiyatı şokundan sonra 1980’lerin başlarında rafinaj damıtma kapasitesi önemli derecede azaldı. Aynı zamanda, endüstri, akaryakıtı dönüştürmek ve hafif taşıt yakıtlarına olan talebi dengelemek için dönüştürme kapasitesine yoğun bir biçimde yatırım yapmak zorunda kalmıştır. İsim levhasına ait resmi rakamlar, 1995’in sonlarına doğru ufak çaplı ek kapasite düşüşleri göstermektedir. Bu durum, görünür damıtma kapasitesi kullanımını 1986 yılından bu yana talepte gerçekleşen yavaş bir düşüşle birleştiğinde, 1981’deki %60 gibi düşük bir noktadan 1997 yılında ortalama olarak %90’ın üzerine çıkarmış olup bu değerler kuzey Avrupa’da daha yüksek ve güney Avrupa’da ise daha düşüktür.

Başta büyük bir tedarik açığına sahip olan Almanya ve İspanya gelmek üzere, farklı ülkeler arasındaki tedarik ve talep dengeleri arasında farklılıklar mevcuttur. Liberya’da petrol ürünlerine olan talebin artması özellikle taşıt yakıtlarında AB ortalamasının epeyce üzerinde gerçekleşmiştir. Bununla birlikte, 1990’lı yıllarda petrol talebine olan artış, Akdeniz bölgesinin Avrupa’nın geri kalanına paralel bir seyir izlediğini göstermektedir.

Gelecek için, Komisyona göre [72, COM 2010] ve özgül modellemeye dayanarak, Ab+3’ün (İsviçre, Norveç ve Türkiye dahil) rafinaj kapasitelerini iyileştirmek için gereken yatırım 2005 ve 2030 arasında 17,8 milyar EURO’ya ulaşabilir (uluslararası denizcilik organizasyonu (IMO) için 3,3 dahil). Bu miktarlar esasen ekstra gaz yağı hidrojenle kükürt giderme ünitelerine ayrılacaktır. 2005-2030 dönemi için ticaret seviyelerini sabit tutarak CONCAWE tahminleri 29,2 milyar EURO yatırım gerektireceğini öngörmektedir.



Şekil 1.5: Küresel petrol ürünleri rafine etme verimleri

1.2.3.2 Avrupa doğal gaz rafine etme kapasitesi

Avrupa gaz rafinajı çıktısında ılımlı bir azalma olmuştur. Aşağıdaki tablolar 1999 - 2012 dönemi içinde gazın tüm dünyadaki üretimi ve tüketimi hakkında bazı gerekli bilgileri vermektedir. AB-27'den Üye Devletler italik olarak gösterilmiştir.

Tablo 1.4: Tüm dünyadaki gaz üretimi (1999 – 2012)

	Milyarlarca metre küp olarak ifade edilmiş üretim					2012 Toplamdaki pay
	1999	2009	2010	2011	2012	
Toplam Kuzey Amerika	748	807,4	821,1	866,5	896,4	%26,8
Bunda ABD	533	584,0	603,6	648,5	681,4	%20,4
Kanada	177	164,0	159,9	159,7	156,5	%4,6
Güney ve Orta Amerika	92	155,9	166,6	171,5	177,3	5,3 %
Toplam Avrupa ve Avrasya	913,4	958,8	1 031,2	1 039,9	1 035,4	%30,7
Azerbaycan	5,4	14,8	15,1	14,8	15,6	%0,5
Danimarka	7,8	8,4	8,2	7,1	6,4	%0,2
Almanya	17,8	12,2	10,6	10,0	9,0	%0,3
İtalya	16,0	7,3	7,6	7,7	7,8	%0,2
Kazakistan	6,6	17,8	17,6	19,3	19,7	%0,6
Hollanda	60,2	62,7	70,5	64,2	63,9	%1,9
Norveç	48,5	104,8	107,7	101,7	114,9	%3,4
Polonya	3,4	4,1	4,1	4,3	4,2	%0,1
Romanya	14,0	11,3	10,9	10,9	10,9	%0,3
Rusya Federasyonu	535,7	527,7	588,9	607,0	592,3	%17,6
Türkmenistan	20,6	36,4	42,4	59,5	64,4	%1,9
Ukrayna	16,4	19,2	18,1	18,6	18,6	%0,6
Birleşik Krallık	99,1	62,4	59,7	47,6	41,0	%1,2
Özbekistan	50,3	60,0	59,6	57,0	56,9	%1,7
Diğerleri Avrupa ve Avrasya	11,4	9,7	10,2	10,2	9,8	%0,3
Toplam Orta Doğu	195	407,3	472,7	518,7	548,4	%16,3
Toplam Afrika	119	200,4	214,3	211,2	216,2	%6,4
Toplam Asya Pasifik	263	439,6	486,5	483,6	490,2	%14,5
Toplam Dünya	2 330	2 970	3 192	3 291	3 364	%100,0

Kaynak: [277, BP 2013]

Tablo 1.5: Tüm dünyadaki gaz tüketimi (1999 – 2012)

	Tüketim Milyarlarca metre küp olarak ifade edilmiş					2012 Topla mdaki pay
	1999	2009	2010' a	2011	2012	
Toplam Kuzey Amerika	761	816	850	868	907	%27,4
Bunda ABD	634	649	682	691	722	%21,8
Kanada	87	95	95	101	101	%3
Güney ve Orta Amerika	90	137	152	156	165	%5
Toplam Avrupa ve Avrasya	967	1 050	1 130	1 106	1 083	%32,6
Bunda Avusturya	8,5	9,3	10,1	9,5	9,0	%0,3
Azerbaycan	5,4	7,8	7,4	8,1	8,5	%0,5
Beyaz Rusya	14,8	16,1	19,7	18,3	18,6	%0,6
Belçika	14,8	16,8	18,8	16,6	16,9	%0,5
Bulgaristan	3,0	2,3	2,6	2,9	2,7	%0,1
Çek Cumhuriyeti	8,6	8,2	9,3	8,4	8,2	%0,2
Danimarka	5,0	4,4	5,0	4,2	3,9	%0,1
Finlandiya	3,7	3,6	3,9	3,4	3,1	%0,1
Fransa	37,7	42,6	47,4	40,9	42,5	%1,3
Almanya	80,2	78,0	83,3	74,5	75,2	%2,3
Yunanistan	1,5	3,4	3,7	4,5	4,2	%0,1
Macaristan	11,0	10,2	10,9	10,4	9,7	%0,3
İrlanda	3,3	4,8	5,2	4,6	4,5	%0,1
İtalya	62,2	71,5	76,1	71,3	68,7	%2,1
Kazakistan	6,2	7,8	8,2	9,2	9,5	%0,3
Litvanya	2,4	2,7	3,1	3,4	3,3	%0,1
Hollanda	38,5	38,9	43,6	38,1	36,4	%1,1
Norveç	3,6	4,1	4,1	4,3	4,3	%0,1
Polonya	10,3	14,4	15,5	15,7	16,6	%0,5
Portekiz	2,3	4,7	5,1	5,2	4,7	%0,1
Romanya	17,2	13,3	13,6	13,9	13,5	%0,4
Rusya Federasyonu	352,8	389,6	414,1	424,6	416,2	%12,5
Slovakya	6,4	4,9	5,6	5,2	6,0	%0,2
İspanya	15,0	34,6	34,6	32,2	31,4	%0,9
İsveç	0,8	1,1	1,6	1,3	1,1	%0,05
İsviçre	2,7	3,0	3,3	3,0	3,2	%0,1
Türkiye	12,4	35,7	39,0	45,7	46,3	%1,4
Türkmenistan	11,0	19,9	22,6	25,0	23,3	%0,7
Ukrayna	70,9	47,0	52,1	53,7	49,6	%1,5
Birleşik Krallık	93,6	91,2	99,2	82,8	78,3	%2,4
Özbekistan	47,8	43,5	45,5	49,1	47,9	%1,4
Diğerleri Avrupa ve Avrasya	13,4	14,0	15,1	15,7	16,1	%0,5
Toplam Orta Doğu	181	345	377	395	412	%12,4
Toplam Afrika	52	100	108	114	123	%3,7
Toplam Asya Pasifik	270	497	560	594	625	%18,8
Toplam Dünya	2 320	2 944	3 176	3 232	3 314	%100,0
Dünya tüketim rakamları ve dünya üretim istatistiği arasındaki fark depolama tesislerindeki stoklardaki değişikliklerden dolayıdır.						
Kaynak: [277, BP 2013]						

Tablo 1.6: Madeni yağ rafinasyonu için AB + kapasite

Ülke	Mm ³ /yıl cinsinden şarj kapasitesi								
	Petrol rafinerisi sayısı	Ham petrol	Vakum damıtma	Koklaş tırma	Termal operasyon lar	Katalitik parçala ma	Katalitik reformasy on	Katalitik hidro-parçalama	Katalitik hidro-işleme
Avusturya	1	12,1	3,8		1,0	1,5	1,9		8,1
Belçika	4	42,9	14,5		1,7	7,8	6,1		39,9
Bulgaristan	1	6,7	2,9		1,2	1,4	0,2		3,7
Kıbrıs	0								
Çek Cumhuriyeti	4	10,6	4,6		1,0		1,6	2,0	6,0
Danimarka	2	10,1	1,3		3,7		1,3		2,5
Estonya	0								
Finlandiya	2	15,1	8,5		2,0	3,3	2,9	5,2	17,3
Fransa	11	86,9	35,1		6,8	18,1	12,7	4,2	68,4
Almanya	13	140,3	63,6	6,1	14,4	20,3	23,5	11,8	116,74
Yunanistan	4	24,5	8,8		2,8	4,4	2,9	2,5	21,0
Macaristan	1	9,3	4,5	1,0	0,8	1,4	1,7		7,0
İrlanda	1	4,1					0,6		2,6
İtalya	15	135,6	47,3	2,6	26,0	18,7	16,7	17,6	72,58
Letonya	0								
Litvanya	1	11,0	5,2		1,7	2,5	2,7		8,9
Lüksemburg:	0								
Malta	0								
Hollanda	5	68,9	40,8	2,4	5,3	5,9	8,6	11,5	59,0
Polonya	5	28,6	15,4			1,9	3,9	8,5	15,1
Portekiz	2	17,7	5,1		2,1	2,4	2,9	0,5	11,7
Romanya	9	31,2	15,9	4,0	2,2	6,4	3,6	0,1	13,8
Slovakya	1	6,7	3,2			1,0	1,2	2,4	5,1
Slovenya	0	0,8							
İspanya	10	73,8	24,0	3,5	8,7	11,1	11,4	7,6	47,9
İsveç	5	25,4	7,9		3,9	1,7	4,1	2,8	15,6
Birleşik Krallık	9	102,5	50,3	3,7	6,2	25,8	19,7	2,1	73,8
EU-27	106	864,8	362,6	23,4	91,5	135,4	130,2	78,9	616,7
% Dünya kapasitesi	%17	%17	%21	%9	%41	%16	%20	%25	%23
Hırvatistan	2	14,5	5,1	0,3	1,4	3,0	2,9	0,7	4,0
FYROM	1	2,9					0,6		1,3
Norveç	2	18,5		1,4	1,9	2,8	2,0		7,3
İsviçre	2	4,2				1,2	0,7		1,9
Türkiye	6	41,4	11,7		1,4	1,7	3,8	3,1	15,4
AB+	119	946,4	379,3	25,1	96,0	144,1	140,3	82,7	646,5
% Dünya kapasitesi	%19	%19	%22	%9	%44	%17	%21	%26	%24

Mm ³ /yıl cinsinden üretim kapasitesi (özellikle bahsedilen üniteler hariç)										
Ülke	Alkilasyon	Polimerleştirm e, dimerizasyon	Aromatikle r	İzomerleştirm e	Baz yağı üretimi	Eterleşme	Hidrojen (MNm ³ /d)	Kok (t/d)	Sülfür (t/d)	Bitüm
Avusturya				0,84		0,09			180	0,09
Belçika	1,02					0,22	2,79		971	1,54
Bulgaristan	0,15		0,12			0,05	0,29		63	0,09
Çek Cumhuriyeti			0,04	0,42	0,13	0,13	3,17		144	0,63
Danimarka				0,37						0,46
Finlandiya	0,45	0,03			0,31	0,33	4,53		540	0,39
Fransa	1,55	0,17	0,17	2,81	1,72	0,27	3,45		1 362	1,47
Almanya	1,79	0,48	4,17	5,47	0,83	0,76	21,86	3 813	2 914	3,52
Yunanistan	0,14	0,10	0,53	1,37	0,20	0,23	0,67		519	0,98
Macaristan	0,19		0,70	0,20	0,35	0,07	2,16	600	226	0,37
İrlanda				0,44			0,29		4	
İtalya	2,34	0,09	0,78	6,51	1,39	0,68	8,65	2 046	1 776	0,91
Litvanya		0,42		1,10		0,16	0,71		320	
Hollanda	0,9		4,00	0,51	0,67	0,16	10,16		1 726	0,62
Polonya	0,20		0,60	1,35	1,03	0,15	4,73		560	1,94
Portekiz	0,31		1,00				2,42		252	
Romanya	0,13		0,45	0,22	0,60	0,08	0,51	2 555	143	0,80
Slovakya	0,26		0,54	0,35	0,12	0,09	2,54		270	0,15
Slovenya										
İspanya	0,98		1,5	2,09	0,56	0,56	8,50	3 565	1 762	1,54
İsveç		0,20		1,66			1,52		334	1,59
İngiltere	5,35	0,79	0,85	6,99	1,39	0,23	3,60	2 400	792	1,65
AB-27	16	2	15	33	9	4	83	14 979	14 858	19
% Dünya kapasitesi	%13	%20	%19	%34	%20	%38	%21	%7	%18	%18
Hırvatistan			0,55	0,32	0,03			200	123	
FYROM				0,25						
Norveç		0,64		0,22				610	20	
İsviçre		0,22		0,37			0,79			
Türkiye				0,82	0,34		6,16	180	315	1,17
AB+	16	3	16	35	10	4	89	15 969	15 316	20
% Dünya kapasitesi	%13	%28	%20	%36	%21	%38	%22	%8	%18	%19
Tablo 1,6 için NB (birinci kısım): - Vakum damıtma bu belgenin primer damıtma bölümünde kapsamıştır. - Termal operasyonlar vizbreyking (bu belge içinde) ve termal parçalamayı (LVOC MET-Ref içinde) içermektedir. - Katalitik parçalama, hidro-iyileştirme ve hidro arıtma hidroşen tüketen proseslere dahil edilmiştir. Tablo 1,6 için NB (ikinci kısım): - Bazı rafineriler buna sahip olsa da aromatik üretimi LVOC MET-Refe dahil edilmiştir. Kaynak: [9, Koottungal 2008], [132, O&Gas Journal 2011], rTWG tarafından incelenmiştir, 2013										

1.2.4 Ürün piyasası

1.2.4.1 Petrol ürünleri

Avrupa piyasası petro-kimyasallar, kerosen ve dizel için büyüyen bir talep ve gazolin, hafif ısıtma yağı ve ağır akaryakıt için gerileyen bir taleple karakterizedir. Orta Doğu ve Asya'da artan kapasiteden dolayı süre giden bir rekabet vardır.

Otomotiv yakıtları durumunda ve Avrupa tesislerinin Asya haricinde dünyanın diğer her bölgesinden daha fazla orta damıtıklar üretmelerine (ortalamada) yol açan ilerici teknik uyarlamalarına rağmen (Tablo 1.7'de görüldüğü gibi), AB rafinerileri teknik tasarımlarından dolayı AB tüketicilerinin talep ettiği karışımı hala üretmemektedir. Dizel için mevcut talebi tatmin edememekteler ve aşırı gazolin üretmeye devam etmekte. Avantajlı vergilendirmeden dolayı dizel filosunun payı 1996'da %23'ten 2006'da %53'e yükselmiştir ve sonraki on yılda %60-65 artması beklenmektedir.

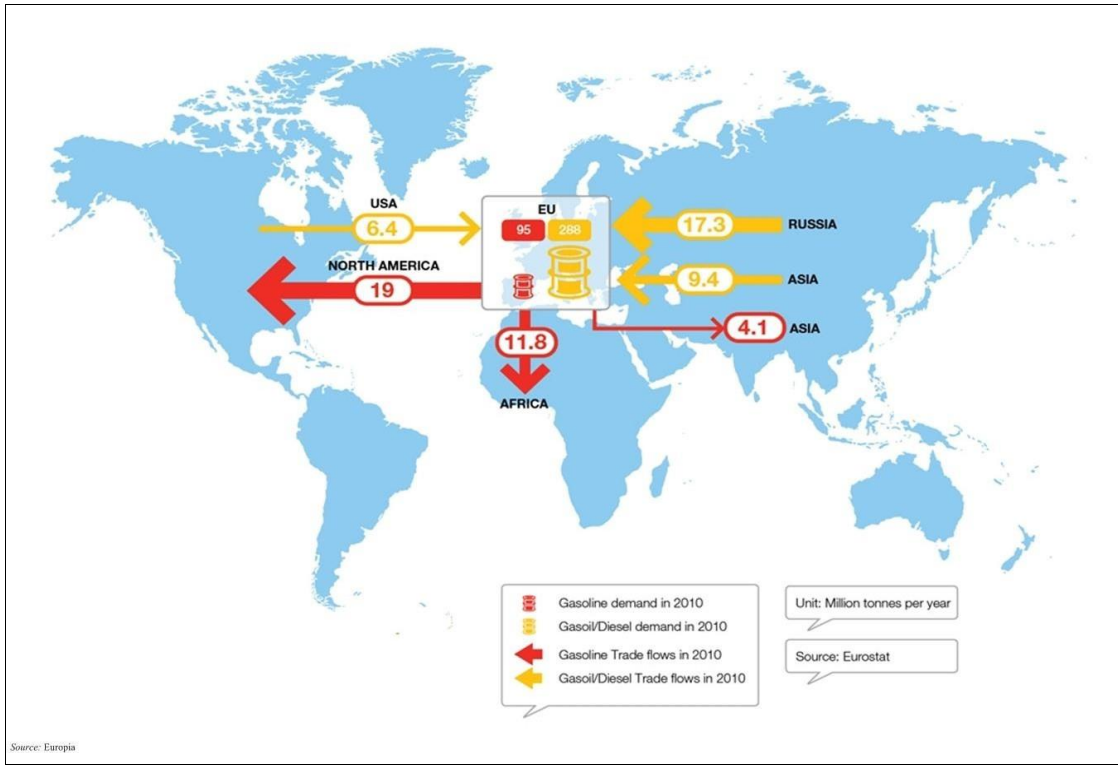
Tablo 1.7: Bölge başına ürün grubu tüketimi - 2002'den'ye değişim

Ürün Tüketimi (Günde binlerce varil)	Hafif damıtık		Orta damıtık		Fuel oil		Diğerleri	
	2002	2012	2002	2012	2002	2012	2002	2012
Kuzey Amerika	10 514	10 594	6 654	6 417	1 187	635	5 442	5 394
Bunda ABD	(9 167)	(9221)	(5735)	(5281)	(686)	(343)	(4172)	(3976)
Güney ve Orta Amerika	1 401	1 898	1 706	2 535	752	678	1 146	1 422
Avrupa	4 125	2 976	6 939	7 389	1 866	1 063	3 040	2 724
Eski Sovyetler Birliği	1 056	1 352	1 039	1 453	635	418	863	1 169
Orta Doğu	1 175	1 886	1 740	2 753	1 374	1 916	1 163	1 799
Afrika	602	873	1 135	1 641	388	431	443	577
Asya Pasifik	6 198	9 281	8 182	10 487	3 383	3 633	4 323	6 379
(Bunda Çin)	(1 359)	(3 182)	(1 785)	(3 741)	(783)	(820)	(1 335)	(2 477)
(Bunda Japonya)	(1 728)	(1 632)	(1 944)	(1 360)	(632)	(811)	(1 053)	(911)
Dünya	25 071	28 862	27 395	32 675	9 854	8 773	16 421	19 463
Hafif damıtıklar: havacılık, motor gazolin ve hafif damıtık besleme stoku (LDF) Orta damıtıklar: jet ve ısıtma kerosinleri, gaz ve dizel yağlar Fuel oil: denizcilik bunkerları ve doğrudan yakıt olarak kullanılan ham petrol. Diğerleri: rafineri gazı, sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG), solventler, petrol koku, yağlayıcılar, bitüm, parafin, diğer rafine ürünler ve rafineri yakıtı ve kayıp. Kaynak: [277, BP 2013]								

Komisyonu göre [72, COM 2010], Ab'de 1990 ve 2008 arasında petrol ürünü talebi karışımının değişikliği aşağıdadır:

- Jet yakıtı ve kerosen payı %5,5'tan %9,4'e artmıştır;
- Gaz yağı (ısıtma yağı değil dizel dahil) %17,7'den %31'e artmıştır;
- Gazolin payı %22,7'den %16,1'e düşmüştür;
- Ağır akaryakıt payı %16,3'ten %6,4'e düşmüştür.

Bu belgenin yazılma zamanında AB üretim-tüketim açıklığı hala rafine ürünlerin uluslararası ticaretiyle kapanıyordu. AB dizel ithal eder (çoğunlukla Rusya Federasyonundan) ve gazolin ihraç eder (çoğunlukla Amerika Birleşik Devletleri ve daha az ölçüde Afrika ve Orta Doğu'ya) Şekil 1.6'nın gösterdiği gibi bu ithal- ihraç AB piyasası 2005'te neredeyse dengede idi.



Şekil 1.6: AB'ye ve AB'den önemli gazolin ve dizel ticareti

Ancak ABD ve Orta Doğu ve Asya ülkeleri rafinaj kapasitelerini artırmaktadır. Ayrıca Kuzey Amerika'nın önemli bir dizel ihracatçısı olması beklenmektedir. Tablo 1.8'de 2009 yılı için petrol ürünlerinin toplam ihraç ve ithalleri verilmiştir.

Tablo 1.8: Tüm dünyadaki ürünlerin ithal/ ihracı (2009 – 2012)

Petrol ürünlerinin ithal/ihracı Yılda milyon ton	2009		2012	
	Ürün ithalleri	Ürün ihraçla rı	Ürün ithalleri	Ürün ihraçla rı
ABD	122,0	89,5	100,5	127,5
Kanada	15,3	25,7	10,1	29,7
Meksika	21,0	8,0	27,9	3,7
Güney ve Orta Amerika	41,3	54,4	67,7	33,1
Avrupa	152,0	72,9	142,8	85,9
Eski Sovyetler Birliği	3,2	105,1	5,5	122,2
Orta Doğu	10,5	91,6	26,8	98,5
Kuzey Afrika	10,0	25,3	15,0	22,3
Batı Afrika	12,1	5,3	11,4	11,3
Doğu ve Güney Afrika	5,7	0,3	12,5	0,7
Avustralasya	17,1	2,0	18,2	7,9
Çin	49,8	29,4	83,0	25,8
Hindistan	10,4	35,4	15,5	64,7
Japonya	35,3	16,5	48,2	10,6
Singapur	79,8	72,0	96,7	71,0
Diğerler Asya Pasifik	127,6	59,9	120,2	87,0
Toplam Dünya	714		802	
Not: Bunkerler ihracat olarak dahil edilmemiştir. Bölge içi hareketler (örneğin Avrupa'daki ülkeler arasında) hariç tutulmuştur.				
Kaynak: [71, BP 2010], [277, BP 2013]				

Rafine ürünlerin kalitesiyle ilgili olarak gazolinden kurşunun aşamalı çıkartılması tamamlanmıştır ve yeni şartlar (bakınız Tablo 1.9) her türlü otomotiv yakıtı, düşük aromatikler, özellikle benzen ve gazolin için sülfür içeriğinin azaltılması ve azalmış poliaromatik hidrokarbonlar ve dizelde daha yüksek setan numarası gerektirmektedir. Eğilim çevre kalitesi gereksinimlerinin tüm rafineri ürünleri için daha zorlayıcı hale gelmesidir. Ayrıca AB asitlenmesi sıvı yakıtın sülfür içeriğine ve bu nedenle rafinerilerde kullanılan yakıtın sülfür içeriğine de ek baskı getirmektedir. Bu yeni şartları karşılamak özellikle sülfür giderme kapasitesinde olmak üzere ek yatırım gerektirerek sektörün yeniden yapılanma sürecine daha fazla baskı eklemektedir.

Tablo 1.9: Madeni yağ ürün özelliklerinin değişimi

Rafineri ürünü	Birim	Ürün özelliği	2000	2005	2009
		2000'den önce			
Gazolin					
Sülfür	ppm	500 maksimum	150 maksimum	50 maksimum	10 maksimum
Kurşun	g/l	0,15	0,005 maksimum	10 maksimum	10 maksimum
Aromatikler	% v/v	yok	42 maksimum	35 maksimum	35 maksimum
Olefinler	% v/v	yok	18 maksimum	18 maksimum	18 maksimum
Aromatikler	% v/v		42 maksimum	35 maksimum	35 maksimum
Benzen	% v/v	5 maksimum	1,0 maksimum	1,0 maksimum	1,0 maksimum
100 °C'de buharlaşma (yaz)	%	65/70 maksimum	46 minimum	46 minimum	46 minimum
150 °C'de buharlaşma (kış)	%	yok	75 minimum	75 minimum	75 minimum
RVP, yaz	kPa	80	60 maksimum	60 maksimum	60 maksimum
Oksijen	%	2,5 maksimum	2,7 maksimum	2,7 maksimum	3,7
Metanol	% v/v		3	3	3
Etanol	% v/v		5	5	10
İzopropil alkol	% v/v		10	10	12
Ter-butil alkol	% v/v		7	7	15
İzo-butil alkol	% v/v		10	10	15
Eterler >C ₄	% v/v		15	15	22
Diğer oksijenatlar	% v/v		10	10	15
Dizel					
Sülfür	ppm	500 maksimum	350 maksimum	50 maksimum	10 maksimum
Setan numarası		49 minimum	51 minimum	51 minimum	51 minimum
15°C'de yoğunluk	kg/m ³	860 maksimum	845 maksimum	845 maksimum	845 maksimum
Damıtma %95 (v/v)	°C	370 maksimum	360 maksimum	360 maksimum	360 maksimum
Polisiklik aromatikler	% m/m	yok	11 maksimum	11 maksimum	8 maksimum
FAME - EN 14078	% v/v	yok	yok	yok	7 maksimum
Isıtma gaz yağı					2008
Sülfür	% m/m				0,1 maksimum
İç ağır fuel oil					
Sülfür	% m/m			2003	
SO _x emisyon kontrol bölgelerinde bunker fuel oili				IMO - 2003	
Sülfür	% w/w			1,5	

Denizcilik yakıtlarının sülfür içeriği ile ilgili Direktif 1999/32/EC'yi değiştiren 21 Kasım 2012 tarihli Direktif 2012/33/EU MARPOL Konvansiyonunun değiştirilmiş Eki VI kanalıyla Uluslararası Denizcilik Örgütü (IMO) altında kabul edilen deniz taşımacılığında kullanılan yakıtların sülfür içeriği için daha sıkı kuralları dikkate almayı hedeflemektedir.

Özellikle denizcilik yakıtları için daha sıkı sülfür sınırları getirmektedir:

- Sülfür Emisyonu Kontrol Alanları (SECAlar): 1 Temmuz 2010 itibariyle %1 ve 1 Ocak 2015 itibariyle %0,10
- SECAlar dışındaki deniz bölgelerinde: 1 Ocak 2012 itibariyle %3,5 ve 1 Ocak 2020 veya 2025 itibariyle %0,50 (2018’de kararlaştırılmak üzere).

1.2.4.2 Doğal gaz

2007’de büyük farkla doğal gazın dünyadaki en büyük ihracatçısı Rusya idi (200 milyar m³/yıl civarında) ve bunu 87 milyar m³/yıl ile Kanada ve Norveç takip ediyordu. İlk AB-27 ihracatçısı olan Hollanda 30 milyar m³/yıl ile dokuzuncu sırayı alıyordu.

Tablo 1.10, 2009 yılı için bölgeye göre doğal gaz ithallerini vermektedir.

Tablo 1.10: 2009’da doğal gaz ithalleri

Doğal gaz ithalleri	Boru hattı ithalleri (milyar m ³)	LNG ithalleri	Toplam ithaller
Kuzey Amerika	122,49	17,33	139,82
Güney ve Orta Amerika	12,49	3,28	15,77
Avrupa ve Avrasya	443,97	69,02	512,99
Avusturya	7,98	–	7,98
Belçika	15,01	6,53	21,54
Bulgaristan	2,64	–	2,64
Hırvatistan	1,20	–	1,20
Çek Cumhuriyeti	9,40	–	9,40
Estonya	0,71	–	0,71
Finlandiya	4,10	–	4,10
Fransa	35,99	13,07	49,06
Almanya	88,82	–	88,82
Yunanistan	2,55	0,74	3,29
Macaristan	8,10	–	8,10
İrlanda	5,08	–	5,08
İtalya	66,41	2,90	69,31
Letonya	1,19	–	1,19
Litvanya	2,77	–	2,77
Hollanda	17,21	–	17,21
Polonya	9,15	–	9,15
Portekiz	1,59	2,82	4,41
Romanya	2,05	–	2,05
Slovakya	5,40	–	5,40
Slovenya	0,89	–	0,89
İspanya	8,99	27,01	36,00
İsveç	1,31	–	1,31
Birleşik Krallık	30,88	10,24	41,12
Avrupa ve Avrasyanın geri kalanı	114,55	5,71	120,26
Orta Doğu	30,42	0,89	31,31
Afrika	5,25	–	5,25
Asya Pasifik	19,16	152,27	171,43
Toplam	633,77	242,77	876,54

Kaynak: BP Dünya Enerjisinin İstatiksel İncelemesi 2010

Geleneksel olmayan gaz Hidrolik kırılma ile birlikte yatay sondaj kullanımı üreticilerin düşük geçirgenlikte jeolojik formasyonlardan, özellikle şist formasyonlarından karlı olarak doğal gaz üretme becerisini büyük derecede artırdı.

Petrol ve gaz üretimini hareketlendirmek için kırılma tekniklerinin uygulanması denemeler ondokuzuncu yüzyıla uzansa da 1950’lerde hızla büyümeye başladı.

Kaya gazı (aşağıdaki tanıma bakınız) doğal gaz piyasaları için ‘çığır açan’ haline geldi. Yeni kayalarda faaliyetlerin yaygınlaşması Birleşik Devletlerde kuru kaya gazı üretimini 2000’de 11 milyar metre küpten 2010’da 136 milyar metre küpe veya ABD’nin kuru gaz üretiminin %23’üne artırdı. Islak kaya gazı ABD toplam doğal gaz rezervlerinin %21’ini oluşturduğu 2009 yıl sonunda yaklaşık 1 700 milyar metre küp artarak şimdi 1971’den beri en yüksek seviyesine geldi.

Böylece tanımlanan kaya gazı kaynaklarını diğer gaz kaynaklarına eklemek toplam dünya kazanılabilir gaz kaynaklarını %40’tan fazla ile 640 000 milyar metre küpe artırdı.

Kaya gazı su, kum ve kimyasal katkıların yüksek basınçta enjeksiyonu ile hidrolik kırma teknikleri ile çıkarılır ve bu nedenle çevresel etkilerin göz önünde bulundurulması gerekir.

Bu teknikler hakkında bazı faydalı tanımlar sağlanmıştır:

- Kaya gazı- oldukça küçük gözenek alanlarında depolanmış veya çoğunlukla dayanıklı kil ve silttaşından oluşan kaya içindeki organik materyale bağlanmış doğal gaz.
- Sıkı gaz - kumtaşı, silttaşı veya kireçtaşı gibi düşük geçirgenlikte yer altı formasyonlarında küçük gözenek alanlarında depolanmış doğal gaz.
- Derin gaz - Jeolojik formasyonlarda derinde yer alan geleneksel olmayan doğal gaz.
- Kömür yatağı metan (CBM) - Doğal olarak meydana gelen kırılma sisteminde depolanmış veya kömüre bağlanmış doğal gaz. Sıvı, düşük basınçlı tatlı bir gaz olan CBM gazı sıcak su ısıtıcılar, fırınlar ve ocakları yakmak için kullanılır.

Orta ölçekte şirketler bu çıkarma faaliyetlerini yürütür: örneğin Chesapeake, Exco, XTO Energy, Atlas, Encana or Duvenay.

Tablo 1.11: 32 ülkede tahmin edilen teknik olarak geri kazanılabilen kaya gazı kaynakları

Ülke	Tahmin edilen teknik olarak kazanılabilecek rezervler (milyar m ³)
Çin	36 104
Amerika Birleşik Devletleri	24 409
Arjantin	21 917
Meksika	19 284
Güney Afrika	13 734
Avustralya	11 214
Kanada	10 987
Libya	8 212
Cezayir	6 541
Brezilya	6 400
<i>Polonya</i>	5 295
<i>Fransa</i>	5 097
Norveç	2 350
Şili	1 812
Hindistan	1 784
Paraguay	1 756
Pakistan	1 444
Bolivya	1 359
Ukrayna	1 189
<i>İsveç</i>	1 161
<i>Danimarka</i>	651
Uruguay	595
<i>Birleşik Krallık</i>	566
Kolombiya	538
Tunus	510
<i>Hollanda</i>	481
Türkiye	425
Fas	311
Venezuela	311
<i>Almanya</i>	227
Batı Sahra	198
<i>Litvanya</i>	113
Toplam	186 977
NB: <i>İtalik: AB-27 Üye Devletler</i>	
Kaynak: [73, US DOE 2011]	

1.3 Avrupa rafinerileri

1.3.1 Petrol rafinerileri

Bu belgenin yazıldığı zaman AB+ ülkelerine yayılmış 120'ye yakın ham petrol rafinerisi vardı. Bu rafinerilerden on kadarı esasen yağlama yağı baz stoku veya bitüm üreten uzmanlaşmış rafineridir.

Şekil 1.7 ve ilişkili tablo ülkeye göre Avrupa rafinerilerinin dağılımını göstermektedir. Haritada görülebileceği üzerine rafineriler esasen ham maddeler ve ürünlerin nakliyesini kolaylaştırmanın yanı sıra büyük miktarlarda soğutma suyu ihtiyaçlarını karşılamak için denize veya büyük nehirlerle yakın yer almaktadır. Avrupa'da rafinerilerin yüksek konsantrasyonu olduğu bazı yerler vardır (örneğin Hollanda'da Rotterdam; Belçika'da Antwerp ve İtalya'da Sicilya).

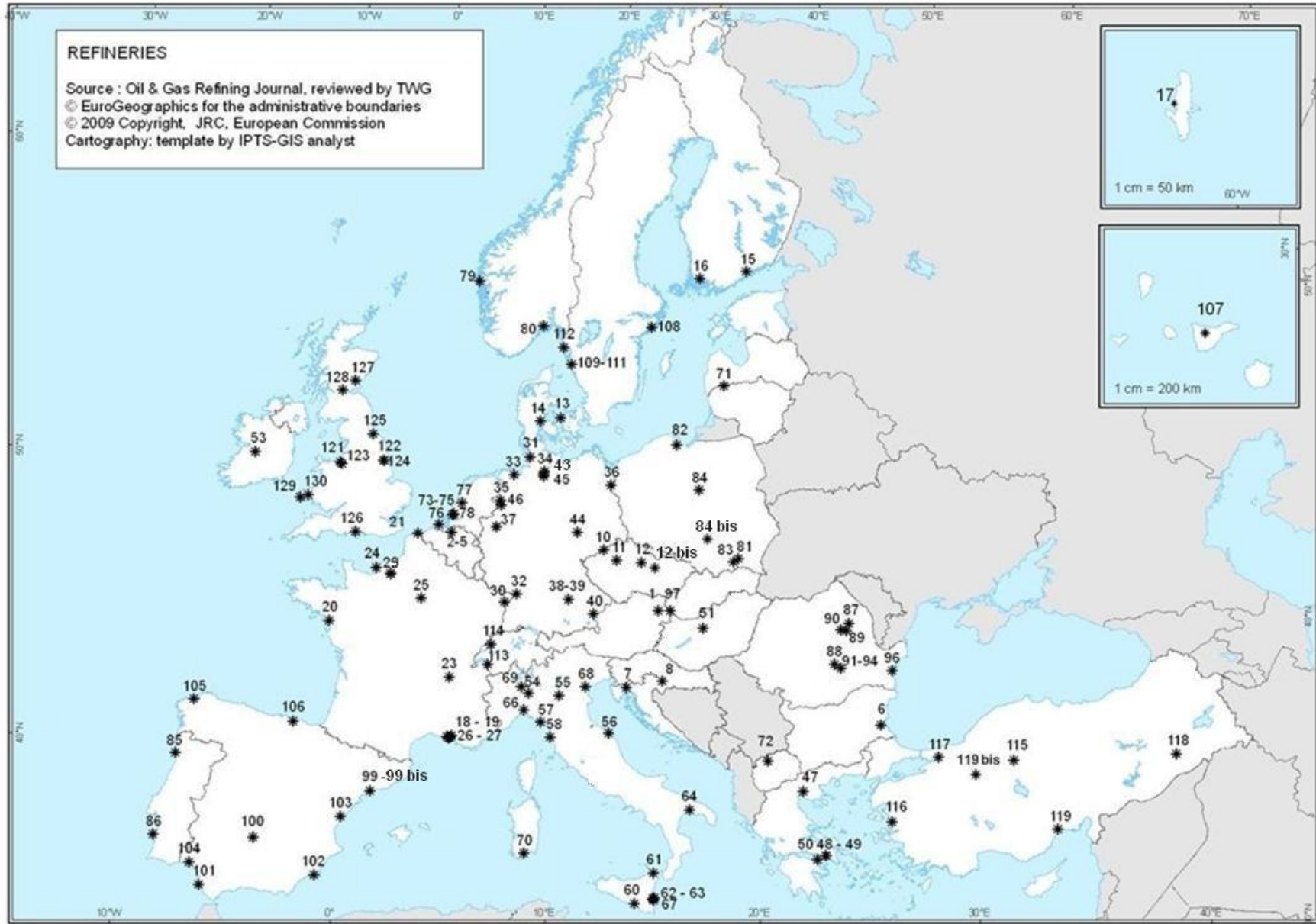
Avrupa rafineri sektöründe fazla kapasitenin bir sonucu olarak son 35 yılda çok az rafineri yapılmıştır. Aslında mevcut rafinerilerden %9'u bu dönemde yapılmıştır ve %2'si 2000'den önce, %95'i 1981'den önce ve %44'ü 1961'den önce yapılmıştır (bakınız Tablo 1.12). Çoğu rafineri ilk açıldıklarından bu yana iyileştirmeler ve yeni üniteler yapmış olsa da genel yapıları ve özellikle kanalizasyon sistemleri gibi şekilleri değişmeden kalmış olacaktır.

Tablo 1.12: AB-27'de farklı zaman dilimlerinde yapılan rafinerilerin yüzdesi

Zaman dilimi	Bu dönemde yapılmış Rafineri sayısı	Zaman diliminde yapılan Rafinerilerin yüzdesi (%)	Kümülatif yüzde
1900'Den önce	1	1	1
1900– 1910	2	2	3
1911– 1920	1	1	4
1921– 1930	9	9	13
1931– 1940	7	7	19
1941– 1950	8	8	27
1951– 1960	17	17	44
1961– 1970	41	40	83
1971– 1980	12	12	95
1981– 1990	3	3	98
1991– 2000	2	2	100
2000– 2010	0	0	100
Toplam	103 (*)		
(*) Martinique'deki rafineri bu tabloya dahi edilmemiştir. Bazı rafineriler yakın tarihte yıkılmıştır			
Kaynak: CONCAWE			

1.3.2 Gaz rafinerileri

Avrupa'da on yedi kıyı üstü gaz santrali tanımlanmıştır. LNG tesisleri dahil Hollanda'da üç, Norveç'te altı ve Birleşik Krallıkta dokuz tanımlanmıştır.



Şekil 1.7: Avrupa rafinerilerinin coğrafi dağılımı

No	Ülke	Rafineri konumu	No	Ülke	Rafineri konumu	No	Ülke	Rafineri konumu
1	Avusturya	Schwechat	51	Macaristan	Szazhalombatta	97	Slovakya	Bratislava
2– 5	Belçika	Antwerpen	53	İrlanda	Whitegate	99-99bis	İspanya	Tarragona
6	Bulgaristan	Burgaz	54	İtalya	Sannazzaro, Pavia	100		Puertollano, Ciudad Real
7	Hırvatistan	Rijeka	55		Mantova	101		Cadiz
8		Sisak	56		Falconara, Marittima	102		Cartagena, Murcia
			57		Ravenna	103		Castellon de la Plana
10	Çek Cumhuriyeti	Litvinov	58		Livorno	104		Huelva
11		Kralupy	60		Gela, Ragusa	105		La Coruña
12		Pardubice	61		Milazzo, Messina	106		Muskiz Vizcaya
12bis		Kolin	62		Priolo, Sicilya			Tenerife
13	Danimarka	Kalundborg	63		Augusta, Siracusa	107		
14		Fredericia	64		Taranto	108	Nynashamn	
15	Finlandiya	Porvoo	66		Busalla	109– 111	İsveç	Gothenburg
16		Naantali	67		Melilli, Sicilya	112	Brofjorden - Lysekil	
17	Fransa	Fort-de-France	68		Porto Marghera	113	İsviçre	Collombey
18		Fos-sur-Mer	69		S. Martino Di Trecate S.	114	Cressier	
19		Berre l'Etang *	70		Sarroch	115	Türkiye	Kırıkkale
20		Donges				116		Aliğa - İzmir
21		Dunkerque			117	İzmit		
23		Feyzin	71	Litvanya	Mazeikiai	118		Batman, Siirt
24		Gonfreville L'orcher	72	FYROM	Skopje	119		Mersin
25		Grandpuits	73– 75	Hollanda	Rotterdam	119 bis	Narlı, Kahramanmaraş	
26		La Mede	76		Vlissingen	121	Eastham	
27		Lavera	78	Norveç	Pernis	122	Güney Killingholme	
29		Port Jérôme	79		Mongstad	123	Stanlow	
31	Almanya	Heide	80	Slagen	124	Güney Killingholme		
32		Karlsruhe	81	Jaslo	126	Fawley		
			82	Gdansk	127	Dundee		
34		Hamburg	83	Gorlice	128	Grangemouth		
35		Lingen	84	Plock	129	Milford Haven		
36		Schwedt	84 bis	Trzebina	130	Pembroke, Dyfed		
37		Gelsenkirchen	85	Portekiz	Leca Da Palmeira Porto	NB: İtalik olarak: yağlama yağı ve bitüm rafinerileri * 2013'te atıl olarak değerlendirilen rafineri Kaynak: [132, O&Gas Journal 2011] TWG tarafından incelenmiş, 2013		
38- 39		Vohburg/Ingolstadt/Neustadt	86		Sines			
40		Burghausen	87	Romanya	Bacau			
43		Harburg	88		Campina			
44		Leuna, Spergau	89		Onesti, Bacau			
45		Rheinland	90		Darmanesti			
46		Salzbergen	91– 94		Ploiesti			
47	Yunanistan	96	Midia					
48		Thessaloniki						
49		Elefsis						
50		Aspropyrgos						
		Ahghii Theodori						

1.3.3 Avrupa rafinerilerinin teknik özellikleri

Dünyanın diğer kısımlarıyla kıyaslandığında Batı Avrupa rafinerilerinin rafinaj konfigürasyonları bir ölçüde orta damıtlıklara, özellikle dizel ve jet yakıtına yerel taleplere teknik adaptasyonlarını yansıtır: Kuzey Amerikaya göre nispeten daha fazla hidro-işleme ve hidro-parçalama kapasitesi ve daha az katalitik parçalama kapasitesi gösterirler. Tablo 1.13'te gösterildiği gibi en karmaşık rafineri konfigürasyonu Kuzey Amerika rafinerilerinde görülür. Sonuç olarak Avrupa'dan üç kat daha az ve Rusya Federasyonu veya Afrika'dan altı kat daha az ağır kalıntı üretirler.

Tablo 1.13: Ham damıtmanın bir yüzdesi olarak rafine etme konfigürasyonları

Dünya bölgeleri	Katalitik parçalama	Katalitik reformasyon	Katalitik hidro-parçalama	Katalitik hidro-işleme
Afrika	6,5	14,7	1,9	28,0
Asya	11,9	8,7	3,3	38,5
Doğu Avrupa	9,0	14,5	3,1	41,6
Orta Doğu	5,1	9,2	8,3	29,2
Kuzey Amerika	20,2	31,9	8,4	73,4
Güney Amerika	19,6	6,4	2,1	28,9
Batı Avrupa	15,0	14,3	7,0	66,7

Kaynak: [20, Resch ve ark.2009]

Tablo 1.14 her bir ülkedeki madeni yağ rafinerilerinde şu an itibariyle işletilmekte olan proseslerin sayısını göstermektedir. Görülebileceği üzere, ham ve vakumlu damıtma işlemleri, katalitik hidro-arıtma ve katalitik dönüştürme, rafinerilerin en basitinde bulunabilen en yaygın proseslerdir. Katalitik hidro-arıtma proseslerinin sayısının rafineri sayısından daha yüksek olması şaşırtıcı olabilse de bunun nedeni Avrupa'daki her bir rafineride ortalama olarak birden fazla katalitik hidro-arıtma olmasıdır. Avrupa'daki rafinerilerde en az yaygın olan prosesler koklaştırma ve polimerleştirme /dimerizasyondur.

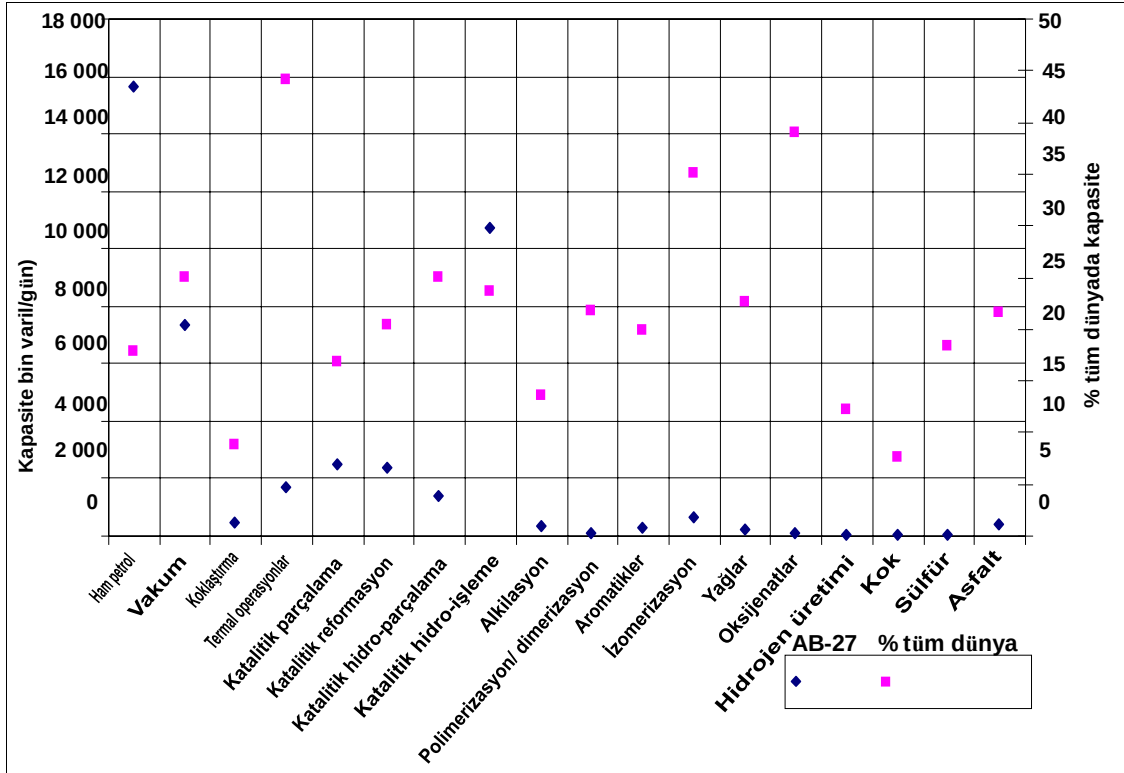
Bu rafineri proseslerinden bazıları, belirli bir prosesi uygulamak için kullanılan tekniği ya da teknikleri ortaya koymak için analiz edilmiştir. Örneğin; şu an itibariyle sülfürik ve hidroflorik olmak üzere alkilasyonun gerçekleştirileceği iki teknoloji mevcuttur. Bu durumda, bu iki teknoloji birbiriyle rekabet etmekte olsa da hidro işleme gibi diğer durumlarda bir teknik diğerini dışlamamaktadır. Tablo 1.14'te, görülebileceği üzere, bazı teknikler Avrupa'daki rafinerilerdeki belli proseslerde gerçekten de baskın konumdadır. Bu kategori, geciktirmeli koklaştırmayı, visbreykingi, sıvı tezgensel parçalamayı, hidroflorik alkilasyonu, C5 ve C6 izomerleştirmesini, MTBE üretimini ve hidrojen üretimi için buhar dönüştürme işlemini içermektedir. Bir tekniğin daha az baskın olduğu diğer prosesler, katalitik reformasyonu, katalitik hidro-rafinajı, katalitik hidro-arıtmayı ve hidrojen geri kazanım prosesini içermektedir.

Tablo 1.14: Ülke başına proses türlerinin sayısı

	Proses		AB-27 sayısı	AB+ sayısı	Dünya M varil/gün
	1	Sıvı koklaştırma	2	2	
	2	Geciktirilmiş koklaştırma	13	15	
	3	Diğerleri	1	1	
7	Koklaştırma		16	16	4,61
	1	Termal parçalama	14	16	
	2	Visbreyking	52	57	
22	Termal operasyonlar		66	66	3,82
	1	Sıvı	58	64	
	1	Diğerleri	3	4	
5	Katalitik parçalama		61	61	14,66
	1	yarı-rejeneratif	58	71	
	2	Siklik	13	13	
	3	Devamlı rejeneratif	34	36	
	4	Diğerleri	0	0	
6	Katalitik reformasyon		105	105	11,51
	1	Damıtık iyileştirme	24	27	
	2	Kalıntı iyileştirme	6	7	
	3	Yağlama yağı imalatı	5	5	
	4	Diğerleri	3	3	
	c	Geleneksel	15	17	
	m	Hafif - orta dereceli	8	8	
13	Katalitik hidro-parçalama		38	38	5,41
	1	Kat. geri dönüştürme beslemelerinin ön artması	81	87	
	2	Diğer petrol sülfür giderme	26	26	
	3	Neft aromatik sülfürasyonu	11	11	
	4	Kerosen/ jet sülfür giderme	35	35	
	5	Dizel sülfür giderme	65	70	
	6	Damıtık aromatik sülfür giderme	3	3	
	7	Diğer damıtıklar	10	10	
	8	Katalitik parçalayıcı beslemesinin ön artması	20	20	
	9	Diğer ağır GO	13	14	
	10	Kalıntı hidro-işleme	2	2	
	11	Yağlama yağı"cilalaması	15	15	
	12	FCC petrolün hidro-işleme sonrası	19	20	
	13	Diğerleri	9	9	
13	Katalitik hidro-işleme		309	309	45,43

	Proses		AB-27 sayısı	AB+ sayısı	Dünya M varil/gün
19	Ham petrol		110	124	88,22
19	Vakum		101	110	29,18
	1	Sülfirik asit	7	7	
	2	Hidroflorik asit	30	30	
2	Alkilasyon		37	37	2,06
	1	Polimerizasyon	11	13	
	2	Dimerizasyon	0	0	
18	Polimerleştirme/ dimerizasyon		11	13	0,2
	1	BTX	21	22	
	2	Hidrojenle alkilasyon	5	5	
	3	Sikloheksan	5	5	
	4	Kümen	3	3	
	Aromatikler		34	34	1,34
	1	C ₄	8	8	
	2	C ₅	8	8	
	3	C ₅ ve C ₆	124	131	
16	İzomerleştirme		140	140	1,7
	1	MTBE	22	22	
	2	ETBE	12	12	
	3	TAME	4	4	
	4	Diğerleri	1	1	
11	Oksijenatlar		39	39	0,19
	1	Buhar metan reformasyonu	33	34	
	2	Buhar neftyağı reformasyonu	9	11	
	3	Kısmi oksidasyon	5	5	
	4	Basınç salımlı emilim	22	25	
	5	Kriyojenik	7	7	
	6	Membran	6	7	
	7	Diğerleri	2	2	
14	Hidrojen üretimi		84	84	0,02
3	Yağlar		32	34	0,79
7	Kok		17	20	0,2
23	Sülfür		77	83	0,08
4	Asfalt		57	63	1,77
Kaynak [70, Oil & Gas 2010]					

Proseslerin çeşidinin analizinin ardından, Şekil 1.8’de Avrupa rafinerilerinde bulunan hem binlerce varil hem de dünya rafineri temelinin yüzdesi olarak farklı proseslere ait kapasite aralıkları gösterilmiştir. Görülebileceği üzere, bu aralıklar oldukça büyük olup bu da Avrupa’da bulunan rafineri türlerinin büyük çeşitliliğe sahip olmasını açıklamaktadır. Örneğin; ham petrol üniteleri ya da katalitik hidro-arıtma birimlerinin kapasitesinde çok büyük farklılıklar mevcuttur. Koklaştırma proseslerinde ve alkileştirme proseslerinde daha küçük farklılıklar mevcuttur.



Şekil 1.8: AB-27 rafinerilerinde çeşitli proseslerin kapasitesi (O&GJ 2011)

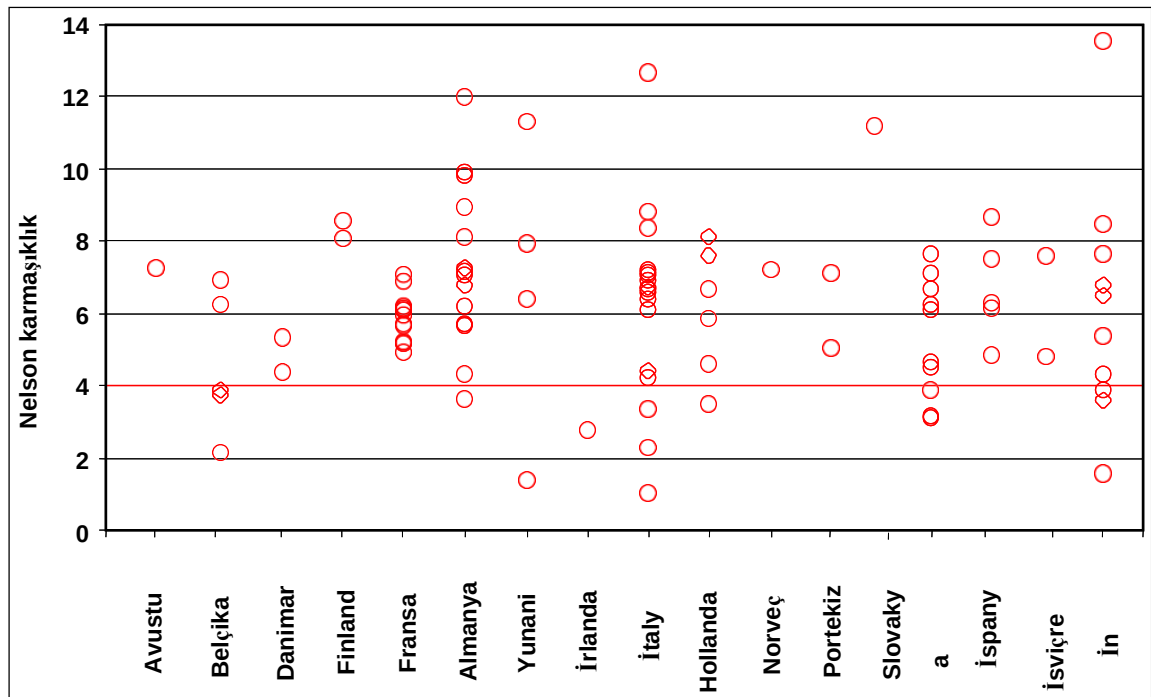
Rafineri karmaşıklık derecesini tanımlayan çeşitli yaklaşımlar bulunmaktadır. Bazı araştırmalarda karmaşıklığa göre birkaç tür rafineri konfigürasyonu arasında ayırım yapmak yaygındır (bakınız Ek 8.1). Nelson rafineri karmaşıklık endeksi Şekil 1.9’un oluşturulmasında kullanılmıştır. Sınıflandırma beş farklı tür konfigürasyonu tanımlamaktır. Solomon Associates tarafından kullanılan Eşdeğer Damıtma Kapasitesi gibi diğer tanımlar ise sanayide kullanılmaktadır.

Şekil 1.9, Avrupa’daki rafinerilerin karmaşıklığının çeşitliliğini göstermeyi amaçlar. Y eksen, Nelson rafineri karmaşıklık indisine göre hesaplanan rafineri karmaşıklık derecesini temsil etmektedir [216, Johnston 1996]⁽²⁾. X eksen ise farklı AB+ ülkelerini temsil etmektedir. AB+ rafinerilerindeki Y açığını dört kategoriye bölecek olduğumuzda (3.9’dan daha az, 3,9 ila 6,1 arasında, 6,1 ila 8,4 arasında ve 8,4’ten daha çok⁽³⁾), rafinerilerin %18’den fazlasının en düşük kapasiteye, %30’unun ikinci kategoriye, %41’inin üçüncü kategoriye ve %11’ininse daha karmaşık rafineriler grubuna ait olduğu görülmektedir. Bunun bir sonucu olarak, AB+ ülkelerindeki 10 rafineriden yedisi orta karmaşıklık derecesine sahip rafineriler olarak düşünülebilir.

Hala birkaç tane çalışan hidro-sıyırma rafinerisi olsa da AB+’deki en yaygın konfigürasyon katalitik parçalama konfigürasyonudur.

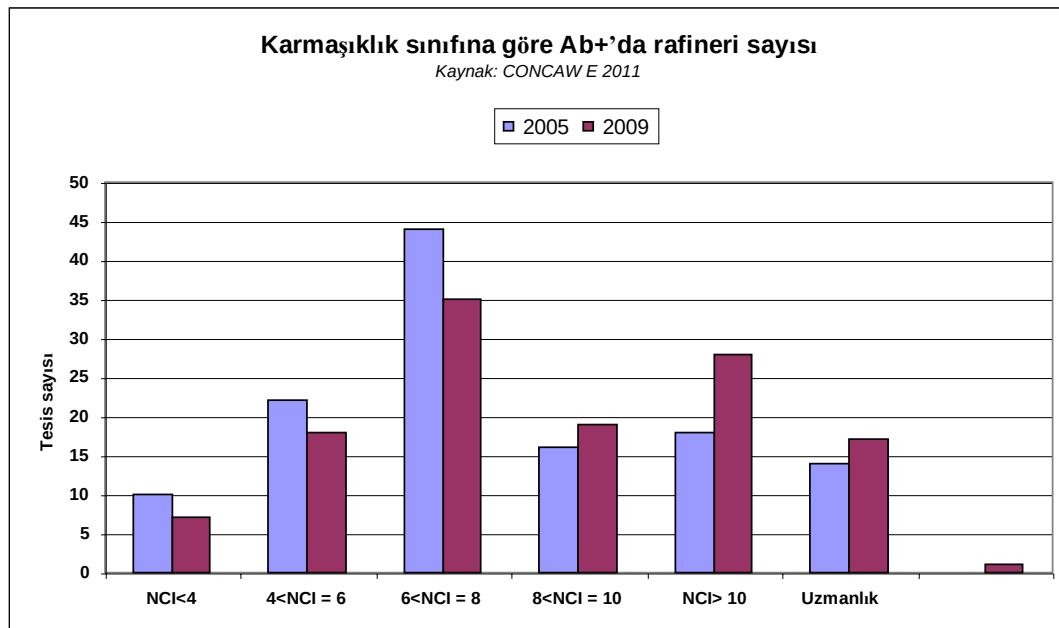
⁽²⁾ Nelson, bir rafineriyi oluşturan bileşenlerin göreceli maliyetinin miktarını analiz etmek için bir sistem geliştirmiştir. Bu sistem, ham petrol ve yükseltme kapasitesine dayalı olarak belirli bir rafinerinin inşaat maliyetleri için göreceli bir ölçüt sağlayan salt bir maliyet endeksidir. Nelson, damıtma ünitesi için 1 değerinde bir çarpan tahsis etmiştir. Tüm diğer üniteler bu üniteye göre sahip oldukları maliyetlere göre derecelendirilmektedir.

⁽³⁾ Ortalama $\pm$ standart sapma olarak hesaplanan kategorilerin listesi.



Şekil 1.9: Ülke başına bazı Avrupa rafinerileri için Nelson karmaşıklık endeksi dağılımı

Şekil 1.10 karmaşıklıklarına göre AB+'daki rafinerilerin dağılımını göstermektedir (NCI: Nelson karmaşıklık endeksi) 2005 ve 2009'da [112, CONCAWE 2011].



Şekil 1.10: Nelson karmaşıklık endeksine göre AB+'da rafinerilerin dağılımı

1.3.4 Avrupa rafineri sektöründe istihdam

2010'da Eurostat'a (rafine petrol ürünlerinin üretimi- NACE Rev. 2 grup 19.2)) göre Avrupa rafinaj endüstrisi AB'de yaklaşık 123 000 kişi istihdam etti. Ayrıca 400 000 ila 600 000 işin doğrudan AB rafinaj endüstrisine bağımlı olduğu düşünülebilir. [72, COM 2010]

1.4 Rafineri sektöründeki temel çevre sorunları

Rafineriler çok büyük miktarlarda hammaddenin ve ürünün işlendiği sanayi bölgeleri olup aynı zamanda prosesin gerçekleştirilmesinde yoğun bir biçimde enerji ve su tüketirler. Depolama ve arıtma proseslerinde, rafineriler atmosfere, suya ve toprağa salınan emisyonlar üretir. Çevre yönetimi rafineriler için temel bir faktör haline gelmiştir. Arıtma sanayi olgunlaşmış bir sanayi koludur ve çeşitli kapsamlarda kirlilik azaltma programları uzunca bir süredir birçok rafineride hayata geçirilmektedir. Bunun bir sonucu olarak, rafineriler tarafından üretilen emisyonlar işlenen ham petrolün tonu başına azalmış olup azalmaya da devam etmektedir.

Rafineri emisyonlarının niteliğine ve niceliğine göre, makro bir ölçekte ham petrolün bileşim olarak sadece belirli bir kapsamda değişeceğini bilmek önemlidir. Ayrıca, rafineriler, sıklıkla, ham petrol fiyatlarının daha dar bir aralığıyla sınırlıdır. Normalde, bu aralık içinde bir ham petrolden diğerine geçildiğinde, rafineri emisyonlarında büyük değişimler sıklıkla beklenmez. Bunun bir sonucu olarak, çevreye salınan rafineri emisyonlarının türü ve miktarı normal işletimler sırasında iyi bilinmektedir. Bununla birlikte, zaman zaman, rafineri için daha önce bilinmeyen ham petrolerin işlenmesi rafineri proseslerinin performansı üzerinde öngörülemeyen etkilere sahip olabilir ve bu da emisyonlar da bir artışa neden olacaktır. Bunun su emisyonları ve daha düşük bir kapsamda da havaya salınan emisyonları etkilemesi bilhassa olasıdır.

1.4.1 Atmosfere salınan emisyonlar

Mevcut Avrupa emisyon envanterlerine göre [35, EEA 2009], petrol rafinajı endüstriyel faaliyetlerin ürettiği havaya emisyonların önemli bir katkısından sorumludur. Özellikle sülfür oksitler durumunda bu katkı tüm insan faaliyetlerinin toplam emisyon seviyesinden bakıldığında bile önemlidir (yaklaşık %7).

Tablo 1.15 bazı ana parametreler için Avrupa Birliğinde 2007 ve 2009'da rapor edilen emisyonlarla ilgili petrol ve gaz rafinerilerinin katkısının bir tahminini vermektedir.

Tablo 1.15: Yağ rafine etmenin AB-27 havaya emisyonlara katkısı (2007 – 2009)

Havaya salınan ana kirleticiler	Endüstriyel faaliyetlerden toplam emisyon (kt)	Enerji üretimi ve kullanımından emisyonlar ⁽¹⁾ (kt)	Petrol rafinajı emisyonları 2007 ⁽²⁾ (kt) (#tesis)	Enerji üretimi ve kullanımından rafinaj emisyonlarının kısmı (%)	Tüm endüstriyel faaliyetlerden tüm emisyon kısmı (%)	Petrol rafinajı emisyonları 2009 ⁽²⁾ (kt) (#tesis)
Sera gazları (CO ₂ -eşdeğeri)	4 638 000	2 201 000	158 880 (105)	7,2	3,4	146 745 (100)
Karbon monoksit (CO)	27 921	4 634	58 (27)	1,3	0,2	55 (27)
İnce parçacık maddeler (PM ₁₀)	1 952	312	8 (44)	2,6	0,4	7 (40)
İnce parçacık maddeler (PM _{2,5})	1 266	224	11	4,9	0,9	-
Nitrojen oksitler (NO _x)	10 939	3 991	193 (110)	4,8	1,8	162 (105)
Sülfür oksitler (SO _x)	7 442	6 024	574 (111)	9,5	7,7	426 (103)
Uçucu organik bileşikler (NMVOC)	8 951	265	180 (98)	67,9	2,0	138 (93)
(1) Bu sektör elektrik ve ısı üretmek ve endüstriyel imalat için fosil yakıtlardan enerji üretimini kapsar (NFR Sektörleri 1A1 ve 1A2)						
(2) Rakamlar NFR Sektörü 1A1b için verilmiştir.						
Kaynak: E-PRTR verileri						

Enerji santralleri, kazanlar, ısıtıcılar ve katalitik parçalama üniteleri, partikül maddelerin ve atmosfere salınan karbon monoksit ve dioksit, nitrojen oksit (NO_x) ve sülfür oksit (SO_x) emisyonlarının temel kaynağı konumundadır.

Rafineri prosesleri çok miktarda enerji gerektirirler rafineriden havaya salınan emisyonların tipik olarak %60'ından fazlası çeşitli proseslere ait enerji üretimiyle ilgilidir.

Sülfür geri kazanım üniteleri ve baca gazı yakma düzenekleri de bu emisyonlara katkı sağlamaktadır. Katalizör değişimleri ve koklaştırma üniteleri parçacık madde salar. Uçucu organik bileşikler (VOC) depolama, ürün yükleme ve elleçleme tesislerinden, yağ-su ayırma sistemlerinden ve kaçak emisyonlar olarak flanşlardan, valflerden, contalardan ve drenlerden salınmaktadır. Atmosfere salınan diğer emisyonlar ise H₂S, NH₃, BTX, CS₂, COS, HF ve partikül madde yapı maddeleri olan metallerdir (V,Ni ve diğerleri). Tablo 1.16'da rafinerilerden salınan ana kirlilik yapıcı maddelerin son derece kısa bir özeti ve bunların ana kaynakları görülmektedir.

Tablo 1.16: Ana hava kirleticiler ve bunların rafineriler tarafından yayılan ana kaynakları

Havaya salınan ana kirleticiler	Ana kaynaklar
Karbon dioksit	Proses fırınları, kazanlar, gaz türbinleri, akışkan yataklı katalitik parçalama rejeneratörleri CO brülörleri Gaz yakma bacası sistemleri Yakma üniteleri LNG tesisi CO ₂ ayırma
Karbon monoksit	Proses fırınları ve kazanlar Akışkan yataklı katalitik parçalama rejeneratörleri CO kazanları Sülfür geri kazanım üniteleri Gaz yakma bacası sistemleri Yakma üniteleri
Nitrojen oksitler (N ₂ O, NO, NO ₂)	Proses fırınları, kazanlar, gaz türbinleri, akışkan yataklı katalitik parçalama rejeneratörleri CO brülörleri Kok kalsinatörleri Yakma üniteleri Gaz yakma bacası sistemleri
Nitrojenli oksit (N ₂ O)	Akışkan yataklı katalitik parçalama rejeneratörleri
Parçacık maddeler (metaller dahil)	Proses fırınları, kazanlar, gaz türbinleri, akışkan yataklı katalitik parçalama rejeneratörleri CO kazanları Kok tesisleri Yakma üniteleri
Sülfür oksitler	Proses fırınları, kazanlar, gaz türbinleri, akışkan yataklı katalitik parçalama rejeneratörleri CO brülörleri kok kalsinatörleri Sülfür geri kazanım üniteleri (SRU) Gaz yakma bacası sistemleri Yakma üniteleri

Bölüm 1

Uçucu organik bileşikler (VOC)	Depolama ve elleçleme üniteleri Gaz ayırma üniteleri Yağ/su ayırma sistemleri Kaçak emisyonlar (valfler, flanşlar vb.) Hava menfezleri Gaz yakma bacası sistemleri

Karbon dioksit (CO₂), küresel iklim değişikliği hakkındaki tartışmada en çok dikkati çeken sera gazıdır. CO₂ emisyonlarının temel kaynağı enerji üretimidir. 1973 yılındaki ilk petrol krizinden bu yana, rafineriler enerji verimliliğini artırmak için birlikte planlanmış bir çaba sarf etmişlerdir. Bu enerji koruyucu tedbirlerin yanı sıra, rafinerilerin enerji talebi sıkılaştırılan ürün teknik özelliklerinden ve yakıtların taşınmasına yönelik olarak ağır akaryakıtların üretimindeki değişiklikten dolayı artmıştır. Petrol rafinajı için kullanılan yakıt 1990 ve 2007 arasında AB-27’de %15 kadar arttı ve bu da yol ulaşımı, elektrik ve ısı üretiminden sonra üçüncü büyük ana kaynak artışını temsil etmektedir. 1990’dan beri faz yakıt kullanımı iki katından fazla artsa da sıvı yakıt 2007’de hala kullanılan tüm yakıtın %90’ını temsil etmektedir. Sırasıyla %5 ve %4,5 ile Hollanda ve İtalya toplam sera gazı emisyonlarında petrol rafinajından CO₂ emisyonlarının en büyük önemi olan Üye Devletlerdir.

Karbon monoksit (CO) her zaman yanma proseslerinin ve özellikle de stokiyometrik yanma koşulları altında bir ara ürün olarak görünmektedir. Bununla beraber, rafinerilerden salınan CO’nun ilgililiği CO₂ ile karşılaştırıldığında çok yüksek değildir.

Nitrojen oksitler (NO_x), havaya salındıklarında suyla birleşerek bir “asit yağmuru” bileşeni oluşturabilmektedir. Ayrıca, NO_x uçucu organik bileşikler ve güneş ışığıyla birleştiğinde zemin-seviyesi ozonunun oluşmasına yol açabilmektedir. NO_x’nin kaynağı temel olarak yanma prosesleridir; yakıtın yanması sırasında, (temel olarak havanın kendi içindeki yanmadan kaynaklanan) nitrojen bir NO₂ ve NO karışımına dönüşmektedir. Yanma koşulları burada önemli bir rol oynamaktadır. N₂O (kahkaha gazı), stratosferik ozon deplasyonuna katkıda bulunan güçlü bir sera gazıdır.

Parçacık madde (PM) emisyonları, sağlık üzerindeki olası olumsuz etkilerinden dolayı ilgi odağı haline gelmişlerdir özellikle de aerodinamik çapı <10 µm (PM₁₀ - EN12341) ve <2,5 µm (PM_{2.5} - EN14907) olan en küçük parçacık madde. Partikül madde emisyonları, özellikle optimumun altında yanma söz konusu olduğu zaman akaryakıtların yanmasından kaynaklanmaktadır. Bir diğer kaynak ise katalizör parçalama ünitesidir. Tehlikeli bileşiklerin (örneğin ağır metaller ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar) parçacık madde içeriği rafinaj içeriğinde birincil ilgi alanıdır.

Sülfür oksitler (SO_x), havaya salındıklarında suyla birleşerek bir “asit yağmuru” bileşeni oluşturabilmektedir. SO_x’nin ana kaynağı enerji üretimidir; yanma sırasında, yakıt içindeki sülfür SO₂ ve SO₃’ten oluşan bir karışıma dönüşmektedir. Bunların kaynağı, tipik olarak daha küçük olan sülfür geri kazanımı ünitelerinden gelen baca gazıdır. Bir yanma prosesine giden besleme içindeki sülfürle baca gazı içindeki sülfür oksitler arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Genel açıdan ele alındığında, rafineri akaryakıt havuzu içindeki sülfür içeriği, gerekli enerji ile, işlenen ham petrolün türü, emisyon sınırları ve ekonomik optimizasyonlar arasında dikkatli bir denge içerir.

Uçucu organik karbonlar (VOC’ler), yukarıda açıklanmış olduğu gibi, güneş ışığının varlığında NO_x ile tepkimeye girerek düşük seviyede atmosferik ozon oluşturabilmektedir. Ayrıca, VOC emisyonları, yakın civarda yaşayan mahalle sakinlerinden kokuyla ilgili şikayetler gelmesine neden olabilmektedir. VOC emisyonlarının kaynağı tüm rafinaj faaliyetleriyle potansiyel olarak ilgili hidrokarbon fraksiyonlarının buharlaşması ve sızıntısıdır. Örneğin proses ünitelerinde ve depoda basınçlı ekipmandan kaçak emisyonlar ve dağıtım kayıpları ve atık su arıtma buharlaşması. Hidrokarbonlar optimal olmayan yanma şartlarında da salınabilir ancak bunlar küçük bir katkıdır.

1.4.2 Suya salınan emisyonlar

Petrol rafinerileri buhar, soğutma suyu, kullanma hizmet suyu ve acil durum yangın suyu besleme döngülerinin dengesini korumak için sürekli su tüketir. Su proses ve bakım kullanımı amaçlarıyla da tüketilir.

Buhar ve soğutma suyu devrelerinden kayıplar aşağıdakilerle sınırlı değildir:

- Yoğuşma suyu tasfiyesi;
- Tüketilmiş buhar;
- buharlaşma;
- Soğutma suyu tasfiyesi ve devre sızıntıları.

Acil durum yangın suyu tedarik devrelerinden kayıplar programlı bakım temizlikleri, acil durum yangınla mücadele ekipmanının testi ve/veya kullanımı için kullanılan su ve devre sızıntılarını içerebilir. Proses sistemlerine konulan tüketilmiş buharın bir kısmı çeşitli hidrokarbon fraksiyonları ve maddelerle doğrudan temas eder. Bu kullanımların sonucu olan yoğuşma suları ayrılır ve proses sisteminden çıkartılır. Yoğuşma suları sudan hidrosülfid (H_2S) ve amonyak (NH_3) ayırmak için toplanabilir ve bir buhar sıyrıcıda işlenebilir. Sıyrılan su daha sonra ham petrolün tuzunu giderme veya proses akışlarını suyla yıkama gibi diğer rafinaj proseslerinde kullanılabilir.

Ham petrolün tuzunu giderme veya suyla yıkama gibi proses amaçlarıyla kullanılan su ya ham petrolle ya da çeşitli hidrokarbon veya madde fraksiyonlarıyla doğrudan temasa geçecektir. Bakım faaliyetleri için sistemleri temizlemek için kullanılan yıkama suyu ve/veya buhar da bu maddelerle doğrudan temasta olan atık su üretebilir.

Diğer atık su kaynakları aşağıdakilerle sınırlı değildir:

- Ham petrol, ara ürün ve ürün tanklarından ayrılmış ve alınmış su;
- Ham petrol, ara ürünler, ürünler, katkı maddeleri, kimyasallar ve/veya drenaj alanlarında yağlama yağıyla temas eden yağmur suyu, kullanım uyu, buhar kondensatı ve/veya acil durum yangınla mücadele suyu.
- Petrol bazlı malzeme boşaltan veya yükleyen gemilerin balast suyu tanklarından kaynaklanan su;
- Rutin ve/veya özel atık katı-sıvı ayırma faaliyetleri;
- Rutin ve/veya özel yer altı suyu çıkarma faaliyetleri;
- Periyodik tank ve boru sistemi hidro test ve metal pasifleştirme faaliyetlerinden atılan su;
- Hijyenik kullanım suyu.

Alana düşen yağmur suyu da bazı tank sistemleri, ikincil tutma sistemleri, kamyonlar, vagonlar ve gemiler için yükleme ve boşaltma alanları, bu maddeleri içeren ekipman olan üretim alanları ve bakım çalışması alanlarına girmesinden dolayı ham petrol ve çeşitli hidrokarbon ve madde fraksiyonlarıyla temas edebilir.

Proses olmayan alanlara düşen yağmur suyu materyaller ve maddelerle temas etmekte nispeten düşük riskte olabilir ve bu nedenle çevreye deşarj edilmeden önce arıtılma gerektirebilir.

Bu nedenle bir rafineri alanı salındıklarında kirletici haline gelen çözünmez ve çözünür maddeler içeren atık su akışlarının toplu bir karışımını üretir.

Bu nedenle atık su arıtma teknikleri bu kirleticilerin miktarını kontrol etmek için uygulanır. Arıtma teknikleri tipik olarak salınmadan önce atık suyun kirletici ve oksijen talebi miktarını azaltmaya yöneliktir.

Ana kirletici parametreleri aşağıdakileri içerir:

- Toplam hidrokarbon içeriği (THC);
- Toplam Petrol Hidrokarbon endeksi (TPH endeksi)
- Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ);
- Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) veya toplam organik karbon (TOC);
- Amonyaklı nitrojen, toplam nitrojen;

- Toplam askıda katı maddeler (AKM);
- Toplam metaller.

Diğer kirletici parametreleri aşağıdakileri içerir:

- Siyanürler;
- Floritler, fenoller;
- Fosfatlar;
- Cd, Ni, Hg, Pb ve vanadyum gibi özel metaller;
- Benzen;
- Toluen, etilbenzen ve ksilen (TEX);
- Sülfidler ve diğer mikro-kirleticiler.

Tablo 1.17'de bir rafinerideki bazı ana su kirleticileri ve bunların kaynaklarının bir özeti verilmektedir.

Tablo 1.17: Rafineriler tarafından üretilen ana su kirletici maddeler (parametreler)

Su kirleticisi	Kaynak
Petrol	Damıtma üniteleri, hidro-işleme, vizbreyker, katalitik parçalama, hidro-parçalama, yağlama yağı, harcanmış kostik, balast suyu, kullanım suyu (yağmur)
H ₂ S (RSH)	Damıtma üniteleri, hidro işleme, vizbreyker, katalitik parçalayıcı, Hidro parçalama, yağlama yağı, harcanmış kostik
NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Damıtma üniteleri, hidro işleme, vizbreyker, katalitik parçalayıcı, Hidro parçalama, yağlama yağı, hijyenik bloklar
Fenoller	Damıtma üniteleri, vizbreyker, katalitik parçalama, harcanmış kostik, Balast suyu
Organik kimyasallar (BOİ, KOİ, TOC)	Damıtma üniteleri, hidro-işleme, vizbreyker, katalitik parçalama, hidro-parçalama, yağlama yağı, harcanmış kostik, balast suyu, kullanım suyu (Yağmur), hijyenik bloklar
CN ⁻ , (CNS ⁻)	Vizbreyker, katalitik parçalama, harcanmış kostik, balast suyu
TSS	Damıtma üniteleri, vizbreyker, katalitik parçalama, yağlama yağı, balast suyu, hijyenik bloklar
Amin bileşikler	LNG tesisinde CO ₂ giderme
Kaynak: [166, CONCAWE 1999]	

Rafineri atık su arıtma teknikleri olgunlaşmış tekniklerdir ve artık son arıtma ünitelerine giden kirli atık su akışlarının önlenmesi ve azaltılmasına önem verilmiştir.

Tablo 1.18: Rafinerilerden salınan bazı su kirletici maddelerin değişimi

E-PRTR verileri	Ton/ yıl	Tesis sayısı	Ton/ yıl	Tesis sayısı	Ton/ yıl	Tesis sayısı
	2004		2007		2009	
TOC	6 475	42	7 951	42	6 074	41
Fenoller	45	56	59	59	42	59
Toplam nitrojen	2 769	25	2 245	20	2 103	21
Toplam Fosfor	133	10	201	12	99	11
Kaynak [74, EEA 2010]						

1.4.3 Atık üretimi

Rafineriler tarafından üretilen atığın miktarı, işledikleri hammaddeler ve ürünlerin miktarıyla karşılaştırıldığında küçüktür. Tablo 1.20 Avrupa Kirlетici Salınımı ve Nakliye Kaydı (E-PRTR) deklarasyonuna göre atık üretimi ve rotalarını göstermektedir.

Petrol rafinerisi atığı genellikle üç materyal kategorisini kapsar:

- Çamurlar hem yağlı (örneğin tank dipleri) ve yağsız (örneğin atık su arıtma tesislerinden);
- Çeşitli sıvı, yarı sıvı ve katı atıklar dahil diğer rafineri atıkları (örneğin kirlenmiş toprak, dönüştürme prosesinden tükenmiş katalizörler, yağlı atıklar, yakma ünitesi külü, tükenmiş kostik, tükenmiş kil, tükenmiş kimyasallar, asit katranı) ve;
- Rafinajdan olmayan atık, örneğin kullanım, yıkım ve inşaat.

Tablo 1.19 bir rafineride üretilen katı atıkların ana tiplerini ve kaynaklarının bir özetini göstermektedir.

Tablo 1.19: Rafineriler tarafından üretilen ana katı atıklar

Atık türü	Kategori	Kaynak
Yağlı materyaller	Yağlı çamurlar	Tanklardaki dip külleri, biyolojik arıtma çamurları, interseptör çamurları, atıksu arıtma çamurları, 1, tuz giderme ünitesi çamurları
	Katı materyaller	kontamine olmuş topraklar, petrol sızıntıları, filtre kili asiti, katran döküntüleri, filtre malzemeleri, ambalaj, ısı yalıtımlar, aktifleştirilmiş karbon
Yağsız maddeler	Harcanan katalizör (değerli metaller hariç)	Sıvı katalizör parçalama ünitesi katalizörü, hidrodesülfürizasyon / hidro-arıtma) katalizörü, polimerizasyon ünitesi katalizörü, artık madde dönüştürme katalizörü
	Diğer materyaller	Reçineler, kazan besleme suyu çamurları, kurutucu maddeler ve emici maddeler, alkilleştirme ünitelerinden çıkan nötr çamurlar, FGD atıkları
Silindir kazanlar ve konteynırlar		metal, cam, plastik, boya
Radyoaktif atık (kullanılmışsa)		Katalizörler, laboratuvar atığı
kantar		kurşunlu/kurşunsuz tartı, pas
İnşaat/yıkım artıkları		Hurda metal, beton, asfalt, katı, asbest, madeni lifler, plastik/ahşap madde
Tükenmiş kimyasallar		Laboratuvar, kostik, asit, katkı maddeleri, sodyum karbonat, solhava menfezleri, MEA/DEA (mono/di-etanol amin), TML/TEL (tetra metil/etil kurşunu)
Fosforlu atıklar		Tank diplerinde / proses ünitelerinde oluşan kazan taşları
Karışık atıklar		Lokal atıklar, bitki örtüsü
Atık yağlar		Yağlama yağları, trafo yağları, geri kazanılan petroler, motor yağları
Kaynak: [161, USAEPA 1995]		

Tablo 1.20: Atık üretimi deklarasyonu

Atık türleri	Atık rotaları	2007		2009	
		Bin ton/ yıl	Tesis sayısı	Bin ton/ yıl	Tesis sayısı
Ülkede tehlikeli atık	Tasfiye	294	103	405	105
	Geri kazanım	306	98	372	103
Ülke dışında tehlikeli atık	Tasfiye	3	5	4	3
	Geri kazanım	34	30	19	23
Tehlikeli olmayan atık	Tasfiye	372	60	262	59
	Geri kazanım	538	61	500	64
TOPLAM		1 547		1 562	

Kaynak: E-PRTR ve CONCAWE verileri 2007-2009

Çamurların ya da diğer tür atıkların içinde kalan yağ bir ürün kaybını temsil eder ve mümkün olabildiği yerlerde bu yağın geri kazanılması için çaba sarf edilir. Atık bertarafı büyük ölçüde atığın bileşimine ve yerel rafinerinin durumuna bağlıdır. Atık bertarafının işletim masraflarının yüksek olması nedeniyle atık azaltma planlarına büyük öncelik tanınmaktadır

Son on yıllık süre içindeki atık üretimi trendleri, yağlı çamur üretiminin, temel olarak bakım ve temizlik prosedürlerinin hayata geçirilmesi ile azalmakta olduğunu ve diğer yandan da rafineri akışkan atığının artan biyolojik arıtmasının bir sonucu olarak biyolojik çamur üretiminin artmış olduğunu göstermektedir. Harcanmış katalizör oluşumu da yeni hidro parçalama ünitelerinin, hidro-arıtma tesislerinin ve katalitik parçalama ünitesi toz toplama sistemlerinin tesis edilmesiyle artmaktadır. Tüm bu atık kategorileriyle ilgili olarak saha dışı arıtma ve bertarafa yönelik olarak üçüncü taraf atık yüklenicilerinden giderek artan bir biçimde yararlanılmaktadır.

1.4.4 Toprak ve yeraltı suyu kirlenmesi

Birçok rafineride tarihsel ürün kayıplarıyla kirlenmiş bazı alanlar bulunmaktadır. Mevcut rafineri uygulamaları, zemine kaçak ya da sızıntı olmasını önleyecek biçimde tasarlanmıştır. Geçmişte, kontamine olmuş bu alanların taşıdığı olası risklere olan farkındalık düşük seviyedeydi. Buradaki iki temel nokta yeni sızıntıların önlenmesi ve geçmişteki kontaminasyonun düzeltilmesidir. İlgili kapsam dahilinde açıklanmış olduğu üzere, toprak ıslahı bu belgenin kapsamına dahil edilmemiştir.

Toprağın ve yeraltı suyunun petrolle kirlenmesinin temel kaynakları tipik olarak, hidrokarbonların zeminde kaybolabileceği ürünlere dönüştürülecek olan ham petrol elleçleme ve işleme vagonları boyunca uzanmaktadır. Bunlar sıklıkla, hidrokarbonların ya da hidrokarbon içeren suyu depolanması ve taşınması ile ilgilidir. Kontamine su, katalizörler ve atıklar gibi diğer maddeler tarafından kontaminasyon olasılığı da bulunmaktadır.

1.4.5 Diğer çevresel sorunlar

Yukarıdaki bölümlerde açıklanan çevre sorunlarının yanı sıra, başta yerleşim yerlerinin yakınında yer alan rafinelere yönelik olarak, gürültü gerek yerel merciler gerekse de komşuluk konseyi olarak adlandırılan kurullar nezdinde bir tartışma konusu olagelmıştır. Gürültü, ışık ve duman emisyonları (tutuşturma) ve koku gibi mahalle sakinlerini doğrudan doğruya etkileyen sorunlar, bu konseylerde tarihsel olarak daha çok dikkat çekme eğiliminde olan yukarıda bahsedilen “temel emisyonlar”dan daha çok önem kazanmaktadır.

Gece saatlerinde yoğun nüfusa sahip yerleşim yerlerinin yakınında bulunan rafineriler ve petrokimya tesisleri tarafından ışık parlamasına yol açan işlemler rahatsızlığa neden olabilecektir.

Soğutma suyuyla deniz veya nehirlerle deşarj edilen sıcaklıkla ilgili potansiyel bir çevre sorunu da dikkate alınabilir.

İş sağlığı, işçilerin toksik malzemelere maruz kalmaktan korumayı ve işçilerin sağlık ve güvenliğin ve emniyet ve güvenliğine katkıda bulunacak gerekli tüm olanakların onlara sağlamasını amaçlayan operasyonel güvenlik prosedürlerine dahil edilmiştir. Talimatlar, bilgi alışverişi ve personelin eğitimi, kişisel koruma ekipmanlarının tedariki ve kati işletim prosedürlerin mutlak surette uyulması, kazalarda ve sağlıkla ilgili vakalarda istikrarlı bir düşünün gerçekleştirilmesine katkıda bulunmuştur. Herhangi bir sağlık riski taşıyan tipik rafineri kirleticileri ve ürünleri hidrojen sülfid, (benzenin baskın madde olduğu) BTEX, amonyak, fenol, HF, NO_x ve SO_x'i içermekte olup bu maddeler açısından yasal olarak bağlayıcı kabul edilebilir maksimum konsantrasyonlar geçerlidir.

Rafineri tesisatlarının ve proses kontrol sistemlerinin tasarımının, ilgili üiteden gelen minimum emisyonlarla birlikte güvenli bir sistem kapatmasına yönelik hükümleri içermesi gereklidir. Planlanmamış işletim aksamaları sırasında, bu hükümler, pompaların, röle sistemlerinin, arıtma sistemlerinin, gaz yakma bacalarının ve diğer ekipmanların programlanmış ardıl otomasyonlu aktivasyonunun ardından besleme temininin sonlandırılmasını garanti etmelidir. Bu durumların örnekleri yan hizmet unsurlarındaki arızaları, ekipman arızalarını, yangınları ya da patlamaları içermektedir. Boru hatları, tank dibindeki yarılmalar gibi tam olarak çevrelenmeyen ve tümüyle otomasyona bağlanmayan tesis dahilindeki kısımlarda doğrudan doğruya sızıntıya neden acil durumlar mevcut acil durum prosedürleriyle ele alınmalıdır. Bunlar, çevresel etkiyi en aza indirmek için hızlı bir temizleme işleminin ardından sızıntıların en aza indirgenmesinden ve çevrelenmesinden sorumlu birimlere yönlendirilirler.

2 UYGULANAN İŞLEMLER VE TEKNİKLER

Bu bölüm, kullanılan malzeme ve ekipmanlar ile prosesler de dahil olmak üzere doğal gaz sektöründe ve petrol rafineri endüstrisinde bulunabilecek olan temel faaliyetleri ve prosesleri tanımlamaktadır. Bu bölüm, bu iki sanayi sektöründe bulunabilecek olan prosesler ve faaliyetlerle ilgili genel bir anlayışa sahip olmak ve endüstriyel proses ile bu belgenin müteakip bölümlerinde tanımlanan konular, farklı proseslere ait emisyon, tüketim ve mevcut en iyi teknikler arasındaki içsel ilişki hakkında fikir edinmek isteyenler için tasarlanmıştır. Bu bölüm, genel literatürde bu sanayi kolu için mevcut olan yayınlanmış mühendislik bilgilerini bir tekrar etme amacı gütmemektedir.

Petrol rafinerilerinde tipik olarak rol oynayan ana üretim üniteleriyle ilgili işlemler ve faaliyetler de bu bölümde alfabetik sıra dahilinde kısaca tanımlanmıştır. Bu üretim faaliyetlerinin birçoğu için, sanayide bir dizi farklı teknik ve/veya ünite işlemleri kullanılmaktadır. Her bir proses faaliyeti için kullanılan temel teknikler tanımlanırken, şu an itibarıyla kullanılmakta olan farklı proseslerin tümünün değerlendirilmesi gibi bir amaç güdülmemiştir. Bu bölüm spesifik olarak, proses, besleme ve ürün akışlarıyla ilgili amacı ve ilkeleri ve sıklıkla kullanılan üretim proseslerini/faaliyet ve işlerliğin kısa bir proses tanımını içermektedir. Bu bilgiler, tanımlanan proseslere ait şematik çizimlerle birlikte, proses faaliyetinin esaslarının ele alındığı kısa bir tanımlamasını sunmaktadır.

İlk kısım, rafinerilerin genel bir teknik tanım kısmı, rafinerilerin genel bir teknik tanımlamasına ayrılmış olup bunu izleyen 22 kısım ise MET-REF belgesi kapsamındaki tüm proses ve faaliyetleri kapsamaktadır. Doğal gaz tesisleriyle ilgili prosesler, bağımsız bir bölüme dahil edilmiştir (Bölüm 2.17). Bu kısımlar çevresel açıdan eşit önemde olmayı amaçlamamaktadır. Bazı kısımlar diğerlerinden daha ilgili olmakla birlikte, bu yapı madeni yağ ve gaz rafinerisi sektörleriyle ilgili MET değerlendirmesinin yapılmasında iyi bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu bölüme kirlilik azaltmayla ilgili hiçbir teknik dahil edilmemiştir. Bununla birlikte, proseslerden bazıları (ör: hidro-arıtma işlemleri) çevresel bir etkiye sahiptir. . Üretim tekniklerinin çevresel etkileri 3. Bölümde verilmiştir. Üretim teknikleriyle ilgili iyi çevresel uygulamalara ilişkin değerlendirme (önleme teknikleri) 4. Bölümde yer almaktadır. Bunun bir sonucu olarak, 2. Bölümde emisyonlarla ilgili bilgi mevcut değildir. Örneğin gaz yakma bacaları, sülfür geri kazanım üniteleri, atıksu sistemleri vce atık yönetimi, üretim faaliyetlerinden sayılmadıkları için bu bölüme dahil edilmemişlerdir. Bunlar, her iki sektörde de uygulanan güvenlik ya da çevresel tekniklerdir.

2.1 Rafineri proseslerine genel bakış

Ham petrol ve doğal gaz, çok sayıda farklı hidrokarbon ve az miktarda yabancı maddenin karışımlarıdır (Bakınız Ek 8.2.1). Bu hammaddelerin birleşimi, kaynaklarına bağlı olarak büyük ölçüde değişim gösterebilmektedir. Rafineriler yanma işleminin ve proses silsilelerinin üretilen hammaddelerin (ham petrol ve doğal gaz) ve ürünlerin karakteristiklerine spesifik olduğu kompleks tesislerdir. Bir rafineride, bazı proseslerden elde edilen çıktıların bölümleri, aynı prosese geri beslenmekte, yeni proseslere gönderilmekte, bir önceki prosese geri gönderilmekte ya da bitmiş ürün elde etmek üzere diğer çıktılarla harmanlanmaktadır. Bunun bir örneği, aynı zamanda tüm rafinerilerin konfigürasyonları, proses entegrasyonu, besleme stoku, besleme stoku esnekliği, ürünler, ürün karışımı, ünite ebadı ve tasarımı ile denetim sistemleri açısından farklı olduklarını da gösteren Şekil 2.1’de görülebilmektedir. Ayrıca, mal sahibinin stratejisi, piyasanın durumu, rafinerinin konumu ve yaşı, tarihsel gelişim, mevcut altyapı ve çevre yönetmeliği gibi faktörlerdeki farklılıklar, rafineri konseptleri, tasarımları ve işletim modları arasındaki diğer nedenler arasındadır. Bu farklar düşünüldüğünde çevresel performans aynı zamanda rafineriden rafineriye göre de farklılık göstermektedir.

Çok sayıda yakıtın üretimi, açık arayla rafinerilerin en önemli fonksiyonudur ve genel olarak genel fonksiyonu ve işletimi belirleyecektir. Maalesef, bazı rafineriler, kimya ve petro-kimya endüstrisi için besleme stokları gibi yakıt içermeyen değerli ürünler üretebilmektedir. Bunun örnekleri, Yüksek Hacimli Organik Kimyasal MET-REF belgesi kapsamında bulunan bir buhar parçalama ünitesine ait karışık petrol beslemesi, geri kazanılmış propilen, polimer uygulamaları için bütülen ve aromatik madde imalatıdır [85, COM 2003]. Rafinerilerden çıkan diğer özellikli ürünler ise bitümü, yağlama yağlarını, bal mumlarını ve koku içermektedir. Hatta bazı rafineriler bu ürünlerin üretimine ayrılmış olabilir.

Ham petrolün rafine edilerek kullanılabilir petrol ürünlerine dönüştürülmesi **iki aşamaya** ve bir dizi **destekleyici faaliyete** bölünebilir.

İlk aşama, ham petrolün tuzdan arındırılmasıdır (Bölüm 2.9) ve ardından çeşitli bileşenlere ya da “fraksiyonlara” bölünmesidir. (Bölüm 2.19). Bileşenlerin ve petrolün daha ileri düzeyde damıtılması ise metanın ve etanın rafineri yakıtı, LPG (propan ve butan), benzin ve harmanlama bileşenleri ile petrokimya besleme stoğu olarak kullanılmak üzere geri kazanılması ile gerçekleştirilmektedir. Bu hafif ürün ayrıştırması her rafineride yapılmaktadır.

İkinci aşama, üç tür “aşağı akışlı” prosessten oluşmaktadır: birleştirme, kırma ve yeniden şekillendirme fraksiyonları. Bu prosesler, hidrokarbon moleküllerinin yapısını, bunları daha küçük moleküllere bölmek ya da daha büyük moleküller oluşturmak için birleştirmek ya da daha yüksek kalitede moleküller elde etmek üzere yeniden şekillendirmek suretiyle değiştirmektedir. Bu proseslerin amacı, damıtma fraksiyonlarının bazılarını aşağı akış proseslerinin herhangi bir kombinasyonu ile pazarlanabilir petrol ürünlerine (bkz. Bölüm 8.2) dönüştürmektir. Bu prosesler, en basiti “Hidro-sıyırma”1 olan ve sadece damıtma ünitesinden çıkan seçili kesimlerin kükürtünü gideren (Bölüm 2.13) ve katalitik olarak dönüştüren (Bölüm 2.6) çeşitli rafineri türlerini tanımlamaktadır. Elde edilen çeşitli ürünlerin miktarları, neredeyse tümüyle ham petrol bileşimine göre belirlenmektedir. Ürün karışımının piyasa gerekliliklerine uygun düşmekten çıkması durumunda, dengenin yeniden sağlanması için dönüştürme ünitelerinin eklenmesi gereklidir.

Piyasa talebi, uzun yıllar boyunca rafinerileri daha ağır fraksiyonları daha yüksek değere sahip hafif fraksiyonlara dönüştürmek zorunda bırakmıştır. Bu rafineriler, atmosferik kalıntıları, yüksek vakum (kısım 2.19) altında damıtma yoluyla vakumlu benzine ve vakumlu artık madde fraksiyonlarına ayrıştırmakta ve sonra da bu kesimlerin birini ya da ikisini birden uygun dönüştürme ünitelerine göndermektedir. Böylelikle, dönüştürme ünitelerinin dahil edilmesiyle ürün seçim listesi ham petrol türünden bağımsız olarak piyasa gerekliliklerine uygun düşecek biçimde değiştirilebilecektir. Dönüştürme ünitelerin sayısı ve olası kombinasyonları büyüktür.

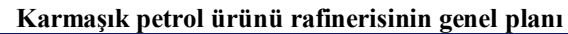
En basit dönüştürme ünitesi, artık maddenin içindeki büyük hidrokarbon moleküllerinin daha küçük moleküllere dönüşeceği biçimde yüksek sıcaklıklara tabi tutulacağı ısı parçalama ünitesidir (Bölüm 2.22).

Isıl parçalama üniteleri nedeysse tüm beslemeleri işleyebilirlerse de hafif ürünlerin görelî olarak küçük miktarını üretebilirler. Isıl parçalama ünitesinin geliştirilmiş bir çeşidi koklaştırma ünitesi olup (Bölüm 2.7), bu ünite de tüm artık maddeler damıtık maddelere ve bir kok ürününe dönüştürülmektedir.. Dönüştürme derecesini artırmak ve ürün kalitesini iyileştirmek için bir dizi farklı katalitik parçalama prosesi geliştirilmiş olup bunlardan sıvı katalitik parçalama (Bölüm 2.5) ve hidro-parçalama (Bölüm 2.13) 2.13) en önde gelenleridir. Yakın bir zamanda, artık gazlaştırma proseleri (Bölüm 2.14) rafinerilerde uygulanmaya başlamış olup bu proseler rafinerilerin ağır artık maddeleri tümüyle ortadan kaldırmasına ve bunları kombine çevrim teknikleriyle kaptiv kullanım ve hidrojen, buhar ve elektrik üretimi için temiz sentez gazına dönüştürmesine olanak vermişlerdir.

Destekleyici faaliyetler, doğrudan doğruya hidrokarbon yakıtlarının üretiminde rol oynamayan ancak destekleyici bir role sahip faaliyetlerdir. Bunlar enerji üretimini, atıksu arıtmasını, sülfür geri kazanımını, katkı maddesi üretimini, atık gaz arıtmasını, buhar üfleme sistemlerini, ürünlerin elleçlenmesini ve harmanlanmasını ve depolanmasını içerebilmektedir.

Tablo 2.1 ana rafineri proseslerinden elde edilen ana ürünleri özetlemektedir. Görüleceği gibi ürünlerin bir çoğu farklı ünitelerden elde edilir. Bu, bir rafineride bulunabilecek çalışma modu çeşitliliği ve teknik karmaşıklığın yönlerinden biridir.

Karmaşık bir rafinerinin **genel şemasına genel bir bakış** Şekil 2.1’de sağlanmıştır. Bu şekil bu belgenin Bölüm 2, 3 ve 4’ünün bir özeti olarak kullanılabilir. Gösterilen her ünite veya proses için özellikle (kırmızı olarak) Kapsam bölümünde verilen genel yapıya göre bu üç bölüm içinde karşıt gelen bölüm sayısını sağlar.



Şekil 2.1: Karmaşık petrol ürünü rafinerisinin genel planı

Tablo 2.1: Rafineri üniteleri ve bunların ana ürünleri

Ürün → rafineri ünitesi	Bölüm	LPG	Gazolin	Kero/ neft	Isıtma yağı/ dizel	HFO	Baz yağı	Kok/ bitüm	Özel
Karbon sayısı aralığı		C ₃ -C ₄	C ₄ -C ₁₂	C ₈ -C ₁₇	C ₈ -C ₂₅	>C ₈	>C ₁₅	>C ₃₀	
Alkilasyon	2								
Baz yağı üretimi	3								Balmumları, Beyaz Yağlar Hülasalar, Parlak Stok
Bitüm üretimi	4								
Katalitik parçalama ünitesi	5								
Kalıntı parçalama	5								
Katalitik reformasyon	6								H ₂
Geciktirilmiş koklaştırma	7								
Esnek koklaştırma ünitesi	7								Düşük jul gaz
Gazlaştırma	10								Sentez gazı
Eterleşme	11								MTBE
Gaz ayırma prosesi	12								Rafineri yakıt gazı
Hidrojen tesisi	14								H ₂
Kalıntı hidro dönüştürme	14								H ₂
Hidro-parçalayıcı	15								
Hidrojenle kükürt giderme	15								
İzomerleştirme	17								
Ham petrol atmosferik damıtma	19								
Vakum damıtma	19								
Termal parçalama/ vizbreyking	22								
Sülfür geri kazanım ünitesi	23								S

2.2 Alkilasyon

Amaç ve prensip

Alkilasyonun amacı yüksek kalitede bir motor yakıtı harmanlaması elde etmektir. Alkilasyon terimi, olefinlerin yüksek oktan sayısına sahip daha yüksek moleküler izoparafinler oluşturmak üzere izobütanla tepkime gerçekleştirmesini ifade etmek için kullanılmaktadır. Bu proses güçlü asitlerin bulunduğu bir ortamda gerçekleşen düşük sıcaklıklı tepkime koşulları gerektirmektedir.

Besleme ve ürün akışları

Düşük moleküler ağırlığa sahip olefinler (C3-C5) ve izobütan, alkilasyon ünitesi besleme stokları olarak kullanılmaktadır. Düşük olefinlerin temel kaynakları, katalitik parçalama üniteleri ve koklaştırıcılarıdır. İzobütan, hidro-parçalama üniteleri, katalizör parçalama üniteleri, katalitik dönüştürücüler, ham petrol damıtma ve doğal gaz işleme birimleri tarafından üretilmektedir. Bazı durumlarda, n-bütan ek izobütan üretmek üzere izomerize edilmektedir (bakınız Bölüm 2.16). Bu ürün, bir miktar propan ve bütan sıvısı içeren (yüksek oktanlı bir bileşeni olan) alikattır. Uygun işletme koşullarının seçilmesiyle, ürünün büyük kısmı kaynama aralığının içine düşecek hale getirilebilmektedir. Çözünen polimerizasyon ürünleri, kıvamlı koyu yağ olarak asitten ayrıştırılmaktadır.

Proses tanımı

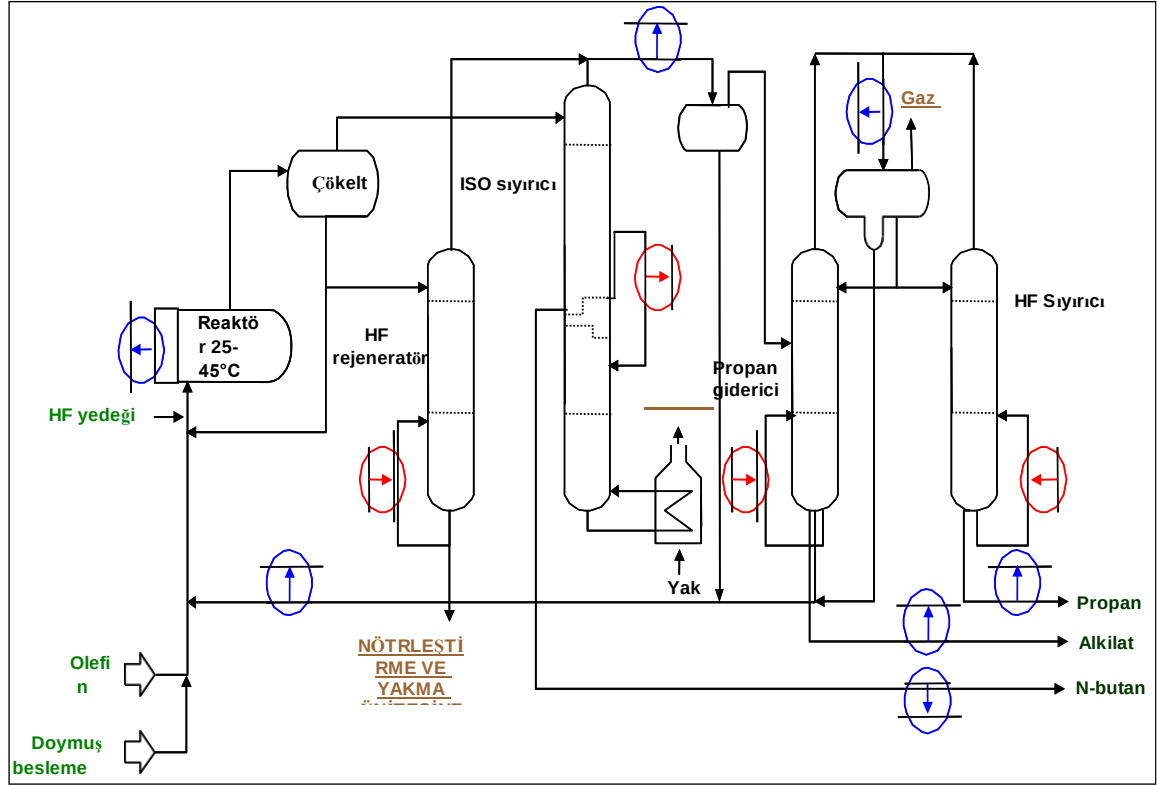
İki proses katalizör olarak hidroflorik asit (HF) veya sülfirik asidin (H_2SO_4) kullanılmasıyla geçmişte üstün olmuştur. Asit konsantrasyonu düşünce asidin bir kısmı alınmalı ve taze asitle değiştirilmelidir. Yıllar içinde HD ünitelerinde güvenlik olayları değişikliklere yol açmıştır:

- 1980'den beri yeni yatırımlarda sülfirik asit üstün gelmiştir.
- HF uçuculuğunu azaltmak için şimdi katkı maddeleri mevcuttur ve güvenliği iyileştirmek için birkaç azaltma sistemi geliştirilmiştir.
- Katı-asit katalizör alternatifleri daha sonraki yıllarda gelişmiştir ancak endüstriyel tesisler henüz başarılı başlangıçlar veya operasyon sonuçları rapor etmemiştir. Bakü Heydar Aliyev Rafinerisi (Azerbaycan) [75, OandG Journal 2011] temel tasarımları için katı-asit bir alkilasyon ünitesi seçmiştir. Shandong Petrokimyasal Şirketler Grubunda (Çin) 2014'te başlangıç için katı-asit bir alkilasyon ünitesi yapılmaktadır. Mevcut birkaç ticari proses Bölüm 6.2.1.3'te anlatılmıştır.
- İyonik sıvı teknolojisi yeni patentler ve gelişmelerin konusu olmuştur. Çin'de yılda 65 000 tonluk bir fabrika iyileştirilmiştir ve başarılı sonuçlar rapor etmiştir (bakınız Bölüm 6). Bir HF tesisinin H_2SO_4 ünitesi olarak iyileştirilmesini kolaylaştırmak için teknikler de vardır.

Güvenlik ve çevre endişeleri alkilasyon tekniği seçerken çok önemlidir. Deriye nüfuz ve doku seviyesinde tahribat (ve akciğer ödemi) nedeniyle HD özellikle tehlikelidir. Bölüm 4.2.3'de, proses alternatifleri arasında bir değiş tokuş anlatılmıştır.

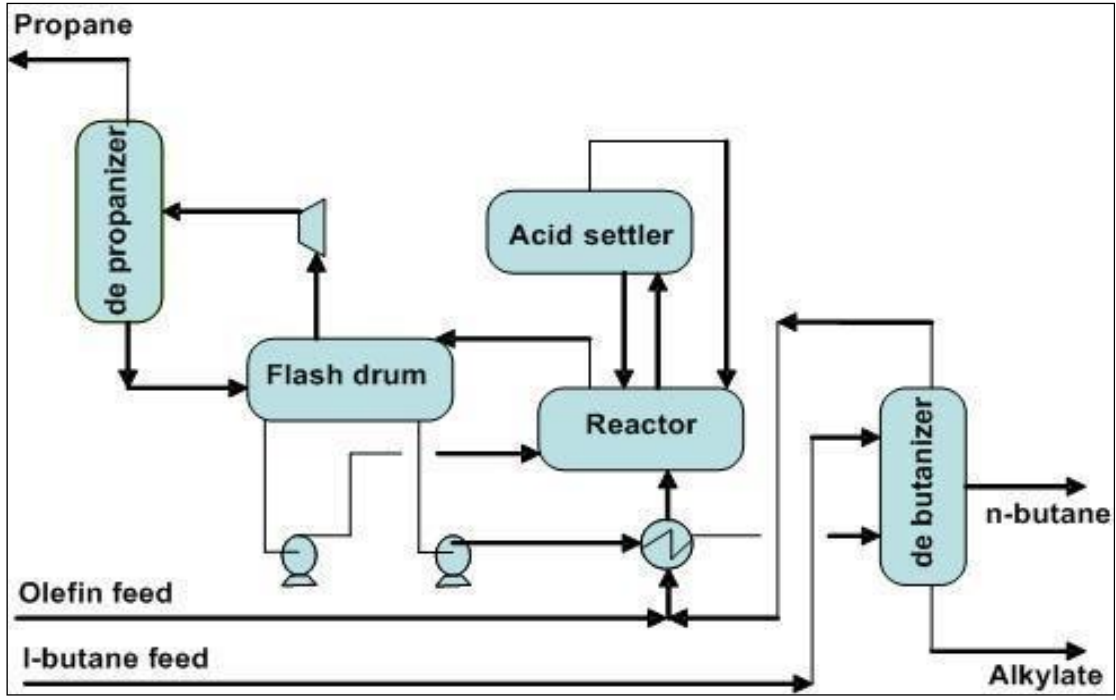
Hidroflorik asit prosesinde, asitin dümen suyu yeniden damıtılmaktadır. Derişik hidroflorik asit yeniden dönüştürülmekte olup hidroflorik asit görelisi olarak düşüktür. Bu proseste (Şekil 2.2) besleme, reaktörün içine girmekte ve izobütan geri dönüşümü ve çökelticiden çıkan HF ile karışmaktadır. Olası korozyonu en aza indirmek için mutlaka uygulanması gereken bir işlem olarak öncelikle hem olefin hem de izobütan beslemeleri dehidrasyona tabi tutulmaktadır (Şekil 2.2). 25 - 45 °C sıcaklıkta ve 7 - 10 bar basınçta çalışan reaktör, tepkimenin neden olduğu ısıyı ortadan kaldırmak için soğutulmaktadır. Çökelticide, alkilat ve izobütan fazlası HF'den ayrıştırılmaktadır. HF, yeniden üretileceği reaktöre geri dönüştürülerek iade edilir. Damıtma ile bir dümen suyu yeniden kazanılır Organik aşama alkilattan ve tepkimeye girmeyen izobütanın izo-sıyırıcıya akar. Burada, izobütan ve diğer hafif bileşenlerin bazıları alkilattan soyulmaktadır. Bunun ardından potasyum hidroksitle arıdıktan sonra ürün olarak depolama bölümüne gönderilmektedir. Oluşan organik florürün çözünmesi, yüksek boru çeper sıcaklıklarında gerçekleştirilmektedir. Doymuş butanlar normalde konsantre izobutan buharı üretmek için alkilasyon ünitesi dışında damıtılır ve bu da olefin besleme ile alkilasyon ünitesine verilir. Esas itibarıyla izbutandan oluşan izo-sıyırıcı desteği reaktöre iade edilir.

Ek olarak az miktarda bir dümen suyu akışı propanın giderildiği propan giderme ünitesine gönderilmektedir. Propan giderme ünitesinin alt kısımlarındaki izobütan, izobütan devridaim akışına yönlendirilirken propan giderme ünitesi destek propan akışı, eser miktardaki HF'nin giderilmesi için bir HF sıyrıcının içinde geçirilir ve nihai KOH arıtmasından sonra depolanmaya gönderilir. Ünite besleme akışından çıkan n-bütanlar, izo-sıyrıcının bir yan akışı olarak çekilir, KOH ile arıtılır ve depolanmaya gönderilir.



Şekil 2.2: HF alkilasyon ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Sülfirik asit prosesinde (bakınız Şekil 2.3), hedef gazolin havuzu için yüksek oktan dallanmış zincirli hidrokarbonlar üretmektir. Proses güçlü sülfirik asitin bulunması ile olefin ve bütilen beslemesini birleştirir. Besleme reaktörde geri dönüşüm buharıyla temas eder. Reaktör devridaim buharı düşük ısıda (4 – 15 °C) büyük bir arayüz alanını güçlendirir. Reaksiyon ürünleri ilk olarak bir flaş silindinde sonra butan gidericide ayrılır. Yerinde asit rejenerasyonu da mümkündür (yani WSA tekniği).



Şekil 2.3: Sülfirik asit alkilasyonu için basitleştirilmiş süreç akış şeması

AlkyClean katı-asit prosesi yeni bir teknik olarak Bölüm 6’da ele alınmaktadır.

2.3 Baz yağı üretimi

Her ne kadar AB rafinerilerinin sadece %20'si baz yağı üretmekte olsa da, bazıları bu işte uzmanlaşmış konumdadır.

Şekil 1.7 ve ilgili tablo (1. Bölüm), yağlayıcı ve bitüm üretiminde uzmanlaşmış rafinerileri tanımlamaktadır. Bu prosesler hakkında daha kapsamlı bilgi genel literatürde bulunabilir (örneğin [231, Sequeira 1998]).

Amaç ve prensip

Yağlayıcılar baz yağlarının ve özel katkı maddelerinin farklı derecelerinin bir karışımıdır. Uygun bir yağlayıcı üretmek için baz yağının belirli özellikleri çok önemlidir: viskozite, viskozite indisi (yüksek V.I. viskozitenin sıcaklığın değişmesiyle birlikte çok az değiştiği ve bu ilişkinin karşılıklı olduğu anlamına gelmektedir), oksitlenmeye karşı yüksek direnç, düşük püskürtme noktası ve iyi düzeyde vuruntu önleyici katkı maddesi duyarlılığı ya da uyumu.

Baz yağı özel bir üründür ve dolayısıyla da bütün ham petroler uygun değildir. Ağır ham petroler sıklıkla konvansiyonel baz yağı kompleksleri için besleme stoku olarak kullanılmaktadır. Katalitik hidro-jenerasyon reaksiyonlarını temel alan yeni prosesler daha geniş besleme çeşidini mümkün kılar.

Besleme ve ürün akışları

Konvansiyonel bir baz yağı kompleksine giden besleme stokları, vakum damıtma ünitelerinden çıkan mumlu damıtık yan-akışları (Bölüm 2.19) asfalt ayırma ünitelerinden çıkan ekstratlardır. Vakum damıtma ünitesine ait atmosferik artık madde besleme stoku, baz yağları için farklı uygunluk seviyelerine sahip hidrokarbon bileşiklerinin çeşitli türlerinden oluşmaktadır, örneğin:

- **Alifatik ya da parafinik:** Normal (n-)parafinler ve izo (i-)parafinler bu grubu oluşturur. n-parafinler yüksek bir V.I.ve erime noktasına sahiptir ve çevre koşullarında kristaller oluşturmakta olup yağlamanın akma noktasını düşürmek için bunların mutlaka giderilmesi gereklidir. i- parafinler daha düşük erime noktalarına, son derece yüksek V.I. değerine fakat daha düşük viskoziteye sahiptir.
- **Naftenik:** Naftenik halkalar; yüksek viskozite, düşük erime noktası ve yağlama yağları için iyi bir V.I. değeri (parafinlerden daha az) sağlamaktadır.
- **Aromatik:** Aromatik halkalar, bileşiklere yüksek viskozite ve düşük erime noktası kazandırmakla birlikte yağların düşük V.I. değerine sahip olmasına neden olurlar. Bu nedenle, aromatikler, yağlayıcılar için en az tatmin edici bileşik türü olarak kabul edilirler. Bu üç grubun mevcut olduğu oran ham petrolden ham petrole farklılık göstermektedir

Yeni endüstriyel tesisler gas yağını da besleme stoku olarak kullanabilir (gazdan sıvıya prosesler).

Amerikan Petrol Enstitüsü (API) baz yağı aşağıdaki üç kritere dayanarak sınıflandırılan beş ana gruba sınıflandıran bir yağ sınıflandırma sistemi geliştirmiştir:

- Saturatların yüzdesi (saturat sayısı ne kadar yüksekse viskozite bozulması ve kaybına dayanıklılık o kadar yüksektir).
- Sülfür içeriği (sülfür içeriği ne kadar düşükse saflık o kadar iyidir: böylece ürün daha az aşındırıcıdır ve oksidasyon için daha az potansiyel vardır).
- Viskozite endeksi (VI viskozitenin sıcaklığa karşı değişme oranını gösterir ve VI ne kadar yüksekse o kadar iyidir). Viskozite akış ve kaymaya yağ dayanıklılığıdır. Hem aşınma oranını hem de yakıt verimliliğini etkilediği için yağın en kritik fiziksel özelliğidir.

API tarafından tanımlanan beş grup aşağıdakilerdir:

- Grup I: %90'dan daha az saturat ve/veya %0,03'ten daha fazla sülfür içerir ve 80 ila 120 arasında VI'ya sahiptir. Azalan bir eğilimle talep %65 civarındadır.

- Grup II: %90'dan daha fazla saturat ve %0,03'ten daha az veya eşit sülfür içerir ve 80 ila 120 arasında VI'ya sahiptir. Talep %25 civarındadır ve artma eğilimindedir.
- Grup III (geleneksel olmayan baz yağ - UCBO olarak bilinir): %90'dan daha fazla saturat ve %0,03'ten daha az veya eşit sülfür içerir ve 120'den fazla VI'ya sahiptir. Grup III ve II yağlar aynı prosesle yapılır ancak grup III için VI hidro-parçalayıcıda yüksek ısı veya besleme stoku için uygun ham petrol seçilerek artırılır. Grup III'ün grup I ve II'ye göre avantajları daha fazla yakıt verimliliği olması, daha uzun dren aralıkları, çevre dostu olması ve motoru korumasıdır. Artan bir eğilimle talep %10 civarındadır.
- Grup IV: Sentetik baz yağlar.
- Grup V: Tüm diğer baz yağlar.

Proses tanımı

Pazar sürekli daha da yüksek baz yağ saflığı, daha yüksek viskozite endeksi, daha düşük uçuculuk ve daha uzun ömür gerektiren yeni yağlama yağları aramaktadır.

Aşağıdaki dört ana proses ailesi arasında baz yağ kalitesini iyileştirmek ve ürünü uzatmak için birçok olası rota vardır.

Solvent bazlı proseslerle ayırma

Solvent bazlı prosesler istenmeyen bileşikler çıkararak besleme stokundan farklı kirletici maddeleri çıkarmayı hedefler.

Hidrojenleme-temelli proseslerle dönüştürme [137, Szeitl et al.2008]

Hidrojen dönüştürme (HC) ve katalitik mum giderme (CDW) teknolojisi istenmeyen bileşikler doğrudan son ürüne dönüştürmektedir. Baz yağlar geleneksel imalatla uygulanan 30 bardan daha yüksek basınçta (>100 bar) hidro-işlenir. Bu teknolojinin önemli derecede daha düşük operasyon maliyeti ancak önemli miktarda ilk yatırımı vardır. Daha çok çeşitli besleme stokunu işleyebilir ancak solvent bazlı üretime kıyasla daha dar ürün aralığı vardır (örneğin Parlak Stok, Grup I baz yağı daha pahalı olan). Kanserojen olmayan naftenik baz yağlar üretir ve nitrojen, sülfür veya oksijenat bileşikler gibi kirleticileri çıkartır.

Hidrojen bazlı proseslere dönüştürmek: Hibrit [252, Ullmann's 2012]

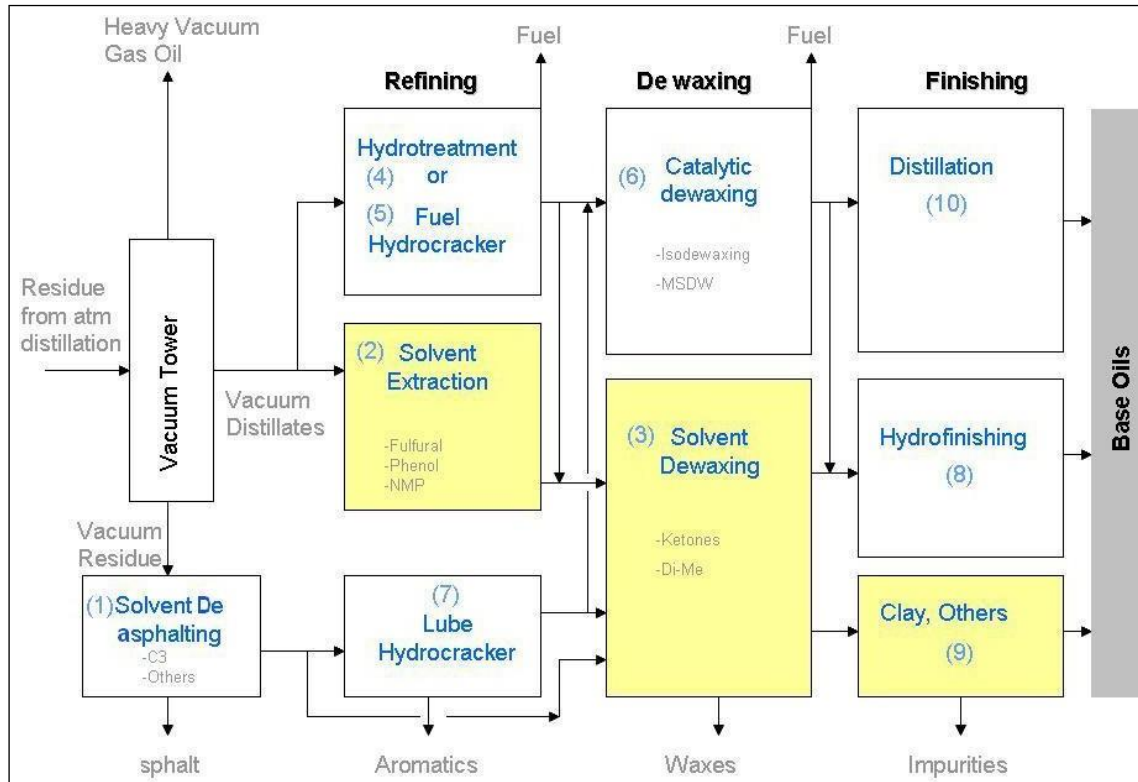
Daha düşük hidrojen kullanımı daha düşük operasyon masrafına yol açabilir. Mevcut üniteleri yenileştirme veya verimlileştirme için birçok kombinasyon vardır. İşletmeciler alternatif rotaları paralel tesislerde yapabilir veya akış aşağı solvent bazlılarla birlikte hidrojenasyona dayanan akış yukarı ünitelere sahip olabilir. CDW katalizörü sadece düşük nitrojen ve sülfür içerikli (yüksek basınçlı hidro işlenmiş) besleme stoku alabileceği için zıt kombinasyon genellikle uygulanamaz

Gazdan Sıvıya (GTL)

Doğal gazın sıvılaştırılması ve kimyasal reaksiyon rotası Fischer- Tropsch prosesi temelinde geliştirilmiştir. Bu proses yüksek kalitede sıvı ürünler ve parafin mumu oluşturur. Kısmi oksidasyon, polimerizasyon ve izomerizasyon ile doğal gazdan Yüksek VI yağlar elde edilebilir. GTL prosesi yüksek biyo bozunurlukta ve sülfür, nitrojen ve aromatik bileşikler olmadan ürünler sağlar. Küresel bir seviyede GTL hala sınırlı sayıda ticari olarak çalışan tesisle yeni bir endüstridir. Güney Afrika'da birkaç GTL tesisi çalışmaktadır (Sasol: 8 Mt/yıl, PetroSA: 1 Mt/yıl), Katar'da (Sasol-Qatar Petroleum Oryx: 1,7 Mt/yıl), ve Malezya (Shell: 0,6 Mt/yıl). 2015'e kadar küresel GTL kapasitesinin 25 Mt/yıldan fazla artması beklenmektedir. Küresel GTL kapasitesinin %50'den fazlası Katar'da olacaktır (yaklaşık 20 Mt/yıl ek kapasite için yani inşaat üniteleri) [273, O&G Journal 2010].

Yüksek kalitede baz yağ üretmek için uygun seçenekler rafinerinin ham petrol işleme esnekliği, mevcut üniteler ve sermaye-maliyeti toleransına bağlıdır. Yeni, yüksek kaliteli baz yağ tesisleri prosesleri üretimin en düşük maliyetine sahiptir. Bu yeni baz yağ tesisleri ham petrole daha az duyarlıdır, yakıt stratejileri ile sinerji sunar, daha iyi verimle birlikte yüksek kalitede ve daha değerli baz yağlar sağlar. Bu Sakıncaları ağır baz stok eksikliğidir ve bu nedenle

Solvent teknolojilerini de devam ettirmek gereklidir. Birçok Avrupa baz yağ tesisi 30 yıldan daha yaşlıdır ve bunların çoğu solvent bazlı prosesler kullanır.



Şekil 2.4: Proses seçeneği ünitelerinin bir kombinasyonu ile bir yağlama yağı üretim tesisinin blok şeması options units

Şekil 2.4'te gösterilen proses adımlarının her biri aşağıda anlatılmıştır:

(1) Solventle asfalt ayırma

- Hedef: Vakum damıtma ünitesi kalıntısından yüksek-kaynayan daha hafif parafinik ve naftenik hidrokarbonları (asfaltenler ve reçineler) ayırmak.
- Operasyonlar: Profan ve profan-butan karışımları genellikle özel işleme şartlarında (37 – 40 bar ve 40 – 70 °C) solvent olarak kullanılır. Tipik bir ekstraksiyon prosesi bir ekstraktör ve geri kazanım bölümleri, flaş buharlaştırma ve sıyırmadan oluşur. Son zamanlarda solvent asfalt giderme katalitik parçalama, hidro-parçalama, hidrojenle kükürt giderici beslemeleri ve sert bitüm (derin asfalt giderme) hazırlığı için uyarlanmıştır. Bu amaçla propandan daha ağır solventler (butan haksan karışımı) daha yüksek işleme ısılarıyla birlikte kullanılmıştır.
- Özellikler: Düşük basınç veya sıyırma bölümünden propan damıtma ve sıyırma ile proses içinde geri kazanılabilir (karşılık gelen bir enerji tüketimi ile). Kalan eserler sıklıkla yakıt gazı olarak kullanılır.

(2) Solvent bazlı aromatik ekstrasyonu [253, CONCAWE 2012]

- Hedef: Baz yağ besleme stokundan aromatikleri çıkartmak, vizkoziteyi iyileştirmek, oksidasyona dayanıklılık, renk ve kauçuk oluşumu.
- Operasyonlar: Farklı solventler (furfural, N-metil-2-pirolidon (NMP), fenol ya da sıvı sülfür dioksit) kullanılabilir. Bu prosesler, bir ekstraktör ve geri kazanım bölümlerinden, hızlı buharlaştırmadan ve çözücüyü yağ açısından zengin rafinattan ve aromatik açıdan zengin ekstrakt akışından ayırmak için sıyırmadan oluşan tipik ekstraksiyon işlemleridir. Tipik olarak, besleme yağı stokları bir dolgu kule ya da döner disk kontaktör içinde solventle temas ettirilmektedir. Bir fraksiyonlayıcı içinde solhava menfezleri damıtma ve buhar sıyırma işlemleriyle petrolden ayrıştırılmaktadır.

Rafinat akışı ara depolamaya aktarılır. Solvent geri kazanımından sonra geriye kalan ekstraktın yüksek oranda sülfür, aromatikler, naftenler ve diğer hidrokarbonlar içermesi olası olup bunlar sıklıkla hidro-parçalayıcıya ya da katalizör parçalama ünitesine gönderilir. Farklı fiziko-kimyasal özelliklere bağlı olarak (örneğin kaynama ve erime noktaları) uygulanan solventler, aromatik ekstraksiyon ünitesinin fiziksel tasarımı ve yapımı farklıdır (NMP için kaynama noktası: 202 °C; furfural için: 162 °C. NMP için erime noktası: -23,6 °C; furfural için: -37 °C).

- Özellikler: Proses tasarımı birçok faktörü göz önünde bulundurmalıdır. Prosesteeki solvent miktarı azaltılabildiğinde buharlaşma için daha az enerji tüketimi gerekir. NMP temiz furfuraldan daha çok aşındırıcıdır. Durfural proses içinde ayrışma ve koklaşma ve katı atık çıkarma eğilimindedir. Aromatik ekstraksiyondan atık su ünitiden çıkmadan önce ayrı olarak arıtılabilir. Bu ön arıtmanın işlemesiyle solventler geri kazanılıp sistemde tutulur. Son yıllarda birkaç furfural ekstraksiyon tesisi NMP tesisine dönüştürülmüştür ve fenol tesislerinin bile daha düşük bir önceliği vardır. NMP daha az toksik bir solventtir ve yüksek seçicilikle düşük solvent-yağ oranında kullanılabilir. Bu önemli bir enerji tasarrufu getirir. Yeni tesislerde NMP genellikle fiziksel olarak daha küçük ünitelerle ve böylece daha düşük sermaye harcaması ile sonuçlanır.

(3) Solventli mum giderme [253, CONCAWE 2012]

- Hedef: Yağın daha düşük ortam sıcaklıklarında uygun vizkoziteye sahip olması. Parafinler giderilir.
- Operasyonlar: Yağ beslemesi, viskoziteyi düşürmek için solventle seyreltilmekte ve mum kritillaşecinceye dek dondurulmakta olup bunun ardından mumun giderilmesi için filtrelenmektedir. Proses için kullanılan solhava menfezleri, propan ile metil izobutil ketone (MIBK), tolüen ya da 1.2-dikloroetan ve diklorometan karışımı (Di-Me) gibi klorlu hidrokarbonlar içeren metil etil keton (MEK) içermektedir. Solventler mum giderme prosesinin hedefine göre seçilir:
 - Baz yağın yüksek verimini elde etmek için besleme stokundan parafinik bileşikler çıkarma hedeflendiğinde MEK/tolüen veya MEK/MIBK'ın bir karışımı seçilebilir.
 - Özel ürün gereksinimleriyle özel yağ ve mum kaliteleri üretmek hedeflendiğinde tercih edilen solvent Di-Me karışımıdır. Mum giderme- yağ giderme prosesinde kullanılan klorlu solventler 1.2-dikloroetan (DCE) ve diklorometandır. Karışım (Di-Me) işlenecek besleme stokuna göre 80/20'den 20/80'e değişir.
 - Üniteler çeşitli kalitelerde gevşek mumun yağın gidermek için tasarlandığında genellikle tek bir solvent, 1.2 Dikloroetan kullanılır.
- Özellikler: Solvent; buhar sıyırma işleminin ardından uygulanan ısıtma, iki aşamalı çalkalama ile petrolden ve kristalleşmiş mumdaki geri kazanılmaktadır. Bu mum filtrelerden geri kazanılarak, eritilmekte ve bunun ardından da solventi mumdaki ayırmak için bir solvent geri kazanım ünitesine gönderilmektedir.

(4) Yüksek basınçlı hidrojenasyon ünitesi

- Hedef: Baz yağdaki en reaktif bileşikler sabitlemek, rengi iyileştirmek ve baz yağının faydalı ömrünü artırmak. Bu proses nitrojen ve sülfür içeren moleküllerin birazını çıkartır ancak önemli miktarda aromatik moleküllü çıkaracak kadar sert değildir.
- Özellikler: Katalizörün de bulunması ile yükseltilmiş sıcaklıklarda baz yağa hidrojen eklemek. Hidro işleme baz yağ teknolojisinde sadece küçük bir iyileştirmeyi temsil eder.

(5) Hidro-parçalayıcı

- Hedef: Beslemedeki moleküller yeniden şekillendirilir ve genellikle daha küçüklerine parçalanır. Sülfür, nitrojen ve aromatiklerin büyük çoğunluğu çıkartılır. Kalan doymuş cinslerin moleküller yeniden şekillendirilmesi naftenik halkalar açıldığında ve parafin izomerleri yeniden dağıtıldığında meydana gelir. Yağ ve baz yağ üretir; solvent bazlı prosesten daha fazla saflık; daha düşük aromatik içeriği.
- Operasyonlar: Basit hidro-işlemeye göre baz yağ beslemesine daha yüksek ısı ve basınçlarda hidrojen ekler. Proses reaksiyon hızları katalizör ile kolaylaştırılmış olarak termodinamik ile işler.

- Özellikler: 1995'ten beri yeni tesislerin %50'sinden fazlası bu teknolojiyi kullanmaktadır. Yakıtlar neredeyse hemen satıldığından yatırımın geri dönüşü oldukça çabuktur.

(6) Katalitik mum giderme

- Hedef: Özellikle geleneksel nötr yağlar için solventli mum gidermeye bir alternatif olarak katalitik mum giderme n-parafinler ve mumlu yan zincirleri daha küçük moleküllere parçalayarak diğer moleküllerden ayırır. Bu proses baz yağın akma noktasını düşürür, öyle ki solventle mum giderilmiş yağlar gibi düşük ısılarda akar. 1995'Ten bu yana tüm yeni baz yağ üreten tesisin yarısından fazlası hidro-parçalayıcı teknolojisi kullanarak yapıldı veya planlandı. Bikaç tane farklı katalitik mum giderme prosesi geliştirilmiş ve VI ve iyi düşük ısı özelliklerini artırmayı hedefleyen kimyasal dönüşümün üç ana sınıfını yapmak için uygun katalizörlere dayanmıştır (genellikle zeolitler):
 - Halka dönüştürme: yapısal olarak engellenmiş halkalar, çok halkalı hidrokarbonların halka dealkilasyonuna gömülmüş nitrojen ve sülfür gibi heteroatomların enjeksiyonu ile heterodöngüyü daha alifatik bir yapı olarak açmak.
 - Parafin dönüştürme: bu adım bir proses ailesi ile yapılabilir ve seçmeli hidro-parçalamaveya selektif hidro-izomerizasyon ile mumlu beslemelerin parafin bileşiklerinin kaynama noktasına dönüştürülmesini içerir.
 - Saturasyon: baz stokların oksidatif sabitliğini sağlamak için halka hidrojenasyonunun (saturasyon) yeterli bir miktarı gereklidir.
- Operasyonlar: Uygun katalizörler ile daha ucuz beslemeleri mümkün kılar ve yüksek değerde C5 yan ürünler üretir. Farklı reaksiyon düzenlemeleri mevcuttur ve sonraki proses kombinasyonları mümkündür.
- Özellikler: Dünyada yaklaşık 90 rafineri bu tekniği kullanır.

(7) Yağ ünitesi

- Hedef: Yağ ünitesi vakum gaz yağını esasen düşük VI bileşikleri doymuş aromatikler olarak parçalayarak düşük akma noktası, yüksek VI, sabit yağlama yağı baz yağlarına dönüştürür.
- Operasyonlar: Proses hidrojen ve bir katalizör ile yüksek basınç ve ısıda meydana gelir. Besleme sabit yataklı reaktörlerde işlenir. Ürünler daha sonra kolonların sıcak yağ ile tekrar kaynatıldığı damıtma bölümünde kısımlara ayrılır.

(8) Hidro-finisaj

- Hedef: Bu ünite renk ve renk sabitliği iyileştirilir ve organik asit bileşikleri çıkartılır. Sülfür içeriği azaltılır
- Operasyonlar: Bu ünitenin tasarımı ve işleyişi, normal bir hidro-arıtma birimininkine benzer niteliktedir (Bölüm 2.13).
- Özellikler: Bağımsız baz yağ rafinerilerinde hidro-işlemeden dolayı üretilen küçük miktarlardaki H₂S genellikle yakılır veya eğer bir Claus ünitesi genellikle mevcut değilse yakıtın bir bileşiği olarak yakılır. Hidrofinisaj ihtiyacı işlenen ham petrole ve belli bir ölçüde proses ünitelerinin patent sahibi ve tasarımına bağlıdır.

(9) Kil işleme

Hidro-işleme yerine eski tesislerde sülfürik asit ve kil işlemler tipik olarak kullanılabilir. Belli yağ özellikleriyle emicilerle ek finisaj (beyazlatma kili, boksit) kullanılabilir (örneğin transformatörler, soğutucular ve türbinler için). Filtreleme prosesi ek karmaşıklık getirir ve kalıntının uygun şekilde bertaraf edilmesi gerekir).

(10) Damıtma

Seçilen akış yukarı prosese bağlı olarak bazı baz yağ kompleksleri bir ayırma treni ile ürünlerin son bir ayrılmasına gerek duyabilir. Bu kalan kirleticilerden birazını da çekebilecek potansiyel olarak vakum altında birkaç damıtma kolonunda yakılır.

Başvuru literatürü

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

2.4 Bitüm üretimi

Bitüm, mumlu damıtıkların vakumlu damıtmayla giderilmesinden sonra belirli ham petrolardan türetilen bir kalıntıdır (ör: Orta Doğu, Meksika ya da Güney Amerika). Bitüm normalde yol döşemede, çatı kaplamada ve boru yalıtma ya da kaplamada kullanılan asfalt üretmek için diğer bileşenlerle (ör: çakıl) karıştırılmaktadır. Bitüm üretimi sadece bazı rafinerilerde görülmektedir (AB rafinerilerinin %45'i). Ayrıca bu bileşenlerin imalatı uzmanlaşmış başka rafineriler de bulunmaktadır.

Şekil 1.7 (Bölüm 1) ve ilgili tabloda yağlama yağı ve bitüm alanında uzmanlaşmış rafineriler görülmektedir.

Amaç ve prensip

Damıtma koşulları ayarlanarak ya da “üfleme” ile bitümde istenilen özellikler elde edilebilmektedir. “Üfleme” prosesinde, hava, sıcak bitümün içine üflenmekte olup böylece dehidrojenasyon ve polimerleştirme tepkimelerinin gerçekleşmesi sağlanmakta ve daha yüksek viskoziteli, daha yüksek yumuşama noktasına ve düşük “penetrasyona” sahip daha sert bir ürün elde edilmektedir. (Sıklıkla temel kriter olarak kullanılan penetrasyon, standart koşullar altında bir bitüm numunesinde standart bir iğne ile penetrasyon derinliği anlamına gelir). Üflenen bitümün özellikleri, oksitleme kazanındaki bekletme süresine, hava hızını ve sıvı sıcaklığına göre belirlenir. Bu parametrelerden herhangi birinin artırılması durumunda, penetrasyon ve yumuşama sıcaklığı artar.

Besleme ve ürün akışları

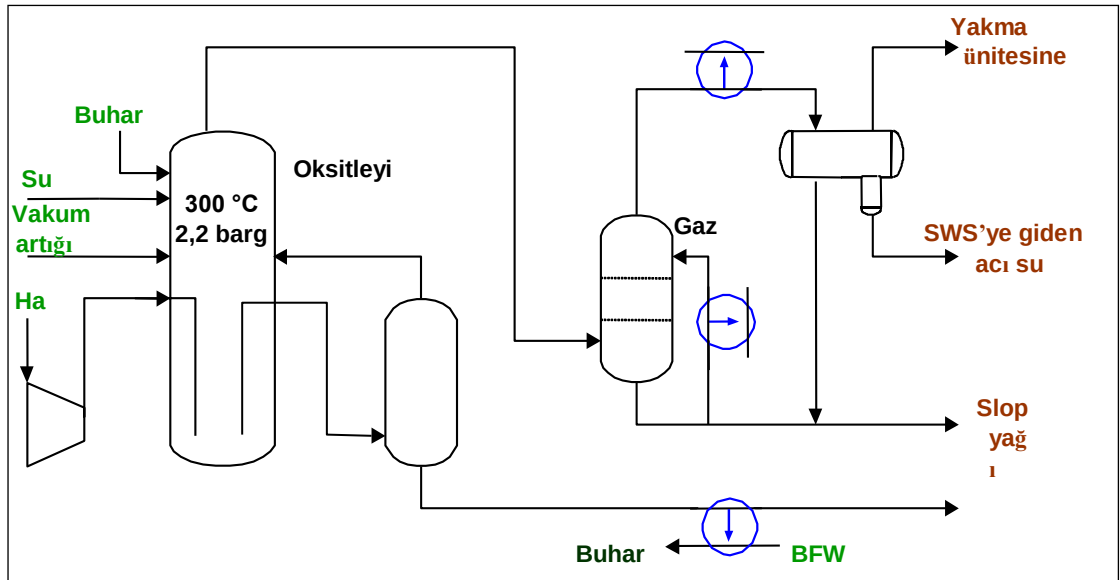
Çoğu uygulamada bir bitüm üfleme ünitesine (BBU) ünitesine hidrokarbon besleme akışı bir vakum ünitesinden dip kalıntı akışıdır (Bölüm 2.19) ve bazı durumlarda asfalt giderme ünitesinden kalıntı (ekstrakt)dır (Bölüm 2.3).

Normalde kampanyalarda birkaç farklı derecede bitüm üretilir ve bunlar vakum kalıntısı, ağır gaz yağı veya sentetik polimerler gibi diğer yüksek kaynamada bileşiklerle karışarak daha da değiştirilir. Bu şekilde tek bir üfleme ünitesi çeşitli uygulamalar için çok çeşitli bitüm derecesine hizmet edebilmektedir.

Polimer katkı maddeleri Stiren Butadien Stiren (SBS), Etilen Vinil Asetat (EVA), Doğal kauçuk vs. ağır yüklü bitüm üretimi için kullanılır. Bitümün kimyasal yapısını değil mekanik özelliklerini değiştirirler. Polimerler bitümün yumuşama veya kırılma noktası gibi özelliklerini değiştirir ve uzun ömrü iyileştirmeyi hedefler.

Proses tanımı

BBU vakum kalıntısı besleme stoku kalitesi ve gereken bitüm ürünü özelliklerine göre ya sürekli olarak ya da partiler halinde çalışır. Sürekli prosesler rafinerilerde en yaygındır. Sıcak beslemesini doğrudan vakum damıtma ünitesinden alan tipik sürekli çalıştırılan BBU'yu temsil eden BBU'nun basitleştirilmiş proses akışı diyagramı Şekil 2.5'te gösterilmiştir.. Bitüm beslemesinin depodan alındığı yerlerde beslemenin yaklaşık 200 – 250 °C'ye ve 550 °C'ye kadar olabileceği ısılara önceden ısıtılması gerekebilecek ek bir ateşlenmiş ısıtıcı gerekebilir. Parti halinde çalıştırılan bir BBU ile vakum ünitesinden sıcak besleme akışını depolamak için genellikle bir besleme tamponu tankı dahil edilir.



Şekil 2.5: Bitüm üfleme ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Artık besleme akışı oksitleme kazanının üst kısmına pompalanır. Oksitleme kazanının üst kısmındaki çalışma basıncı, kazanın yüksekliğine bağlı olarak normalde 1 barg ve altında ise 2 barg civarındadır. Hava kazanın tabanına serpildikçe, artığın oksitlenmesi gerçekleşir ve bunun sonucunda da ısı oluşur. Belli bir dereceye kadar bitüm sınıfını belirlemede olan oksitleme kazanı içindeki sıcaklık normalde 260 – 300 °C arasında kontrol edilmektedir. Oksitleme kazanına daha soğuk besleme verilmesi, bitüm “run down” soğutucusundan çıkan soğutulmuş bitümün devridaimi gibi farklı opsiyonlar uygulanmakta olup daha yaşlı ünitelerde doğrudan suda soğutma yöntemi de uygulanmaktadır. Üflenen bitüm oksitleme kazanının dibinden alınmakta ve depolanmaya gönderilmeden önce yükselen buharla soğutulur.

Hava hızı normalde stokiyometrik gereksinimlerin üzerindedir ve bu nedenle oksidasyon kazanının üst buhar boşluğunda önemli miktarda oksijen bulunur. Birçok ünite, buhar boşluğunda bir patlama meydana gelmesini önlemek için, oksijen derişimini alt yanma sınırının (hacmen %5-6) altında tutmak amacıyla uygun hızda buhar enjekte edilmektedir. Bazı ünitelerde, buhar sıcaklığını azaltmak için oksitleme kazanına az miktarda su da enjekte edilmektedir. Bu işlem, kimi durumlarda, şiddetli kok oluşumuna yol açabilen havai sistemde ikincil yanmayı önlemek için gerekli sayılmaktadır.

Havai hat buharları öncelikle, petrolün ve diğer oksitleme ürünlerinin giderilmesi için bir kaçış gazı yıkama ünitesinin içinden geçirilir. Birçok durumda, açık devre soğutma sıvısı olarak gaz yağı kullanılmaktadır. Yıkama ünitesinden çıkan kaçış gazı, bunun ardından, kimi zaman bir su spreyi temas yoğuşturma ünitesinde ya da gaz yıkama ünitesinde hafif hidrokarbonları ve acı suyu yoğuşturmak soğutulmaktadır. Temel olarak hafif hidrokarbonlardan, N₂, O₂, CO₂ ve SO₂’den oluşan arta kalan gaz, son derece nahoş bir kokuya sahip olan H₂S, kompleks aldehytler, organik asitler ve fenolikler gibi küçük bileşenlerin tam olarak imha edilmesini sağlamak için yüksek sıcaklıkta (~800 °C) yakılırlar.

BBU’ların büyük bölümü yüksek bitüm sınıfları üretmektedir (çatı ve boru kaplamaları) ve normalde yıl boyunca sürekli olarak çalıştırılmaktadır. Yol inşaatlarında kullanılan bitümleri üretmek için kullanılan BBU’lar sadece yol asfaltına yüksek talep olması durumunda kullanılmaktadır.

2.5 Katalitik parçalama

Amaç ve prensip

Katalitik parçalama, ağır hidrokarbonların daha değerli düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbonlara dönüştürülmesi prosesinde en yaygın kullanılan yöntemdir. 2008'de 56 sıvı katalitik parçalayıcı (FCC) ünitesi AB-27'de kurulmuştur. Bu yöntemde, hidrokarbon moleküllerini daha küçük, hafif moleküllere parçalamak için ısıdan ve bir katalizörden yararlanılmaktadır. Hidro-parçalama prosesinde farklı olarak, hiç hidrojen kullanılmaz ve bunun sonucu olarak da sınırlı bir desülfürizasyon meydana gelir. Diğer ağır katalitik dönüştürme prosesleriyle karşılaştırıldığında FCC prosesi, büyük miktarlarda metali, sülfürü ve asfaltene elleçleyebilmesi açısından üstündür. Bir sakınca katalizör seçimine bağlı olarak son gelişmeler LPG veriminde veya dip ürünlerin daha da azaltılmasına imkan verse de ürün verimlerini değiştirmekte sınırlı esnekliktir.

Besleme ve ürün akışları

Sıvı katalitik üniteleri vakum damıtma ünitelerinden veya atmosferik damıtma ünitesinden 'uzun tortu' (LR) olarak da adlandırılan dip akışlarından ağır vakum gaz yağlarını (HVGO) işlemek için tasarlanabilir. Çoğunlukla HVGO için tasarlanan üniteler bazı Lr'leri de işlemek için tasarlanabilir. Bu iki ünite tipinden sırasıyla FCC ünitesi ve RCC ünitesi olarak bahsedilecektir.

Diğer proses akışları atmosferik damıtma ünitesi, koklaştırıcıdan ağır gaz yağı veya vizbreyker gaz yağı, asfaltı giderilmiş yağ ve baz yağ ünitesinden ekstratlar ve bazen küçük miktarda atmosferik tortu gibi katalitik parçalayıcı beslemesine harmanlanabilir. Bu akışlar istenen ürünün verimleri ve özelliklerini ayarlamak için hidro-işlenebilir.

Diğer dönüştürme prosesleriyle karşılaştırıldığında, katalitik parçalama prosesi, görece olarak yüksek ve iyi kalitede bir gaz yağı verimiyle ve görece olarak yüksek C3 ve C4 miktarlarıyla karakterize edilmektedir. Her iki ürün de yüksek seviyede olefiniktir ve bundan dolayı da alkilasyon, eterleştirme ve petrokimya endüstrisi için ideal besleme akışlarıdır. FCC prosesinde bir sakıncası, orta-damıtık ürünlerinin sülfür, olefinler, aromatikler ve ketan indisi açısından düşük kalitede olmasıdır. Ürünlerin çoğunluğunun depolanmadan önce daha fazla işlenmesi gerekir.

Proses tanımı

Şu an itibariyle dünyada bir dizi farklı katalitik parçalama tasarımları kullanılmakta olup bunlar sabit yataklı reaktörleri, hareketli yataklı reaktörlerini ve açık devre ünitelerini kapsamaktadır. Akışkan yataklı ve hareketli yataklı reaktörler, dünyadaki rafineriler arasında açık arayla en baskın olanlarıdır.

Akışkan katalitik parçalama (FCC) üniteleri, açık arayla en yaygın katalitik parçalama üniteleridir. FCC ünitesi üç ayrı bölümden oluşmaktadır: bir hava üfleyici ve atık ısı kazanı içeren reaktör-rejeneratör kısmı, ıslak gaz kompresörü ve doymamış gaz ünitesi kısmı içeren ana fraksiyonlayıcı kısmı. Basitleştirilmiş bir akış şeması Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

FCC prosesinde, önceden 250 ila 425°C sıcaklığa kadar ısıtılan yağ ve yağ buharı, düşey hat reaktöründe yaklaşık 680 - 730°C'de sıcak katalizörle (zeolit) temas ettirilmektedir. Buharlaştırmayı ve ardından da parçalamayı sağlamak için, bu besleme buharla atomize edilmektedir. Parçalama prosesi 500 ila 540°C sıcaklıklarda ve 1,5 - 2,0 barg'lık bir basınçta gerçekleşmektedir. Katalitik parçalamada kullanılan çoğu katalizör metal ve nadir toprakların farklı türde alümin ve kükürtle desteklenmesiyle zeolitlerdir (zeolitler hakkında daha fazla detay için Ek 8.4'e bakınız). Bu katalizör, ince, granüler biçimde olup buharlaşmış beslemeyle yakinen karışmaktadır. Akışkan katalizör ve tepkimeye giren hidrokarbon buharı, (iki aşamalı) bir siklon sisteminde mekanik olarak ayrılma ve katalizör üzerinde kalan tüm yağlar buhar sıyırma işlemiyle giderilmektedir. Siklon sisteminde ince tanecikli madde şeklinde kaybolan katalizörün miktarı, yeni katalizör ilave edilmesiyle dengelenmektedir.

Katalitik parçalama prosesleri, katalizör yüzeyinde toplanan kok oluşturmada ve bu da katalitik özellikleri azaltmaktadır. Bu nedenle, kokun yüksek sıcaklıklarda yakılarak katalizörden giderilmesiyle katalizörün sürekli ya da düzenli aralıklarla yeniden üretilmesi gereklidir. Katalizörlerin hangi yöntemle ve hangi sıklıkla yeniden üretileceği, katalitik parçalama ünitelerinin tasarımında göz önünde bulundurulması gereken başlıca faktörlerden biridir.

Katalizör, kok kalıntılarının havayla yakılmasıyla tek ya da iki aşamalı rejenerasyon için ayrı bir kazana/kazanlara akıtılır. Bununla birlikte, katalizör zamanla, yüksek sıcaklığa maruz kalarak ve metal (temel olarak vanadyum) zehirlenmesine bağlı olarak tedrici ve geri çevrilemez bir biçimde etkinliğini yitirir. Yeniden üretilen sıcak katalizör, beslemenin buharlaşması ve parçalama tepkimeleri için gerekli ısıyla soğutulacağı reaktör sütununun tabanına geri akar.

Parçalanan yağ buharları, akabinde istenilen çeşitli fraksiyonların ayrıldığı ve toplandığı bir ürün ayırma kulesine gönderilirler. Bu akışlar, soğutmadan ve depolanmaya gönderilmeden önce uçucu hidrokarbonların giderilmesi için buharla soyulurlar. Bulamaç yağı sütunun alt kısmından alınır ve bir kısmı reaktör besleme akışıyla ve buhar üretme birimiyle soğutulur ve sütuna iade edilir. Geri dönüştürülen bulamaç yağı, ardıl parçalanmayı önlemek için sıcak reaktör havai hat buharları için yıkama yağı ve söndürme sıvısı olarak kullanılır. Bulamaç yağının geri kalanı, küçük katalizör parçalarının giderilmesi için filtrelenir ya da tortusundan ayılır, soğutulur ve depolanmaya gönderilir. Fraksiyonlayıcı havai hat gazı kısmen yoğusturulur ve gaz, sıvı ve acı su akışları olmak üzere havai hat silindirin de biriktirilir. Sıvı ve gaz akışlarının ikisi de ileri ayrıştırma için gaz ünitesine gönderilir). (Bölüm 2.12) ve acı su akışı ise arıtma için acı su soyma ünitesine gönderilir (Bölüm 2.25).

Bu prosten enerji geri kazanmak için çeşitli tipte ekipman kullanılır. Rejeneratörden sıcak baca gazı bir atık sıcaklık brülöründe buhar üretme yolu ile soğutulur veya kısmi CO yanması durumunda bir CO kazanında. Buhar üretiminden önce elektrik baca gazının bir turbo ekspanderde genleşme ile üretilebilir. Ve özellikle büyük miktarlarda tortu işleyen üniteler için rejeneratörden ek sıcaklık çıkarma buhar üretimi için katalizör soğutucularla elde edilebilir.

Tam yanma modu

Tam yanma modu tipik olarak vakum damıtık besleme stokuna uygulanır. Düşük Conradson karbon beslemeleri tipik olarak tam yanan FCC'lerde işlenir.

Tam yanma modunda kirleticilerin emisyonunu azaltmak için aşağıdaki önlemler alınmalıdır.

- Üretilen CO miktarı fazla oksijenin %2'den büyük olmasıyla 35 mg/Nm³ ila 250 mg/Nm³ aralığında sınırlandırılabilir (günlük bir ortalama olarak sürekli operasyon). CO oksidasyonunu katalize etmek için rejeneratöre CO oksidasyonu destekleyici eklenebilir. Ancak bu destekleyici koktaki yakıt nitrojeni de katalize ederek NO_x seviyelerini artırır (özellikle NO). Platin katalizör N₂O üretimini destekleyebilir. Sonuç olarak CO destekleyici miktarı NO_x emisyonları ve CO emisyonları arasındaki ilişkiyi değiştirir. Ancak 300 – 700 mg/Nm³ NO_x (3 % O₂) değerleri elde edilebilir.
- Antimon eklenmesi kullanan artık besleme stoku parçalama için hiçbir azaltma tekniği kullanılmazsa NO_x emisyonları 1 000 mg/Nm³'e (%3 O₂) çıkabilir.
- Havalandırma ve temizleme buharı kullanımının en aza indirilmesi parçacık madde emisyonlarını azaltabilir. Havalandırma/ buhar oranları reaktör ve rejeneratör arasındaki katalizör hatlarındaki sabit katalizör devridaimi elde etmeye dayalıdır.
- Reaksiyon öncesi veya rejenerasyon öncesi katalizörün sıyırılması yakılacak koktaki HC içeriğini azaltır.
- Taze besleme enjeksiyonu bölgesi üstüne geri dönüşüm buharı enjeksiyonu ile düşey hattaki sıcaklık ayarlaması.
- Özellikle NO_x oluşumunu artırma eğiliminde olan yüksek sıcaklık noktalarından kaçınmak için rejeneratörün tasarım ve operasyonunun değiştirilmesi.

Toz emisyonları düşünüldüğünde bir FCC'nin temel tasarımı rejenerasyon tankında ince katalistlerin çoğunun sistemden kaçmasını engelleyen iki aşamalı siklonlar içerir. Ancak çoğunlukla devridaimdeki sistemde sürtünmeyle oluşan daha küçük katalizör partikülleri

iki aşamalı siklon sistemiyle kolaylıkla tutulmaz. Sonuç olarak birçok durumda burada ele alınan proses azaltma tekniklerini tamamlamak için başka azaltma teknikleri dahil edilir.

Normal şartlar (700 – 750 °C) altında rejenerasyon sıcaklıklarının azaltılmasının NO_x emisyonları üzerinde önemli bir etkisi olmayacaktır ancak baca gazı ve kok oluşmasında CO konsantrasyonunu artıracaktır. Rejeneratörün tasarımında veya çalışmasında bir değişiklik CO konsantrasyonunu artırabilir.

Aşırı O₂ %0,5 NO_x civarına azaltıldığında üretim dramatik şekilde azalır. Bunun nedeni NO_x'u N₂ olarak azaltmaya yardımcı olabilen daha az bulunan O₂'den artan CO'dur Ancak birçok FCC/RCC ünitesi bu düşük O₂ seviyelerinde çalışamaz ve hala rejeneratör sıcaklıklarını hala güvenli çalışma sınırları içinde tutar ve düşük O₂ seviyeleri CO emisyonlarını artıracaktır. SO₂'nun SO₃ olarak okside olması ve katkı maddesi tarafından yakalanması için yeterli O₂ olmayacağından SO_x katkıları kullanıldığında SO_x üretimi düşük O₂'de artar.

Kısmi yanma modu

Genel olarak %2-3'e kadarlık bir Conradson karbon rakamıyla besleme CO brülörü olmayan 'standart' bir FCC'nin yanı sıra kısmi yanmalı bir FCC'de de işlenebilir. %2-5'lik bir Conradson rakamı bir CO kazanı gerektirecektir ve %5-10'dan itibaren katalitik soğutucu gerekecektir. Yukarıdaki rakamların sadece gösterge olduğu ve parçalamanın sertliğine bağlı olduğu kaydedilmelidir.

Kısmi yanma modunda baca gazında dikkate değer CO mevcuttur ve bu hem CO brülöründe üretilen enerjiyi geri kazanmak hem de çevre gereksinimlerini karşılamak için bir CO brülöründe rejeneratörden akış aşağı tüketilir. Bu sistem tek bir rejenerasyon adımı bölünen tam yanma modu ile kıyasla iki aşamalı bir rejenerasyon olarak görülebilir.

CO brülörüyle birlikte kısmi yanma modu (COB) kullanmak tam yanmayla kıyasla daha az CO ve NO_x emisyonları üretir. COB kullanımı veya yüksek sıcaklık rejenerasyon teknolojisi CO emisyonlarını önemli ölçüde azaltır. Elde edilen CO emisyonları 50 – 400 mg/Nm³'den azdır ve tipik olarak 100 mg/Nm³'ün altındadır (günlük ortalama %3 O₂) COB'da CO yakmak için rafineri yakıt gazının eklenmesi gereklidir (~900 °C). COB ile birlikte kısmi yakmanın avantajı daha düşük NO_x emisyonları (%3 O₂'de 100 – 500 mg/Nm³, günlük ortalama, standart şartlar), amonyak ve hidrokarbon emisyonları da elde etmektir. SO_x ve parçacık madde emisyonları bu çalışma modundan etkilenmez.

Kalıntı katalitik parçalama (RCC) temel olarak FCC ile aynı prosestir. Daha ağır beslemelerden dolayı katalizörler üzerinde daha yüksek kok konulmasından dolayı rejeneratör etrafındaki ısı dengesi katalizör soğutma için ek önlemler gerektirebilir. Daha ağır besleme daha yüksek bir metal içeriğine, özellikle Ni ve V'ye sahip olduğundan katalizörün etkisizleştirme hızı okadar hızlıdır ki katalizörün taze katalizör ile değiştirilmek üzere sürekli alınması gerekir. Taze katalizör eklemenin artan oranları taze katalizörde bulunan küçük parçaların yanı sıra sürtünme ile üretilen ince parçalardan dolayı daha yüksek karıştırma oranları getirir. Bu nedenle rejeneratörden daha yüksek parçacık madde emisyonları beklenir ve uygulanacak baca gazı PM azaltma tekniklerinin seçimi ve boyutu dikkate alınmalıdır.

İki aşamalı rejeneratör prosesleri yüksek Conradson Carbon Kalıntısı (CRR) değerleri (%3-10 w/w) olan ve yüksek seviyelerde metaller (Ni, V ve Na) içeren besleme stoklarına toleranslıdır. İlk rejeneratör kokun ve içindeki tüm hidrojenin %30-70'ini yakar. Rejenerasyon şartları ılımlı tutulur ve katalizördeki vanadyum V₂O₅ oluşturamaz. İkinci rejeneratörde tam katalitik aktivite hidrojen daha önce çıkarıldığından kuru bir atmosferde kalan koku tamamen çıkartarak düzeltilir. Şimdi yüksek sıcaklıkta V₂O₅ oluşur ancak vadedik asit oluşturmak için az nem olduğundan katalizör korunur. İki aşamalı rejenerasyon sistemi R2R kalıntı parçalayıcı bir

2.6 Katalitik reformasyon

Amaç ve prensip

Hidro-arıtma ünitelerinden çıkan ağır petrol son derece zayıf bir benzin bileşenidir. Dolayısıyla, bir katalitik dönüştürücünün amacı bu akışları benzin stok karışımı olarak kullanılmak üzere yükseltmektir. Ağır petrolün yanma karakteristikleri (oktan numarası) katalitik reformasyonla belirgin bir biçimde iyileştirilmektedir. Reformat ürünün en önemli karakteristiği oktan sayısıdır. Oktan sayıları n-parafinler için son derece düşük, naftalinler için biraz daha iyi, izo-parafinler için oldukça yüksek ve aromatikler içinse en yüksek değerdedir. Reformasyon prosesleri sırasında oluşan dört ana tepkime türü bulunmaktadır:

- Petrolün aromatlara dehidrojenasyonu
- Parafinlerin aromatlara dehidrosiklizasyonu
- İzomerleştirme
- Hidro-parçalama

AB gazolin piyasası düşüşte olduğundan (bakınız Tablo 1.9) ve yeniden formüle edilmiş şartnameler gazolinde izin verilebilir benzen ve aromatik miktarını sınırladığı için katalitik iyileştirme operasyonları geleneksel olan ek aromatikler ve gazolin karışımı bileşiklerini üretmekten çok dizel üretimi için hidrojen üretimiyle hareketlenmektedir.

Besleme ve ürün akışları

Katalitik dönüştürücü ünitelerinin tipik besleme stokları; ham damıtma ünitesinden çıkan hidro-arıtmadan geçirilmiş direkt destilasyon ürünü ağır petrol akışları ve uygulanabilirse hidro parçalama ünitesinden çıkan hidro-arıtmadan geçirilmiş ağır petrol akışı ile FCC ünitesinden orta seviyede parçalanmış petrol akışıdır. Katalitik dönüştürücüler, hidro-arıtma ünitelerinde kullanılması zorunlu olan ve hidro parçalama proseslerinde de kullanılabilen hidrojen üretmektedir (Bölüm 2.13). Bir reformasyon ünitesinden çıkan ürünler, hidrojenin yanı sıra rafineri yakıt gazı, LPG, izobütan, n-bütan ve reformat içermektedir. Bu reformat benzine karıştırılabilmekte ya da ayrıca ayrıştırılarak benzen, tolüen, ksilen ve petrol parçalama beslemeleri gibi kimyasal besleme stoklarına dönüştürülebilmektedir.

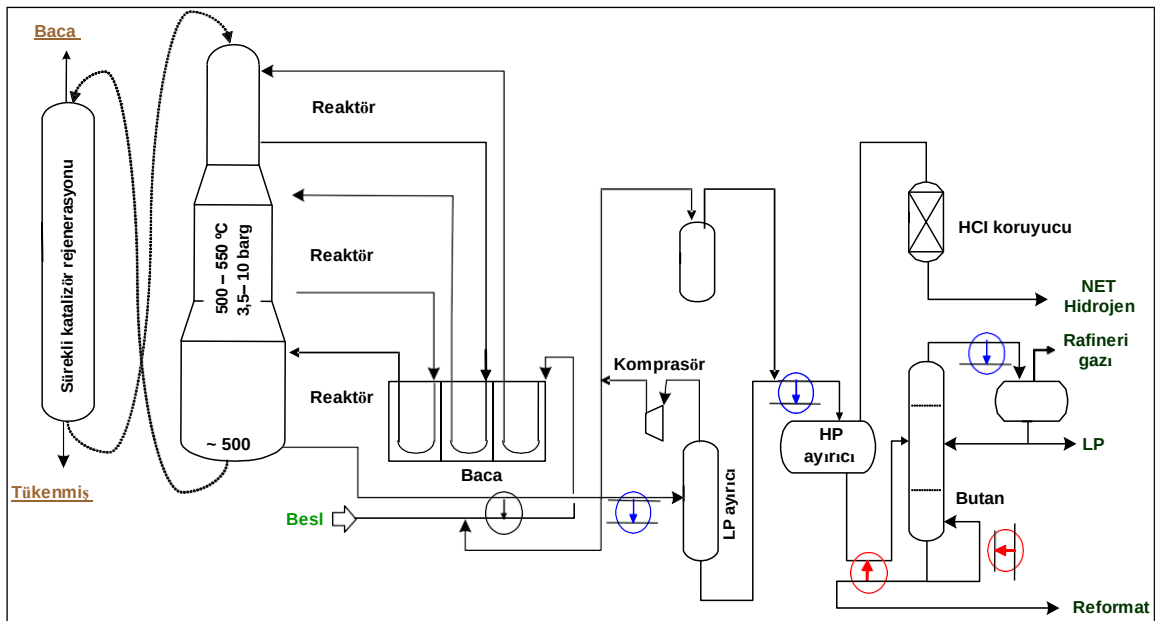
Bazı katalitik dönüştürücüler dönüştürülmüş üründe artan bir aromatikle sonuçlanan daha sert şartlar altında çalışır.

Proses tanımı

Katalitik reformasyon proseslerine giden besleme stokları, genellikle öncelikle sülfür, nitrojen ve metal içeren kirleticileri gidermek için hidro arıtmadan geçirilmektedir. Katalitik reformasyon proseslerinde kullanılan (Pt içeren) katalizörler sıklıkla son derece pahalıdır ve katalizör kaybını önlemek için ek önlemler alınması gerekir. Günümüzde kullanılmakta olan birkaç reformasyon prosesi bulunmaktadır. Genel olarak bunlar üç kategoride sınıflandırılabilir: katalizör rejenerasyonu sıklığına bağlı olarak sürekli, dögüsel ya da yarı-rejeneratif. Sabit yataklı ya da hareketli yataklı prosesler, seri olarak üç ila altı reaktör şeklinde kullanılmaktadır.

Sürekli katalitik dönüştürücü (CCR) dönüştürme prosesi

Bu süreçte katalizör sürekli olarak yeniden üretilebilir ve yüksek aktivitede çalışır halde tutulabilir. Sürekli katalizör rejenerasyonu yüksek katalizör aktivitelerini ve seçilebilirliklerini sürdürebilme kapasitesi, bu tür ünitelerin temel avantajıdır. Şekil 2.7'de sürekli bir katalitik dönüştürücünün basitleştirilmiş proses akış şeması görülmektedir.



Şekil 2.7: Katalitik reformasyon ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Endotermik dehidrojenasyon tepkimesi için gerekli ısıyı sağlamak için reaktörler arasında ara kademe ısıtıcılar gereklidir. Neft beslemesi şarjı reaktörler içinden ilerlemekte olduğundan, tepkime hızları düşmekte ve yeniden ısıtmaya duyulan ihtiyaç azalmaktadır. Yeniden üretilen katalizör ilk reaktörün tepesinden verilmekte ve yerçekimiyle yukarıdan aşağıya akmaktadır. Buradan, bir sonraki reaktöre geçmektedir. Kısmen yaşlandırılan katalizör, en alttaki reaktörün alt kısmından alınmakta ve katalizördeki karbonun yakıldığı harici bir rejenaratöre gönderilmektedir. Bu katalizör, yukarıdaki reaktöre iade edilmeden önce azaltılmakta ve asitleştirilmektedir. Son reaktörden gelen tepkime karışımı, yeni beslemeyi önceden ısıtmak için kullanılmakta ve düşük basınçlı ayırıcıya gönderilmeden önce bir kez daha soğutulmaktadır. Düşük basınçlı ayırıcıda hidrojen açısından zengin olan gaz sıvı fazından ayrılır. Bu gaz sıkıştırılarak kısmen neft beslemesine geri dönüştürülür. Arta kalan buhar bunun ardından sıkıştırılır, düşük basınçlı ayırıcıdan gelen sıvıyla temas ettirilir, soğutulur ve yüksek basınçlı ayırıcıya gönderilir. Hidrojenle zenginleştirilmiş C3/C4 fraksiyonunun geri kazanımını en üst seviyeye çıkarmak için yeniden sıkıştırma ve yeniden sıkıştırma ve yeniden temas ettirme işlemleri sürece dahil edilir. Hidrojen bakımından zengin olan bu gazın fazlası, hidro-işleyiciler gibi hidrojen tüketen birimlerde kullanılmak üzere rafineri hidrojen sistemine yönlendirilir. Dönüştürücünün çalışma basıncının ve hidrojen besleme oranının seçimi, maksimum verimler ve kararlı bir işletim arasında bir uzlaşma oluşturur.

CRR reformasyon proses ürünlerin daha iyi verimleri ve iyileştirilmiş ısı geri kazanımından dolayı yarı rejeneratif prosese göre istenen ürün tonu başına daha yüksek enerji verimliliğine sahiptir. CCR prosesi en son ve en modern tür katalitik dönüştürücü prosesi olduğundan yarı rejeneratif procesten genellikle daha yüksek ısı entegrasyonu olan bir tasarıma sahiptir. Yarı rejeneratif ünitelerin uygun şekilde yenileştirilmesi de ürünlerden, pompalamadan ve takviye ve vakum ile entegrasyondan aynı geri kazanım ile daha yüksek enerji verimliliği elde edebilir.

CCR kullanımı katalizörün rejenerasyonu sırasında yarı rejeneratif procesten daha fazla diyoksin üretir. Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 3.6.

Operasyonel veriler

Bu teknik yarı rejeneratif prosese göre daha düşük basınçlarda (3,5 – 10 bar) ve aynı sıcaklıkta çalışır. Mono (Pt) veya bi-metalik katalizörler (Pt-Re, Pt-Sn) kullanır. Bu proseslerde hidrojen de üretilir. Bir sürekli rejenerasyon dönüştürücü beleme stokunun tonu başına yaklaşık 350 Nm³ hidrojen üretir. Reformatın artmış kok bırakımı ve termodinamik dengesinin her ikisine düşük basınçlı operasyon iyi olduğundan yüksek katalizör aktivitesi ve seçiciliği sürekli katalizör rejenerasyonu ile koruma becerisi sürekli prosesin önemli bir avantajıdır.

CCR dönüştürme prosesinin dezavantajları yüksek aromatik içerikli > %70 v/v reformatlar yapma becerisi ve CRR dönüştürme reformatlarının semi rejeneratif dönüştürme prosesine kıyasla daha yüksek kaynamalı olma eğilimidir. Bu özellikler CCR dönüştürücü reformatlarının %35 v/v aromatikten daha az gazolin özellikleri olan gazolin havuzuna karıştırmayı etkileyebilir. Diğer dönüştürme teknolojileriyle kıyasla CCR dönüştürmenin değerinin çoğu yüksek oktanlarda gelişmiş verimdir; ancak biyo-yakıt harmanlama ve azalan oktan talebi ile diğer dönüştürme teknolojilerini CCR dönüştürme teknolojisine çevirme ekonomisini azaltmaktadır.

Ekonomi

Bir örnek olarak 3 975 m³/gün sürekli oktanlaştırma ünitesinin (batarya sınırları, yapılmış maliyet, 1998 Körfez Kıyısı) yatırım maliyeti m³/gün başına 10 000 USD idi.

3 180 m³/gün'lük bir ünitenin yapılmış maliyeti (4Q95, ABD Körfez Kıyısı) 48,3 milyondur (m³/d başına 15 200 USD) Ayrıca katalizör maliyeti bir 2,6 milyon USD daha ekler.

Örnek fabrika(lar)

Son günlerde sadece sürekli katalitik dönüştürücü üniteleri yapılmaktadır. 15 000 bpd'den (2 400 m³/gün) daha büyük olan yeni dönüştürme üniteleri tipi olarak katalizör rejenerasyon dönüştürme üniteleri olarak tasarlanır. Daha küçük dönüştürme üniteleri sürekli katalizör rejenerasyon veya yarı rejeneratif tasarım olabilir ancak CCR'nin maliyeti küçük ölçekli ünitelerde engelleyicidir.

Başvuru literatürü

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

Döngüsel dönüştürme prosesi

Döngüsel dönüştürme prosesi çalışana ek olarak üniteyi kapatmadan katalizörün rejenere edilebileceği bir döner reaktöre sahip olma özelliğine sahiptir. Katalizör aktivitesi istenilen seviyenin altına düştüğünde, bu reaktör sistemden yalıtılır ve döner reaktörle değiştirilir. Değiştirilen reaktördeki katalizör bunun ardından, katalizörden gelen karbonu yakmak için sıcak havanın reaktörün içine alınmasıyla yeniden üretilir. Tipik olarak, bir reaktör her zaman rejenere edilmektedir.

Yarı-rejeneratif dönüştürme prosesi

Bu proste, rejenerasyon, ilgili ünitenin akışın dışına alınmasını gerektirir. İşlemin derecesine bağlı olarak, rejenerasyon 3 ila 24 aylık süreler boyunca gereklidir. Beslemeye klor içeren bileşiklerin dozajının kontrolü ve işletme basınçları koku ve ilgili katalizör aktivitesi kaybını en aza indirmek için kullanılır. Dozlama oranı beslemenin (esas ve potansiyel) su içeriğine ve katalizördeki istenen kararlı durumdaki klor seviyesine bağlıdır.

Reaktörler İşlemin derecesine bağlı olarak 400 – 560° aralığındaki sıcaklıkta ve 15-35 bar aralığındaki basınçta çalışır.. Bu proses türü besleme stoku tonu başına 130 Nm³ ila 200 Nm³ arasında hidrojen üretir.

Ekonomi

3 180 m³/gün'lük yarı-rejeneratif bir ünitenin yapılmış maliyeti 33 milyondur (m³/gün başına 10 400 USD) Ayrıca katalizör maliyeti bir 3,4 milyon USD (1995 ABF Körfez Kıyısı) daha ekler.

Tüm dünyanın yanı sıra Avrupa'da birçok uygulama vardır.

Çapraz-medya etkileri

Yarı rejeneratif dönüştürmede ünite katalizörü prosesin yoğunluğuna bağlı olarak 3 ila 24 aylık aralıklarla rejenere edilir. Besleme stokunun tonu başına diyoksinlerin emisyon faktörü sürekli rejenerasyonda olandan çok daha düşüktür. Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 3.6.

2.7 Koklaştırma prosesleri

Amaç ve prensip

Koklaştırma, temel olarak düşük değere sahip artık akaryakıtların rafineri üretimini azaltmak ve bunları benzin ve dizel yakıtıya dönüştürmek için kullanılan şiddetli bir ısı parçalama prosesidir. Ayrıca, bu prosesin bir parçası olarak, koklaştırmada, değişen miktarlarda katışkı içeren ve esas olarak katı karbondan oluşan petrol koku da üretilir. Yüksek kalitede kok gerektiğinde (örneğin metal endüstrisi için anotlar üretmek için) yeşil kokun bir kalsinatörde işlenmesi gereklidir.

Besleme ve ürün akışları

Koklaştırma prosesi ısı bir yıkım prosesi olduğundan, beslemenin metal içeriği açısından niteliği, Konkarbon numarası ve diğer kirleticiler kritik değildir. Nitekim, koklaştırma, besleme yüksek bir Konkarbon numarasına sahip olduğunda ve katalitik dönüştürme proseslerinde elleçlenmesi mümkün olmayan yüksek miktarlarda katışkı içermesi durumunda baskın bir biçimde kullanılmaktadır. Bunların tümü yüksek besleme stoğu esnekliği sağlamaktadır. Geciktirilmiş bir koklaştırma ünitesine yapılan besleme, atmosferik artık, vakum artığı, şist yağları, katran kumu sıvısı ve kömür katranı içerebilmekte olup bundan dolayı da yakıt uygulamaları için kullanılan petrol koku oluşmaktadır. Aromatik yağlar ve katalitik parçalama ünitelerinden gelen ağır çevrim yağları gibi artıklar ve termal yağlar içermesi kok ve anot koku üretimi için uygun besleme stoklarıdır. Akışkan bir koklaştırma ünitesine giden besleme vakum artığı olup kimi zaman rafineri çamurlarıyla, katran kumlarıyla, bitümle ve diğer ağır artıklarla karışmış durumdadır.

Koklaştırma fraksiyonlayıcısından elde edilen ürünler rafineri yakıt gazı, LPG, petrol ve hafif ve ağır gaz yağlarıdır. Petrol koku bir diğer ürün olup bunun türü kullanılan proses, çalışma koşullarına ve kullanılan besleme stoğuna bağlıdır. Koklaştırmacı tarafından üretilen koka “yeşil” kok adı verilmekte olup bu madde, hala, tam olarak gerçekleşmemiş karbonlaştırma tepkimelerinden arta kalan bazı ağır hidrokarbonlar içerir.

Proses tanımı

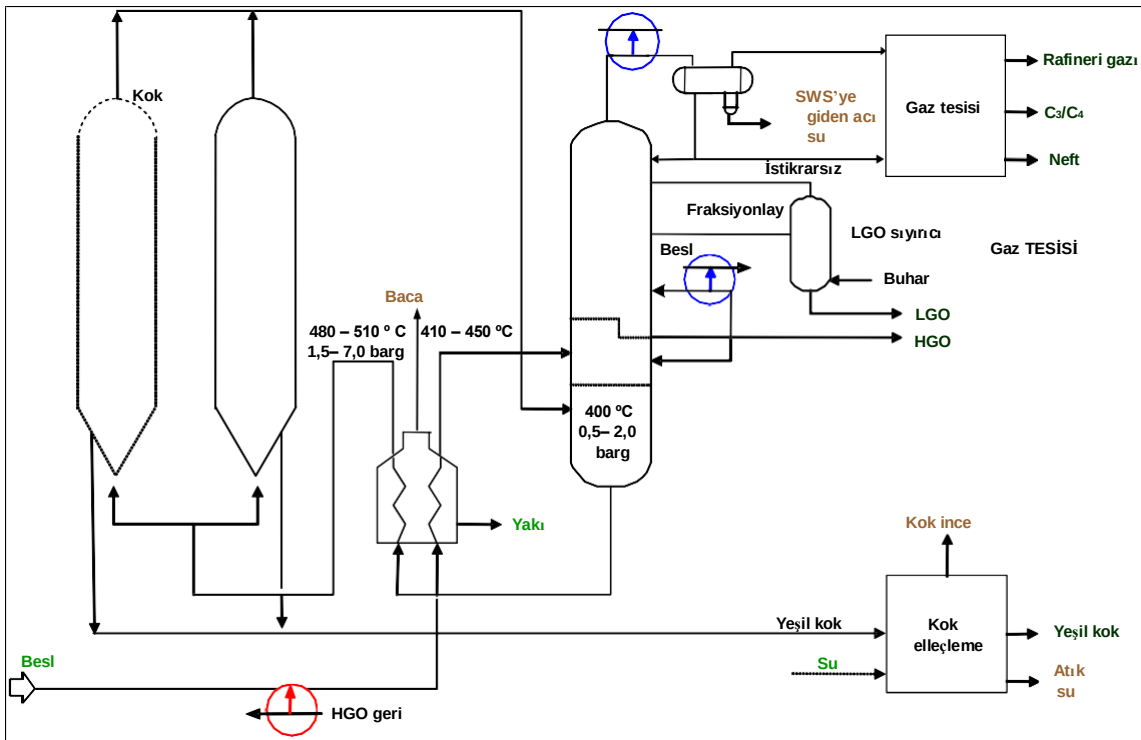
İki tür koklaştırma prosesi bulunmaktadır: Geciktirilmiş ve akışkan koklaştırma prosesleri kok üretmekte ve Fleksikoklaştırma prosesi ise kok gazı üretmek için akışkan bir koklaştırma prosesinde oluşan kokun gazlaştırılmasını içermektedir.

Geciktirilmiş ve akışkan koklaştırma

Bu temel proses termal parçalamayla (Bölüm 2.22) aynıdır; ancak şu farkla ki soğutma olmaksızın besleme akışlarının daha uzun süre tepkimeye girmesine olanak verilmektedir. Şekil 2.8’de geciktirilmiş koklaştırma ünitesinin basitleştirilmiş proses akış şeması görülmektedir.

Artık yağların geciktirilmiş koklaştırma besleme akışı öncelikle, artık hafif maddelerin boşaltıldığı ve ağır uçların yoğunlaştırıldığı fraksiyonlama kulesine alınır (Şekil 2.8’de gösterilmemiştir). Ağır uçlar çıkarılır, bir fırında ısıtılır ve sonra da parçalama işleminin meydana geldiği, kok silindiri adı verilen yalıtılmış bir kazana gönderilir. Akışkan koklaştırmada bir akışkan yatak kullanılır. Sıcaklık (440 - 450°C), basınç (1,5 - 7,0 barg) ve geri dönüştürme oranı, geciktirilmiş koklaştırma ürünlerinin kalitesini ve verimini artıran temel proses değişkenleridir. Kok silindiri ürünle doldurulduğunda, besleme paralel boş bir silindire anahtarlanır (Şekil 2.8’de noktalı çizgiyle gösterilen silindir).

Kok silindiri dolu olduğunda, hidrokarbon buharlarını çıkarmak için buhar enjekte edilir. Bunun ardından kok yatağı suyla söndürülür ve koklar yüksek basınçlı suyla parçalanır. Kesme suyu, katı kok parçalarının çöktürüldüğü ve berraklaştırılan suyun geri dönüştürüldüğü özel bir çöktürme bölmesine geçer. Islak yeşil kok, suyun dışarıya akaçlandığı ve geri dönüştürüldüğü açık hususi bir stok istifleme alanına taşınır. Yeşil kok artık satılabilir ve enerji üretimi için kullanılabilir. Geciktirilmiş kok verimi genellikle beslemenin %80’in (%25-30 kok, %65-75 hafif ürünler) üzerinde ürünlere dönüştürülme oranının üzerindedir. Petrol kokunun üretimi, besleme stoğunun tonu başına üretilen petrol kokunun 0,13’ü oranındadır.



Şekil 2.8: Geciktirilmiş koklaştırma ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Kok silindirlerinden çıkan ve parçalanmış daha hafif hidrokarbon ürünleri, hidrojen sülfid ve amonyak içeren sıcak buharlar, acı gaz arıtma sisteminde arıtılabildikleri fraksiyonlayıcıya geri gönderilir ya da ara ürünler olarak sistemden çekilirler. Yoğunlaştırılmış hidrokarbonlar yeniden işlenir ve toplanan su, kok silindiri söndürme ya da kesme işlemleri için yeniden kullanılır Geriye kalan tüm buharlar gaz yakma bacası sistemine geçirilirler. Normalde, petrol gibi ürünler bir kez daha işlenmek üzere tümüyle petrol hidro-arıtma ünitesine gönderilirler. Ağır ürünler, uygun hidro-arıtma sonrasında katalitik dönüştürme için uygun besleme stoklarıdır. Hafif yağın, gaz yağı karıştırma havuzuna gönderilmeden önce bir kez daha arıtılması gereklidir. Ağır gaz yağı, tercihen, hafif bileşenlere dönüştürülmek üzere bir hidro-parçalama ünitesine gönderilir (Bölüm 2.13). Herhangi bir parçalama ünitesi mevcut olmadığında ise ağır akaryakıt havuzunda karıştırılır.

Kalsinator

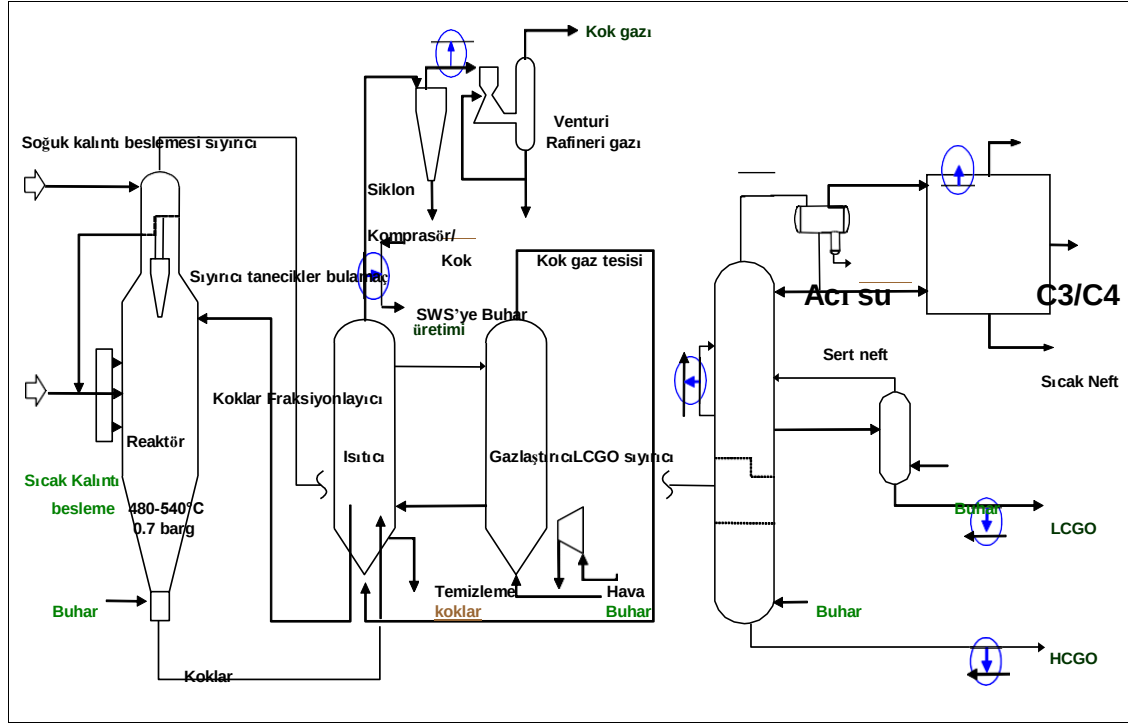
Belirli uygulamalar için, yeşil kok kullanılmadan ya da satılmadan önce kalsinlenmelidir. Yakma ocakları deşarj ucunda yakılan doğrudan yakıt gazı veya kokun ince parçalarıdır. Kok 1380 °C'ye kadar kalsinlenir ve uçucu meddeyi çıkarıp ocak içinde yakar. Egzoz gazları besleme ucundan boşaltılır ve artık maddeleri ve küçük kok tenelerini yakılarak giderilir. Sıcak baca gazları bir atık ısı kazanından ve çoklu-siklonlu gaz temizleme prosesinden geçirilir. Siklonlardan toplanan ince taneler pnömatik olarak çıkış havası filtreleri olan bir siloya pnömatik olarak taşınırlar. Kalsinlenmiş kok döner bir doğrudan su enjeksiyonuna deşarj edilir. Soğutucudan çıkan çıkış gazları, çoklu-siklonlarla ve su yıkama ünitesi ile gaz temizleme aşamasına aktarılır. Toplanan siklon tanecikleri, toz bastırıcı yağ spreyi olarak geri dönüştürülerek ürüne dönüştürülebilir, yakılabilir ya da yakıt olarak kullanılabilir.

Esnek koklaştırma

Esnek kokaştırma prosesi tipik olarak vakum artığının kütlece %84-88'ini gaz ve sıvı halde ürüne dönüştürür. Besleme içindeki metallerin istisnasız hepsi, prodesten arıtılan %1-4 w/w taze besleme) katı madde içinde yoğunlaştırılır. Esnek kokaştırma, kokaştırma ve gazlaştırma işlemlerinin tümüyle entegre edildiği son derece dirençli bir prodestir. Bu proses, işletim ve emek yoğunluğu açısından klasik geciktirilmiş kokaştırmayla karşılaştırıldığında ileri bir işlemdir. [276, Kamienski ve ark.2008]

Esnek koklaştırma prosesinde üç temel kazan kullanılmaktadır: tepkime, ısıtıcı ve gazlaştırıcı. Yardımcı tesisler olarak sistem, bir ısıtıcı havai soğutma hat sistemi ve toz giderme sistemi, bir kok gazı kükürt geri kazanım ünitesi ve havai gaz yıkama reaktörü içerir (Şekil 2.9). Önceden ısıtılan vakum artık beslemesi, tipik 510 - 540 °C'lik sıcaklıklarda ısı olarak parçalandığı reaktörün içine spreylenecek püskürtülür.

Yeni oluşan kok, akışkanlı devridaimli kok partiküllerinin yüzeyinde çöker. Gazlaştırıcıda, bu kok, tipik 850 - 1000 °C'lik yükseltilmiş sıcaklıklarda hava ve suyla tepkimeye sokularak kok gazı, bir hidrojen, karbon monoksit ve dioksit ve nitrojen karışımı oluşturulur. Kokun içindeki sülfür gazlaştırıcı içinde, temel olarak hidrojen sülfite ve çok az miktarda karbonil sülfite (COS) dönüştürülür. Kok içindeki nitrojen ise amonyağa ve nitrojene dönüştürülür. Saf oksijenle beslenen normal gazlaştırıcılardan farklı olarak, esnek koklaştırmada kullanılan gazlaştırıcı havayla beslenerek bunun sonucunda, yüksek miktarda nitrojen inertleri içeren görelî olarak düşük kalori değerine sahip bir kok gazı elde edilir.



Şekil 2.9: Esnek koklaştırma için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Reaktörden çıkan parçalanmış hidrokarbon buharı ürünü siklonlardan geçirilerek kok partiküllerinden arındırılır ve bunun ardından reaktörün en üstünde yer alan bir gaz yıkama bölümünde söndürülür. 510 – 520 °C'nin üzerinden kaynayan malzeme, gaz yıkama ünitesinde yoğunlaştırılır ve reaktöre geri kazandırılır. Hafif maddeler ise havai hatlar üzerinden konvansiyonel fraksiyonlama, gas sıkıştırma ve hafif uç geri kazanım bölümlerine gider. Uygulanan işlemler ve ürünlerin kullanım tarzı, daha önce geciktirilmiş koklaştırmacıda tanımlanmış olanlara son derece benzer niteliktedir. Koklaştırma proseslerinin fraksiyonlayıcısından ileri gelen basınç düşüşü baca gazı yakma sistemine ve kok silindirlerinden de söndürme kulesi sistemine geçer.

2.8 Soğutma sistemleri

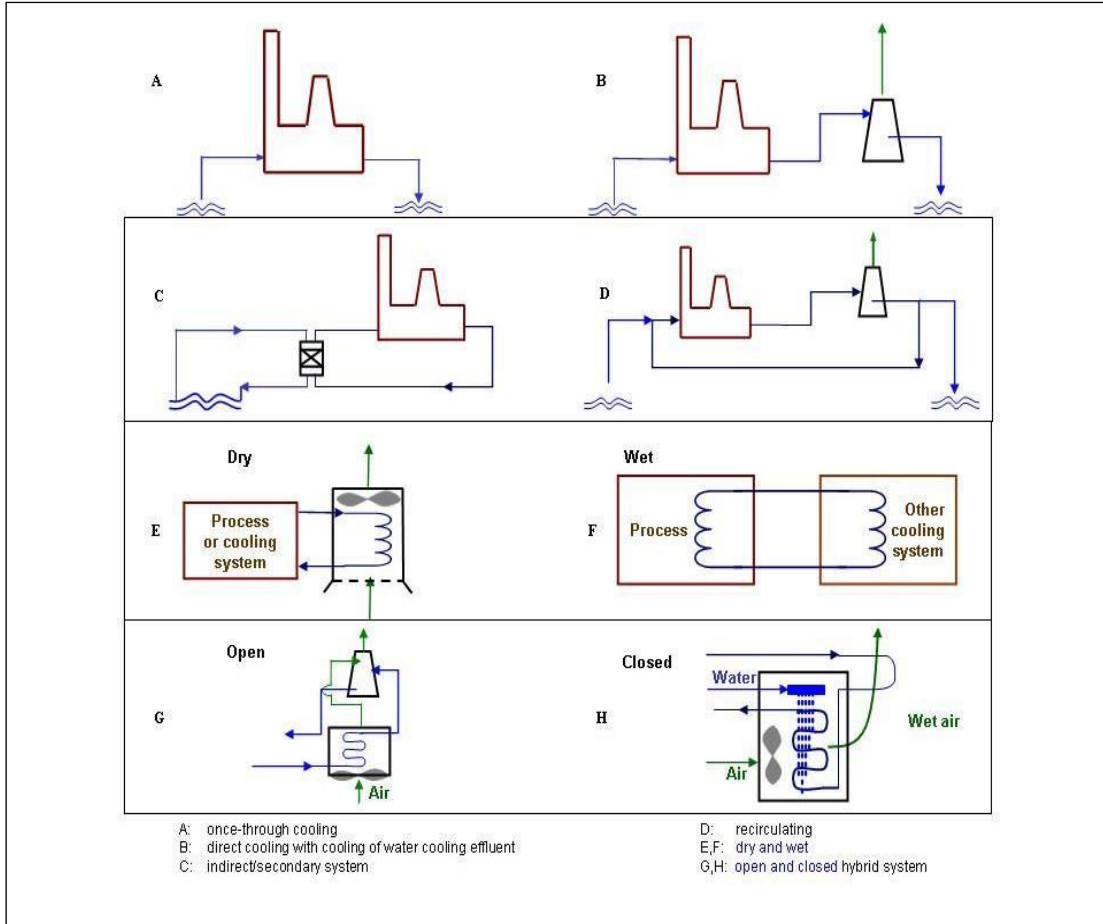
EKÖK prosesi kapsamında, Endüstriyel Soğutma Sistemlerine [69, COM 2001] ilişkin yatay bir MET-Ref belgesi oluşturulmuş olup bu belge rafineri sektörüyle ilgili birçok konuyu kapsamaktadır.. Dolayısıyla, tekrardan kaçınmak adına soğutma sistemleriyle ilgili bu bölümde sadece söz konusu yatay MET-Ref belgesinin kapsamı dahilinde bulunmayan konular ele alınacaktır. Ayrıca, bazı soğutma suyu kirlilik sorunları da OSPAR (Kuzey Denizi) ve HELCOM (Baltık) prosesleri bağlamında incelenmiş bulunmaktadır.

Amaç ve prensip

Bir rafineride, rafineri proses işlemlerinin doğru sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamak ve ürünleri uygun depolama sıcaklığına getirmek için beslemenin ve ürün akışlarının soğutulması gereklidir. Proses sistemlerinin ısı entegrasyonu, soğutulacak akışlara ile ısıtılacak akışlar arasında bir ısı alışverişi aracılığıyla önemli düzeyde bir soğutma sağlayabilmekte olsalar da, ek soğutma yine de gereklidir. Bu ek soğutma, su ve/veya hava gibi harici bir ortamla sağlanmalıdır.

Proses tanımı

Petrol rafinerilerinde soğutma amacıyla çok çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Rafinerilerin birçoğunda mevcut tekniklerin bir birleşiminden yararlanılmaktadır. Herhangi bir soğutma sisteminin seçimi gerekli soğutma sıcaklığına, soğutma kapasitesine, kontaminasyon riskine (birincil ya da ikincil soğutma devresi) ve yerel koşullara bağlıdır. Bu soğutma tekniklerinin basitleştirilmiş bir şeması Şekil 2.10'da verilmiş olup aşağıda kısaca açıklanmıştır:.



Şekil 2.10: Rafinerilerde kullanılan soğutma sistemleri için basitleştirilmiş diyagramlar

Hava soğutma

Bir hava soğutma (cebri ya da indüklenmiş çekiş) sisteminde, borulardaki bu proses akışı bir fan vasıtasıyla püskürtülen havayla soğutulur. İndüklenmiş bir hava soğutucusu Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

Doğrudan su soğutma (yani söndürme)

Bu soğutma türü tarafından üretilen yüksek kontaminasyondan dolayı, günümüzde söndürme yöntemi sadece koklaştırma ünitelerinde (Bölüm 2.7) gazlaştırmalarda ve bazı çamur yakma ünitelerinde kullanılmaktadır.

Açık devre sistemi (deniz suyu, nehir suyu vb.)

Tipik bir açık devre soğutma sisteminde, su, bir yüzey su kütesinden alınmakta, gerekiyorsa filtrelenmekte ve kirlenmesini önlemek için bazı durumlarda biyositle arıtılmaktadır. Bunun ardından da ısı eşanjörleri vasıtasıyla soğutmayı gerçekleştirmek üzere rafinerinin çevresinden geçirilmektedir. Soğutma suyu bir kez bir proses ünitesinin içinden geçirilmekte ve bunun ardından da arıtılmaksızın doğrudan doğruya alan çevreye deşarj edilmektedir. Rafinerilerde açık devre soğutma sistemi için su kullanılmasına ilişkin birden fazla yöntem mevcut olup bunlar proses akışlarından kaynaklı olarak farklı seviyelerde kontaminasyon riskleri içermektedir:

- Elektrik üretimi gibi kirlletici olmayan akışların soğutulması için kullanılan açık devre soğutma suyu. Yüzey suyunun ısı yükü çok yüksek olduğunda genellikle bir soğutma kulesi sistemi uygulanmaktadır. (bakınız Şekil 2.10 A ve B).
- Isı alışverişi için kullanılan açık devre soğutma suyu, bu proses akışlarını soğutan bir devridaim su sistemi içerir (Şekil 2.10 C).
- Açık devre soğutma suyu, proses akışlarını (ısı eşanjörleri vasıtasıyla) doğrudan doğruya soğutmak için kullanılır (bakınız Şekil 2.10 A ve B).

Devridaim sistemi (kalıp suyu, soğutma suyu).

Bu sistemde, soğutma suyunu büyük bölümü, ortam havası kullanılarak yinelemeli olarak soğutma kulelerinin içinden geçirilir. Kirleticilerin derişimini ve soğutma suyu içindeki katı maddeleri kontrol etmek için, atıksu arıtma ünitesine gönderilen bir blöf akışından yararlanılır ve katma suyu ilave edilir. Aynı zamanda belli bir miktarda su buharlaşma yoluyla sistemden çıkar (Şekil 2.10 D).

Islak kapalı sistem (normalde suya dayalı)

Soğutulacak proses akışlarının (düşük) soğutma suyu sıcaklıklarına maruz bırakılmayacağı durumlarda kalıp suyu kullanılır, (Şekil 2.10 F).

Hibrit sistemler

Bu sistemlerde, soğutma suyu olarak hem hava hem de su kullanılır. Bu sistemler normalde hava soğutmasının kullanımını en üst seviyeye çıkarırlar ve geri kalan iş ise suyla yapılır. İki tür sistem kullanılmaktadır ve bunlar Şekil 2.10 G and H'de gösterilmiştir..

Donduruculu soğutma sistemleri

Proses akışlarının ortam sıcaklıklarının altında soğutulmasının gerektiği durumlarda, donduruculu soğutma sistemleri uygulanmaktadır. Bu, proses içinde bir soğutma maddesi (propan ya da amonyak) kullanılarak doğrudan soğutma olarak ya da devridaim sıvısının soğutma maddesiyle soğutulduğu bir devridaim sistemi (ör: deniz suyu, glikol) aracılığıyla dolaylı soğutma sistemi (Şekil 2.10 F) içerir.

2.9 Tuz giderme

Amaç ve prensip

Ham petrol ve ağır artıklar, su, suda çözünebilir tuzlar, kum, silt, pas, ve diğer katı maddeler gibi birlikte dip tortusu olarak karakterize edilen değişen miktarlarda inorganik bileşikler içerebilmektedir. Ham petrol içindeki tuz, temel olarak ham petrolle emülsiyon halinde bulunan su içinde çözünmüş ya da asılı haldeki tuz kristalleri biçimindedir. Başta tuzlar olmak üzere bu katışkılar ısı eşanjörlerinin (ham petrolün önden ısıtılmasında kullanılan eşanjörler) ve özellikle de ham petrol damıtma ünitesi havai sistemlerinde kirlenmeye ve korozyona neden olabilmektedir (Bölüm 2.19). Tuzlar ardıl dönüştürme proseslerinde kullanılan katalizörlerin birçoğunun aktivitesi için zararlıdır. Ek olarak sodyum tuzları (ör: fırınlarda) kok oluşumunu uyarmaktadır. Genellikle yağda çözünebilir tuzlar olarak adlandırılan vanadyum ve nikel gibi bazı inorganik katışkılar organik olarak bağlanmaktadır. Bunlar tuz gidericide ortadan kaldırılamaz. Ayrıca fazla su yüksek su içeriği olan ham petrolden alınmalıdır. Bu nedenle, tesise giriş yapan ham petrol için genellikle fraksiyonlara ayırma işleminden önce tuz giderme işlemi uygulanır (Bakınız Bölüm 2.19).

Tuz giderme işleminin temel ilkesi, tuzları ve diğer suda çıkartılabilir bileşikleri çözmek, ayırmak ve gidermek için ham petrolün ya da ağır artıkların yüksek sıcaklık ve basınçta yıkanmasına dayalıdır.

Besleme ve ürün akışları

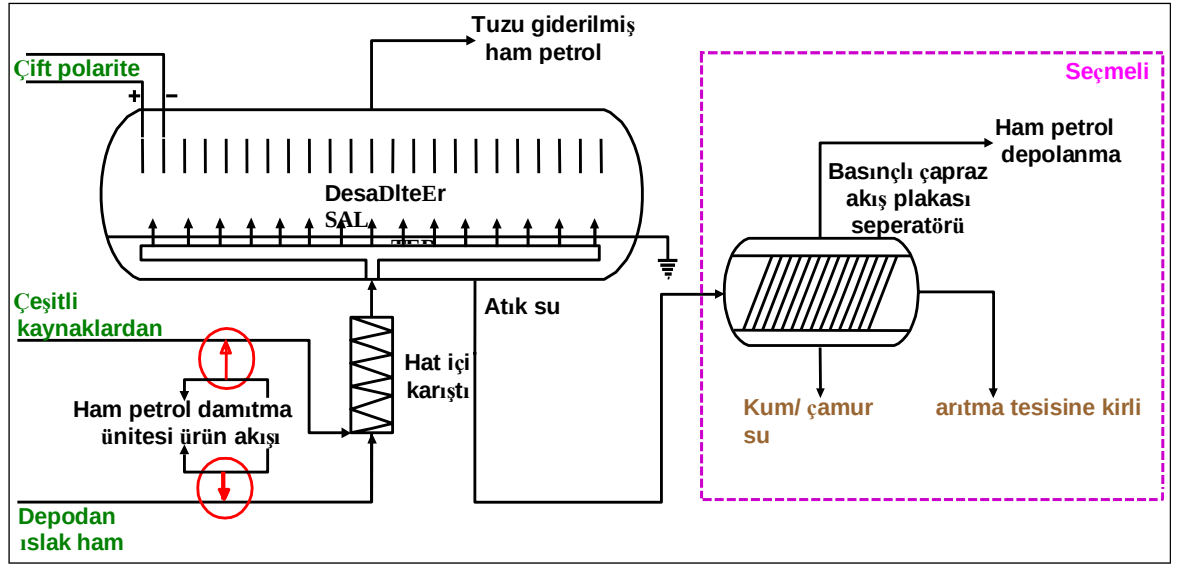
Ham petrol ve/veya ağır artıklar (yağlı besleme stoğu) ve yeniden kullanılan ve temiz sular tuz giderme ünitesinin besleme akışları olup yıkanmış ham petrol ve kontamine su ise tuz giderme proseslerinin çıktılarıdır. Havai ham petrol damıtma ünitesindeki su fazı ve kullanılmış diğer su akışları normalde tuz giderme ünitesine yıkama suyu olarak verilirler. Endüstride ham petrolün su içeriğini %0,3'ün altına ve dip tortularını da %0,015'in altına indirmek için çalışmalar yürütülmektedir. Temizlenen akış içindeki inorganik katışkılarının derişimleri büyük ölçüde tuz giderme ünitesinin tasarımına ve işleyişine ve bunun yanı sıra da ham petrol kaynağına bağlıdır.

Proses tanımı

Yağlı besleme stoğu 115 - 150 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra, tuzların çözünmesi ve yıkanarak giderilmesi için suyla (temiz ve önceden kullanılmış su) karıştırılır.

Yıkama suyunun küresel bir valf karıştırıcıyla, statik bir karıştırıcıyla ya da bu ikisinin bir kombinasyonu ile temas ettirilmesi yoluyla yakın karıştırma gerçekleştirilir. Bunun ardından su, emülsiyonun çözülmesine yardımcı olacak emülsiyon çözücü kimyasallar eklenerek ve / veya daha yaygın kullanımlı olan, kutup tuzlu su damlacıklarını birleştirmek için çöktürme kabı boyunca yüksek potansiyelli bir elektrik alanı uygulanarak bir ayırma kabında yağ besleme stoğundan ayrılmalıdır.

Ayırma işleminin verimi, pH'a, ham petrolün yoğunluğuna ve viskozitesine ve bunun yanı sıra ham petrol hacmi başına kullanılan yıkama suyunun hacmine bağlıdır. AC ya da DC alanlarından yararlanılabilecek olup birleşmeyi artırmak için 15 ila 35 kV aralığındaki potansiyellerden yararlanılmaktadır. Bir çok rafineride birden çok tuz giderici ünite vardır. Çoklu aşamalı tuz giderme üniteleri de mevcuttur. Çözünmüş hidrokarbonlar, serbest yağ, çözünmüş tuzlar ve askıda katı maddeler içeren yıkama suyu bir akışkan atık arıtma tesisinde bir kez daha arıtılmaktadır (Bölüm 4.24). Ardıl proses ünitelerinde dip tortularının kritik önemde olduğu durumlarda, tuz giderme üniteleri, çökelen katı maddeleri gidermek için bir dip çalkalama sistemiyle teçhize edilmektedir. Şekil 2.11'de modern bir ham petrol tuz giderme ünitesi tasarımının basitleştirilmiş proses akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.11: Ham petrol tuz giderici için basitleştirilmiş akış diyagramı

2.10 Enerji sistemi

Isı üreten tesisler çoğu rafinaj prosesi/ faaliyetinin gerekli ve ayrılmaz bir parçasıdır. Rafinaj enerji sisteminin önemli bir yönü enerji karışımının bir kısmı olarak dahili tortu akışlarının etkili kullanımıdır. Bu bölüm rafineri yakıtları kapsamında enerji üretme ve yönetiminin bazı prensiplerini anlatmaktadır.

Amaç ve prensip

Bir rafinerinin çalıştırılması için ısı ve elektrik gereklidir. Kapsamlı ısı gereksinimi ya doğrudan (ısıtıcılar, fırınlar) veya buharla dolaylı olarak yakıt yakma ile sağlanır. Buhar genellikle rafineri içinde üretilir. Dış pazarlara satılabileceği için (yerel talep varsa buharda da olduğu gibi) bu elektriğin fazla üretilmesi ile birleşir.

Yeni olan bir plan buhar ve elektriğin bir elektrik şirketi uzmanından dış kaynaklı alındığı (biraz) tam ticaretleştirilmedi. Bazı rafineriler baz yük buhar ve elektriklerini yerel olan üçüncü taraf şirketlerden almaya dönmüştür.

Yakıtlar ve yakıt sistemleri

Buhar ya da enerji üretimi ya da fırınların yakılması için gerekli yakıt, temel olarak rafinerinin kendisi tarafından üretilen yakıtlardan (rafineri yakıtları) ya da kurum dışından satın alınarak tedarik edilen doğal gazdan ya da bu ikisinin bir kombinasyonundan karşılanmaktadır. Normalde, gaz ya da sıvı halindeki rafineri yakıtlarının büyük bölümü ya da tamamı rafineri proseslerinin yan ürünleri olarak kullanılmaktadır. Bu yakıtların bileşimi ve kalitesi işlenen ham petrole göre değişmektedir. Genel bir değerlendirme yapmak gerekirse, rafineri yakıt havuzu gerekli enerji, işlenen ham petrolün türü, emisyon sınırları ve ekonomik hususlar arasında dikkatli bir denge gerektirir.

Rafineri yakıt gazı (RFG)

Bir rafineride kullanılan yakıtın büyük kısmı rafineri yakıt gazıdır (RFG) Bu metan, etan etilen ve hidrojenin bir karışımıdır ve biraz CO ve az miktarlarda C₃, C₄, N₂ ve H₂S içerebilir. RFG rafineri gaz sisteminde üretilir ve toplanır ancak fakat hemen kullanılması gereken ve normalde değerlendirilebilir bir ürün olarak satılması mümkün değildir. Kompozisyon işlenen besleme stokuna ve rafineri operasyonlarına bağlı olarak zaman içinde değişebilir ve kurulu tesislere ve besleme stokuna bağlı olarak yerden yere farklı olabilir, örneğin eğer bir rafineride RFG sistemine sentez gazı (CO + H₂) sağlayan bir koklaştırma ünitesi varsa.

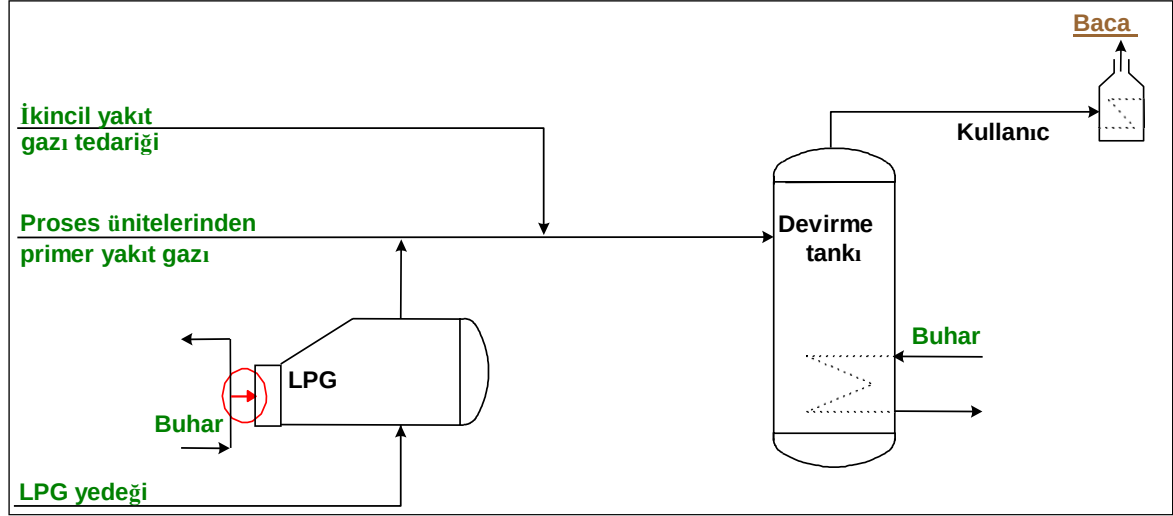
Rafineri yakıt gazı sistemlerinin birçoğunda iki ya da üç alternatif kaynak bulunmaktadır: rafineri gazı, dışardan temin edilen gaz (normalde doğal gaz) ve sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG). Ayrılmış üniteler ticari yakıtla çalışsa bile dış tedarikler RFG sisteminin bir kısmı olabilir. Eğer uygun şekilde işlenirse RFG kirliliği düşük olan bir yakıttır. RFG hakkında daha fazla bilgi Bölüm 4.10.2'de sağlanmıştır.

Bu gazlar kaynaklarında sülfürsüz (ör: katalitik dönüştürme ve izomerleştirme proseslerinden) olabildikleri gibi kaynaklarında sülfür içerebilirler (diğer birçok proseste olduğu gibi; örneğin ham petrol damıtma, parçalama, koklaştırma ve tüm hidrodesülfürizasyon prosesleri). Sülfür içerdikleri durumlarda, gaz akışları normalde, rafineri yakıt gazı sistemine salınmadan önce H₂S'in giderilmesi ve toz giderimi ve gerekiyorsa COS dönüşümü için amin yıkama işlemiyle artırılır (Bölüm 4.23). Kok gazı, koklaştırma prosesinin rafinerinin içinde gerçekleşmesi durumunda temel bir rafineri gaz kaynağı oluşturur. H₂S biçimindeki sülfür içeriği normalde 100 mg/Nm³'ün altındadır ve ağırlıklı olarak amin işleme ünitelerinde kullanılan basınca bağlı olacaktır. yüksek basınçta (20 bar) artırılan gazlar için 4-40 mg/Nm³'lük seviyeler mümkündür ve çok yüksek basınçla (50 bar) daha da düşük seviyeler, 2 – 15 mg/Nm³ elde edilebilir. Rafineri yakıt gazı arıtma ile elde edilebilecek kalıntı H₂S seviyeleri Bölüm 4.23.5.1'de Tablo 4.80'de gösterilmiştir. Nitrojen içeriği ihmal edilebilir boyuttadır.

Yakıt gazı sistemi

Şekil 2.12'de tipik bir yakıt gazı sisteminin şematik diyagramı gösterilmektedir. Yakıt gazı farklı rafineri ünitelerinden tedarik edilmektedir. Bu diyagramda, yedek kaynak kurum dışından tedarik edilen gazla ve dahili olarak üretilen LPG ile sağlanmakta ve bu yakıt gazları buharlaştırılarak yakıt gazı başlığına yönlendirilmektedir. Ağır hidrokarbonların ve/veya suyun yoğunlaştırılması yakıt gazı sistemi için yaşamsal önemdedir. Normalde tüm üniteler kendi yakıt gazı devirme tankına sahip olup yakıt gazı dağıtım sistemi içinde oluşan yoğunlaşma ayrıştırılmaktadır.

Münferit brülörle ait besleme hatlarında yoğunlaşmayı önlemek için bu bölümden gelen yakıt gazı hatlarının buharla izlenmesi gereklidir. Yakıt gazı devirme tankından çıkan sıvılar kapalı bir atıksu sistemine boşaltılır.



Şekil 2.12: Yakıt gazı sistemi için basitleştirilmiş akış diyagramı

Sıvı rafineri yakıtı

Rafineride kullanılan ağır akaryakıt, (HFO) normalde atmosferik ve/veya vakum damıtma ve dönüştürme ve parçalama proseslerinden çıkan artıklardan oluşan bir karışımdır. Sıvı rafineri yakıtları çeşitli sınıflarda mevcut olup viskozite ana parametredir. Viskozite ne kadar düşüğe yakıt o kadar pahalıdır. Ağır (daha viskoz) sınıf yakıtların yanmadan önce viskozitelerinin azaltılması için ısıtılmaları gerekir. Bunlar sülfür ($<0,1 - 6$), partikül destekleyicileri (ör: V, Ni) ve nitrojen ($0,1 - 0,8$) içermekte olup bu da doğrudan yanmadan sonra, yüksek SO_2 , partikül madde ve NO_x emisyonlarına neden olmaktadır. Bu maddeler aynı zamanda, tam olarak tüm rafineri artıklarının (visbroken ya da ısıl katranlar vb.) ısıya ya da enerjiye dönüştürülebildiği IGCC ünitesinde de gazlaştırılabilir.

Ham petrolün uygun bir biçimde tuz giderme işleminden geçirilmesi kaydıyla, yakıtın kül içeriği doğrudan doğruya toplam katı madde miktarıyla ilişkili olacak ve bu miktar da, (artık kaynağına ve ham petrol kaynağına bağlı olarak) mevcut nikel ve vanadyumun toplamıyla orantılı olacaktır (Ni-V değeri: kütlece $0,03 - 0,15$). HFO'nun metal içeriğini bulmak için, ham petrolün metal içeriği (artığın verimine ve ham petrolün artık içeriğine bağlı olarak) 4 - 5 değerinde bir çarpanla çarpılır. HFO'nun metal içeriği, Kuzey Denizinden gelen ham petrol HFO'su için 40 ila 600 ppm arasında değişebilmektedir. Arabistan Ağır ham petrolü ise baca gazında $150 - 500 \text{ mg/Nm}^3$ lük derişime sahip partikül madde üretmektedir. Ham petrole özgü en önde gelen metaller vanadyum ve nikeldir. Kadmium, çinko, bakır, arsenik ve krom gibi diğer metaller de tespit edilmiştir [150, Dekkers, Daane 1999]. Tablo 2.2 rafinerilerde tipik olarak kullanılan artık yakıtın metal içeriğini göstermektedir.

Tablo 2.2: Artık yağın metal içeriği

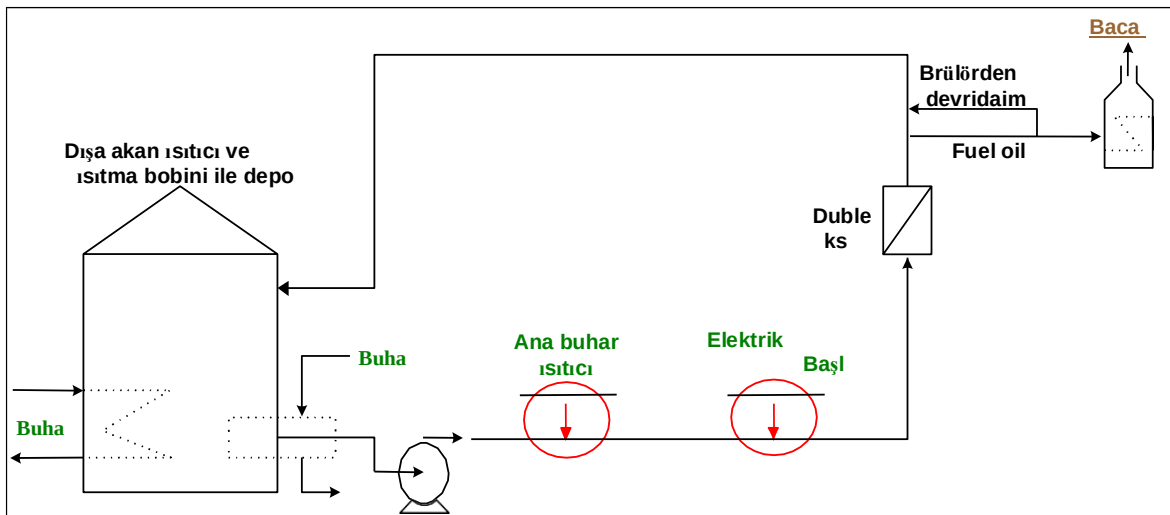
Metal	Konsantrasyon aralığı (ppm)	Ortalama konsantrasyon (ppm)
V	7,23– 540	160
Ni	12,5– 86,13	42,2
Pb	2,49– 4,55	3,52
Cu	0,28– 13,42	2,82
Co	0,26– 12,68	2,11
Cd	1,59– 2,27	1,93
Cr	0,26– 2,76	1,33
Mo	0,23– 1,55	0,95
As	0,17– 1,28	0,8
Se	0,4– 1,98	0,75
Kaynak [234, HMIP UK 1995]		

Sıvı rafineri yakıtı sistemi

Daha önce de belirtilmiş olduğu üzere, sıvı rafineri yakıtları ağır artık maddeler içermekte olup bunların yüksek viskozitelerinin azaltılması için artırılmış yüksek sıcaklıkta ayrı bir depolama tankında depolanmaları gereklidir. Tipik bir rafineri akaryakıt sistemi (şematik diyagramı (şematik diyagram bakınız Şekil 2.13) özel bir karıştırma tankını (normalde saha dışında bulunur), bir devridaim pompasını ve (gerekliyse) ısıtıcıyı kapsar. Bu sistem, akaryakıtı, atomizasyon ve etkili bir yanmanın mümkün olmasını sağlayacak biçimde sabit bir basınçta ve gerekli sıcaklık ve viskozite koşullarında deşarj eder. Yakıt tüketiminin düşük olması durumunda, ısıtmalı depolamanın, ön ısıtmanın vb. maliyeti, ağır yakıtların kullanılması için uygun düşmeyebilir ve bu durumda hafif bir yakıt kullanılır. Sıvı rafineri yakıtları normalde proses devreye almaları için kullanılır.

Katı yakıtlar

Petrol koku gibi katı yakıtlar rafineriler için bir rafineri yakıt gazı kaynağı olarak gazlaştırılabilir (Esnek-koklaştırma, Bölüm 2.7). Kok, katalitik parçalama rejeneratöründe (Bölüm 2.5) ve koklaştırma prosesinde yakılmakta ve rafineride bir ısı üretimi kaynağını temsil etmektedir. Harici kaynaklardan satın alınan kömür Avrupa'daki rafinerilerde kullanılmamaktadır.



Şekil 2.13: Ağır fuel-oil sistemi için basitleştirilmiş akış diyagramı

Enerji üretimi teknikleri

Bu bölümde enerji (buhar ve elektrik enerjisi) üretim tekniklerinin detaylı bir tanımlaması yapılmayacak olup LCP MET-Ref'te belgesinde detaylı bir tanımlama yer almaktadır [7, COM 2006].

Fırınlr ve kazanlar

Münferit rafineri proseslerinin ve fenni ve sıhhi tesisat sistemlerinin birçoğunda, bu proses için gerekli ısıyı sağlamak için özel fırınlarda ve brülörlerde yakıt (gaz ve/veya sıvı) yakılmaktadır. Yakma prosesine ait ısıtıcılar ve brülörler ısı üreten ana kaynaklardır. Isıtıcılar, yanma prosesinde salınan ısıyı doğrudan doğruya bu proses akışına aktarıırken brülörler ise rafinerinin diğer bölümlerinde kullanılacak olan buhar üretmektedir. Buhar üretiminin ilkesi, brülör besleme suyunun, hususi olarak yakıtla doldurulmuş bir brülörde ya da ısı eşanjörü demetlerinden oluşan bir atık-ısı brülöründe (ekonomizer ve süperısıtıcılar) basınç altında ısıtılmasına dayalıdır. Bu belgede, fırınlar ve brülörler arasında gerekmedikçe herhangi bir ayırım yapılmamıştır.

Büyük ölçüde belirli bir proses için gerekli ısı salma karakteristiklerine bağlı olarak rafinerilerde çeşitli fırınlar ve brülörler kullanılmaktadır. Fırınlrın hepsi değilse de çoğu, rafineri yakıt sisteminde esneklik sağlamak için çift (petrol/gaz) yakmalı sistemlere sahiptir. Rafineri proses ısıtıcıları, tipik olarak, düşük yanma yoğunluğu esasına dayalı özel tasarımı çoklu yakmalı brülörlerden oluşan dikdörtgen ya da silindirik yapılardır. Brülörler (sabit ya da akışkan yataklı) genellikle, orta ya da yüksek yanma yoğunluklu oldukça standart buhar üreten ünitelerdir. Atık ısı brülörleri de istif fırınlrında bulunabilen ekipmanlardır.

Bakımı yapılmış ve iyi çalışan doğrudan yakmalı ısıtıcılar ve brülörler normalde %85'in üzerinde bir ısı verimliliğe erişebilmektedir. Hava ön ısıtması uygulandığında ve yanma ürünleri (baca gazı) çiylenme noktasına yakın bir değere kadar soğutulduğunda, ısı verimlilik %93 kadar yüksek olabilir. Brülörler rafineri enerji ihtiyacının yaklaşık %10 – 20'sini tüketmektedir

Gaz ve buhar türbinleri

Gaz türbinleri şu şekilde çalışmaktadır: Ortam koşullarındaki temiz hava, sıcaklık ve basıncın yükseldiği kompresörün içine doğru çekilir. Yüksek basınçlı hava, yakıtın sabit basınç altında yakıldığı yanma odasına doğru ilerler. Oluşan yüksek sıcaklıktaki gazlar bunun ardından, atmosfer basıncıyla genişlerken enerji ürettikleri türbine giriş yaparlar. Buhar basıncını enerjiye dönüştürmek için buhar türbinleri kullanılır. Kombine-çevrim prosesleri gaz ve buhar türbini proseslerini birleştirmek suretiyle açık-çevrimli (buhar ve gaz) türbinlerle elde edilenden daha yüksek verimliliğe sahip enerji üretirler. Gaz ve buhar türbinleri ve kombine çevrimler hakkında daha detaylı bilgi LCP MET-Ref belgesinde bulunmaktadır [7, COM 2006].

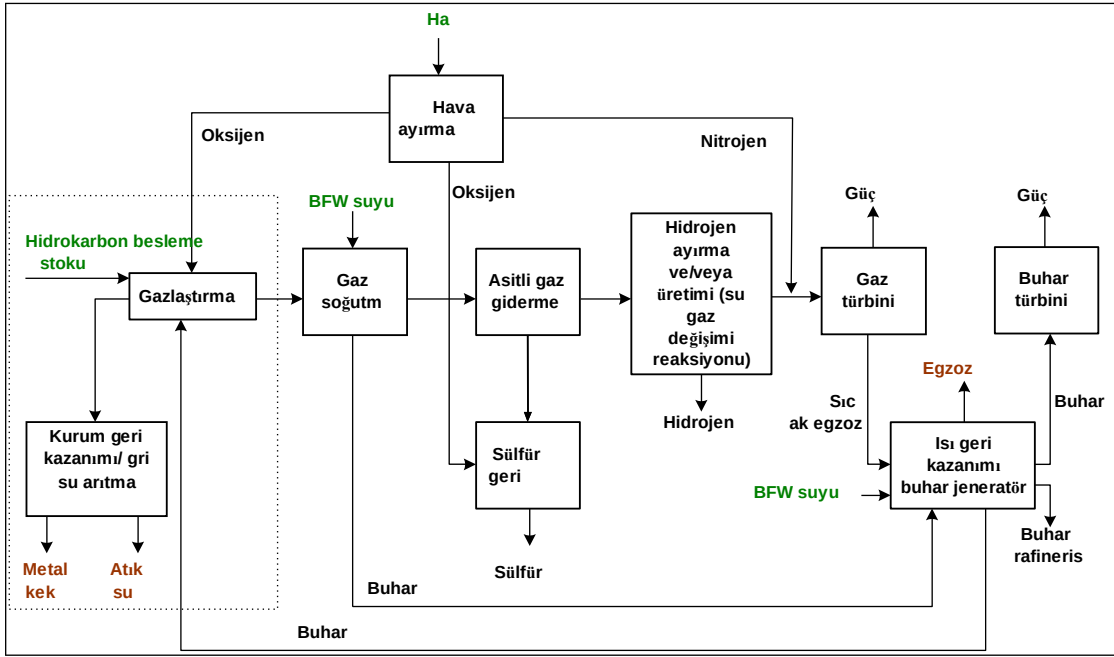
Birleşik ısı ve enerji santralleri (CHP)

Bu sistemler ısı ve enerjinin birlikte üretilmesi için tasarlanmıştır. Bu tip tesislerde kullanılan yakıt genellikle doğal gazdır. Bununla beraber, olası yakıtlar listesine rafineri gazı da dahil edilebilecek olup böyle bir seçim brülörlerdeki ve fırınlardaki yanma için kullanılabilir rafineri gazının miktarını düşürebilecektir. Buhar ve enerjinin birlikte üretilmesi konsepti aynı zamanda, örneğin sıvı rafineri yakıtı gibi yakıtlar yakmakta olan brülörler için de uygulanabilir. Bunlar yüksek basınçlı buhar üretecek ve basıncı bir genişletici/turbo-jeneratör üzerinde azaltacak biçimde tasarlanmıştır. Ekonomizerler ve hav-yakıt kontrolü de birleşik ısı ve enerji santrallerinde uygulanabilen tekniklerdendir.

Entegre gazlaştırma kombine çevrim (IGCC)

Entegre gazlaştırma kombine çevrimi, mümkün olabilen en yüksek dönüştürme verimliliğiyle bir dizi düşük-sınıf yakıt çeşidinden buhar, hidrojen (tercihi) ve elektrik enerjisi üretmeye yarayan bir tekniktir. Petrolün oksijen ve/veya havayla gazlaştırılması sırasında, tipik olarak ısı ve elektrik üretiminde kombine çevrim için kullanılmakta olan sentez gazı üretilmektedir. Ayrıca, hidrojen de rafineride kullanılmak üzere sentez gazından ayrıştırılabilmektedir (Bölüm 2.14).

Bu sistemin çalışma prensibi, organik karbonların veya kokun sentez gazı ($\text{CO} + \text{H}_2$) üretmek üzere buharla ve oksijenin (kısmi oksitlenme) stokiyometrik altı miktarlarıyla yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınçta tepkimeye girmesine dayalıdır. Yanma odasından sonra, sistem buhar ve elektrik üreten bir dizi karmaşık enerji geri kazanımı sistemi içerir. Şekil 2.14'te bir IGCC tesisinin blok şeması gösterilmektedir. Hidrokarbonların kısmi oksitlenmesinde, oluşan gaz ürünü belirli miktarda serbest karbon (kurum) içerir. Gazdaki kurum partikülleri, iki kademeli bir su yıkama sisteminde küllle birlikte giderilir.



Şekil 2.14: IGCC prosesi için blok akış şeması

Gazlaştırma ünitesi iki entegre kompleks ünitelerden oluşmaktadır. Sentez gazı üretim prosesi üniteleri olarak adlandırılan ilk ünite (SMPP), ağır fraksiyonların gazlaştırılması gerçekleşir ve sentez gazı üretilerek artırılır. Kombine çevrimli enerji santralleri olan ikinci ünite ise sentez gazı kombine çevrimli bir termo-elektrik üniteye gönderilir. SMPP tesisi aşağıdaki iki bölümü kapsar:

- **Gazlaştırma ve karbon çıkarma:** Gazlaştırma bölümünde, besleme stoğu saf oksijen ve suyla stokiometrik olmayan bir tepkimeyle gazlaştırılır; bu tepkime, yüksek sıcaklık (yaklaşık 1300 °C) ve basınçta (yaklaşık 65 bar) çalışan, dahili olarak refrakterle kaplanmış tezgahsel olmayan bir tank şeklindeki gazlaştırıcının içinde gerçekleşir.
- **Gaz soğutma ve arıtma:** Gaz-soğutma bölümünde, sentez gazının taşıdığı artık ısı, üç basınç seviyesinde buhar üretimiyle geri kazanılmaktadır. Gazlaştırıcıların içinde oluşan az miktardaki karbon bir gaz yıkama ünitesinde suyla doğrudan doğruya temas ettirilerek giderilir. Bunun ardından, su gri su arıtma işlemiyle arıtılarak mevcut rafinerinin biyolojik arıtma tesisine gönderilir. Bu ünite, süzgeç keki biçiminde katı bir akışkan atık deşarj edilir ve metallerin geri kazanılması için harici ünitelere gönderilir. Buna ek olarak, gazlaştırıcıda üretilen az miktardaki COS'u H₂S'e dönüştürmek için bir COS hidroliz reaktörü bulunur. Bu bölüm aynı zamanda, sentez gazının basınç enerjisinin (gazlaştırma ünitelerindeki basınç yaklaşık 65 bar'dır) geri kazanılması için bir gaz genleştirici de içermektedir. Bu sistem, bir asit gazı giderimi içermektedir. Bu ünite, gazlaştırma ünitesinde ve COS hidrolizinde oluşan H₂S'i seçici bir biçimde soğutmak için devridaim yapan bir amin akışından yararlanılmaktadır. Bu sistem, aynı zamanda bir hava ayırma ünitesi de içerir. Bu ünite, gazlaştırma ve Claus tesisi için gerekli oksijeni ve sentez gazının terbiye edilmesi için gerekli nitrojeni üretir. Bu ünitenin çalışma prensibi konvansiyonel kriyojenik hava fraksiyonlamasına dayalıdır. Ve son olarak bir sülfür geri kazanım ünitesi içerir. Claus ünitelerinde, asit gazı geri kazanım bölümünde ve bir artık gaz arıtma bölümünde geri kazanılan H₂S'deki elementel sülfür giderilmekte. Bu da artık gaz bölümüyle birlikte sülfür geri kazanımını en üst seviyeye çıkarır.

Soğutma ve arındırma bölümlerinden sonra, arındırılan sentez gazı enerji üretimi için kombine çevrim enerji santraline gönderilir. Bu tesis, temel olarak konvansiyonel bir gaz türbini çevrimi, bir ısı geri kazanım jeneratörü ve bir buhar türbininden oluşur.

Enerji sisteminden elde edilen ürünler

Bu bölümün başlangıcında belirtilmiş olduğu üzere, bir rafinerinin (ya da diğer endüstriyel komplekslerin) enerji sistemi, bu prosesi gerçekleştirmek için gerekli ısıyı ve enerjisi sağlamak için tesis edilmiştir. Bir rafinerinin enerji sistemi tarafından üretilen ürün türlerinin (buhar ve enerji) kısa bir tanımı aşağıda verilmiştir.

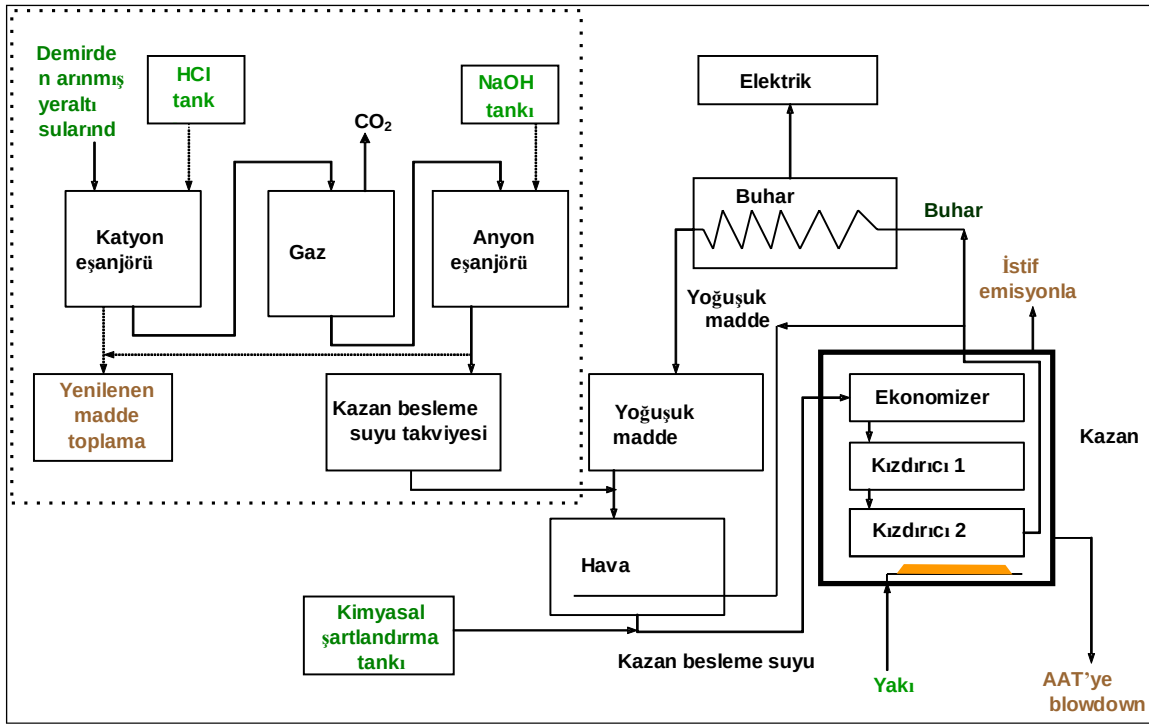
Buhar

Rafinerinin brülörlerinde üretilen farklı buhar çeşitleri aşağıdaki genel karakteristiklere sahiptir: (ısı içeriği, düşük basınçlı buhar için 2700 MJ/t ila 50 bar'lık yüksek basınçlı buhar için 3200 MJ/t aralığında değişmektedir):

- Artık ısı brülörlerinde ve ateşlemeli brülörlerde üretilen yüksek basınçlı (HP) buhar (>30 bar, 350 – 500 °C) (sıcak çıkış gazlarının soğutması ve/veya katalitik proseslerde ve hidro-parçalayıcılardaki sıcak ürünler). HP-buharı temel olarak, elektrik enerjisi (ve MP buharı) üretmek için türbinlerde kullanılmaktadır;
- HP buharının basınçlı indirgenmesi ile üretilen orta basınçlı (MP) buhar (7 - 20 bar, 200 – 350 °C), sıyırma, atomizasyon, vakum üretimi ve ısıtma için rafineri dahilinde kullanılmaktadır (ör: ısı değiştirgeçleri, tanklar);
- Sıcak ürünlerin soğutulması ve MP buharının basınçlı indirgenmesi ile ısı eşanjörlerinde üretilen düşük basınçlı (LP) buhar (3,5 - 5 bar, 150 – 200 °C). LP buharı ısıtma, sıyırma ve izleme amacıyla kullanılmaktadır.

Buhar, kazan besleme suyu olarak adlandırılan (BFW) minerali giderilmiş suyun bir buhar kazanında basınç altında ısıtılmasıyla üretilmektedir. Buharlı tesisler normalde rafineri yakıt gazıyla ya da sıvı yakıtla çalışırlar. Rafineri istisnasız tüm proses ünitelerinde, bir HP-, MP- ve LP-buhar dağıtım ağıyla ve yoğunlaşık madde toplama ağlarıyla donatılmış olup bunlar BFW hazırlama ünitesine bağlanmış durumdadır ve yoğunlaşık madde depolama tankı ise hususi buhar brülörleriyle donatılmıştır. (Şekil 2.15 ve LCP MET-Ref'e başvuru yapılmıştır [7, COM 2006].

Soğutmadan sonra türbinlerde ısıtıcılarda kullanılan buhar genellikle yoğunlaşık madde olarak geri kazanılır. Bundan dolayı BFW, minerali giderilmiş temiz katma suyunun (bunun niteliği buhar basıncına bağlıdır) ve geri kazanılmış yoğunlaşık maddenin bir karışımıdır. BFW katma suyu dışardan satın alınarak tedarik edilebileceği gibi aynı zamanda içme suyu, deniz suyu damıtması, yüzey suyu ya da (askıdaki katı maddeleri gidermek için) kumlu filtreleme ya da mikro-filtreleme ve demineralizasyon gibi ardıl katyon ve anyon değişimi ile gerçekleştirilen bir dizi arıtma işlemleri ile rafineride de hazırlanabilmektedir (bakınız Şekil 2.15'te noktalı alan). Yeni tesislerde (iyonları, asıltıları ve büyük organik molekülleri gidermek için) genellikle ters osmoz uygulanmakta olup bazı durumlarda bu işlemi nihai cilalama için karışık yataklı iyon değişimi ve aktif karbon filtrasyonu izlemektedir. Yoğunlaşık tankı genellikle bir yağ tespit sistemi ve yağ sıyırma sistemiyle donatılmıştır. Buhar ve yoğunlaşık madde sistemlerinde korozyonu önlemek için, oksijen ve karbon dioksit havalandırma ünitelerinde giderilmekte ve oksijen tutucular ve korozyon inhibitörleri ilave edilmektedir. Şartlandırmadan sonra, BFW brülörlere pompalanmaktadır. Brülörlerde sıcak baca gazları ve ters akıntı içindeki BFW akışında; BFW ekonomizde önceden ısıtılmakta ve birinci ve ikinci süper ısıtıcıda bir kez daha ısıtılmaktadır. Buhar domu içindeki çözünmüş bileşiklerin ve askıda katı maddelerin derişimini sabit tutmak için normalde %1-2'lik bir yoğunlaşık madde yerleştirme havası gereklidir.



Şekil 2.15: Brülör besleme suyu hazırlığı ve buhar brülörünün tipik planı

Elektrik enerjisi

Enerji temel olarak türbinlerde yüksek basınçlı buharla üretilmekte olsa da gaz türbinlerinde de üretilmektedir ve/veya şebekeden alınabilmektedir (örneğin hidro-üretimi elektrik. Elektrik, pompaların, kompresörlerin, denetim sistemlerinin, valfların vb. çalıştırılması için gereklidir. Dolayısıyla rafinerinin elektrikli sistemleri kapsamlıdır.

Enerji yönetimi

Enerji sistemlerinin iyi tasarlanması ve yönetilmesi, proseslerin büyük bölümünün entegre ve bağımsız bir niteliğe sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda bir rafinerinin çevresel etkisinin en aza indirilmesinde önemli hususlardır. Normalde amaç, proseslerdeki ve yan hizmetlerdeki değişken yakıt üretimini ve tüketimini en düşük ekonomik ve çevresel maliyette sürekli olarak aynı seviyede tutmaktır. Bu konu, ayrıca bu belgede ve bir rafineride kullanılabilecek tüm tekniklerin entegrasyonunun incelendiği Bölüm 2.15'te de analiz edilmiştir. Bu bölüm, bir rafinerinin enerji verimliliğinin sadece münferit proseslerin enerji verimliliğinin artırılması (buna her bir bölümde değinilmiştir) ya da enerji üretim sisteminin enerji verimliliğinin artırılması ile değil, aynı zamanda bir bütün olarak rafineri dahilindeki enerji yönetiminin, enerjinin korunmasının ve ısı entegrasyonunun artırılması ile yükseltilebileceğini belirtmek için buraya dahil edilmiştir.

Enerji yönetimi uzunca bir süredir rafineriler için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Örneğin; ISO 14000 serisi sistemleri ya da EMAS gibi yönetim teknikleri, uygun bir enerji sistemi geliştirmek için elverişli bir çerçeve sağlayabilmekte ve rafinerinin enerji verimliliğini bütün olarak artırabilmektedir. Raporlama ve enerji tasarruflarını teşvik etmek gibi yanmada iyileştirmeler yapılmasını ya da rafinerinin enerji bütünlüğünün gözden geçirilmesini sağlayan enerji koruma teknikleri, bir rafinerinin enerji tüketiminin azaltılmasında ve bunun bir sonucu olarak da enerji verimliliğinin artırılmasında büyük bir etkiye sahip olabilen tekniklerden bazılarıdır. Verimliliği artıracak diğer teknik araçlar ise ısı entegrasyonu geri kazanım teknikleri olup artık ısı kazanlarının, enerjinin yeniden kazanılmasını sağlayan geliştiricilerin monte edilmesi ve ısı kayıplarını azaltmak için binaların ve prosesin yalıtımının artırılması bunlara örnek verilebilir. Buhar yönetimi de enerji verimliliğinin artırılmasının geçerli bir diğer yöntemidir.

2.11 Eterleşme

Amaç ve prensip

Performansı artırmak ya da çevresel gereklilikleri karşılamak için motor yakıtlarına bir dizi kimyasal (çoğunlukla alkoller ve eterler) ilave edilmektedir. 1970'li yıllardan bu yana, oktan seviyelerini artırmak, karbon monoksit üretimini azaltmak ve oluşan VOC emisyonlarının düşük aktivitesinden kaynaklanan atmosferik ozonu azaltmak için benzine alkoller (metanol ve etanol) ile eterler ilave edilmektedir. Auto-Oil I programının gerektirdiği gibi oktan bir yakıt katkısı olarak kurşunun bırakılmasında bir faktör olmuştur. Bunun bir sonucu olarak, şu an itibarıyla benzine bir dizi farklı katkı maddesi ilave edilmekte olup bunlar gerek yeni oksijen ihtiyaçlarını gerekse de buhar basıncı sınırlarını karşılamakta daha iyidir. Katkı maddesi olarak kullanılan en yaygın eterler metil üçüncül bütül eter (MTBE), etil üçüncül bütül eter (ETBE) ve üçüncül amil metil eterdir (TAME). Bazı rafineriler kendi eterlerini üretmektedir.

Besleme ve ürün akışları

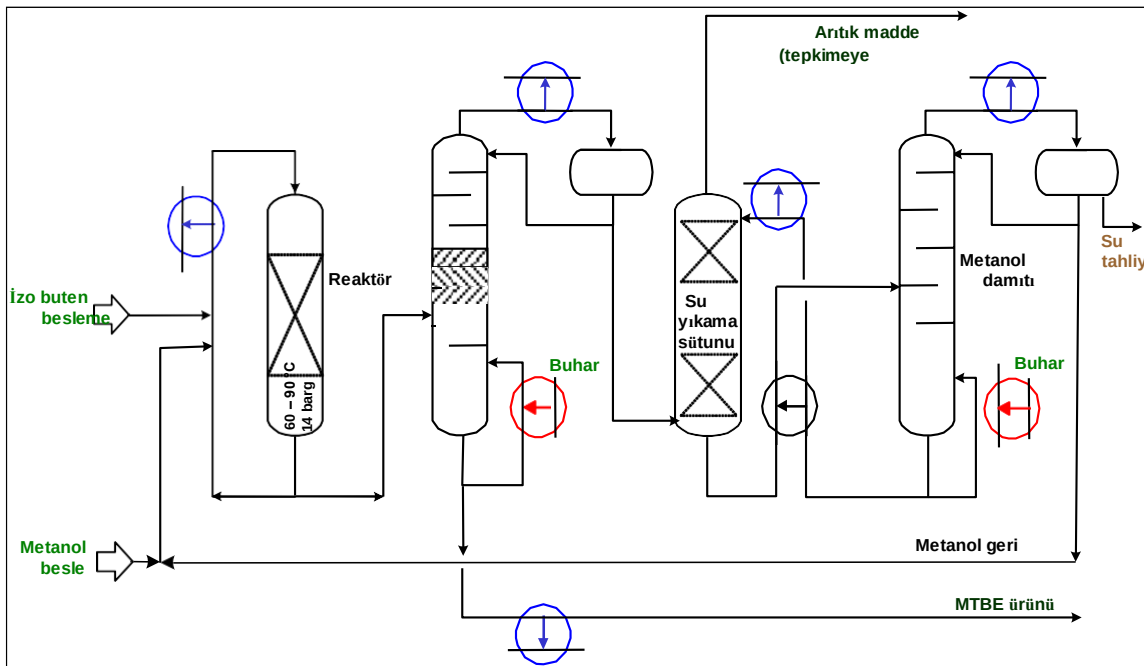
MTBE (ya da ETBE) ve/veya TAME üretmek için izobütülen ve/veya izoamilen ve metanol (ya da etanol) gereklidir. İzobütülen, FCC ve koklaştırma ünitelerinden gelen hafif petrol, petrolün buharla parçalanmasından elde edilen yan ürünler ya da etilenin ve propilenin üretimi sırasında oluşan hafif hidrokarbonlar, izobütanın katalitik dehidrojenasyonu ve propilen oksitlerin imalatında bir yan ürün olarak geri kazanılan üçüncül bütül alkalın dönüştürülmesi de dahil olmak üzere bir dizi rafineri kaynağından elde edilmektedir. Bu prosesler LVOC MET-Ref'te tanımlanmıştır [85, COM 2003]. Metanol (veya etanol) dışardan tedarik edilir.

Proses tanımı

Ticari proseslerin birden çok çeşidi mevcuttur. Proseslerin büyük bölümü, buna karşılık gelen eteri üretecek biçimde izobütülen ya da izoamilen ya da izoamilini metanol ya da etanolla tepkimeye sokacak biçimde modifiye edilebilmektedir. Bunların tümünde de kontrollü sıcaklık ve basınç koşulları altında asidik bir iyon alışverişi sağlayan reçine katalizörü kullanılmaktadır. Egzotermik tepkimenin sıcaklık kontrolü, istenmeyen yan tepkimeleri ve katalizörün etkisiz hale gelmesini önlemek açısından önemlidir. Tepkime genellikle, %99'un üzerinde izoolefin dönüşümleri gerçekleştirebilmek için az miktarda alkol fazlasıyla birlikte iki kademeli olarak gerçekleşir ve metanol tüketimi temel olarak stokiometridir. Çeşitli prosesler arasındaki temel farklılık, reaktör tasarımında ve sıcaklık kontrolü yönteminde.

MTBE üretim prosesi

Şekil 2.16'da bir MTBE tesisinin basitleştirilmiş proses akış şemasının bir örneği görülmektedir. Besleme akışı primer reaktörün üst kısmına girmeden önce soğutulmaktadır. Primer reaktördeki reçine katalizörü, küçük tanelerden oluşan sabit bir yatak şeklindedir. Tepkimeye giren maddeler katalizör yatağından aşağıya doğru akar ve reaktörün alt kısmından çıkar. Primer reaktörden çıkan akışkan atık eter, metanol ve tepkimeye girmemiş izoolefin ve sıklıkla da beslemeden gelen bir miktar parafin içerir. Akışkan atığın önemli bir miktarı reaktör sıcaklığını kontrol etmek için soğutulur ve geri dönüştürülür. Net akışkan atık, katalizör içeren bir bölümü olan bir fraksiyonlayıcıya ya da ikinci bir reaktörü besler. Eter, dip ürünü olarak sistemden çekilir ve tepkimeye girmeyen alkol buharı ve izoolefin buharı etere dönüştürülecek olan katalizör tepkimesine doğru akar. Bu proses genellikle bir eter akışı ve görel olarak küçük bir tepkimeye girmemiş hidrokarbon ve metanol akışı oluşturur. Metanol bir su banyosuyla çıkarılır ve meydana gelen metanol-su karışımı, geri dönüştürülecek metanolün geri kazanılması için damıtılır. Metanol fazlası ve tepkimeye girmemiş hidrokarbonlar, net üst ürün olarak sistemden çekilir ve bir metanol geri kazanım kulesine gönderilir. Bu kulede, fazla metanol suyla temas ettirilerek çıkarılır. Meydana gelen metanol-su karışımı metanolün geri kazanılması için damıtılır ve bunun arıdan da primer tepkime için geri dönüştürülür.



Şekil 2.16: MTBE üretim prosesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

ETBE üretim prosesi

MTBE ünitesi ufak değişiklikler ve tıkanıklığın ortadan kaldırılmasıyla (sütun ve soğutucunun kapasitesinin artması, katalitik sütunda dip ısının artması, etanol/ su sütununda üst ve dip ısının değişimi) ETBE üretebilmektedir.

TAME üretim prosesi

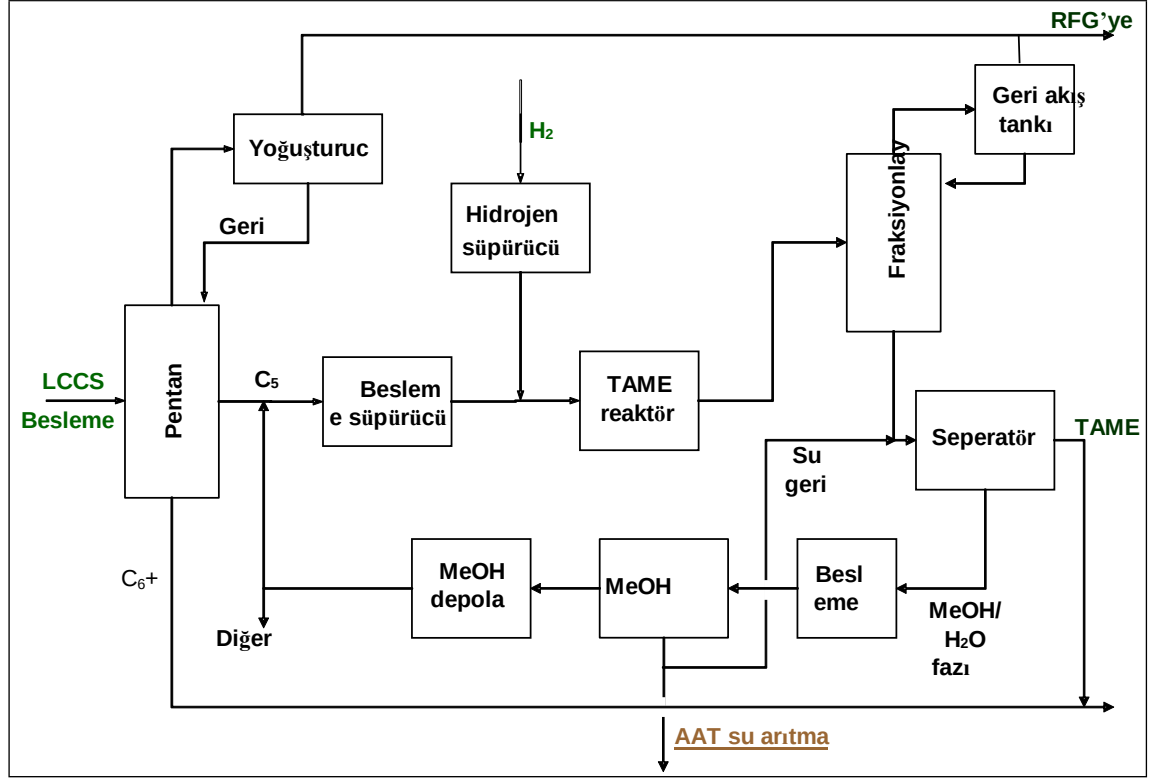
Bu proseste, C5 izoamilenler, FCC ünitesinden çıkan katalitik olarak parçalanmış hafif ispiro akışından (LCCS) ayrıştırılır ve TAME üretmek için hidrojenin bulunduğu bir ortamda metanolle katalitik olarak tepkimeye sokulur. TAME üretiminin temel aşamaları pentan giderimi, süpürme ve arıtmadır. Şekil 2.17’de TAME üretiminin basitleştirilmiş bir şeması gösterilmiştir.

C5 giderimi, LCCS besleme stoğunun damıtılması yoluyla (depentanizer) gerçekleştirilir. Havailer yoğunlaştırılır ve hidrokarbonlar geri akış olarak geri verilirken gazlar rafineri baca gazı sistemine gönderilir. TAME ünitesi beslemesi olarak sütundan bir C5 yan akışı çekilir. Sütunun en altındaki sıvılar (C6+), TAME ünitesinden çıkan nihai ürünle birlikte yeniden harmanlanmak üzere yönlendirilir.

Bunun ardından C5 akışı amonyak gibi temel nitrojen bileşiklerini ve metal kontaminasyonunu gidermek için bir iyon alışverişi reçinesi içinden geçirilerek katalizördeki zehirli maddelerin ayıklanacağı biçimde süpürülür. Ayrıca asidik bileşenlerin giderilmesi için hidrojen beslemeleri de süpürülür. Enjekte edilmiş metanol ve hidrojen içeren besleme stoğu, reaktör bölümüne gönderilir. Tepkime sırasında di-enleri monoolefinlere dönüştürmek ve sakız oluşumunu önlemek için hidrojen kullanılır. Bu işlem, bir paladyum emdirilmiş iyon değiştirme reçinesi üzerinde gerçekleştirilir ve izoamilenler TAME'ye dönüştürülür.

TAME ürün akışı ayrımsal damıtma, yıkama ve faz ayırma işlemleriyle arıtılır. Fraksiyonlayıcı havaiileri düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbonların (C1, C2, C4, vb.) gaz fazında bir geri akış silindirine geçer ve tepkimeye girmeyen hidrojen rafineri yakıt gazına ya da gaz yakma bacasına akaçlanır. Bir miktar metanol içeren TAME benzini dip ürünü soğutulur ve metanol geri kazanım ünitesinden gelen geri dönüştürülmüş suyla karıştırıldıktan sonra faz ayırma işlemi için bir çöktürücüye yönlendirilir. Bu işlemde elde edilen TAME benzin fraksiyonu, depentanizer dip ürünü C6+ akışıyla karıştırılır ve depolama bölümüne aktarılır. Metanol/su fraksiyonu, metanol geri kazanım ünitesi besleme kazanına gönderilir.

Metanol, havailerden metanol yoğunlaşırken ortak bir damıtıcıda geri kazanılır ve TAME ünitesine geri dönüştürülmek üzere tampon depolama ünitesine ya da diğer kullanım alanlarına aktarılır. Dip ürünleri temel olarak bazı kirleticilerle birlikte sudan oluşmakta olup büyük ölçüde geri dönüştürülse de formik asit oluşmasını önlemek için akışkan atık arıtmasından geçirilir.



Şekil 2.17: TAME üretimi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

2.12 Gaz ayırıştırma prosesleri

Amaç ve prensip

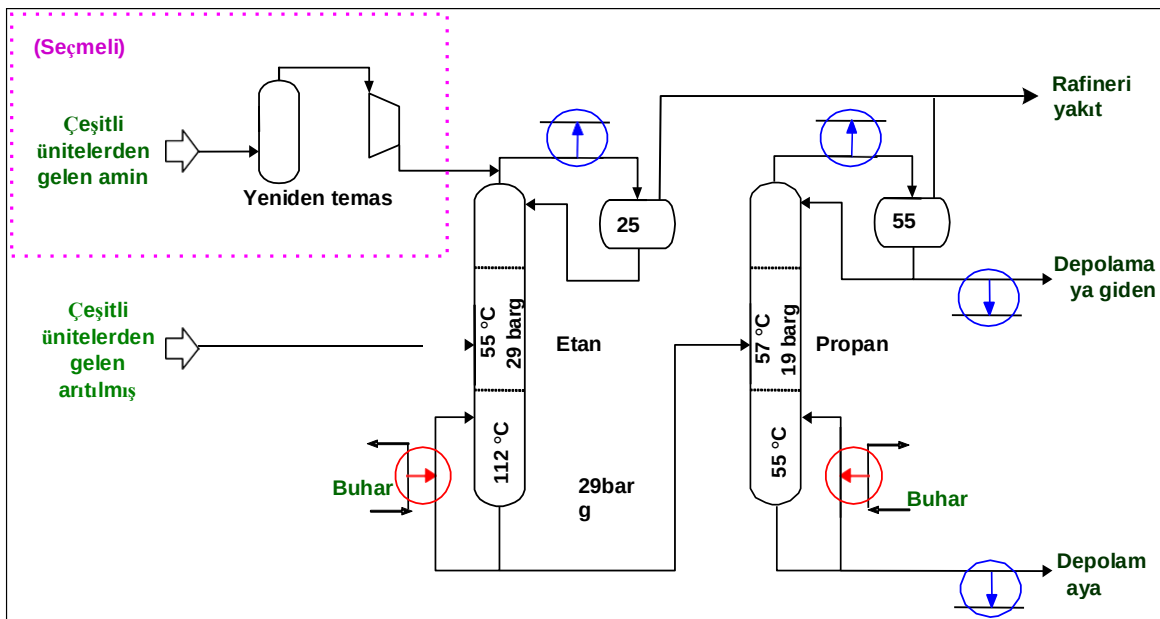
Düşük kaynama noktalı hidrokarbonlar, genellikle yüksek basınçlarda çalışan ortak bir ayırıştırma tesisinde arıtılırlar. Gaz ünitelerinin amacı, C1 - C5 ve daha yüksek bileşikler damıtma yoluyla çeşitli rafineri çıkış gazlarından geri kazanmak ve ayırıştırma. Maden yağı rafinerilerinde, çeşitli proseslerden (ör: katalitik dönüştürücüler, katalitik parçalayıcılar, damıtma üniteleri vb.) kaynaklanan farklı gaz akışlarını işlemek için bir (ya da birden fazla) gaz ünitesi mevcuttur . Bu sistemler, farklı bileşenleri ayırıştırıldığı doğal gaz arıtması gerçekleştiren tesisatlar için temel ekipmanlardır (Bölüm 2.17). Ürünlerin uygulanmasına bağlı olarak, bazı rafineriler LPG'den, üst ürünlerden ve nefitten cıva çıkarmaktadır.

Besleme ve ürün akışları

Gaz ünitesinin beslemesi, ham petrol damıtma, katalitik parçalama üniteleri, katalitik dönüştürme üniteleri, alkilasyon, desülfürizasyon ve benzeri ünitelerden çıkan gaz ve sıvı akışlarından oluşur. Bazı besleme stoklarının tipik olarak hidro-desülfürizasyon (Bölüm 2.13) yöntemiyle ya da amin arıtmasıyla ön arıtmadan geçirilmesi gerekli olabilir (H₂S giderimi için bkz. Bölüm 4.23.5.1). Geri kazanılan bileşikler beslemenin ve piyasa gerekliliklerinin bileşimine bağlıdır. Gaz akışları normalde, satılmak üzere ya da rafineri yakıt gazı, LPG (propan ve bütan) ve hafif benzin (C5 ve daha yüksek) akışları şeklinde kullanılmak üzere C1 ve C2 fraksiyonlarına ayrılır. Olefinler, izoparafinler ve parafinler de bu proseste ayrıştırılabilmektedir.

Proses tanımı

Asgari olarak, gaz ünitesi iki sütundan ve tüm hafif C2-eksi bileşenlerini soymaya ve besleme akışlarından gelen C3-artı bileşenlerinin geri kazanımını en üst seviyeye çıkarmaya yarayan bir soğurucu/soyma sütunundan (de-etanizer) oluşur. Şekil 2.18’de bir gaz ünitesinin basitleştirilmiş bir proses akış şeması gösterilmektedir



Şekil 2.18: Gaz tesisinin bir bölümü için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Gaz ünitesine giden besleme akışı soğutulup dondurulur ve bu süreçten kaynaklanan artık buhar fazı, soğutulmuş bir soğurma bölümüne yönlendirilir ve burada dondurulmuş ve geri dönüştürülmüş benzin soğurma maddesiyle karşı karşıya gelir. Soğurucu havaisi C1, C2 fraksiyonudur. Dip ürünleri, dondurma bölümünden çıkan sıvı akışıyla kombine edilir ve ilk fraksiyonlayıcıya ya da de-etanizere aktarılır. İlk fraksiyonlayıcı havailer (temel olarak C2- etan) soğurucu overheads ile kombine edilirken dip ürünleri bir C3/C4 overheads akışı ve bütanlaştırılmış benzin dip ürünleri elde etmek üzere ikinci fraksiyonlayıcıya aktarılırlar. C3/C4 geri kazanımını en ist seviyeye çıkarmak için çeşitli ünitelerden çıkan buharların sıkıştırıldığı ve de-etanizer overhead ile yeniden temasa getirildiği bir yeniden temasa geçirme bölümü tesis edilebilmektedir.

Temel olarak C3/C4 bileşiklerinden oluşan de-etanizer dip ürünleri, propan giderme sütununa gönderilir. Bu havai akışı, C3 ve C4 akışlarını sırasıyla havailer (propan) ve dip ürünlerine (bütan) bölmek için üçüncü bir fraksiyonlayıcıya yönlendirilir. Ürünler, seçici moleküler elek adsorpsiyonu yoluyla nihai tatlandırma ile basınçlı depolamaya aktarılır. Nakliye konteynırlarının müteakip olarak yüklenmesi kapalı devre sistemleri gibi araçlarla ya da akaçlama ve rafineri yakıt gazı sistemine aktarma yoluyla gerçekleştirilir.

Benzin dip ürünleri akışı, soğurucu üzerinde dondurulmuş, geri dönüştürülecek benzin olarak kullanılmak üzere pentanı giderilmiş bir fraksiyon üretmek için dördüncü bir fraksiyonlayıcıya aktarılır. Net çıktı, benzin ürünü oluşturmak üzere karıştırılır. Depolamaya gönderilmeden önce bir kurutma adımı gerekli olabilir (gösterilmemiştir). Ayrıca, su ve H₂S de-etanizerin ve propan giderme sütununun üst kısmında giderilmiş olacaksa da, kostik topaklardan oluşan bir yatak içeren bir kazan (gösterilmemiştir) ek koruma ekipmanı olarak bütan sistemine monte edilebilecektir. Herhangi bir (ya da yeterli) öncül arıtma uygulanmaması durumunda, bu işlem ünitenin kendisinde, yani de-etanizer dip ürünlerinin, de-etanizer net overheads gazının amin H₂S soğurmasıyla bir merkaptan oksitlemesi ekstraksiyonunun ardından bir amin H₂S soğurucusuyla yapılabilir.

Isıl ve/veya katalitik parçalama ünitelerinin mevcut olması durumunda, olefinik bileşenlerin geri kazanımı da değerlendirilebilir. Ayrıca, izobütanın n-bütandan ayrılması da mümkündür. Bu izo-bütan bir alkilasyon ünitesi beslemesi olarak kullanılabilir ve n-bütan (ya da bunun bir bölümü) ise benzin havuzu ya da izomerleştirmede bir harmanlama bileşeni olarak kullanılabilir.

2.13 Hidrojen-tüketen prosesler

Bu bölüme iki çeşit proses dahil edilmiştir: hidro-parçalama ve hidro-arıtma işlemleri. Bu proseslerin her ikisi de bir hidrojen atmosferinde bir metal katalizör üzerinde gerçekleşmektedir. Bu proseslerin birçoğu herhangi bir rafineride mevcut olup normalde arıtma beslemesinin türüne ve tepkime koşullarına göre adlandırılmaktadır. Bu proseslerin ortak paydası, tümünün de hidrojenation proseslerine bağlı olması ve bunun sonucu olarak da hidrojen tüketmesidir. Alkanlar yad aolefinlerle ilgili izomerleştirme prosesleri de bir miktar hidrojen tüketmekte olsa da bu prosesler ayrı bir bölüme dahil edilmiştir (Bölüm 2.16).

Amaç ve prensip

Hidro-arıtma ve hidro-işleme

Hidro-arıtma ve hidro-işleme sülfür, nitrojen, oksijen, halidler ve eser metal katışıkları gibi proses katalizörlerinin etkinliğini ortadan kaldırabilen katışıkları gidermek için kullanılan proseslere benzer niteliktedir. Hidro-arıtma işlemi de olefinleri ve diolefinleri yakıtlardaki sakız oluşumunu azaltmak amacıyla parafinlere dönüştürmek suretiyle fraksiyonların kalitesini yükseltmektedir. Hidro-işleme ise tipik olarak ham petrol damıtma ünitelerinden çıkan artık maddelerden yararlanmakta olup bunun yanı sıra bu ağır molekülleri daha hafif, daha iyi pazarlanabilir ürünlere parçalamaktadır. Her iki proses de genellikle, sülfür ve nitrojenin katalitik dönüştürme ve hidro-parçalama üniteleri gibi katalizör üzerinde olumsuz etkilere sahip olabildiği öncül proseslerdir. Bu proseslerde, katalizörler besleme stoklarını ve katışıkları hidrojenle tepkimeye sokmak için yüksek basınç ve sıcaklık altında önemli miktarlarda hidrojenli ortamda kullanılmaktadır.

Hidro-arıtma

Hidro-arıtma prosesi, bir dizi tepkime kategorisine ayrılabilir: hidrodesülfürizasyon, hidro-denitrikasyon, olefinlerin saturasyonu ve aromatiklerin saturasyonu. Sülfür giderimi için spesifik olarak kullanılan bir hidro-arıtma ünitesine genellikle hidro-desülfürizasyon ünitesi adı verilmektedir (HDS). Bu bölümde, petrolün, orta aşama damıtklarının ve artık tip besleme akışlarının standart hidro-arıtması değerlendirilecektir ve aşağıda bahsedilen kalemleri içerecektir:

- Bir petrol hidro-arıyıcı ünitesi normalde üç amaca hizmet eder: desülfürizasyon, denitrojenasyon ve ardıl izomerleştirme ve dönüştürme ünitelerine giden petrol beslemesi akışının stabilize edilmesi. Petrol akışlarının stabilize edilmesi genellikle, ısı ve katalitik parçalama proseslerinde üretilen doymamış hidrokarbonların parafinlere dönüştürülmesini gerektirir. Birçok hafif olefin akışından çıkan kirleticiler olan hafif dienlerin seçici hidrojenasyonu da kısmen hidrojenlenebilmektedir. Aromatiklerin hidrojenlenmesi, petrolün ya da işlenen damıtığın bir varyantıdır. Gazolinin desülfürizasyonuna gazolin havuzunun %35'i ancak gazolindeki sülfürün %90'dan fazlası olan sülfürün FCC petrolden alınması egemendir. Gazolin sülfürünün (10 ppm'den az) azaltılması oktan sayısını azaltmadan veya gazolin verimini kaybetmeden yapılmalıdır. Problem oktan sayısının güçlenmesine katkıda bulunan ancak HDS şartları altında doyabilen FCC petrolünün yüksek olefin içeriğiyle karmaşıktır.
- Bir orta-damıtk hidro-arıyıcı ünitesinin normalde iki amacı vardır: orta-damıtk akışların desülfürizasyonu ve hidrojenasyonu. Büyük miktarda parçalanmış bileşenin orta-damıtk havuzunda karıştırılması durumunda orta-damıtk akışlarının stabilize hale getirilmesi gerekli olup bu, genellikle aromatiklerin ve olefinlerin kısmen saturasyonunu ve N-içeriğinin azaltılmasını gerektirir. Petrol, kerosen ve dizel besleme stokları için aromatiklerin saturasyonu gerekli olabilir. Bu prosesin uygulamaları arasında uçak türbini yakıtlarındaki dumanlanma noktası iyileştirmeleri, hava kirliliği kontrolü gerekliliklerini yerine getirmek için solvent stoklarının aromatik içeriğinin azaltılması, benzenden sikloheksan üretilmesi (LVOC) ve dizel yakıtlardaki setan numarasının artırılması bulunmaktadır.
- Motorin derin desülfürizasyonu (Hidro-inceltme) normalde ürünün sülfürle ilgili teknik özelliklerini karşılamak amacıyla ısıtma için ve motorinlere uygulanır. Dizel sülfüründe büyük azalma ve 4 hem de 6 pozisyonlarında ikameleri olan en az reaktif sülfür bileşiği olduğu için 4.6 dimetildibensotopenin yüksek desülfürizasyonunu gerektirir. Dizel akışlarının

derin HDS problemi üründeki H_2S 'nin yanı sıra beslemede birlikte bulunan poli-aromatikler ve nitrojen bileşiklerinin önleyici etkileriyle ağırlaşır.

- Artık hidro-arıtma temel olarak herhangi bir artık katalitik parçalama (RCC) ünitesinin artık beslemesi kalitesini (normalde atmosferik artık) artırmak için uygulanmaktadır. RCCler, sahip oldukları metal içeriği ve Konkarbon numarasına göre proses artık akışlarıyla sınırlıdır.

Hidro-işleme

Hidro-işleme aynı zamanda beslemeden düşük seviyelerdeki metalleri gidermek için de tasarlanmıştır. Giderilecek bu metaller, ham petrolün doğasına özgü maddeler olan nikel ve vanadyum ve silikon ve rafinerinin diğer ünitelerinde ilave edilebilecek olan kurşun-içerikli metalleri içerir.

Hidro-parçalama

Hidro-parçalama, atmosferik kırsal motorinden artık (asfaltı ayrılmış) petrole kadar her türlü fraksiyonu beslemeden daha düşük molekül ağırlığına sahip ürünlere dönüştürebilen rafineri prosesleri içinde birden fazla amaçla kullanılabilen çok yönlü bir prosestir. Hidro-parçalama tepkimeleri, bir katalizörün bulunduğu bir ortamda çift fonksiyonlu, hidrojenasyon ve parçalamayla birlikte yüksek hidrojen kısmi basıncı altında gerçekleşir. Hidro-parçalama aynı zamanda üst yakıtların parçalanmasında ve yağlama yağlarının üretilmesinde de kullanılabilir (Mum giderme Bölüm 2.3'te ele alınmıştır). Katalizörün türü, petrol, orta-damıtıklar ya da yağlama yağı üretimini en üst seviyeye çıkarmaktadır. Ortamda hidrojenin bulunması, ağır artık maddelerin oluşmasını önlemekte ve parçalanmış ürünlerle tepkimeye girmek suretiyle benzin verimini artırmakta ve bu da saf parafin, petrol ve aromatiklerden oluşan bir karışım şeklinde net ürünler vermektedir Hidro-parçalama, aşağıda belirtilmiş olduğu gibi çarpıcı yanma ve soğuk akış özelliklerine sahip orta-damıtık ürünler sağlamaktadır:

- Düşük donma noktasına ve yüksek dumanlanma noktasına sahip kerosen.
- Düşük akma noktasına ve yüksek ketan sayısına sahip dizel yakıtlar.
- Yüksek miktarda tek halkalı hidrokarbonlar içeren ağır petroler.
- Yüksek izoparafin içeriğine sahip hafif petroler.
- Besleme FCC üniteleri ve etilen üniteleri (LVOC) ya da yağlama yağı mum giderme ve son kat cilalama üniteleri için hidrojen açısından zengin ağır ürünler (Bölüm 2.3).

Hidro-parçalama prosesinin ağır artıklar için uygulanması durumunda, hidro-parçalama tepkimesi oluşmadan önce yüksek metal içeriğini gidermek için bir ön arıtma gereklidir. Artık hidro-dönüştürme prosesi, düşük-değerli vakum artıklarını ve diğer ağır artık akışkanlarını hidrojenle tepkimeye sokmak suretiyle daha hafif ve düşük kaynama noktasına sahip hidrokarbonlara dönüştürmek için uygulanan bir hidro-parçalama türüdür.

Besleme ve ürün akışları

Hidro-arıtma ve hidro-işleme

Bu prosesler, LPG'den LPG artıkları ve karışımlarına kadar çok çeşitli besleme stoklarına uygulanabilmektedir. Tablo 2.3'te her bir hidro-arıtma türüne ait beslemeler, ürünler ve prosesler özet halinde açıklanmıştır.

Tablo 2.3: Hidro-arıtma işlemlerinin besleme stokları, istenilen ürünler ve proses hedefleri

Besleme stokları	İstenen ürünler	giderme için:
LPG	Temiz LPG	S, olefinler
Neftler	Katalitik dönüştürücü beslemesi (S: 0,05 – 0,5 % w/w)	S (<0,5 ppm), N, olefinler
LPG, neftler	Düşük dien içerikleri	Ürün içindeki dienler (25 – 1 ppm)
Katalitik parçalanmış dien	Benzin karıştırma bileşeni	S
Atmosferik gaz yağları	Etilen besleme stoğu (LVOC)	S, aromatikler
	Jet	S, aromatikler
	Dizel	S, aromatikler ve n-paraffinler
Vakum gaz yağları	Etilen besleme stoku	Aromatikler
	Kerosen/ jet (S: 0,05 ila 1, 8 % w/w)	S, aromatikler
	Dizel (S: 0,05 to 1,8 % w/w)	S, aromatikler
	FCC beslemesi	S, N, metaller
	Düşük sülfürlü fuel oil	S
	Yağlama yağı baz stoğu	Aromatikler
Atmosferik artık	FCC besleme stoku	S, N, CCR(*), ve metaller
	Düşük sülfürlü fuel oil	S
	Koklaştırma ünitesi besleme stoğu	S, CCR, ve metaller
	RCC besleme stoku	CCR, ve metaller
(*) CCR=Konradson Karbon Artığı .		

Hidro-parçalama

Bu proseslerde önemli miktarlarda hidrojen tüketilmekte olup bu da hidro-parçalama içeren rafinerilerde hidrojen imalat ünitesini zorunlu kılmaktadır (Bölüm 2.14). Arıtılan ürünlere ek olarak, bu prosesler, hidrojen sülfid, amonyak ve su içeren bir hafif yakıt gazı akışı üretmektedir.

As is reflected in Tablo 2.4, 'te görülebileceği üzere, bir hidro-parçalama ünitesinin temel besleme akışı Yüksek Vakum ünitesinden çıkan ağır vakum damıtık akışıdır. Bu besleme stokları parçalanması son derece zor olan fraksiyonlardır ve katalitik parçalama ünitelerinde etkili bir içinde parçalanmaları mümkün değildir. Katalitik parçalama ünitesinden çıkan ağır çevrim petrolü, koklaştırma ya da visbreykır ünitesinden çıkan ağır kırsal motorin ya da yağlama yağı ünitelerinden çıkan ekstratlar, orta-damıtıklar, artık akar yakıtlar ve indirgenmiş ham petroller gibi diğer proses akışları karıştırılarak ağır vakum damıtık akışına dahil edilebilmektedir. Temel ürünler; LPG, benzin, jet yakıtı ve dizel yakıt olup bunların tümü de sülfürsüzdür. Metan ve etan üretimi son derece düşük olup normalde %1'in altındadır.

Tablo 2.4: Hidro-parçalama proseslerinin besleme stokları ve istenilen ürünler

Besleme stokları	İstenen ürünler
Neftler	LPG
Atmosferik gaz yağları	Neft
Atmosferik artık	Dizel
Vakum gaz yağları	LPG
	Neft
	Etilen besleme stoğu (LVOC)
	Kerosen/ jet
	Dizel
	Yağlama yağı baz stoğu
Vakum artıkları	LPG
	Neft
	Kerosen
	Gaz yağı
	Fuel oil
Katranlar ve türetilmiş bitümler (metal içeriği <500 ppm)	Dizel

Proses tanımı

Hidro-dönüştürme ve hidro-arıtmada uygulanan reaktör teknolojilerinin türleri

Günümüzde kullanılmakta olan çeşitli artık hidro-arıtma ve hidro-dönüştürme teknolojileri bulunmaktadır. Bunlar dört kategoriye ayrılabilirler: sabit yataklı; döner reaktör; hareketli yatak ve kabarcık yatak. Proses türünün seçimi temel olarak beslemedeki metal içeriğine göre belirlenir. Sabit yataklı artık hidro-dönüştürme prosesi ‘düşük’ metal içeren beslemeler (100 ppm) için uygulanmakta olup gerekli dönüştürme görelisi olarak düşüktür; hareketli yatak ya da kabarcık yatak teknolojisi ‘yüksek’ metal içeren beslemeler için kullanılmaktadır. Sabit yataklarda katalizöre bağlı metal zehirlenmesini önlemek ve konsepti sürdürmek için, lisans düzenleyen bazı kurumlar döner reaktör konseptini önermekte olup buna göre bir reaktör çalışırken diğeri katalizörün değiştirilmesi için çevrimdışıdır. Sabit yataklı hidro-dönüştürme teknolojisi konsepti ve dizayn planı, uzun artık hidro-arıtma konseptiyle aynıdır. Hareketli yatak teknolojisi ya da kabarcık yatak teknolojisi, artık beslemesi içindeki metal içeriği tipik olarak 100 ppm’nin üzerinde ve 500 ppm’nin altında olduğu zaman seçilir. Normalde besleme içindeki bu metal derişimi, ağır ham petrolerin vakumlu artık akışlarında, katran kumlu bitüm akışlarında ve ağır atmosferik artık akışlarında bulunur. Her iki teknoloji de işletim sırasında katalizörün çıkarılmasına ve değiştirilmesine olanak tanımakta olup temel farklılık reaktör konfigürasyonudur.

Hidro-arıtma ve hidro-işleme

Neft hidro-arıtma ünitesi.

Neft beslemesi hidrojen açısından zengin gaz akışıyla karıştırılır, reaktör beslemesi/akışkan atık eşanjörü içinde ısıtılır ve fırında buharlaştırıldıktan sonra sabit yataklı kobalt/nikel molibden katalizörlü hidro-arıtma reaktörüne gönderilir. Reaktör çalışma koşulları değişkenlik gösterebilse de tipik olarak 30 ila 40 bar basınç ve 320 ila 380 °C sıcaklık içerir. Reaktör akışkan atığı, besleme/akışkan atık eşanjöründe ve reaktör soğutucusu içinde soğutulur ve yüksek basınçlı ayırma ünitesine püskürtülür. Temel olarak tepkimeye girmemiş hidrojenden oluşan püskürtülen buharlar sıkıştırılarak reaktöre geri gönderilir. Fraksiyonlama bölümü, hidro-dönüştürme prosesinde tanımlanana son derece benzer niteliktedir. (Bu bölümün altındaki hidro-inceltmeye de bakınız).

Katalitik damıtma (CD HDS)

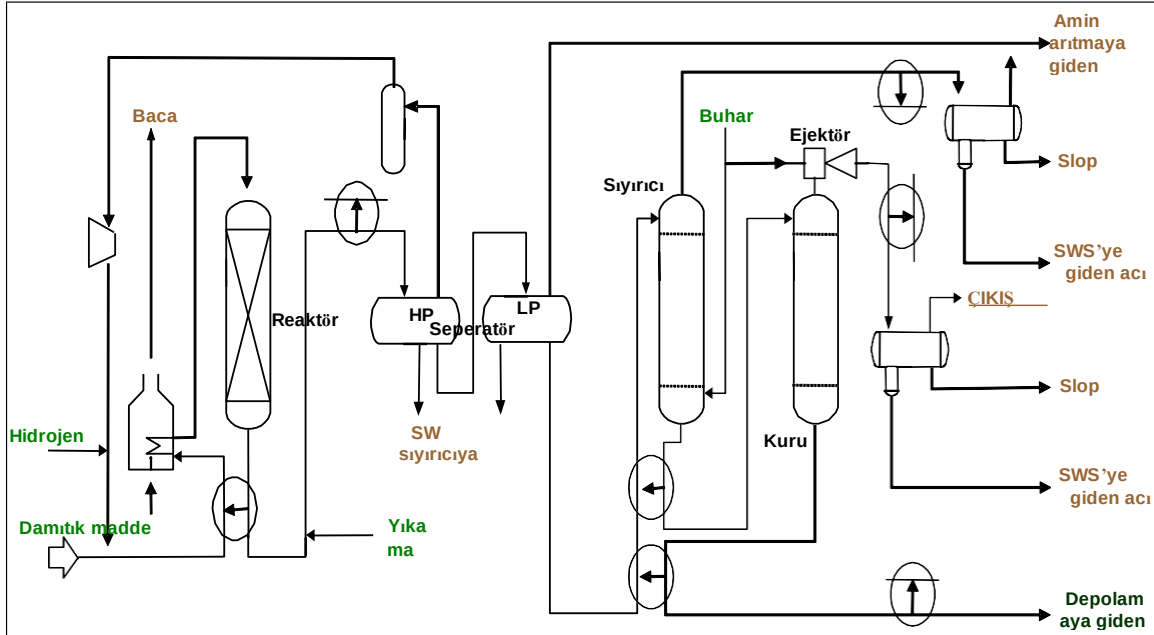
Bu proses minimum oktan kaybı ile FCC gazolinin seçici olarak sülfürünü gidermeyi (çok düşük sülfür) amaçlamaktadır. Hidrojen ve FCC gazolinin tüm çeşitleri hafif petrolün üstten damıtıldığı reaktif damıtma sütununa beslenir. Tepkimiş merkaptanlar içeriğin dip ürünler ağır ve orta petrolerin katalitik olarak sülfürünün giderildiği CD HDS’ye beslenir. Fraksiyonlama katalizör bölgesinden ağır kok prekürsörlerini çıkardığı için katalizörlerin bozulmasını ortadan kaldırır. CD HDS’nin ömrü FCC’ye benzerdir (4-5 yıllık döngüler). Daha ılımlı ısılar ve basınç oktan kaybını azaltır.

Damıtık hidro-desülfürizasyonu.

Şekil 2.19’da, tipik bir damıtık HDS ünitesinin basitleştirilmiş akış şeması gösterilmiştir.. Damıtık beslemesi, kerosenden uzun vakum gazı yağına ya da bunların karışımlarına kadar değişkenlik gösterebilmektedir. Reaktör sistemi prensip olarak neft hidro-arıtma ünitesinde kullanılan sistemle aynıdır. Temel farklılık, beslemenin tümüyle buharlaşmaması ve reaktör çalışma koşullarının daha sert olmasıdır, 40 - 70 barg ve 330 - 390 °C. Ayrıca, nitrojen açısından zengin besleme stoklarına sülfür giderme işlemi uygulandığında suyunun reaktör akışkan atık akışına enjekte edilmesi normal uygulamadır.

(NH₄)₂S ve NH₄Cl gibi katı çökeltiler ünitenin soğuk kısımlarında oluşmakta olup bunların yıkama suyuyla giderilmesi zorunludur. Düşük basınçlı ayırma ünitesinden çıkan sıvı, hidrokarbonları ve H₂S’i stabilize etmek ve soymak için bir soyma sütununa gönderilir. Soyma buharı ve hafif hidrokarbonlar baş aşağı toplanır, yoğunlaştırılır ve bir acı su fazına ve bir hidrokarbon fazına ayrılır. Su fazı, acı su soyma ünitesine gönderilirken hafif hidrokarbon fazı normalde ham petrol ünitesine ya da daha ileri fraksiyonlama için hidro-arıtmacının damıtma bölümüne geri dönüştürülür. Depolama sırasında pus ve buz oluşmasını önlemek için çözünen ve damıtık içinde yayılan tüm suyun giderilmesi gereklidir.

Bu nedenle, yaş damıtık bir vakum sütununa ya da toplam su içeriğinin 50 ppm'ye düşürüldüğü ya da bazı durumlarda bir bütünleştirici ve moleküler elekli yataklardan oluşan bir kombinasyonun kullanıldığı ve suyun yatak üzerinde seçici olarak soğurulduğu bir sisteme gönderilir.



Şekil 2.19: Damıtılmış Hidrojenle kükürt giderme ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Dizel Yakıt derin desülfürizasyonu (Hidro-inceltme).

Bu tekniğin düşük basınçlarda çalışması nedeniyle, genel bir rafineri kapsamında etkili bir hidrojen kullanımı gerçekleştirilebilmektedir. Arıtma ürününde son derece düşük sülfür içerikleri elde edilebilmektedir (8 ppm). Bu ünite genellikle 45 bar basınçta çalışmakta ve oldukça düşük miktarlarda hidrojen tüketmektedir. Göreli olarak daha düşük hidrojen tüketen derin benzin desülfürizasyonu tekniklerinin geliştirilmesi şu an itibarıyla devam etmektedir.

Bu proses üzerinde araştırma son yıllarda önem kazanmıştır (daha fazla bilgi bu belgenin Bölüm 3.13, 4.13 ve Bölüm 6'sında bulunabilir). Daha geniş bir proses seçeneği vermek için hem araştırma hem de endüstri seviyelerinde gelişmeler olmaktadır. Yaklaşımlar tekniğin FCC'den önce, sonra veya sırasında uygulanmasına; sülfür türlerini çıkarmak için çok miktarda, ortalama miktarda H_2 kullanmasına veya hiç H_2 kullanmamasına; sadece sülfür içeriğinin azaltılmasını hedeflemesi veya diğer iyileştirilmiş proseslerle birlikte olmasına ve yeni bir proses olması veya HDS tasarımı veya şartlarının bir iyileştirilmesi olmasına bağlı olarak gruplandırılabilir.

Daha düşük sülfür içeriği katalizör türünü değiştirmek, katalizör hacmini artırmak, işleme sertliğini artırmak (sıcaklık ve H_2 basıncı), geri dönüştürme gazından H_2S 'ü çıkarmak ve yüksek verimlilikte dağıtma tepsileri kullanarak mevcut HDS ünitelerini iyileştirerek elde edilebilir. Ticari olarak bulunabilen katalizörler çok sayıdadır ve aktif Co-Mo-S fazını artıran yeni katalizör hazırlama metodu gibi değişmektedir.

Aşağıdaki tablolar iyileştirme prosesi verilerinin örneklerini göstermektedir.

Tablo 2.5: 500 ppm'den 30 ppm sülfüre yenileştirme işlemi örnekleri

	Mevcut	UOP	IFP	Akzo	Kriter	Topsoe
LHSV(*)	2	1,5	1,45	1,08	0,5	1
Kurulmuş amin yıkayıcı	hayır	evet	evet	evet	evet	evet
H ₂ Mol % saflığı	75	90	91,3	75	75	75
Devridaimdeki H ₂ oranı	1	1,9	3,649	1	1,6	1,16
Katalizör paketleme metodu	Soket	Yoğun	Soket	Soket	Soket	Soket
(*) Sıvı Saatlik Alan Hızı Kaynak: [79, Fayruzov ve ark.2009]						

Tablo 2.6: 30 ppm'den 10 ppm sülfüre yenileştirme işlemi örnekleri

	UOP	IFP	Akzo	Kriter	Topsoe
LHSV(*)	1,5 ila 0,9	1,45 ila 1	1,08 ila 0,45	0,5 ila 0,4	1 ila 0,7
Devridaimdeki H ₂ oranı	1,9 ila 2	3,649'dan bilinmiyor	1	1,6 ila 1,85	1,16
Kısmi basınç (kg/cm ²)	46	58	46	46	46
(*) Sıvı Saatlik Alan Hızı Kaynak [79, Fayruzov ve ark.2009]					

Yeni derin HDS prosesleri diğer adımları ele almanın yanı sıra reaktör tasarımı ve konfigürasyonuna odaklanır. Bazı örnekler oktan geri kazanımı, ketan artırma, aromatzasyon giderme, nitrojen bileşiklerini ortadan kaldırmadır. Bu yeni teknikler reaktif damıtma, adsorbsiyon, yüksek ısılarda reaktif adsorbsiyonu veya polar adsorbsiyon gibi başka prensiplere dayanır. Bunlardan bazıları reaktif adsorbsiyonu gibi önemli miktarda düşük H₂ tüketir.

Bunlar H₂ olmayan desülfürizasyon tekniklerinde önemli gelişmeler olmuştur. Bunların çoğundan bu belgenin Bölüm 6'sında bahsedilmiştir. Bazı oksidatif desülfürizasyon prosesleri (SulphCo gibi) önemli derecede işletim maliyeti ile ticaretleşme aşamasına ulaşmıştır.

Tablo 2.7 gaz yağı ve petrol derin desülfürizasyonunun bazı proseslerini göstermektedir.

Tablo 2.7: Derin gaz yağı ve neftyağı kükürt gidermeden proses örnekleri

Proses	Ana özellikler	Endüstriyel uygulama	H ₂ tüketimi	Oktan kaybı	Proses ismi	Lisans veren
Neft hidro-arıtma (NHT)	Geleneksel	evet	yüksek	yüksek	Çeşitli	Birkaç firma
NHT + Oktan artışı	Zeolit + izomerizasyon	evet	yüksek	düşük	Octgain, Isal	ExxonMobil, UOP
Seçici NHT	RT-225	evet	orta	düşük	SCANfining	ExxonMobil
	Çift katalizör	evet	orta	düşük	Prime-G+	IFP
	Katalitik Damıtma	evet	orta	düşük	CDHydro/CDHDS	CDTech
Seçici NHT+ Oktan artışı	Kombinasyon	evet	orta	düşük	SCANfining II	ExxonMobil
Adsorbsiyon	Zn soğurucu	evet	düşük	düşük	S Zorb	Philips
	Alümin soğurucu	pilot	düşük	düşük	Irvad	Alcoa
Ekstraktif damıtma	Seçici solvent sistemi	evet	yok	düşük	GT-DeSulf	GTC
Oksidasyon	Peroksi asit	pilot	yok	düşük	CED	Petrostar
	Ultrason	pilot	yok	düşük	SulphCo	Bechtel
Alkilasyon	Katı asit	pilot	düşük	düşük	OATS	BP
Biyo işleme	Biyo kataliz	hayır	yok	düşük		Enchira

Kaynak: [80, Stanislaus ve ark.2010]

Kalıntı hidro-arıtma

Kalıntı hidro-arıtma için ana proses planı normal damıtık ile aynıdır. Ana fark normal olarak seri halinde iki veya üç reaktörden oluşan reaktör sistemidir. Kalıntı beslemeden metallerin çıkarılması normalde ilk reaktör(ler)de olur ve düşük aktiviteli daha iri taneli Co/Mo katalizör kullanır. Daha fazla hidro-arıtma ve hidrojenasyon uç reaktör(ler)de olur ve daha yüksek hidrojen-karbon oranı ve kalıntının daha düşük bir Konkarbo sayısı ile sonuçlanır. Katalizörler H₂S and NH₃'te zengin bir ortamda çalıştığı için uç reaktörlerde normalde nikel/ molibden veya nikel/ tungsten katalizörler uygulanır. Tablo 2.8 farklı besleme stokları için tipik hidro-arıtma çalışma şartlarını göstermektedir.

Tablo 2.8: Tipik hidro-işleme işletme koşulları

Çalışma şartları	Neft	Orta-damıtık	Hafif gaz yağı	Ağır gaz yağı	Artık
Sıvı Saatlik Alan Hızı	1,0– 5,0	1,0– 4,0	1,0– 5,0	0,75– 3,0	0,15– 1
H ₂ /HC oranı, Nm ³ /m ³	50	135	170	337	300
H ₂ Kısmi basıncı kg/cm ²	14	28	35	55	55
Reaktör sıcaklığı, °C	260– 380	300– 400	300– 400	350– 425	350– 425

Kaynak: [175, Meyers 1997]

Hafif dienlerin hidrojenasyonu.

Bu proses, asetilenleri ve dienleri hidrojenleyerek, besleme stoğunun değerli olefin içeriğini etkilemeksizin uygun monoolefine dönüştürebilen son derece seçici bir katalitik prostestir. Ayrıca, bu prosesler olifnlerin bazılarının hidro-izomerleştirilmesini sağlayacak biçimde de tasarımlanabilmektedir

(ör: 1-bütenin 2-bütene dönüştürülmesi). Hidrojenleme bir sıvı fazlı sabit yataklı reaktör içinde gerçekleşmektedir. Hidrojen sağlığı düşük olmadığı sürece, ürünün hafif uçlarının giderilmesi için herhangi bir ayırma adımı gerekli değildir. Dolayısıyla, reaktör akışkan atığı doğrudan doğruya ardıl ünitelere şarj edilebilmektedir.

Aromatiklerin satürasyonu.

Yüksek seviyede aktif soy metal katalizörlerin kullanılması, tepkimelerin yumuşak koşullar altında gerçekleşmesine olanak vermektedir. Bu yumuşak koşullardan ve katalizörün son derece seçici olmasından dolayı, elde edilen ürün verimi yüksektir ve hidrojen tüketimi büyük ölçüde istenilen tepkimelerle sınırlıdır. Bu proses, aromatiklerin doyurulduğu ve olefinlerin hidrojenlendiği, petrol halkasının açıldığı ve sülfür ve nitrojenin giderildiği orta sıcaklıklarda (205 - 370 °C) ve basınçlarda (3500 ila 8275 kPa) sabit bir katalizör yatağı üzerinde gerçekleşmektedir.

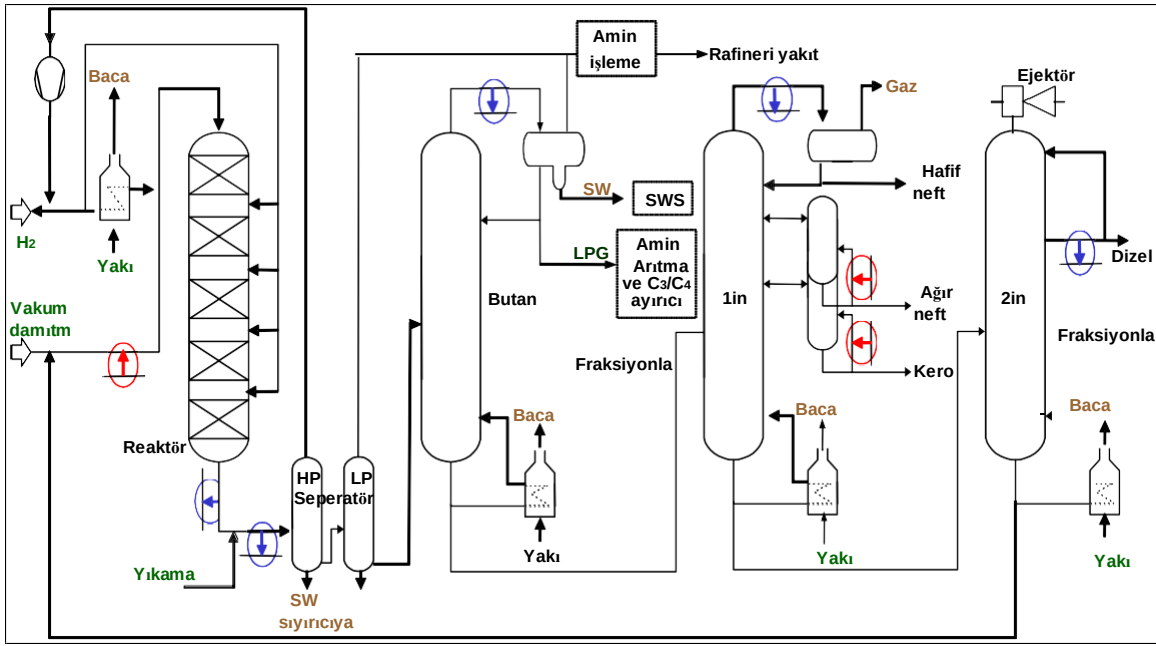
Hidro-parçalama

Hidro-parçalamada normalde sabit yataklı bir katalitik reaktör kullanılmakta olup parçalama hidrojenli ortamda ve 280 ila 475 °C arasındaki sıcaklıklarda ve büyük basınçlar altında (35 ila 200 kg/cm²) gerçekleşmektedir. Bu proses aynı zamanda ağır, sülfür, nitrojen taşıyan hidrokarbonları da parçalamakta ve bu katışkıları katalizörü kirletebilecekleri biçimde ortama salmaktadır. Bu nedenle, besleme genellikle, hidro-parçalama ünitesine gönderilmeden önce katışkıların (H₂S, NH₃, H₂O) giderilmesi için öncelikle hidro-arıtmaya tabi tutulmaktadır. Hidro-parçalama besleme stoklarının katışkıların giderilmesi için öncelikle hidro-arıtmaya tabi tutulması durumunda, acı su ve acı gaz akışları, fraksiyonlama ünitesinde görece olarak düşük seviyelerde hidrojen sülfid ve amonyak içerecektir.

İstenilen ürüne ve ünitenin büyüklüğüne bağlı olarak, hidro-parçalama ya tek aşamalı ya da çok aşamalı reaktör proseslerinde gerçekleştirilmektedir. Hidro-parçalama üniteleri üç kategori dahilinde sınıflandırılabilir: tek aşamalı açık devreli, tek aşamalı geri dönüşümlü ve iki aşamalı geri dönüşümlü. Bu kategoriler aşağıda anlatılmıştır:

Tek aşamalı açık devreli hidro-parçalama ünitelerinde sadece temiz besleme işlenmektedir. Elde edilen dönüştürme oranları, katalizöre ve reaktör koşullarına bağlı olarak %80 – 90 civarındadır. Ağır artıklar akaryakıt havuzuna gönderilmekte ya da kat. parçalama ünitesinde ya da koklaştırma ünitesinde bir kez daha işlenmektedir.

Tek aşamalı geri dönüşümlü konfigürasyonda, dönüştürülmemiş petrol ek dönüştürme için reaktöre geri gönderilir ve böylece genel dönüştürme verimi yaklaşık %97 – 98'e çıkarılır. Geri dönüştürme devresinde poliaromatik (PAH) oluşmasını önlemek için temiz besleme üzerinde yaklaşık %2 - 3'lük küçük bir ara akış gereklidir. Şekil 2.20'de geri dönüştürme konfigürasyonu ile tek aşamalı hidro-parçalayıcının basitleştirilmiş bir proses akış şeması gösterilmiştir. İlk reaktör yataklarında, N ve S bileşiklerinin dönüştürülmesi, olefinlerin doyurulması ve PAH'ın kısmen doyurulması işlemleri gerçekleşir. Aşağıdaki yataklarda, fiili parçalama gerçekleşmektedir. Düşük basınçlı (LP) ayırıcıdan çıkan buhar amin arıtmadan sonra rafineri yakıtı olarak kullanılmaktadır. Çok sayıda farklı fraksiyonlama bölümü bulunmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bir fraksiyonlama bölümü Şekil 2.20'de gösterilmiştir. Ürün akışı LPG'yi ayırtmak için bütan giderme sütununa gönderilir. LPG akışı bir amin yıkama adımıyla yıkanır ve bunun ardından propan ve bütan akışlarına bölünür. Bütan giderme sütunun dip akışı ilk fraksiyonlayıcıya gönderilir. Bu sütunda, hafif petrol akışı overhead akışı olarak, ağır petrol ve kerosen ise yan akışlar olarak elde edilirken dip akışı ikinci bir fraksiyonlayıcıya gönderilir. Yumuşak vakum altında çalışan ikinci fraksiyonlayıcıda dizel ürün overhead ürün olarak elde edilir ve dönüştürülmemiş petrolden oluşan dip akışı reaktör bölümüne geri dönüştürülür.



Şekil 2.20: Hidro-parçalayıcı (devridaim ile tek aşama) için basitleştirilmiş süreç akış şeması

İki aşamalı geri dönüştürme konfigürasyonunda, ilk hidro-parçalama reaktörü, tipik dönüştürme oranı yaklaşık %50 olan açık devre modunda çalışır. İlk hidro-parçalama reaktöründen çıkan dönüştürülmemiş petrol, bir kez daha parçalanmak üzere ikinci bir hidro-parçalama reaktörüne gönderilir. İkinci aşama hidro parçalama ünitesinden çıkan dönüştürülmemiş petrol, yaklaşık %97 - 98'lik bir genel dönüştürme sağlamak için geri dönüştürülür. Ayrıca, bu adımda temiz besleme üzerinde yaklaşık %2-3'lük küçük bir ara akış gereklidir. Bu konsept, normalde asfaltı ayrılmış petrol gibi son derece yüksek refrakter bir besleme stoğu işlendiği zaman uygulanmaktadır. İki aşamalı konfigürasyonlar genellikle büyük kapasiteli üniteler için daha maliyet etkilidir ve zor besleme stoklarını işlemek için daha esnek ve verimlidir. Her aşama için özel katalizörleri ayarlayarak çoğu amonyak ve hidrojen sülfat ilk aşamada üretilerek iyileştirilmiş orta damıttık üretimi verimi ve ürün kalitesiyle daha temiz bir ikinci aşama tepkime ortamına imkan verir. Tablo 2.9'da hidro-parçalama ünitelerinin tipik çalışma koşulları gösterilmiştir.

Tablo 2.9: Tipik hidro-parçalama işletme koşulları

Parametreler	Yüksek basınçlı hidro-parçalama	Orta basınçlı hidro-parçalama
Dönüştürme,% w/w	70– 100	20– 70
Basınç, barg	100– 200	70– 100
Saatlik sıvı boşluk hızı	0,5– 2,0	0,5– 2,0
Reaktör sıcaklığı °C	340– 425	340– 425
Hidrojen devridaimi, Nm ³ /m ³	650 – 1 700	350 – 1 200
Kaynak: [175, Meyers 1997]		

Hidro-dönüştürme

Prensip olarak, üç tepkime gerçekleşmektedir: hidro-metal giderme, hidro-arıtma / hidrojenleştirme ve hidro-parçalama. Kalıntı beslemeden metallerin çıkarılması normalde ilk reaktör(ler)de olur ve düşük aktiviteli Kobalt ve molibden (Co/Mo katalizör kullanır. Hidro-arıtma, hidrojenleştirme ve hidro-parçalama ise ürün kalitesinin temel olarak hidrojen-karbon oranının artırılmasıyla iyileştirildiği müteakip reaktörde/reaktörlerde gerçekleşmektedir. Bir hidro-dönüştürme prosesinde ürüne dönüştürme seviyeleri tipik olarak %50 - 70 seviyesinde olsa da büyük ölçüde hidro-dönüştürme prosesine ve besleme stoğunun niteliğine bağlıdır.

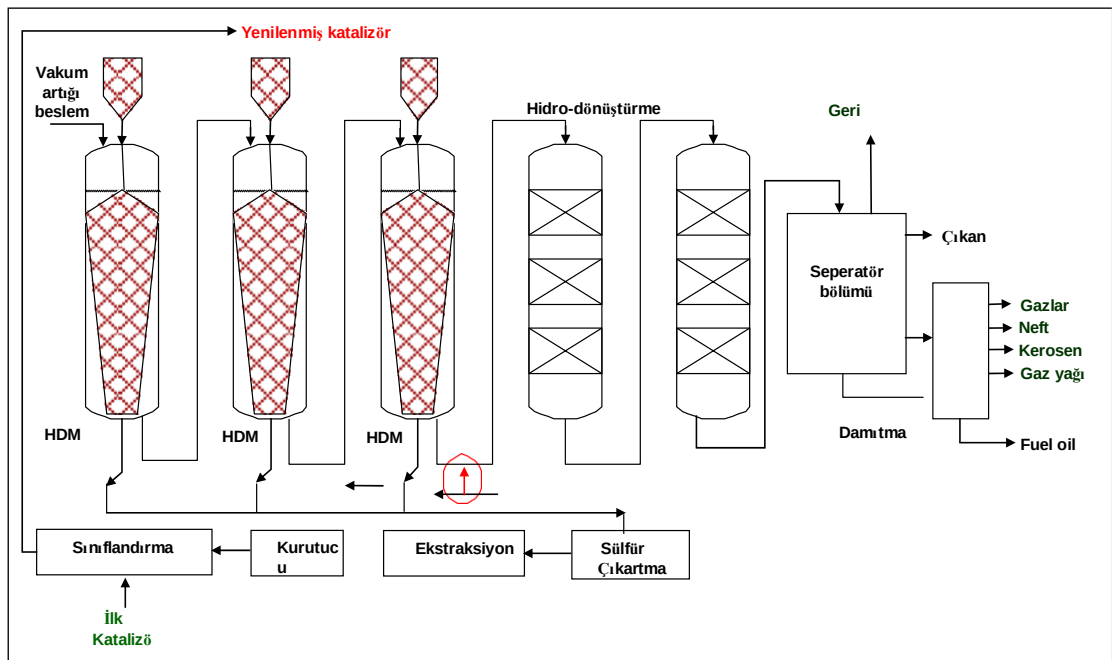
Şekil 2.21’de hareketli yatak prosesinin basitleştirilmiş bir proses akış şemasını göstermektedir. Bu proses, seri olarak faaliyet gösteren 5 reaktörden, katalizör elleçleme ünitelerinden ve bir hazırlama bölümünden oluşmaktadır. Bu reaktörler yüksek basınç ve göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır.

İlk üç reaktör, bunker hidro metal giderme (HDM) reaktörleridir. Nikel- vanadyum (Ni+V) dönüşümü tipik olarak ilk 60 günlük işletim süresinin %60’ını aşmakta olup bunun ardından tedrici olarak azalarak beklenen dengeli dönüştürme seviyesi olan %50-70 seviyesine doğru bir eğilim göstermektedir. Bu yolla yüksek metal içeren beslemeler artılabilmektedir.

Son iki reaktör sabit yataklı desülfürizasyon ve dönüştürme reaktörleridir. Hareketli yatak teknolojisinde, HDM katalizörünü sürekli olarak yenilemek için bir bunker akışından/hareketli yataktan yararlanılmaktadır. Katalizörler, ikmal hızının metal bırakım hızına uygun bir biçimde kontrol edildiği bir bulamaç taşıma sistemi vasıtasıyla taşınırlar. HDM reaktörlerindeki katalizör bu proses akışkanlarıyla birlikte eş zamanlı olarak aşağıya doğru akarlar. Elekler, katalizörleri reaktörden çıkmadan önce bu proses akışkanlarından ayırırlar. Reaktörlerin üstünde ve altında katalizör ilavesine ya da çıkarılmasına olanak veren savak sistemleri mevcuttur.

Aşağıdaki dönüştürme bölümü seri halde çalışan iki sabit yataklı reaktörden ve sülfür giderimi ve dönüştürme için son derece aktif olan katalizörlerden oluşmaktadır. Kabarcık yataklı reaktör, dönüştürülmemiş sıvının ve katalizörün yeniden karıştırılmasını sağlayan bir akışkan yataklı üç fazlı sistem olarak işlev göstermektedir.

Fraksiyonlama bölümü konsepti, ayırma sisteminin konfigürasyonuna ve oluşan sıcaklıklara bağlı olduğundan lisans veren kuruma da yakından bağlıdır. Tipik olarak, bu sistem bir ana fraksiyonlayıcıdan, bir vakum damıtma sütunundan ve daha hafif fraksiyonları ayırmaya ve stabilize etmeye yarayan bir çeşit gaz ünitesinden oluşmaktadır. Fraksiyonlama bölümünden çıkan ürünler normalde rafineri yakıt gazı, LPG, petrol, kerosen, hafif kırılsal motorin, vakum damıtığı ve düşük sülfürlü artık (dip ürünü) akışıdır. Rafineri yakıt gazı ve LPG akışları, H_2S ’in giderilmesi için aminle yıkanır. Petrol ürünü normalde, direkt distilasyon petrol ürünü ile aynı biçimde işlenmek üzere bir petrol hidro-arıtma ünitesine gönderilir. Kerosen ve hafif kırılsal motorin ürünleri normalde ek arıtma için bir hidro-arıtma ünitesine gönderilir. Vakum damıtığı bir hidro-parçalamaya ya da FCC ünitesinde bir kez daha dönüştürülür. Dip akışı normalde ağır akaryakıt havuzunda karıştırılır veya geciktirilmiş koklaştırıcı besleme stoğu olarak kullanılır.



Şekil 2.21: Hidro-dönüştürme prosesi (hareketli yatak) için basitleştirilmiş süreç akış şeması

2.14 Hidrojen üretimi

Amaç ve prensip

Hidro-parçalama ve hidro-arıtmanın artan kullanımından dolayı Avrupa rafinajında hidrojen için artan bir talep vardır. Daha düşük sülfür içerikli yakıtlar için mevzuat gereksinimlerini elde etmek için daha fazla hidro-desülfürizasyona ihtiyaç vardır.

Bu kapsamda hidrojen tesisinin amacı hidro-parçalama ve diğer hidrojen tüketen rafineri proses ünitelerinde kullanım için hidrojen üretmektir (Bölüm 2.13 ve 2.16).

Hidrojen aşağıdaki proseslerden biriyle sağlanabilir:

- Hidro arıtma için dönüştürme işlemleri (Bölüm 2.6) (en basit konfigürasyonlardaki rafineriler yeterli miktarları üretebilir);
- Hafif uçların veya doğal gazın buharla dönüştürülmesi;
- Hidrojenin ayrıştırılabileceği sentetik gaz üretmek için ağır gaz fraksiyonlarının (IGCC Bölüm 2.10'da) kısmi oksidasyonu (gazlaştırma).

Kapsamlı hidro-arıtma ve/veya hidro-parçalama işlemleri ile karmaşık tesisler tipik olarak katalitik dönüştürme ünitelerinin ürettiğinden daha fazla oksijen istemektedir. Hidrojen tesisinin güvenilir çalışması hidrojen tüketen prosesler için kritik niteliktedir. Bu proseslerde meydana gelebilecek reaksiyonlar Tablo 2.10'da sıralanmıştır.

Besleme ve ürün akışları

Hidrojen ünitesinin beslemesi, doğal gazdan ağır artık yağları ve koka kadar geniş bir yelpazeyi kapsayan hidrokarbonlardan oluşur. Konvansiyonel buhar dönüştürme prosesinyle azami olarak hacmen %97 - 98'lik ve bir arıtma prosesi uygulanması halinde ise daha yüksek oranlarda (hacmen %99,9 - 99,999) bir hidrojen ürünü elde edilmektedir. Kısmi oksitleme prosesi, hava üfleli gazlaştırma yerine oksijen-üfleli gazlaştırmanın uygulanması durumunda oksijen gerektirir.

Tablo 2.10: Hidrojen üretme proseslerinde meydana gelen ana kimyasal reaksiyonlar

Buhar dönüştürme prosesi	
$C_nH_m + n H_2O \rightleftharpoons n CO + (n+m/2) H_2$	Buhar dönüştürme için jenerik (endotermik)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	Buhar metan reformasyonu ($\Delta H = -206 \text{ kJ/mol } 15^\circ \text{C'de}$)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Değişim (egzotermik) ($\Delta H = + 41.2 \text{ kJ/mol } 15^\circ \text{C'da}$)
$CO + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ $CO_2 + 4 H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2 H_2O$	Metanlaşma (egzotermik)
Kısmi oksidasyon	
$C_nH_m + n/2 O_2 \rightleftharpoons n CO + m/2 H_2$	Kısmi oksidasyon için jenerik (endotermik)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Değişim (egzotermik) ($\Delta H = + 41.2 \text{ kJ/mol } 15^\circ \text{C'da}$)
Gazlaştırma	
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Kok gazlaşması ($\Delta H = -132 \text{ kJ/mol } 15^\circ \text{C'de}$)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Değişim (egzotermik) ($\Delta H = + 41.2 \text{ kJ/mol } 15^\circ \text{C'da}$)

Buhar düzeltiminde, hafif hidrokarbonlar hidrojen oluşturacak biçimde buharla tepkimeye sokulur. Ancak bir rafinerinin tüm ürünleri kısmi oksitleme ile hidrojen üretimi için kullanılabilmektedir. Bununla birlikte, ekonomik açıdan en ilginç seçenek, düşük piyasa değerine sahip ürünleri kullanmaktır. Bazı rafinerilerde, ağır petrol artıkları, petrol kokuna dönüştürülür ve bunun ardından da sentez gazı üretmek için gazlaştırılır (Bölüm 2.7).

Hidrojen üretim stratejisi

Hem dönüştürme hem de gazlaştırma genel tesis ölçeğinde azaltılmış çevre etkisine yol açabilir. Bu iki yaklaşım arasındaki seçim esasen iki faktöre bağlıdır:

- Besleme stokları olarak kullanılabilecek fazla hidrokarbon akışlarının bulunurluğu ve yapısı;
- Gereken hidrojen miktarı.

Gazlaştırma stratejisinin esas avantajı faydalı ürünlerin karbon monoksit ve hidrojen içeren ham sentez gazı olarak üretilmesidir (bakınız Tablo 2.11). Bunu aksi taktirde kullanılacak olan daha ağır rafineri hidrokarbon akışlarından yapar. Bu nedenle gazlaştırma teknolojisinin uygulanması genel rafineri dönüştürme performansında çevresel ve ekonomik faydaya sahiptir. Ancak açık bir sınırlama gazlaştırmadan üretilen hidrojenin ancak bir yan ürün olarak düşünülebilmesidir. Besleme stoku ne kadar ağırsa H_2/CO oranı o kadar düşüktür: en yaygın katı ve sıvı rafineri akışları 2'den az bir molar oran verecektir (bakınız Bölüm 4.14.1'de Şekil 4.40). Gazlaştırma teknolojisinin ekonomik ve çevresel uygulanabilirliği esasen sonuçtaki sentetik gaz/ CO primer ürününün üretici bir kullanıma sahip olmasına bağlıdır. İkinci sınırlama rafineri içinde hidrojenin bulunabilirliğinden kaynaklanır. Basit olarak gazlaştınlacak olan daha ağır rafineri hidrokarbon (atık) akış gereken miktarı üretecek kadar hidrojene sahip olmayabilir. Çok büyük bir hidrojen gereksinimi (ki genellikle durum budur) durumunda ek hidrojen tedariği (hafif hidrokarbon akışlarının dönüştürülmesi ile) gerekecektir.

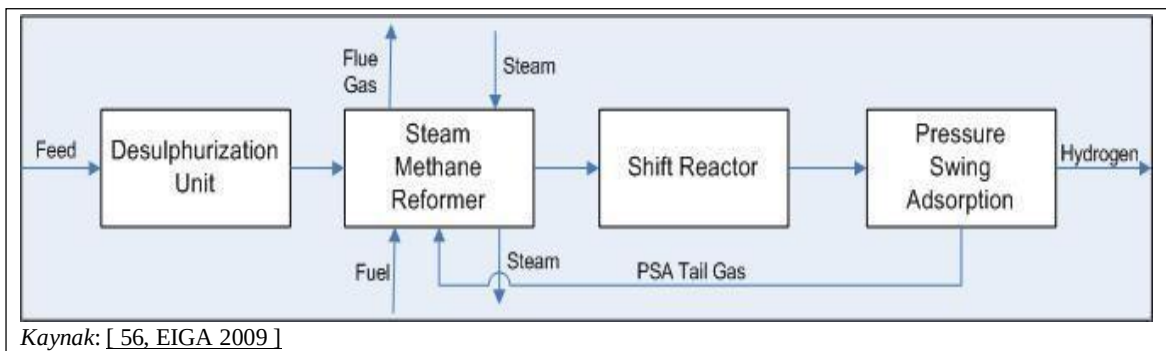
Akış dönüştürme stratejisini kullanarak verim daha yüksektir. Böyle olduğunda hidrojen gerçekten primer ürün olarak düşünülebilir. Ancak bu prosesin ana sınırlayıcısı diğer rafineri veya petrokimyasal uygulamalar için de potansiyel olarak yüksek değerde bir besleme stoku olan veya tesis PM, NO_x ve SO_x emisyonlarını azaltmak için faydalı bir yakıt kaynağı olan hafif bir besleme stoku (doğal gaz, petrol veya diğer hafif hidrokarbon kesimleri) gerektirmesidir.

Her durumda akış aşağı desülfürizasyon prosesi gereksinimlerini karşılamak için hidrojen saflaştırma gereklidir. Bu, buhar dönüştürme, gazlaştırma veya rafineri içindeki başka herhangi bir mevcut akış için doğrudur.

Proses tanımı

Buhar reformasyonu

Bu, hidrojen üretiminde en yaygın kullanıma sahip yöntemdir. Buhar dönüştürme için en iyi besleme stoku hafif, doymuş ve sülfürde düşüktür; bu doğal gaz (en yaygın) rafineri gazı, LPG ve hafif petrol içerir. En basit şekilde Şekil 2.22'de gösterildiği gibi, saf hidrojen üretimi için buhar metan dönüştürme prosesi dört aşamadan oluşur: bir desülfürizasyon ünitesi, bir buhar metan dönüştürücü, dönüşüm reaktörü(leri) ve son olarak basınç salınımlı emilim.



Şekil 2.22: Buhar metan düzeltme ile H_2 üretiminin dört ana adımı

Reaksiyon tipik olarak zehirlenmeye çok duyarlı olan sabit bir katalizör yatağı üzerinde 750 – 1000°C’te ve 20 – 40 barg’lık bir basınçta yürütülür. Dönüştürücü fırınındaki katalizörün etkisiz hale gelmesini önlemek için besleme stokunun desülfürizasyonu gereklidir.

Karbon oluşumunu önlemek için aşırı buhar/ hidrokarbon oranlarında çalışmak yaygın bir uygulamadır. Endotermik dönüşüm reaksiyonu için ısı fırın brülörler tarafından sağlanır. Hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit, metan ve su buharı karışımından oluşan düzeltilmiş gaz, yükselen su buharı sütunu ile yaklaşık 350°C’ye kadar soğutulur. Düzeltmeden sonra, gaz içindeki CO ek hidrojen oluşturmak üzere su buharıyla tepkimeye sokulur (kaydırma tepkimesi).

CO’nun oksitlenerek CO₂’ye dönüşmesi iki adımlı (düşük ısının takip ettiği yüksek ısı) bir kaydırmada tek adımlı (düşük, orta veya yüksek ısı) bir konvertörde gerçekleşir ve CO içeriği %0,4’ün altına iner. Ürün gaz ultra-saf hidrojen veren PSA’ya geçer. PSA artık gazı Şekil 2.22’de gösterildiği gibi buhar-metan- dönüştürücü brülörlerine geri dönüştürülür.

Hidrojen üretimi hakkında daha fazla bilgi LVIC-AAF MET-Ref’te bulunabilir [92, COM 2007].

Kokun gazlaştırılması

Petrol kokunun gazlaştırılmasında kullanılan bu prosesler, kömürün gazlaştırılmasında kullanılanlarla aynıdır ve bunlar Esnek-koklaştırıcıya entegre edilmiştir (Bakınız Bölüm 2.7). Gazlaştırma ünitelerinin oksijen-üflemleri işletim modunda üretilen gaz, hidrojeni ya da sentez gazını geri kazanmak için işlenebilir ya da orta kalori değerli yakıt olarak kullanılabilir. Gazlaştırma ünitesinde elde edilen gaz ürünü (sentez gazı, CO, H₂, CO₂, CH₄ ve H₂O) siklonlara geçtikten sonra hidrojen sülfür (H₂S) ve karbonil sülfür (COS) içerir. Gazlaştırma ünitesinde kireçtaşı (CaCO₃) ya da dolomit (Mg, CaCO₃) gibi bir sülfür soğurucu kullanılarak, gazın sülfür içeriği büyük ölçüde azaltılabilir. Herhangi bir soğurucunun kullanılmaması durumunda, gazın sülfür içeriği besleme içindeki sülfürle orantılı olacaktır. Ürün olarak elde edilen gaz içindeki partikül maddeler, bariyer filtresi içinde giderilir. Gaz soğurken uçucu maddeler ve alkaliler partikül madde üzerinde birikme eğilimi gösterecektir. Bu partikül maddeler yüksek oranda karbon içerir ve genellikle külle birlikte yanma ünitesine gönderilirler; burada arta kalan karbon yakılır ve kalsiyum sülfür oksitlenerek sülfata dönüşür. Bu sıcak gaz temizleme sisteminde herhangi bir sulu kondensat oluşmamakta, ancak gazın işlendiği müteakip aşamalarda bir miktar sulu yoğunlaşma oluşabilmektedir.

Tablo 2.11: Kullanılan petrol kokunun bileşiminin ve oksijen üflenene akışkan yataklı bir gazlaştırma prosesindeki sentez gazı bileşiminin örneği

Gazlaştırmada kullanılan petrol kokunun analizi		Gazlaştırmayla 980 - 1135 °C’de üretilen gazın derişimi	
Nihai analiz	% w/w		% v/v
Karbon	87,1– 90,3	CO	34,3– 45,6
Hidrojen	3,8– 4,0	CO ₂	27,3– 36,4
Sülfür	2,1– 2,3	Hidrojen	13,5– 16,8
Nitrojen	1,6– 2,5	Su	8,7– 13,9
Oksijen	1,5– 2,0	Metan	0,1– 0,9
Yaklaşık analiz		Nitrojen	0,4– 0,7
Sabit karbon	80,4– 89,2	H ₂ S	0,3– 0,6
Ucucu maddeler	9,0– 9,7		
Nem	0,9– 10,2		
Kül	0,2– 0,4		
Kaynak: [175, Meyers 1997]			

Hidrokarbonların gazlaştırılması (kısmi oksitleme)

Kısmi oksitlemede, hidrokarbon beslemesi, yüksek sıcaklıklarda oksijenle tepkimeye girerek bir hidrojen ve karbon monoksit karışımı oluşturur (bu konu IGCC, Bölüm 2.10’da da yer almaktadır). Yüksek sıcaklık katalizörün yerini almakta olduğunda, kısmi oksitleme, buhar düzeltimi için gerekli hafif, temiz besleme stoklarıyla sınırlı değildir.

Bu sistemde hidrojenin işlenmesi, gazın ne kadarının hidrojen olarak geri kazanılacağına ve ne kadarının yakıt olarak kullanılacağına bağlıdır. Hidrojen üretiminin toplam gaz akışının göreceli olarak küçük bir kısmını oluşturması halinde, hidrojen açısından zengin su buharını çekmek için normalde bir membran kullanılır. Bu akış daha sonra bir arıtma ünitesinde arıtılır.

Hidrojenin saflaştırılması

Hidrojen akışlarını arıtmak için çok çeşitli prosesler kullanılmaktadır. Bu akışlar çok çeşitli bileşimler, akışlar ve basınçlarla kullanılabilmekte olduğundan, arıtma yöntemi değişkenlik göstermektedir. Bu yöntemler; ıslak gaz yıkama, membran sistemleri, kriyojenik ayırıştırma ve basınç salınımlı adsorpsiyondur (PSA). Basınç salınımlı adsorpsiyon tekniği, en sık kullanılan tekniktir. PSA ünitesinde, katışkılarının büyük bölümü istenilen her seviye azaltılabilmektedir. Çıkış buharındaki karbondioksit, su, metan ve nitrojen birkaç kat adsorbanla (moleküler elekler) giderilir. Nitrojen katışkılar içinde giderilmesi en zor madde olduğundan nitrojenin tümüyle giderilmesi için ek adsorban kullanılması gereklidir. Nitrojen temel olarak, bir seyreltici olarak etkide bulunduğu için, hidro-parçalama üniteleri veya ortak bir ağ gibi çok yüksek basınçlı bir sistemde hidrojen kullanılmayacak olduğunda nitrojen genellikle üründe bırakılır. PSA ünitesinden sonra hidrojen saflığı hacmen %99,9 - 99,999'dur. Ürün gazının ana artı bileşenleri temel olarak metandan oluşmakta olup bunlar 10 ppm CO'dan azdır. Birden fazla adsorban yatak kullanılmakta olup basınç azaltımı ve temizleme yoluyla adsorbanın yeniden üretilmesine olanak vermek için gaz akışı bir kazandan diğerine anahtarlanarak adsorbe edilen bileşenler dışarı salınır. Ayırıştırılan gaz uygun yerlerde yakıt olarak kullanılır.

2.15 Entegre rafineri yönetimi

Tüm rafineri proses üniteleri tipik olarak üretimi ekonomik, sürdürülebilir ve toplum tarafından kabul edilebilir bir şekilde optimize etmeyi hedefleyen entegre bir şekilde çalıştırılır. Bu, tesisin çevre performansını etkilemesi olası olan tüm faaliyetlerin yapılması ve planlanmasında düzenlenmiş ve iyi yönetilmiş bir yaklaşımı gerektirir.

Bölüm 2,3 ve 4'ün Kısım 15'i rafinaj sektörüyle özellikle ilgili olan bakım, toprak ve yer altı suyunun korunması ve yan hizmet yönetimine bir odaklanma ile çevre ile ilişkili genel yönetim faaliyetlerini anlatır. Bu bölümler aşağıdaki iki kategoriye göre yapılandırılmıştır.

- Çevre yönetimi araçları ve iyi bakım ve temizlik teknikleri içeren yönetim faaliyetleri. Bu bölüme, bakım, temizlik, iyi tasarım, üretim planlaması (devreye almalar ve devreden çıkarmalar dahil), eğitim, bilişim sistemleri proses denetimi/kontrolü ve güvenlik sistemleri gibi faaliyetler dahil edilmiştir.
- Su yönetimi, blöf devreleri, sıkıştırılmış hava üretimi ve dağıtımı ve elektrik dağıtım sistemleri gibi diğer kısımlara dahil edilmemiş olan bir rafineri dahilindeki yan hizmetlerin yönetilmesi.

Rafineri yönetim faaliyetleri

Çevre yönetim araçları

Çevre Yönetimi Sistemi (ÇYS) , bir bütün olarak rafinerinin amacını, çalışanların/yönetimin sorumluluklarını ve izlenecek prosedürleri belirleyen, bir rafineri dahilindeki tüm faaliyetleri (enerji dahil) kapsayan bir sistemdir. ÇYS'nin asıl amacı, bilhassa rafinerinin gerek kendi faaliyetlerindeki deneyimlerinden gerekse de diğer işletmelerin deneyimlerden dersler çıkarması suretiyle sürekli gelişmesini sağlamaktır. ÇYS hakkında Bölüm 4.15.1.1'e de bakınız.

ÇYS'nin geliştirilmesine, kazanılan deneyimin diğer iş parametreleriyle inşa edilmesiyle başlanmıştır. Çoğu zaman, çevre ile ilgili yönetim sorumluluğu güvenlik, sağlık ve bazen kalite ile ilgili yönetim sorumluluğuyla birlikte aynı şahsın sorumluluğunda birleştirilmiştir. Çevre yönetimine aynı zamanda çevre gözetimi adı da verilmektedir. Bu bölümde, iyi bakım ve yönetim hususlarına ağırlık verilmiştir. Bu sistemlerin güvenlik, bakım, ürün kalitesi gibi birçok alanda performansın artırılması amacıyla halihazırda mevcut olduğu belirtilmiştir. Çevre Yönetim Sistemleri, aynı zamanda çevreyle ilgili hususlarda rafineri performansının artırılması için de geliştirilmiştir.

İyi bakım

İyi bakım ve temizlik teknikleri, faal bir rafinerinin günlük işlemlerinin gerektiği gibi yerine getirilmesi anlamına gelmektedir. Bakım, temizlik, yeni proses ve proses değişikliği geliştirme, üretim planlaması (devreye almalar ve devreden çıkarmalar dahil), bilgi sistemleri proses denetimi/ kontrolü ve eğitim ve güvenlik gibi çeşitli alanlarda üstlenilen günlük rafineri faaliyetlerini çevre performansı üzerinde etkisi olması olasıdır ve bu bakımdan doğru şekilde yönetilmelidir. Önemli kaza tehlikelerinin kontrolü hakkında Konsey Direktifi 96/82/ EC gibi diğer Avrupa yönetmelik programları doğru bakımın ve rafineri ÇYS'si içinde faaliyetleri planlama ve kontrol etme yükümlülüklerini vurgulamaktadır.

Isı eşanjörünün temizlenmesi

Isı eşanjörleri, petrol proses akışlarını ısıtmak veya soğutmak amacıyla petrol rafinelerinin genelinde kullanılmaktadır. Isı eşanjörleri ısıyı petrol prosesi akışına dolaylı olarak aktarmaya yarayan boru demetlerinden, tüplerden, plaka tip bobinlerden ya da ısıtma ya da soğutma suyunu, buharı ya da petrolü hapseden buhar bobinlerinden oluşur. Bu demetler kazan taşı, çamur ve yağlı artıkların birikintilerini gidermek için düzenli olarak temizlenmektedir. Bu nedenle ısı eşanjörü temizliği rafineri yönetimi faaliyetleri içinde ele alınacak özel önemi olan bir konudur.

Yan hizmetlerin yönetimi

Enerji yönetimi, buhar yönetimi ve soğutma ile birlikte diğer Kısımlara (8 ve 10) dahil edilmiştir.

Su yönetimi

Su rafineri içinde proses suyu, brülör beslemesi, yangınla mücadeleye hazır bulunma ve soğutma suyu olarak kullanılır ve bunlar alan çevreye deşarjdan önce yeterli yönetim gerektirir. Bunların yanı sıra yağmur suyu gibi herhangi bir yağış (temiz veya kirlenmiş) göz önünde bulundurulması gereken başka bir tip sudur. Ek olarak hijyen atık suyu, balast suyu ve egzoz suyu deşarjdan önce arıtılma gerektirebilecek diğer atık su kaynaklarıdır.

Suyun tüketimini optimize etmek amacıyla normalde rafineler için su master planları uygulanmaktadır. Su envanterleri bazı durumlarda akışkan atıkların miktarını ve kalitesini aynı seviyeye getirerek su yönetimine büyük katkıda bulunmaktadır. Su entegrasyonu ve yönetimi rafineri konfigürasyonuna, ham petrol kalitesine ve gerekli tuz giderim seviyesine, içme suyunun maliyetine, yağmur suyunun kullanılabilirliğine ve soğutma suyunun kalitesine bağlıdır.

Bir rafineri dahilinde, bir dizi standart proses-entegre akışkan atık/su arıtma tedbirleri ile yine bir dizi standart su azaltma ve değerlendirme olasılıklarından yararlanılmaktadır. Birçok rafineride bu seçeneklerin bazıları, halihazırda orijinal tasarım olarak ya da yeniden uyarlama kapsamında belli bir ölçüde uygulanmaktadır. Ayrıca, proses suyu deşarjlarının ve diğer su çeşitlerinin bölümlenmesi de su yönetimi sisteminde göz önünde bulundurulması gereken hususlardır. Balast suyu, gemilerden ham petrol alan ya da büyük ürün tankerlerini veya kara içi nakliye yapan yük dubalarını işleyen rafinerilerle ilgilidir. Bu balast suyu yüksek hacme ve tuz içeriğine (deniz suyu) sahip olabilmekte ve petrolle yoğun bir biçimde kirlenmiş olabilmektedir. Bununla birlikte, arıtılacak balast suyu hacimleri, bölümlenmiş balast tankerlerinin tedrici olarak kullanılmaya başlanmasıyla birlikte azalmaktadır.

Su ve drenaj tüm sanayi bölgeleri için geçerlidir. Bunun için komple bir tatlı su tedarik sistemi, yağmur suyu, balast suyu, proses suyu, soğutma suyu ve zemin suyu sistemleri ve akışkan atık toplama, depolama ve çeşitli atıksu arıtma sistemleri gereklidir. Tasarım yerel faktörlere (yağış miktarı, alıcı su kütleleri vb.), akışkan atık bölümlenmesine, kaynak azaltmaya, ilk aşamada benimsenen anlayışa, esnek yönlendirmeye ve değerlendirme seçeneklerine bağlıdır.

Devridaim yapan proses suyu akışları ve soğutma suyu akışları, akış içinde sürekli olarak kirlenici birikmesini önlemek için sıklıkla manüel olarak arıtılır (blöf sistemi).

Temizleme/havalandırma sistemleri

Rafineri proses ünitelerinin ve ekipmanlarının birçoğu boru sistemi vasıtasıyla temizleme/havalandırma sistemi adı verilen bir toplama sistemine bağlanır. Bu sistemler sıvıların ve gazların güvenli bir biçimde elleçlenmesini ve kapatma, temizlik ve acil durumların güvenli bir biçimde yönetilmesini sağlar. Temizleme/havalandırma sistemleri basınç tahliye valfeleri aracılığıyla bu proses ünitelerinden otomatik olarak havalandırılır ya da ünitelerden manüel olarak çalıştırılır. Ekipman içeriklerinin bir kısmı ya da tamamı da normal ya da acil durum devreden çıkarmalarından önce arıtılabilmektedir. Temizleme/havalandırma sistemlerinde, boşaltılan istimi buhara ve sıvı bileşenlere ayırmak için bir dizi flaş tamburu ve yoğunlaştırıcı kullanılmaktadır.

Basınçlı hava üretimi

Basınçlı (Sıkıştırılmış) hava, bir rafineri dahilinde bir yan hizmet birimi olarak gereklidir. Sıkıştırılmış hava normalde elektrikli kompresörlerle üretilmekte ve rafineri geneline dağıtılmaktadır.

Boruların ısıtılması

Mevcut uygulamalar, su buharının (düşük basınçlı su buharı) ısıtılmasını, elektrikli ısıtmayı ya da gerekiyorsa hatlardaki kızgın yağ ısıtmasını içermektedir. Elektrikli ısıtma normalde daha az korozyona neden olmaktadır ve bu nedenle de su buharının kullanıldığı ısıtmayla karşılaştırıldığında idame ettirilmesi daha kolaydır. Kızgın yağ ısıtması yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulduğunda

uygulanmaktadır.

2.16 İzomerleştirme

Amaç ve prensip

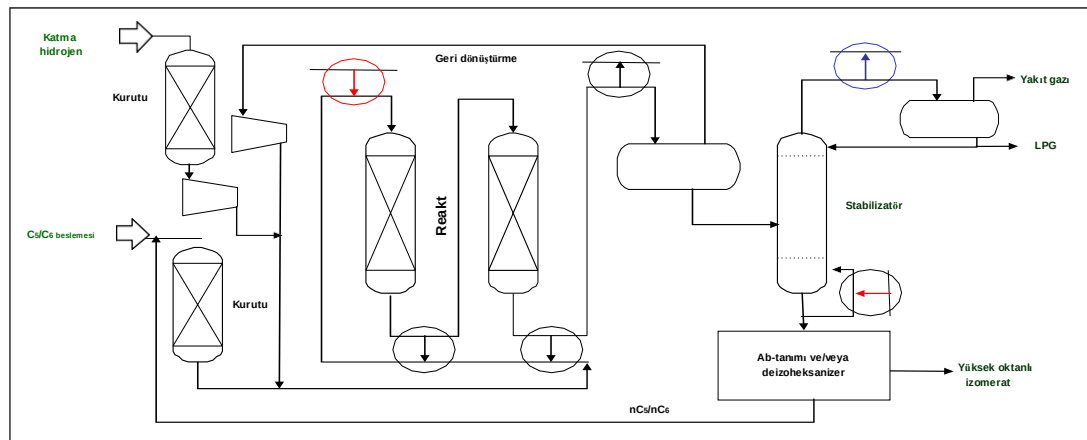
İzomerleştirme, bir molekülü molekülün orijinal haline herhangi bir ilave yapılmaksızın ya da orijinal molekülden herhangi bir şey çıkarmaksızın değiştirmek için kullanılan bir yöntemdir. Tipik olarak, düşük molekül ağırlıklı parafinler (C4-C6), çok daha yüksek oktan endeksine sahip izoparafinlere dönüştürülür. Olefinlerin izomerleştirilmesi de bu kısma dahil edilmiştir.

Besleme ve ürün akışları

İzomerleştirme ünitelerinin tipik besleme stokları bütan- ya da pentan- ve hekzan açısından zengin tüm besleme akışlarıdır. Bu akışlar; hidrojenle işlem görmüş petrol, direkt destilasyon ürünü hafif petrol, hidro-parçalama ünitelerinde çıkan hafif petrol, hafif düzeltme ürünleri, koklaştırma ünitesi hafif petrolü ve aromatik ekstraksiyon ünitesinden çıkan hafif artıkları içerir. C5/C6 izomerleştirme ünitesine giden besleme akışı normalde, heptanlar ve ağır bileşikler en aza indirgenirken mümkün olabildiğince çok C5/C6 içerecek biçimde fraksiyonlanır.

Proses tanımı

Şekil 2.23 hidrojen ve hidrokarbon geri dönüşümüyle düşük ısılı bir izomerleştirme ünitesinin basitleştirilmiş proses akışı diyagramını göstermektedir. İzomerleştirme tepkimeleri hidrojen ve katalizörün bulunduğu ortamda gerçekleşir. Katalizör üzerindeki karbon çökmesini en aza indirmek için hidrojen atmosferinden yararlanılmakla birlikte hidrojen tüketimi düşüktür. Tepkimeler normalde seri olarak bağlı iki reaktörde gerçekleşir. İki reaktör planının avantajı ilk reaktörün tepkimeleri kinetik olarak tahrik etmek için daha yüksek sıcaklıklarda çalışırken uç reaktör istenen ürünleri dengeli dönüştürmeye daha yakına itmek için daha düşük bir sıcaklıkta çalıştırılabilir.



Şekil 2.23: İzomerleştirme ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

Hidrojen geri dönüşümü ile veya olmadan çalışmak ve hidrokarbon geri dönüşümü ile veya olmaksızın çalışmak için tasarlanabilecek üç izomerleştirme katalizörü teknolojisine dayanan birkaç izomerleştirme prosesi tasarımı vardır. Genel olarak bunlar 'açık devre' ya da geri dönüşümlü prosesler olmak üzere iki kategoriye ayrılabilir:

- 'Açık devre' izomerleştirmede, izomerleştirme ünitesinde sadece temiz besleme işlenmektedir. Elde edilebilir oktan sayısı zeolit bazlı katalizör kullanıldığında sadece yaklaşık olarak 77 - 80 RON ve klor destekli katalizör kullanıldığında ise 82 - 85 RON'dur. %80 seviyesinde bir dönüştürme beklenebilir.
- Geri dönüştürmeli izomerleştirmede, dönüşmemiş, düşük oktanlı parafinler ikinci kez dönüştürülmek üzere geri dönüştürülür. Geri dönüştürme seçeneğine bağlı olarak, geri dönüştürme normal parafinler ya da metil-hekzanlar ve n-hekzan şeklinde gerçekleşebilir. Elde edilen oktan sayısı, besleme stoğu bileşimine, konfigürasyona ve kullanılan katalizöre bağlı olarak 92 RON'a kadar çıkabilir.

İzomerleştirme işleminin verimi, nihai akışın hedeflenen oktan sayısına bağlı olarak %95 ila 98 aralığındadır.

Şu an itibariyle kullanılmakta olan birbirinden çok farklı katalizörler mevcuttur:

- klor destekli
- zeolitik
- sülfatlı zirkonya katalizörler

Zeolit katalizör oldukça yüksek sıcaklıklarda (250 – 275 °C ve 28 barg) çalışmakta olup oluşan oktan düzeltimi daha düşük olsa da kirleticilere karşı daha toleranslıdır. Zeolit katalizör, temel olarak, yüksek oktanlı izomerleştirme ürününün klorlu alüminyum katalizörüyle ilgili olarak besleme kirleticilerini azaltmak için gerekli ek sermaye yatırımı için geçerli bir gerekçe oluşturmadığı durumlarda ya da yeniden uyarlanmış bir ünite için daha uygun olması durumunda kullanılır. Yüksek seviyede aktif olan klor destekli katalizör görece olarak düşük sıcaklıkta (190 – 210 °C ve 20 barg) çalışır ve en yüksek oktan iyileştirmesi sağlar. Bu tür katalizörler, yüksek aktiviteyi sürdürmek için reaktörde hidrojen klorüre dönüştürülmüş az miktarda organik klor ilavesi gerektirir. Bu tür bir reaktörde, beslemenin, etkinlik yitimi ve korozyon sorunlarını önlemek için oksijen kaynağı içermemesi zorunludur. Ayrıca, bu katalizör sülfüre karşı son derece hassas olduğundan beslemenin 0,5 ppm'ye derin desülfürizasyonu gereklidir. İstenilen izomerlere denge dönüşümü düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğundan düşük tepkime sıcaklıkları yüksek sıcaklıklara tercih edilir.

İzomerleştirmeden sonra, hafif uçlar reaktörden çıkan üründen soyulur bunun ardından rafineri yakıt gazına veya hafif uç geri kazanım ünitesine gönderilir. Açık devreli bir izomerleştirme ünitesinde, stabilizörden çıkan dip akışı, ürün soğutmadan sonra, benzin havuzuna gönderilir. Bir geri dönüştürme akışında, stabilizörden çıkan dip akışı ayrı bir izohekzan giderme sütununa ya da bir adsorpsiyon sistemine gönderilir.

İzohekzan giderme sütununda, yüksek oktanlı dimetilbütanlarla düşük oktanlı metilpentanlar arasında bir ayırım yapılabilmektedir. Dimetilbütanlar ve düşük kaynama noktalı C5 bileşenleri (izomerleştirme ürünleri) sütunun üst kısmında alınmakta ve benzin havuzuna gönderilmektedir. Metilpentanlar ve normal hekzan, alt kısmın yakınında bir yan-akış olarak elde edilmekte ve reaktöre geri verilmektedir. İzohekzan giderme bölümünden çıkan dip akışı, izomerleştirme ürünüyle birlikte benzin havuzuna ya da rafinerinin benzeni kimyasal besleme olarak geri kazanıyor olması durumunda bir katalitik dönüştürücüye gönderilen az miktarda ağır yan üründen oluşur. Adsorpsiyonun ilkesi, dönüştürülmemiş normal parafinlerin moleküler elek üzerinde adsorbe edilmesi ve izo-parafinlerin adsorbana geçmesidir. Desorpsiyon ayırıcıdan çıkan ısıtılmış ve hidrojenle zenginleştirilmiş gazla ya da bir bütan karışımıyla gerçekleşir. Desorban bir ayırıcı kazanı içinde net hidrojenle zenginleştirilmiş geri dönüşüm akışından ayrıştırılır.

2.17 Doğal gaz tesisleri

Avrupa’da rafine edilen doğal gaz şu ana kadar büyük oranda Kuzey Denizi havzasından gelmektedir. Doğal gaz aynı zamanda, ham petrolle birlikte üretildiği ve artılıp gerekli özelliklere sahip olacak biçimde işlenerek ihraç edilmeden önce yerel tesislerde ayrıştırıldığı az sayıdaki kıyı üstü petrol yatağından da elde edilmektedir. Kıyı ötesi gaz üretimi, uydu platformlarıyla birlikte bir dizi merkezi platformdan oluşmaktadır ve boru hatlarıyla kıyıdaki rafinaj terminallerine gönderilmektedir. Ancak kıyı ötesi platformları bu belgenin kapsamına dahil edilmemiştir.

Tanımlar

Aşağıdaki prosesler genelde bir gaz rafinerisinde yapılmaktadır:

- Gazı çığ noktasına getirmek;
- Giriş Kabul Tesisleri;
- Glikol Geri kazanım, Yeniden kullanım ve depolama;
- Gaz Isıtma ve Basınç Azaltma;
- H₂S çıkartma;
- Gaz Ölçme ve İhracatı;
- Yoğuşuk madde Ayırma ve Sabitleme;
- Yoğuşuk Madde Depolama, Ölçme ve İhracı;
- Propan Soğutma Sistemi.

İlk gaz rafinajının kıyı ötesinde tamamlama kapsamı mevcut tesis tipi ve kuyulardan gelen gazın yapısına bağlıdır. Bazı kuyu başı tesislerde proses başka rotalardan kıyıya götürülen tüm yoğuşuk madde ve suyun çıkartılmasını içerir. Gaz akışlarının kalanı için yoğuşuk madde fraksiyonu çıkartılır ve sisteme geri enjekte edilir. Antifiriz amacı ile glikolün (yaygın olarak mono-etilen glikol) enjekte edilmesi de bu aşamadır. Boru hatlarında hidrat oluşumunu önlemek için bu aşamada gaz akışına kazan taşı önleyici de eklenebilir.

Gaz kabul tesisleri genellikle küre pik alıcılar ve hacimli gaz tutucu içerir. Hacimli gaz tutucular boru hattının gazda sürüklenen su ve tozu gidermek için olan büyük hacimli düşük basınçlı bölümleridir.

Gazı çığ noktasına getirmek prosesin gerçek rafinaj bölümünün bir parçasıdır. Gaz propan ısı eşanjörleri kullanarak soğutulur (propan proses sırasında donacak ve sonradan ısı değiştirgeçleri kanalıyla geri dönüştürülecektir). Nihai gaz akışı kalitesinin elde edilmesi satış gaz kalitesini elde etmek için son ölçüm ve karıştırma aşamasıyla birlikte bu proses kanalıdır.

H₂S çıkartma: Kuzey Denizindeki gaz kuyularının çoğunluğu tatlıdır ve asitli kuyuların sayısı geçen birkaç yılda düşmüştür ancak terminallerin çoğu küçük yüzdelerde asitli gazla başa çıkma kapasitesine sahip olacaktır. Kullanılan ana prensipler amin gazı arıtma ve katalizörlü yatak sistemleridir.

Yoğuşuk Madde Ayırma ve Sabitleme: Alışlagelmiş metot rafinaj prosesinde daha hafif fraksiyonlar ve daha uçucu olan elementlerin bazılarını çıkartmaktır. Yoğuşuk madde sonra ya yerinde rafine edilir ya da önemli bir ekonomik yan ürün olarak satılmak üzere kerosen ve petrol üretileceği rafinaj tesisine gönderilir.

Glikol sistemi: Bu, glikolün kıyı ötesine pompalandığı besleme gazı akışına enjekte edildiği ve prosesin başında çıkartıldığı bir devridaim sistemidir. Filtreler kanalıyla yeniden kaynatılır ve temizlenir ve sisteme yeniden enjekte edilmeye hazırlanır.

Amaç ve prensip

Doğal gazın işlenmesinin genel amacı, yasalarla ve sözleşmelerle belirlenmiş olan teknik özellikleri karşılayan metan açısından zengin bir gaz üretmek için arıtma kimyasallarını

ve kuyu başı akışındaki kirleticileri gidermektir. Giderilecek kirleticilerin başlıcaları şu kategorilere girmektedir:

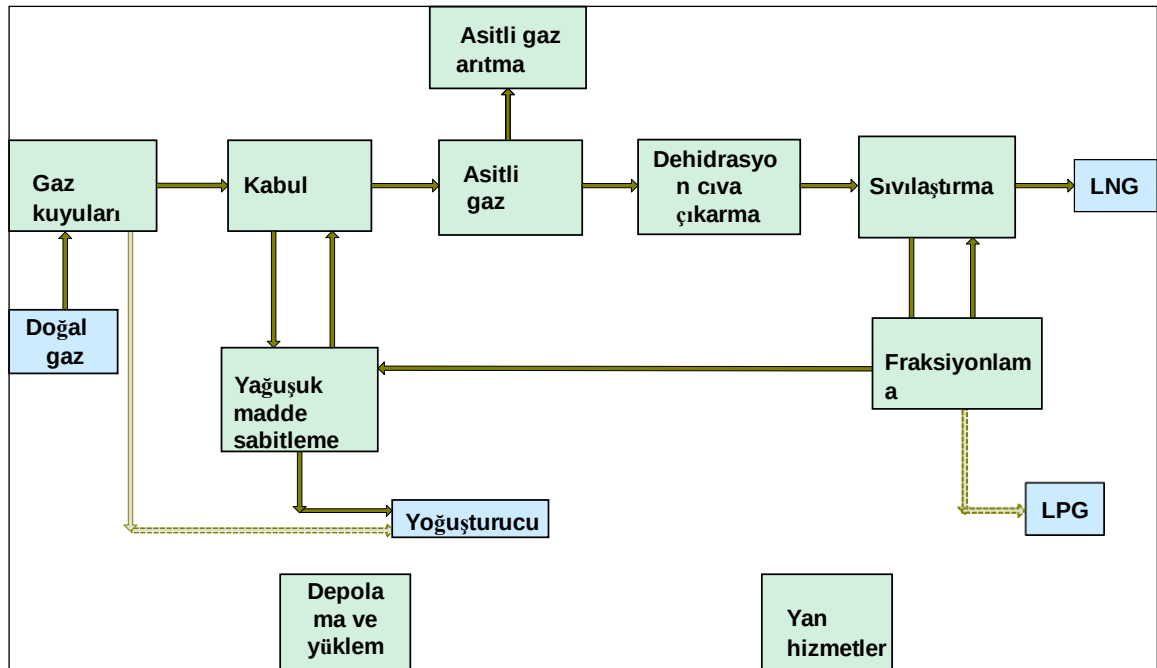
- Katı maddeler: kumlar, kil, bazı durumlarda karbonatlar ve sülfatlar gibi kazan taşları (doğal yollardan oluşan (kurşun ya da radyum gibi) radyoaktif metaller dahil), cıva
- Sıvılar: su/tuzlu su, hidrokarbonlar, kuyu başında eklenen kimyasallar
- Gazlar: asit gazları, karbondioksit, hidrojen sülfid, nitrojen, cıva ve diğer gazlar (ör: merkaptanlar).

Besleme ve ürün akışları

Besleme stoku doğal gazdan oluşmakta ve doğal gaz santralleri içinde ayrıştırılabilen ürünler ise metan açısından zengin gaz, C₂, C₃, C₄ fraksiyonları ve yoğunlaşık maddelerden (C₅+) oluşmaktadır.

Proses tanımı

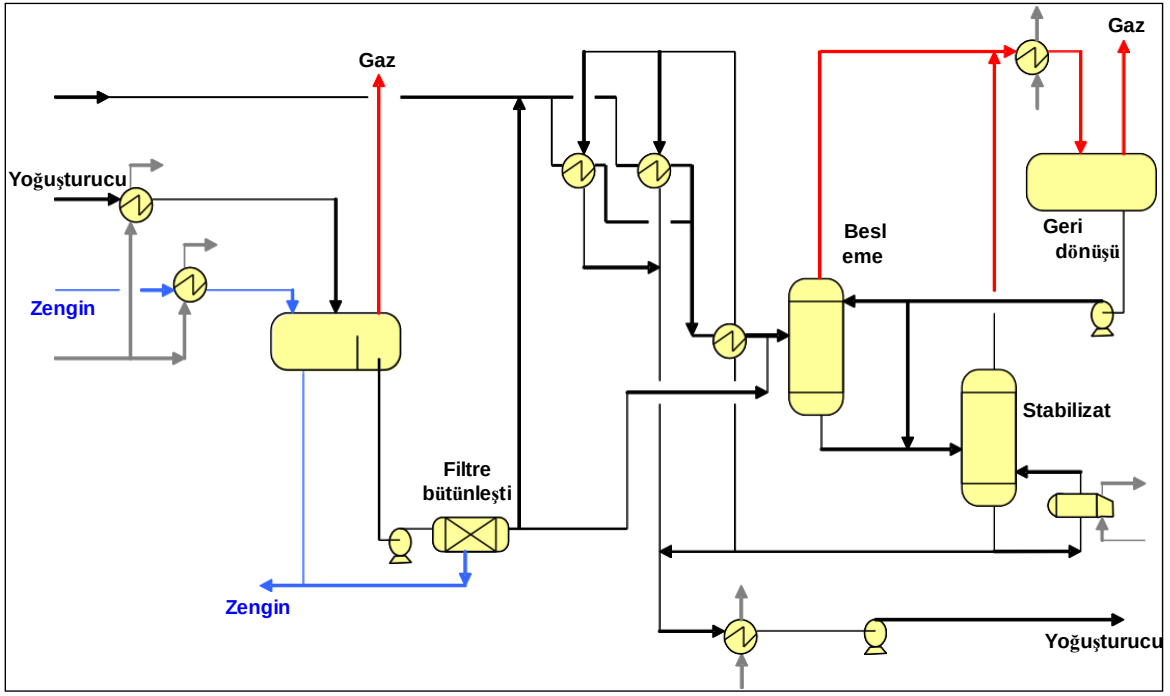
Şekil 2.25'te gösterilmiş olduğu gibi, arıtma tesisi, CO₂, H₂S, SO₂ gibi asit gazlarının ayrıştırıldığı gaz arıtma (tatlandırma) ünitesinden oluşmaktadır. Doğal gaz, boru hattı kalitesiyle ilgili olarak belirtildiğinden çok daha fazla miktarda hidrojen sülfid içerdiğinde ya da arıtılmaksızın kullanılmasını imkansız hale getirecek miktarlarda SO₂ ya da CO₂ içermesi durumunda “acı” olarak nitelenir. Gazın kullanılabilir hale gelmesinden önce H₂S mutlaka giderilmelidir (bu işleme gazın “tatlandırılması” adı verilmektedir). Gazda H₂S bulunması durumunda, gaz genellikle bir amin solüsyonu içinde H₂S'nin soğurulması yoluyla tatlandırılır. Amin prosesleri, Birleşik Devletler ve Avrupa'da kullanılan en yaygın proseslerdir.



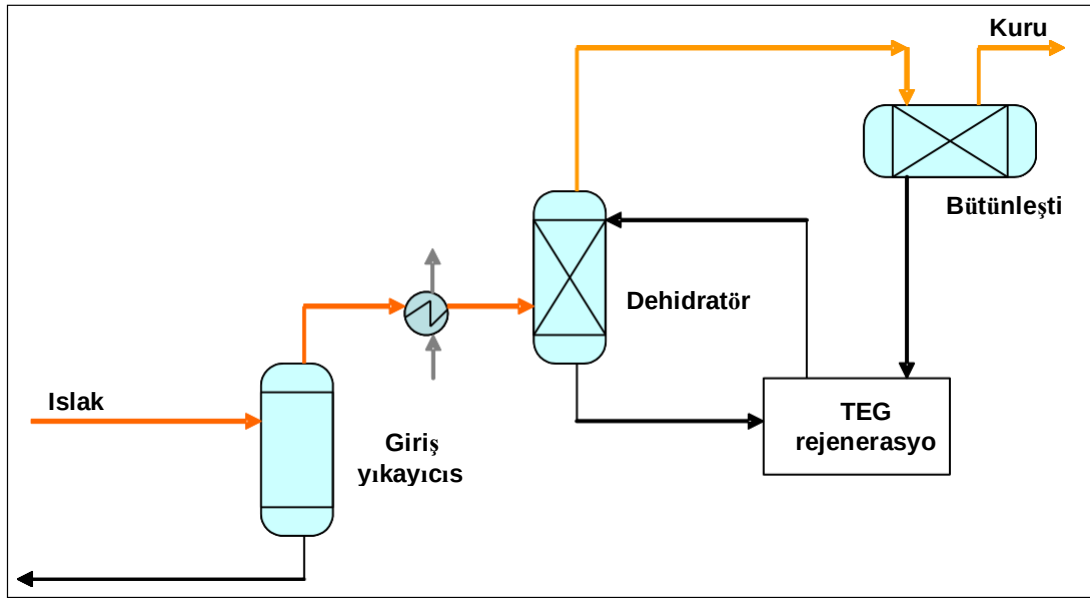
Şekil 2.24: Doğal gaz tesisinin genel blok diyagramı

Karbonat prosesleri, katı yataklı soğurucular ve fiziksel soğurma gibi diğer yöntemler diğer tatlandırma ünitelerinde kullanılmaktadır.

Doğal benzin, bütan ve propan genellikle gaz içinde mevcut olup sıvılaşabilen bu ana bileşenlerin giderilmesi için gaz işleme üniteleri gereklidir (bakınız Şekil 2.25). Bu tip prosesler Kısım 2.12'de tanımlananlara son derece benzerdir. Özet olarak, bunlar son derece düşük sıcaklıklarda gerçekleşen fiziksel ayrıştırma işlemleridir (tipik olarak damıtma). Aşağıdaki şekiller doğal gaz ayırma prosesinin ana adımlarından ikisini anlatır.



Şekil 2.25: Doğal gaz tesisinde kondensat ayırma



Şekil 2.26: Doğal gaz tesisinin gaz dehidrasyonu

2.18 Polimerleştirme

Bu bölüm olefinlerin polimerleştirilmesini, dimerizasyonunu ve yoğunlaştırılmasını kapsamaktadır.

Amaç ve prensip

Polimerleştirme bazı durumlarda propeni ve büteni yüksek oktanlı benzin harmanlama bileşenlerine dönüştürmek için kullanılan bir prosestir. Bu proses, kullanılan besleme ve elde edilen ürünler açısından alkilasyona benzemekle birlikte genellikle alkilasyonun daha ucuz bir alternatif olarak kullanılır. Başlıca kimyasal tepkimeler olefin türüne ve derişimine göre değişebilse de genel olarak aşağıdaki gibi tanımlanabilmektedir:

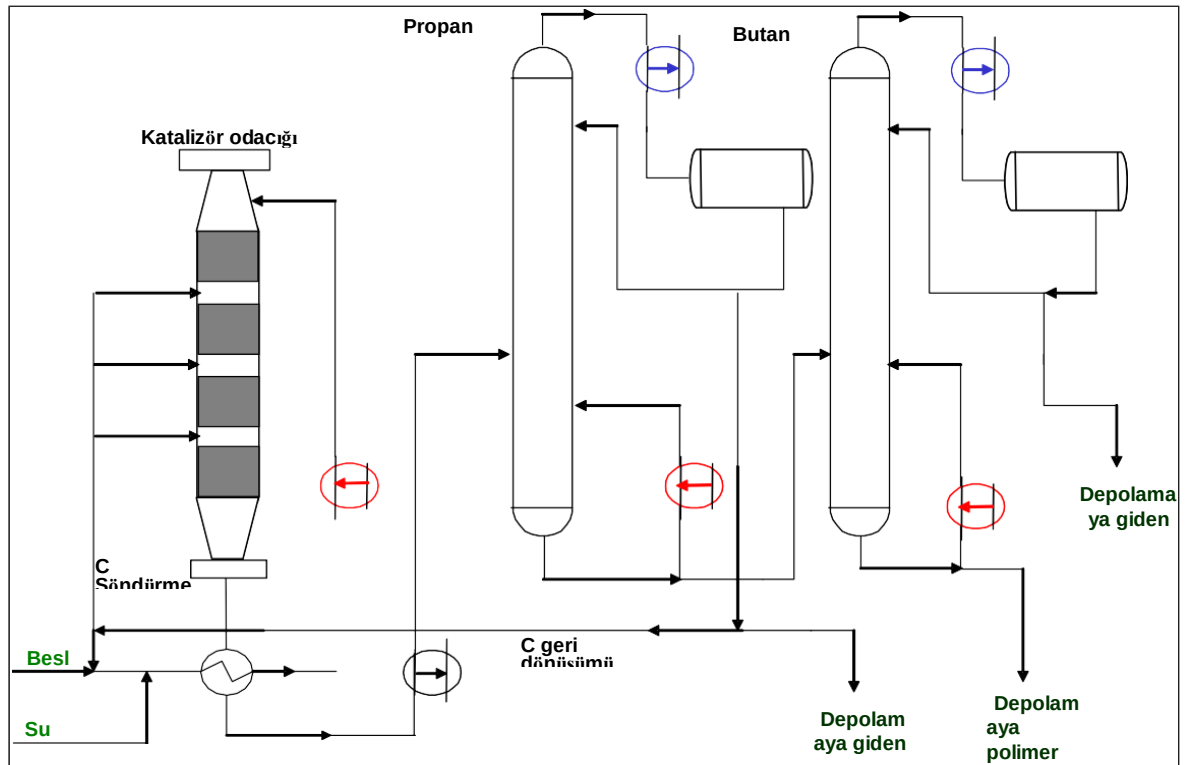
$2 C_3H_6$	$\rightarrow$	C_6H_{12}	(Dimerizasyon)
$2 C_4H_8$	$\rightarrow$	C_8H_{16}	(Dimerizasyon)
$C_3H_6 + C_4H_8$	$\rightarrow$	C_7H_{14}	(Yoğuşurma)
$3 C_3H_6$	$\rightarrow$	C_9H_{18}	(Polimerizasyon)

Besleme ve ürün akışları

FCC'den çıkan LPD akışında bulunan propan ve buten, bu üniteye en çok kullanılan besleme akışlarıdır.

Proses tanımı

Tepkimeler tipik olarak, doğal silika üzerinde adsorbe olan taneler ya da küçük silindiri biçiminde ekstride olan fosforik asit katalizörünün bulunduğu ortamda gerçekleşir. Tüm tepkimeler ekzotermiktir ve bu nedenle proses sıcaklık kontrolü gerektirir. Beslemenini katalizörü zehirleyen sülfürden, katalizörü ve oksijeni nötrleştiren ve tepkimeleri etkileyen temel maddelerden arındırılmış olması zorunludur. Propan ve buten beslemesi, merkaptaların giderilmesi için öncelikle kostikle yıkanır ve bunun ardından da hidrojen sülfid giderimi için bir amin solüsyonuyla yıkandıktan sonra kostiklerin ve aminlerin giderilmesi için suyla yıkanır ve son olarak da bir silika jel ya da moleküler elekli kurutucudan geçirilerek kurutulur. Polimerleştirme ünitesinin basitleştirilmiş bir şeması Şekil 2.27'de gösterilmiştir.



Şekil 2.27: Polimerizasyon ünitesi için basitleştirilmiş şeması

Polimerleştirme verimi düştüğünde, katalizörlerin değiştirilmesi gerekir. Nitrojen arıtmadan sonra, polimerleştirme ünitesi açılır ve katalizör yüksek basınçlı bir su jeti ile çıkarılır. Katalizörün su buharı kullanılarak çıkarılması da mümkündür (sıkıştırımlı boşaltma). Fosforik asit su ortamının içine doğru hareket ederken doğal silika taneleri parçalanarak, genellikle pompalanabilir kıvamda bir bulamaca dönüşür.

2.19 Birincil damıtma üniteleri

Bu bölüm atmosferik ve vakumlu damıtma işlemlerini kapsamaktadır. Bu iki birincil damıtma işlemi ham petrolden tuz giderilmesinden önce gelmekte olup bu işlemler bir rafinerideki ilk ve temel ayırma prosesleridir.

Amaç ve prensip

Atmosferik Ham petrol Damıtma ünitesi (CDU) bir rafinerideki ilk önemli işleme adımıdır. Ham petrol yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıktan sonra genel olarak çeşitli fraksiyonların kaynama aralıklarına göre ayrıştırılması için atmosfer basıncı (ya da biraz daha yüksek bir basınç) altında damıtma işlemine tabi tutulur. Bu sütun içinde buharlaşmayan, CDU'nun alt kısmındaki ağır fraksiyonlar daha sonra vakumlu damıtmayla ek olarak ayrıştırılmaktadır.

Hafif ürünlere duyulan talebin artması ve ağır yakıtlara olan talebin azalması, rafinerilerin atmosferik artıklarını petrol, kerosen ve orta damıtkılar gibi daha değerli ve düşük kaynama noktasına sahip fraksiyonlara yükselmesine neden olmuştur. Vakumlu damıtma, termal parçalanmayı önlerken buharlaşmayı ve ayrışmayı artırmak için petrol fraksiyonlarının son derece düşük bir basınçta damıtılması işlemidir. Yüksek vakum ünitesi (HVV) normalde ardıl arıtma ünitelerinden sonra atmosferik artığın yükseltilmesinde uygulanan ilk proses adımıdır. HVV ünitesinde, parçalama üniteleri, koklaştırma, bitüm ve baz yağı üniteleri için gerekli besleme stokları üretilmektedir. Ham petrolden kaynaklanan kirleticiler ağırlık olarak vakum artığı içinde kalmaktadır.

Besleme ve ürün akışları

Ham petrol damıtma ünitesine giden ham petrol beslemesi, tuz giderme işleminden sonra ham petrol depolama tanklarından sağlanmaktadır. Normalde bir rafineriye giriş yapan tüm ham petrol, bir ham petrol damıtma ünitesinin içinden geçmektedir. Buna ek olarak, gerekli teknik özellikleri karşılamayan ürün akışlarının CDU ünitesinde yeniden işlenmesi yaygın bir uygulamadır. Ham petrol damıtma ünitesinden çıkan ürünler, en hafif ürün sınıflarından en ağır ürün sınıflarına kadar değişiklik arz etmekte olup; petrol ve hafif bileşenleri (kaynama noktası $<180^{\circ}\text{C}$ / hafif C1-C12-, petrol ve benzin), kerosen (kaynama aralığı: $180 - 240^{\circ}\text{C}$ - C8-C17), hafif benzini (kaynama aralığı: yaklaşık olarak $240 - 300^{\circ}\text{C}$ / C8-C25), ağır benzini (kaynama aralığı: yaklaşık $300 - 360^{\circ}\text{C}$ / C20 - C25) ve atmosferik artığı (kaynama noktası: $>360^{\circ}\text{C}$ / $>\text{C}_{22}$) kapsar. Bu sütunun overhead'i hafif fraksiyondan ve yoğunlaşmayan rafineri yakıt gazından (temel olarak metan ve etan) oluşmaktadır. Tipik olarak bu gaz aynı zamanda hidrojen sülfür ve amonyak gazları da içerir. Bu gazlardan oluşan karışım "acı gaz" ya da "asit gazı" olarak bilinmektedir. Bu gazın belli bir miktarı bir yoğunlaştırıcının içinden geçerek bir ısı kaynağına gider ve bunun ardından da hidrojen sülfürün imhası için rafineri acı yakıt sistemine ya da akaçlanmış bir proses ısıtıcısına, gaz yakma bacasına ya da diğer kontrol cihazlarına deşarj edilir.

HVV ünitesine giden ana besleme akışı, atmosferik ya da uzun artık adı verilen ham petrol damıtma ünitesinin dip akışıdır. Ayrıca, hidro-parçalama ünitesinden çıkan (varsa) ara akışı normalde ek olarak işlenmek üzere HVV'ye gönderilmektedir. HVV ünitesinden çıkan ürünler hafif vakum benzini, ağır vakum benzini ve vakum artığıdır. Hafif vakum benzini normalde benzin hidro-arıtma ünitesine/ünitelerine ve/veya hidro-parçalama ünitesine yönlendirilir. Vakum artığı; visbreyking, esnek koklaştırma ya da geciktirilmiş koklaştırma, artık hidro-işleme, artık gazlaştırma, bitüm üfleme ya da ağır akar yakıt havuzu gibi birçok güzergaha sahip olabilmektedir.

Proses tanımı

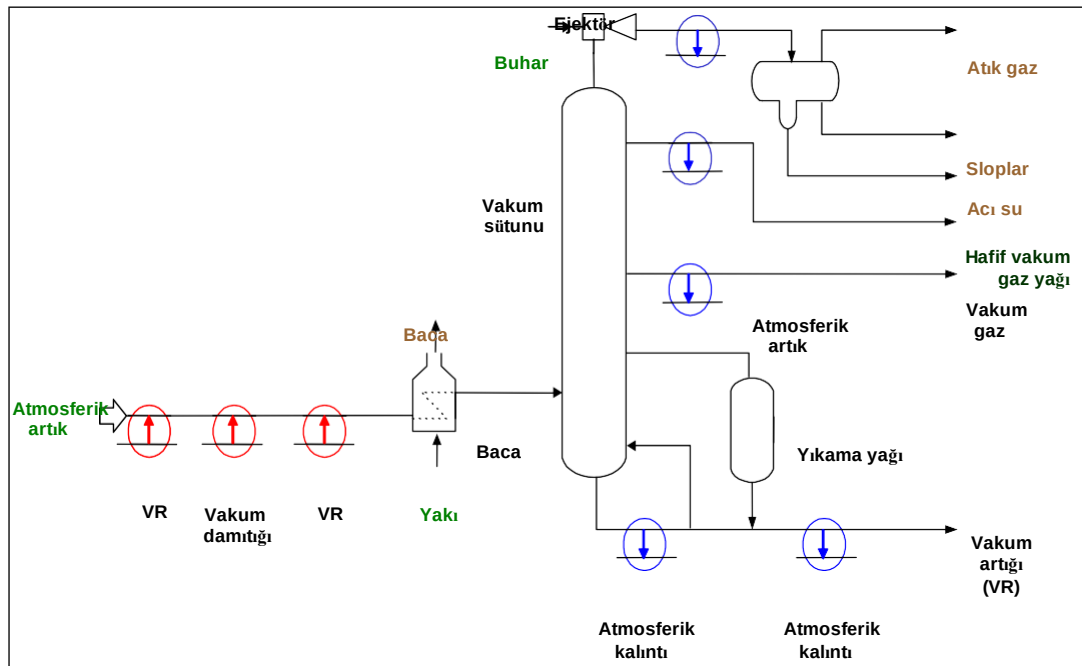
Atmosferik damıtma

Damıtma işlemi, besleme stoklarının ısıtılmasını, buharlaştırılmasını, fraksiyonlanmasını ve soğutulmasını içerir. Tuzu giderilen ham petrol yaklaşık $300 - 400^{\circ}\text{C}$ 'ye adar ısıtılmakta ve atmosfer basıncında, beslemenin büyük kısmının buharlaştırıldığı ve her biri farklı bir yoğunlaştırma sıcaklığına karşılık gelen 30 ila 50 fraksiyonlama plakası üzerinde çeşitli fraksiyonlara ayrıldığı düşey bir damıtma sütununa gönderilmektedir. Hafif fraksiyonlar yoğunlaşmakta ve sütunun üst kısmından toplanmaktadır.

Beslemenin buharlaşmayan kısmı dip ürününü oluşturur ve bunun sıcaklığı koklaşmayı en aza indirmek için yaklaşık olarak 355°C’de kontrol edilir. Sütun boyunca yükselen flaş buhar, sürüklenen sıvının, kokun ve metallerin yıkanarak giderilmesi için yıkama yağıyla (vakum damıtığı) temas ettirilir. Yıkanan buhar, iki ya da üç ana sprej bölümünde yoğunlaştırılır. Sütunun alt kısımlarında, ağır vakum damıtığı ve tercihi ortam vakum benzinini yoğunlaştırılır.

Vakum sütununun üst kısmında ise hafif vakum damıtığı yoğunlaştırılır. Hafif (yoğuşmayan) bileşenler ve sütunun üst kısmından çıkan su buharı, hafif yoğuşmazların, yoğunlaşmış ağır benzinin ve su fazının ayrıştırılması için havai bir kazan içinde yoğunlaştırılır ve biriktirilir.

Vakum ünitelerinin işletim açısından en önemli unsuru, özellikle bir hidro-parçalama ünitesine gönderilmesi durumunda ağır vakum benzininin kalitesidir. Konkarbon seviyesi ve/veya metal içeriği, bir hidro-parçalama ünitesi için son derece yaşamsal bir unsur olup özellikle vakum damıtma ünitesindeki yıkama yağı bölümünün ve ham petrol damıtma ünitesindeki vakum damıtma ünitesinin çalışmasına ve performansına yakından bağlıdır.



Şekil 2.29: Yüksek vakumlu damıtma ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

2.20 Ürün arıtma

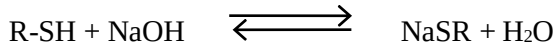
Bir rafineride belirli ürün teknik özelliklerine erişmek için uygulanan işlemler bu bölüme dahil edilmiş olup bunların içinden iki tür proses tanımlanabilmektedir.

- İlk gruptaki prosesler, arıtılacak bileşenin, arıtılacak akıştan giderildiği ekstraksiyon ya da çıkarma tekniklerine karşılık gelir. Bu kategori kapsamında, karbon dioksit, su, hidrojen sülfür ya da merkaptanların giderilmesinde uygulanan moleküler elek ekstraksiyonu (Bölüm 4.23.5.3), hidrojen sülfür giderimi için kullanılan amin temizleme işlemi (Bölüm 4.23.5.1'e dahil), ya da asitlerin veya merkaptanların giderilmesi için uygulanan kostik yıkama sayılabilir.
- İkinci grup ise, arıtılacak kimyasalın arıtılacak akıştan çıkarılmadığı sistemlerden örneğin katalitik mum giderme prosesinden oluşmaktadır.

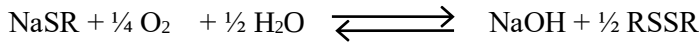
Ekstraksiyon prosesleri

Amaç ve prensip

Petrol arıtımında, petrol ürünlerindeki sülfür, nitrojen, ya da oksijen bileşiği kirleticilerine bağlı istenmeyen özellikleri ortadan kaldırmak ya da değiştirmek için kimyasal arıtmadan yararlanılmaktadır. Bu sistemlerin bazıları (merkaptan oksitlemesi olarak adlandırılmakta olup) ürün kokusunu iyileştirmek ve koroziviteyi azaltmak için hidrokarbon akışlarının merkaptan içeriğini (organik sülfür bileşikleri) azaltacak biçimde tasarlanmıştır. Bu işlemler, ürüne bağlı olarak ekstraksiyonla ya da oksitleme (tatlandırma olarak da bilinir) ile gerçekleştirilmektedir. Ekstraksiyon prosesi, kostik ekstraksiyonla merkaptanları gidermekte ve bunun sonucunda düşük sülfür içeriği elde edilmektedir. Aşağıdaki tepkimeler düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir:



Merkaptan oksitlemesi-tatlandırma, hidrokarbon ürünleri içindeki merkaptanların ürün içinde kalan daha az kokulu ve daha az koroziv disülfütlere dönüştürüldüğü merkaptan oksitlemesi prosesinin bir diğer çeşididir. Bu tepkime aşağıdaki gibidir:



Bu tepkimenin bir sonucu olarak, tatlandırma sırasında toplam sülfür içeriğinde herhangi bir azalma meydana gelmez ve dolayısıyla da bu işlem sadece sülfür içeriğinin bir sorun teşkil etmediği akışlarda uygulanır.

Besleme ve ürün akışları

Merkaptan oksitlemesi-ekstraksiyonu prosesi, merkaptanların LPG'den, petrol, benzin ve kerosen akışlarından giderilmesini içerir. Oksitleme ya da "tatlandırma" işlemi benzin ve damıtık fraksiyonları üzerinde uygulanır. Ayrıca, merkaptanların hidro-arıtma yoluyla da giderildiğini belirtmek gerekir (Bölüm 2.13).

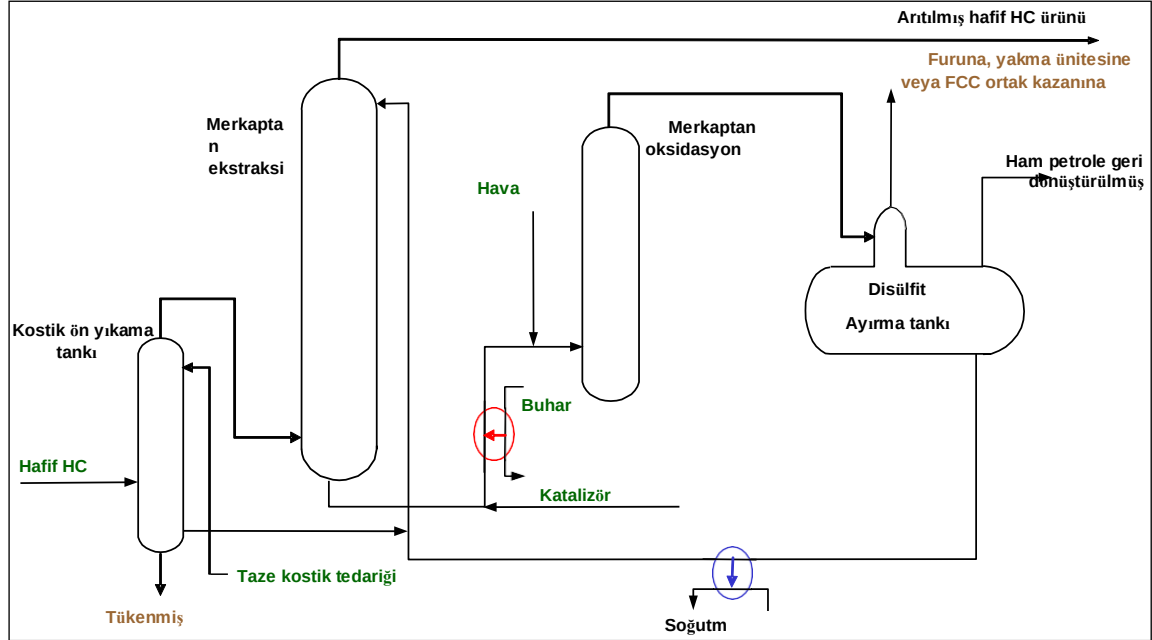
Proses tanımı

Merkaptanlar, yüksek basınç (5 barg) altında bir ekstraksiyon sütunu içinde yoğunlaştırılmış alkali yıkama yöntemiyle hafif hidrokarbon akışlarından temizlenir. Ortamda H₂S ya da asitler mevcutsa kostik bir ön yıkama gereklidir. Arıtılan ve kokusu giderilen hidrokarbon akışı reaktörden bir üst akış olarak çıkar.

Sulu dip fazı, 50 °C'ye kadar ısıtılır, havayla karıştırılır ve oksitleme reaktörüne gönderilir. Çözünen NaSR bu aşamadan sonra 4,5 barg basınç altında (kostik soda suyu solüsyonunda çözünmeyen) disülfütlere dönüştürülür. Fazladan hava kullanılarak ve katalizör ilave edilerek, yüksek hızda bir tepkime elde edilir. Bu yolla alkali solüsyonu yeniden üretilir. Reaktörden çıkan sıvı, harcanmış havanın, kostik solüsyon içinde çözünmeyen disülfür fraksiyonunun ve kostik solüsyonunun birbirinden ayrıldığı bir kazana yönlendirilir. Harcanmış hava bir yakma ünitesine ya da proses fırınına yönlendirilirken disülfürler genellikle ham petrole geri dönüştürülür ve yeniden üretilen kostik ekstraksiyon sütununa basılır.

Şekil 2.30’da bir ekstraksiyon prosesinin basitleştirilmiş bir proses akış şemasını göstermektedir.

Bir diğer oksitleme prosesi de merkaptan oksitleme prosesi olup bu proses tekati bir katalizör yatağı kullanılır. Hidrokarbon akışının içine hava ve asgari miktarda alkali kostik ("mini-alki" işlemi) enjekte edilir ve bu kostik yeniden üretilmez. Hidrokarbon merkaptan oksitlemesi katalizör yatağının içinden geçerken, sülfür merkaptanlar oksitlenerek disülfite dönüşür.



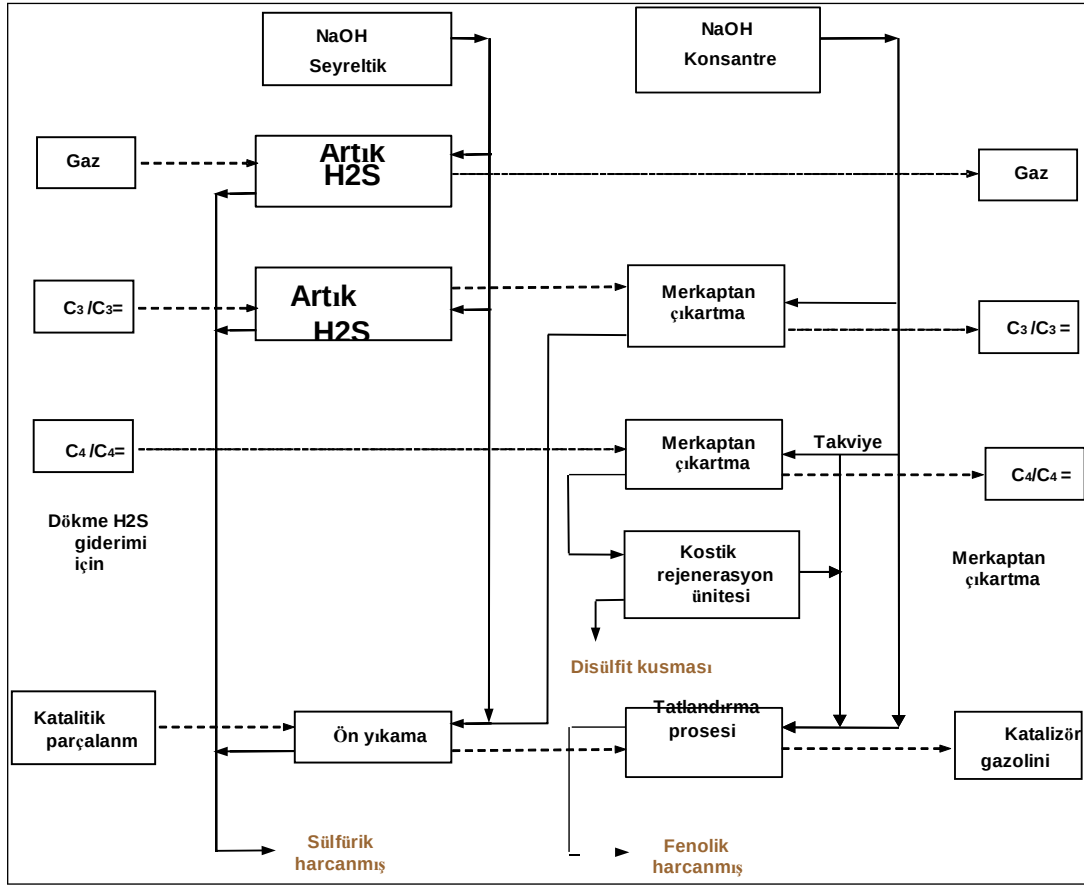
Şekil 2.30: Merkaptan oksidasyon ekstraksiyon prosesi için basitleştirilmiş süreç akış diyagramı

Her iki proses de, en düşük kostik hazırlama ve harcanmış kostik tasfiye maliyetleriyle istenilen ürün kalitesini elde etmek için kostik basamaklandırma sistemi adı verilen bir sistem içinde entegre edilebilmektedir.

Şekil 2.31’de merkaptan oksitlemesi ekstraksiyonu prosesinin basitleştirilmiş bir proses akış şeması gösterilmiştir.

Katalitik mum giderme

Rafinerilerde görülebilen bir diğer diğer proses de seçici hidro-parçalama (hidro-inceltme) prosesi olup bu proses te prafin mumlarını (n- ve yakın - n-parafinler) parçalamak için bir ya da iki zeolit katalizör seçici olarak kullanılır. Bu teknik, sert kış koşulları için ürünlerin içine karıştırılabilen orta damıtık bileşenlerinin mum giderimi için kullanılabilmektedir. Bu tekniğin farklı bir versiyonu da, bir yandan eşzamanlı olarak düşük kalitede orta damıtık taşıma yakıtları üretilirken diğer yandan n-parafinlerin istenilen izoparafin yağı moleküllerine izomerlendiği izomum giderme katalizörlerinin kullanılmasıdır. Bu ünitenin tasarımı ve işleyişi, normal bir hidro-arıtma birimininkine benzer niteliktedir (Bölüm 2.13).



Şekil 2.31: Kostik basamaklama sisteminin basitleştirilmiş süreç akış diyagramı (merkaptan oksidasyon ekstraksiyon ve tatlandırma)

2.21 Rafineri malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi

Rafineri malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi bu belgede tam kapsamıyla işlenmemiş olup petrol ürünlerinin depolanması ve elleçlenmesi, gerektiği zaman atıfta bulunulacak olan depolamayla ilgili yatay MET-Ref [5, COM 2006], belgesinin kapsamı dahilindedir. Bu bölüm, aynı zamanda beslemeyle ilgili faaliyetleri ve ürün harmanlama, borulama ve malzemelerin elleçlenmesinde kullanılan diğer küçük teknikleri kapsamaktadır. Baz yağları, bitüm ve petrol koku gibi spesifik ürünlerin depolanması, üretimle ilgili bölümlere dahil edilmiştir.

Amaç ve prensip

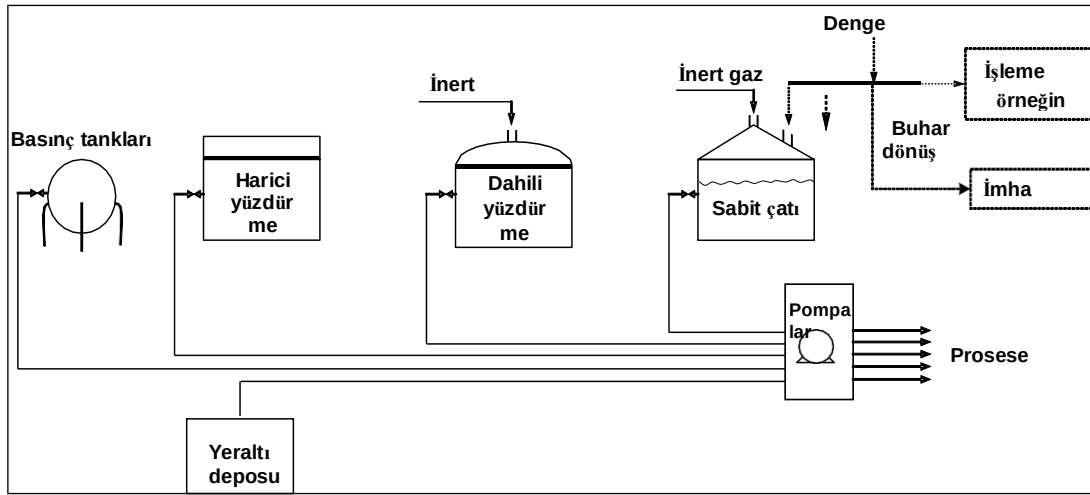
Ham petrol, petrol ara ürünleri ve nihai ürünleri, boru hattı ya da demiryolu/karayolu araçları ile deniz terminallerine ya da deniz terminallerinden aktarılmaktadır. Bu taşıma işi arasında ürünler tanklarda depolanmaktadır. Rafinaj prosesi boyunca ham petrolün, diğer hammaddelerin ve ara proses beslemelerinin depolanmasında depolama tankları ya da yeraltı depoları kullanılmaktadır. Bitmiş petrol ürünleri de saha dışına taşınmadan önce depolama tanklarında saklanmaktadır. Tanklar aynı zamanda, sürekli rafineri proseslerini kesintili rafineri proseslerine bağlamak için proses ünitelerinin bloklara ayrılmış birimlerini taşımak için de gereklidir. Bunun bir sonucu olarak, depolama bir rafinerinin ayrılmaz bir parçasıdır. Rafinerilerde münferit rafineri ünitelerine giden besleme akışlarını hazırlamak ve satılacak bitmiş ürünleri imal etmek için harmanlama sistemleri de kullanılmaktadır.

Besleme harmanlaması bir rafineri ünitesine ait optimum besleme akışı hazırlayarak rafineri ünitesinden optimum performans elde etmek için uygulanabilmektedir. Örneğin; bir artııcı kendisine ait atmosferik damıtma ünitesinde dört farklı düşük sülfür içeren bir ham petrol karışımı işlemektedir. Besleme harmanı, damıtma ünitesinde işlenen hammadde miktarının ve diğer ardıl ünitelerin genel işletme karını artırmak amacıyla optimize edileceği/en üst seviyeye çıkarılacağı biçimde seçilmektedir. Alternatif olarak, farklı kalitedeki ham petrollerin “ayrılmış” işlemlerde kısa bir süreyle ayrı bir biçimde işlenmesi de mümkündür.

Ürün harmanlama bitmiş rafineri ürünlerinden optimum bir karışım elde etmek için uygulanmaktadır. Farklı rafineri ünitelerinde üretildikleri haliyle normalde ara ürünler olarak tanımlanan ürün akışlarının büyük bölümü birden fazla bitmiş ürün akışı elde edilecek biçimde harmanlanabilmektedir. Örneğin; (hidro-arıtmadan geçirilen) kerosen ürünü normalde harmanlanarak dizel yakıtı, hafif kalorifer yakıtına ve ağır akaryakıtı ve geri kalanı da jet yakıtına dönüştürülür. Farklı ürünler için ayrılan kerosen miktarı, işletmenin genel karını en üst seviyeye çıkarmak amacıyla ürün taleplerini ve teknik özelliklerini karşılayacak biçimde seçilir. Ürünlerin harmanlanması, ürünlerin buhar basıncı, özgül ağırlık, sülfür içeriği, oktan sayısı, ketan indisi, ilk kaynama noktası ve akma noktası gibi teknik özellikleri karşılayacak biçimde çeşitli oranlarda karıştırılmasını ve farklı kokuların eklenmesini (LPG) içerir.

Proses tanımı

Ham petrol depolama sistemleri ayrı bir petrol istasyonunda ya da rafineri kompleksinin içinde yer alabilmektedir. Rafineri sahasının büyük bölümünü (%50'sinden fazlasını) petrol nakil tesisleri kaplamaktadır. Depolama tankları dört ana türe ayrılabilir: basınç kazanları, sabit çatılı tanklar, yüzer kapaklı sabit çatılı tanklar ve yüzer çatılı tanklar. Şekil 2.32 'de herhangi bir rafineride bulunan depolama sistemlerinin farklı türlerinin temsili bir çizimi yer almaktadır.



Şekil 2.32: Depolama tankları tiplerinin örnekleri

Basınç kazanları normalde gazları yüksek basınçlı materyalleri örneğin LPG'yi depolamak için kullanılmaktadır (>91 kPa, ör: LPG). Sabit çatılı tanklar çok çeşitli materyali tutabilir. Çok düşük buhar basınçlı sıvılar için atmosfere açılabilirler. 20 mbarg'dan (düşük basınç 60 mbarg'a (yüksek basınç izin verilmiş basınç oluşumunun birkaç sınıfı ile uçucu sıvıları tutmak için de tasarlanabilirler. Bu durumda inertleşme ve buğu kaybı gibi tutuşabilir atmosferlerin meydana gelmesini önlemek için önlemler (örneğin yüzer çatı ve buhar geri kazanımı) gereklidir. Bu gibi tanklarda basınç/ vakum tahliye valfları vardır. Sabit çatılı tanklara dahili yüzen kapaklar da donatılabilir. Yüzen kapaklar sıvı üzerinde yüzer ve hareket eder ve buharlaşmaya bir engel oluşturur. Harici yüzer çatılı tanklar genellikle daha büyüktür ve ham petrol ve ürün depolanmasında yaygın kullanılır.

Yerüstü depolama tankları (ASTler) rafinerilerde ham besleme stoğunu (ham petrol) ya da rafineri proseslerinde üretilen uç-ürünlerini (benzin, dizel, akaryakıtlar vb.) saklamak için kullanılmaktadır. Yeraltı depolama tankları ise temel olarak rafinerilerde yakıtların saha üstü kazanlarda ve araçlarda depolanması ya da düşük seviyelerdeki drenaj noktalarında sıvıların yakalanması gibi amaçlarla ve nadiren kullanılmakta ya da hiç kullanılmamaktadır. Ayrıca bazı Avrupa ülkelerinde ham petrol ve ürünler yeraltı depolarında da saklanabilmektedir.

Harmanlama, harmanlama tanklarında hat-içi olarak ya da partiler halinde gerçekleştirilebilmektedir. Bir hat-içi harmanlama sistemi münferit akışların akış kontrolüne tabi olarak harmanlandığı ve harmanlama oranının normalde bir bilgisayar yardımıyla denetlendiği ve optimize edildiği bir borular sisteminden oluşmaktadır. Belirli kalitede bir ürün için belirli bir hacim belirtilmiş olduğunda, bilgisayar doğrusal programlama modellerini kullanarak harmanlama işlemlerini, belirtilen üründen gerekli hacimde ve en düşük maliyette üretim yapılmasını sağlayacak biçimde optimize etmektedir. Harmanlanan akışların istenilen teknik özellikleri yerine getirmesini sağlamak için parlama noktası, RVP, kaynama noktası, özgül ağırlık, araştırma ve motor oktan sayısı (RON ve MON), sülfür, viskozite, bulut noktası ve diğer parametrelerin ölçülmesi için hat-içi akış analizörleri sisteme dahil edilerek bilgisayara geri bildirim sağlanmakta ve bilgisayar da bu verileri değerlendirerek gereken yerlerde harmanlama oranlarını düzeltmektedir.

Partiler halinde harmanlama, besleme akışlarının bir harmanlama tankı içinde karıştırılmasını ve buradan ilgili proses ünitelerine besleme yapılmasını içerir. Aynı işlem, öncelikle ara depolama tanklarına gönderilen ve buradan da nihai ürün tanklarında partiler halinde harmanlanan ara ürün akışları için de uygulanmaktadır.

Katkı maddeleri ve koku maddeleri.

Koku maddesi, normalde sabitlenmiş bir tankta sıvı içinde depolanır. Koku maddesi sıvılaştırma işleminden önce gaz akışına ilave edilmemekle birlikte genellikle LPG teslimatta kullanılan tankerlere yüklenirken LPG'ye katılmakta olup ayrıca tanker içi koku maddesi ekleme yöntemlerinden de yararlanılmaktadır. LPG içinde bulunabilecek olan artık merkaptanlar için tedbir alınabilmektedir. Pompa ekleme hızı dikkatli bir biçimde denetlenmektedir. Sıvı propan kullanılması durumunda, propan buharlaştırma ünitelerinde propan buzlanmasını önlemek için koku ajanı ile birlikte metanol ilave edilebilmektedir.

Koku tesisleri sızıntı potansiyelini en aza indirmek için tasarlanmıştır, örneğin mümkün olan her yerde flanşlı değil kaynaklı bağlantılar kullanarak ve tesisi olası çarpma hasarından koruyarak minimum sayıda pompa/ valf/ filtre/ tank bağlantısına sahip olarak. Kullanılan bu gibi tüm kalemelerin yüksek standartta mühürlenme etkinliği olması için tasarlanması gerekir. Yükleme hatları için otomatik kendinden mühürlenmiş kuplajlar gibi cihazlar tercih edilir.

Borular, valflar ve vakum geri kazanım ünitesi gibi yedek sistemler tüm rafineride bulunur. Gazlar, sıvılar ve katı maddeler bile ünite operasyonundan ünite operasyonuna borularla nakledilir. Proses boruları normalde yer üstündedir ancak bazıları yer altındadır. [147, İrlanda EPA 1992]

2.22 (Viskozite Azaltma) Visbreyking ve diğer termal çevrilmeler

2.22.1 Visbreyking

Amaç ve prensip

Visbreyking, atmosferik ya da vakum artıklarının gaza, nefte ve katrana dönüştürülmesinde kullanılan son derece köklü bir tezgensiz ısıl prosestir. Bu proseste büyük hidrokarbon moleküllerini küçük ve hafif moleküllere parçalamak için ısıdan ve basınçtan yararlanılmaktadır.

Vakum artığının ağır akaryakıt havuzuna doğrudan doğruya karıştırılması durumunda, ağır akaryakıtta viskozite teknik özelliklerini yerine getirebilmek için önemli miktarlarda kesme stoğunun (normalde yüksek değerli benzin) artılla karıştırılması gereklidir. Vakum artığının görece olarak daha yumuşak koşullarda ısıl yollarla parçalanmasıyla, beslemenin yaklaşık % 10 – 15'i daha hafif fraksiyonlara ayrılmakta ve daha önemlisi vakum artığının viskozitesi belirgin bir biçimde düşmektedir. Bu nedenle, ısıl parçalama ünitesine normalde “visbreykır” gaz yağı ünitesi adı verilmektedir.

Besleme ve ürün akışları

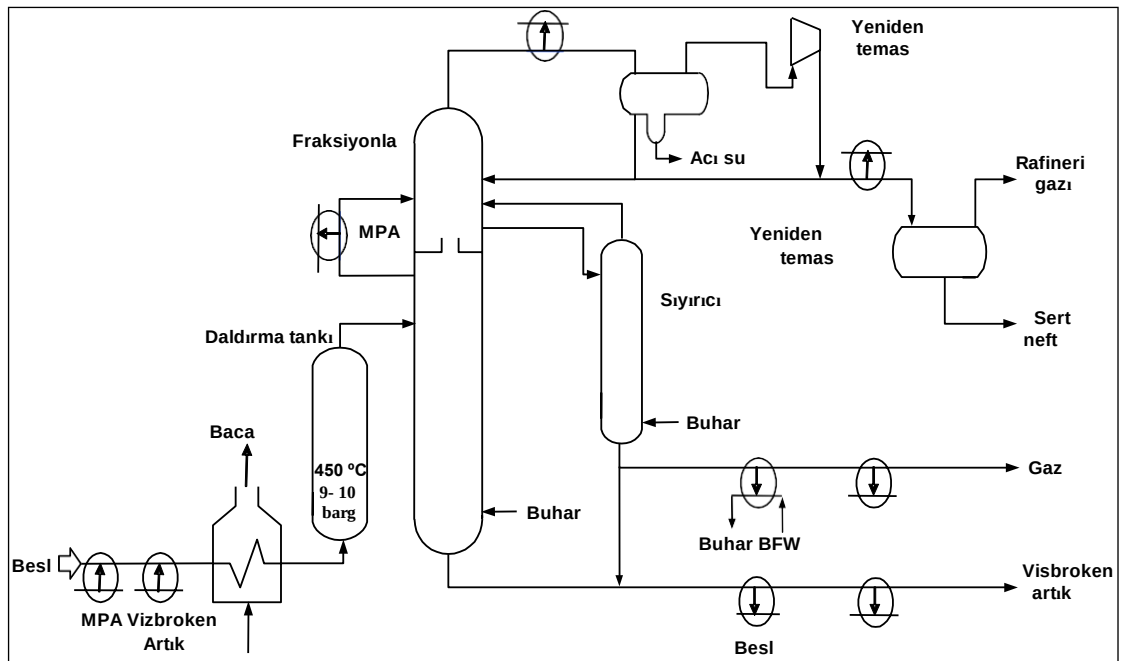
Ham petrol damıtma ünitesinden çıkan atmosferik artık, yüksek vakum ünitesinden çıkan vakum artığı, ağır gaz yağları ya da vakum gaz yağları ya da karışımları, tipik olarak besleme stokları olarak işlev görmektedir. Bu proseste, besleme stoğunun sadece bir bölümü dönüştürülmekte ve artığın büyük bir kısmı dönüştürülmeksizin kalmaktadır. Isıl parçalama prosesinde herhangi bir katalizör rol almadığı için, besleme stoğunun metaller ve sülfür açısından sahip olacağı nitelik yaşamsal önem taşımaz. Önemli miktarda gaz üretilmekte olup tüm damıtık ürünlerinin depolamaya gönderilmelerinden önce ek olarak arıtılması ve yükseltgenmesi gerekmektedir.

Proses tanımı

Isıl parçalama, ağır petrol fraksiyonlarının yükseltgenmesinde kullanılan en eski dönüştürme proseslerinden biridir. Şu an itibarıyla, bu proses temel olarak vakum artığının yükseltgenmesinde kullanılmaktadır. Şekil 2.33'te visbreykır ünitesinin basitleştirilmiş bir proses akış şeması gösterilmiştir. Parçalama şiddetinin denetlenmesindeki en önemli faktör, her zaman, akaryakıt havuzuna gönderilen visbreyking yöntemiyle parçalanmış artığın stabilitesi ve viskozitesi olmalıdır. Genel olarak, sıcaklık ya da bekletme süresindeki bir artış parçalama şiddetinde de bir artışa neden olur. Şiddet derecesinin artması gaz-artı-benzin veriminin yükselmesini ve aynı zamanda da parçalanmış artığın (akaryakıtın) viskozitesinin düşmesini sağlar. Bununla birlikte, aşırı parçalama kararsız bir akaryakıt elde edilmesine ve bu da depolama sırasında çamur ve tortu oluşmasına neden olmaktadır. Isıl parçalama dönüşümü beslemenin en fazla %20'sine karşılık gelmektedir. Atmosferik artığın yükseltgenmesinde kullanılan ısıl parçalama üniteleri oldukça yüksek (%35-45) dönüştürme seviyelerine sahiptir ve atmosferik viskozitesi azalmaktadır.

Besleme stoğu 500 °C'nün üzerine çıkacak kadar ısıtılır ve bunun ardından yaklaşık 9,65 barg'lık basınç altında tutulan bir tepkime odasına gönderilir. Bu reaktör adımının ardından, bu proses akışı parçalama tepkimelerini durduran bir soğutucu döngüsü akışı ile karıştırılır. Bunun ardından, elde edilen ürün basıncın azaltıldığı ve daha hafif ürünlerin buharlaşarak sistemden çekildiği bir flaşör ünitesine gönderilir. Hafif ürünler çeşitli fraksiyonların birbirinden ayrıldığı bir fraksiyonlama kulesine gönderilir. Dip ürünleri, bir kısmı reaktör odasından çıkan bu proses akışını soğutmak için geri dönüştürülen ağır artıktan oluşmakta olup diğer dip ürünleri ise genellikle artık yakıtına dönüştürülmek üzere karıştırılırlar.

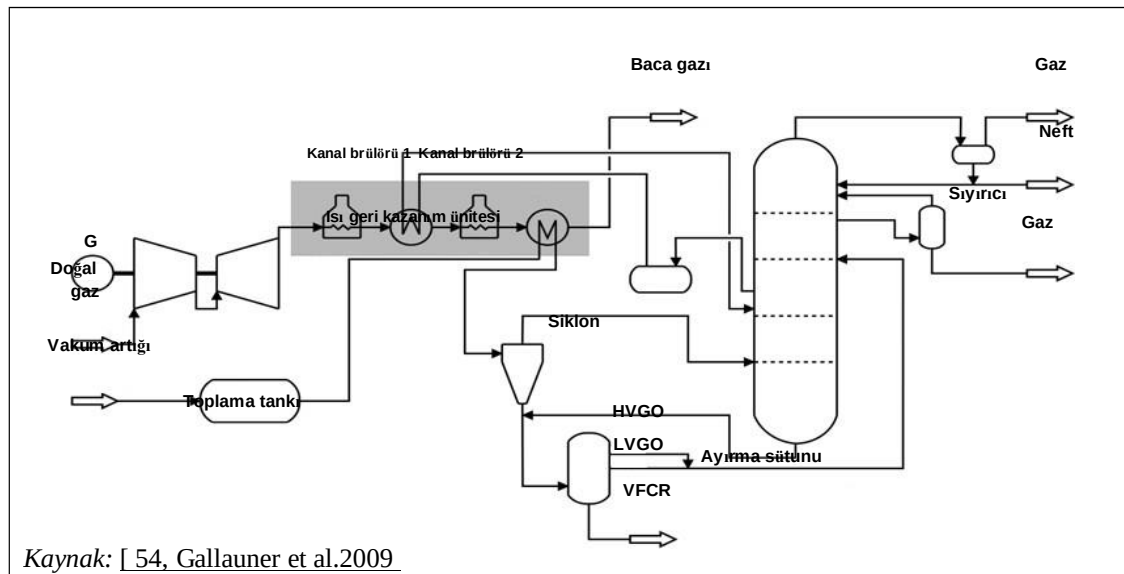
Visbreykır işlemlerinin “bobin ya da fırınlı parçalama” ve “sağanak parçalama” olmak üzere iki türü bulunmaktadır. Bobinli parçalamada yüksek fırın çıkış sıcaklıklarından yararlanılır (470 – 500 °C) ve tepkime süreleri bir dakika ila üç dakika arasında değişirken sağanak parçalamada daha düşük fırın çıkış sıcaklıkları (430 - 440 °C) ve daha uzun tepkime süreleri uygulanır. Elde edilen ürün verimleri ve özellikleri benzerdir. Fırınlı visbreykır için sıklıkla 3 - 6 aylık çalışma süreleri uygulanırken sağanak visbreykır için bu süre 6 - 18 aydır.



Şekil 2.33: Visbreyking ünitesi için basitleştirilmiş süreç akış şeması

2.22.2 Termal gaz yağı ünitesi

Termal gaz yağı ünitesi (TGU) vakum damıtma kalıntısının iki adımlı termal parçalama ve sonrasında gaz yağı ve petrol kesikleri olarak damıtılarak ayırma ile dönüştürülmesine imkan verir. Şekil 2.34'te gösterildiği gibi ilk termal parçalamadan sonra çıkan ürünler bir siklonda ayrılır. Gaz fazı ana damıtma sütununun flaş bölgesine götürülür ve istenen kaynatma aralıklarına göre ayrılır. Ağır gaz yağı (HVGO) ve flaş sütunundan vakum gaz yağı (LVGO) ikinci termal parçalayıcıda işlenir ve sütuna geri götürülür.



Şekil 2.34: Termal gaz yağı ünitesinin basitleştirilmiş prosesi

Vakumda hızla parçalanmış kalıntının (VFCR) yüksek bir sülfür içeriği vardır ve eğer uygun boyda baca gazı temizleme sistemi varsa ancak rafineri elektrik santralinde yakıt olarak kullanılabilir.

2.23 Yeni yüksek dönüştürme teknikleri

Yüksek sülfürlü akaryakıt (HSFO) azalan bir talep ve daha yüksek hacim ve kalitede orta damıtıklar için büyük bir talepten dolayı kalıntı yükseltilmesi rafineriler arasında büyük öneme sahiptir. Ek olarak hafif/ tatlı ve ağır/acı ham petroler arasındaki fiyat farkı operatörleri daha büyük hacimlerde ağır ham petrol işlemeye yönlendirmektedir.

Arıtıcılar ve mühendislik firmaları akaryakıt üretimini minimum yatırım ve işletme maliyetinde en aza indirmeyi hedeflemektedir. Kalıntı yükseltimi için mevcut seçenekler atmosferik (AR) veya vakum kalıntısı (VR) olsun işlenecek besleme, metal içeriği ve istenen dönüştürme seviyesine balıdır.

Herhangi bir teknolojik olmamış sadece kanıtlanmış teknolojilerde marjinal gelişmeler olmuştur. Son sonuçlar ünite içindeki entegrasyonun nasıl yapıldığına bağlı olacaktır.

Aşağıdaki tablolar kalıntı dönüştürme ve/veya değerlendirmesi için son zamanlarda gelişme kaydeden prosesleri özetlemektedir.

Tablo 2.12: Besleme ve kimyasal mühendislik yaklaşımıyla gruplandırılmış dönüştürme teknikleri

Besleme	Karbonun reddi	H ₂ ekleme	Kısmi oksidasyon
Vakum GO	FCC	H ₂ Parçalama	
Vakum artığı	Koklaştırma Vizbreyking SDA RFCC	ARDS/VRDS H-Oil HCK HDHplus	Gazlaştırma
Kaynak: EIPPCB incelemesi			

Tablo 2.13: Birkaç dönüştürme tekniğinin yaptığı son gelişme örnekleri

MET-Ref Bölüm	Teknik isimleri	Teknik tanım	Avantajlar	Sakıncalar
3	Solventle asfalt ayırma	Moleküler ağırlığa göre ayırır	Asfaltı giderilmiş yağdan kalıntı ayırır	Yüksek arıtma sonrası
5	FCC yükseltmesi	Daha iyi katalizörler daha ağır/ geniş besleme stokuna imkan verir		
	Kalıntı FCC/ Derin CC	Akışkan proses-aki aşamalı rejeneratör	Maliyet etkili	
7	Geciktirilmiş Koklaştırıcı	Düşük basınçlı düşük geri dönüştürme, düşük kok	Yüksek esneklik ve daha hafife daha yüksek dönüştürme	Çok su kullanır; adil fiyatta koku satmak daha zor ve yüksek sermaye maliyeti
10	IGCC/ Gazlaştırma		Atığın sentetik gaz olarak değerlendirilmesi	
10	Devridaimde Akışkan Yatak Brülör (CFB)	Düşük emisyonunda kok değerlendirmesi	Olası kojenerasyon	Katı madde elleçleme
13	Atmosferik artık DS	Optimize edilmiş katalizör kombinasyonu		Yüksek yatırım ve operasyon maliyeti
13	Vakum artığı DS	Daha yüksek ppH ₂		Yüksek yatırım ve operasyon maliyeti
13	Bulamaç HC	Faz katalizörü ve yükselmiş ısıyı dağıtır	Seçici dönüştürme, minimum kalıntı	
13	Kalıntı HC/ kabarcık yataklı HC	Sabit yatak + HT katalizör	Metal, sülfür CCR'ı azaltır yüksek damıtıklar üretir	
22	Visbreyking	Fırında hızlı ısı ve ısılatma bölgesinde belli kalma zamanı için parçalanmış	Azalmış vizkozite, daha düşük sermaye maliyeti	Yüksek arıtma sonrası, hafife düşük dönüştürme
22	Termal GO/ derin termal dönüştürme	Daha düşük sıcaklık, geri karıştırma için özel dahili	Seçici parçalama, daha düşük yatırım maliyeti	

2.24 İkincil ham madde olarak kullanılan harici atığın tasfiyesi ve değerlendirilmesi için teknikler

Sadece kendi kalıntılarını değil harici atıkları da değerlendiren rafinerilerde atık yağı geri dönüştürmek için oynanan giderek artan bir rol vardır.

Bazı atıklar AB rafinerilerinde aşağıdaki gibi besleme stoku olarak kullanılmaktadır.

- Atık yağın rafinajı

Değişik uygulamalardan kullanılmış yağ ilk önce toplanır ve sonra bir kısmı rafinerilere geri gönderilir. 2006'da AB'de geri dönüştürme çabası ham petrol besleme stokunun sadece %0,1'ini temsil etmekteydi ancak girişim büyümektedir.

Yağı geri dönüştüren en büyük son kullanıcı grubu otomobil tamir atölyeleri, yağlama yağlarının büyük endüstriyel tüketicileri (örneğin demir işleri, madenler, elektrik santralleri ve elektrik dağıtım ağları) ve büyük nakliye filolarıdır. Tablo 2.14 ülkeye ve miktarlara göre büyüklük sırasını göstermektedir.

- Asfalt sınıflarının atık lastiğinin geri dönüşümü

AB'de büyük hacimde tükenmiş araba lastiği vardır. Bazı proseslerde lastikler toza dönüştürülür ve sonra asfalt sınıflarına karıştırılır.

- Rafinerilerde hidrojenlenmiş atık yağ

Daha derinlemesine bir anlatım için Bölüm 6 (hidro) izomerleştirmeye bakınız. Yenilenmiş sülfür giderme üniteleri kullanarak hayvansal ve bitkisel yağın (atık) geri dönüşümünün bazı örnekleri vardır: örneğin Cepsa (İspanya) 2011'de başladı ve 100 000 m³/yıl üretim planlamaktadır. Yağ hidrojenlenir ve sonra dizel gazolin sınıflarına karıştırılır.

Tablo 2.14: Avrupa’da atık yağın yeniden rafine edilmesi

Üye Devlet	2006’da toplanan atık petrol (ton)	Atık petrolün damıtılması (ton)			
		Rafinaj (baz yağlar)	Yakma (kömürün yerine)	Yakma (ağır akaryakıtın yerine) (*)	Diğer/ bilinmeyen
Avusturya	39 596	12 396	24 700	2 500	
Belçika	60 000	15 000	500	25 000	19 500
Bulgaristan	17 000			1 200	15 800
Kıbrıs	4 300			4 300	
Çek Cumhuriyeti	32 867	986	4 800	27 081	
Danimarka	20 000	15 500	2 000	2 500	
Estonya	5 400		11 250	2 700	
Finlandiya	22 500		39 130	11 250	
Fransa	224 759	99 403	70 000	61 439	24 787
Almanya	525 000	135 000		295 000	25 000
Yunanistan	36 000	36 000			
Macaristan	27 823		6 000	7 823	14 000
İrlanda	20 000				20 000
İtalya	216 300	172 600		34 600	9 100
Letonya	11 000		5 500	5 500	
Litvanya	14 000		7 000	7 000	
Lüksemburg:	5 364	5 364		0	
Malta	1 200				1 200
Hollanda	50 000	18 000		32 000	
Polonya	76 500	63 500	3 000	10 000	
Portekiz	28 700	6 800	3 550	13 550	4 800
Romanya	27 663		9 500	16 147	2 016
Slovenya	3 967			3 499	468
Slovakya	15 000		6 000	9 000	
İspanya	216 045	140 084		74 362	1 599
İsveç	45 000	8 000	37 000		
Birleşik Krallık	350 000			270 000	80 000
Toplam:	2 095 984	728 633	232 630	916 451	218 270
Yüzde (%)	%100	%35	%11	%44	%10
(*) Doğrudan yakma ve basit arıtma dahil					
Kaynak: Oköpol tarafından alıntılanan GEIR 2008 – 2008					

2.25 Emisyonların azaltılması için teknikler

Bir rafineride kullanılan üretimle ilgili olmayan çok sayıda teknik bulunmaktadır. Özellikle, havaya, suya ve toprağa salınan emisyonların denetlenmesine ve azaltılmasına yönelik tekniklerin bu belgenin kapsamına girmektedir. Bu tekniklerden bir çoğunun tanımı CWW MET-Ref'te bulunabilir [6, COM 2003] [REFERENCE BOOKMARK 8787](#). Bu teknikler, tipik olarak MET'in belirlenmesinde göz önünde bulundurulabilecek teknikler olduğundan ve bundan dolayı da 4. Bölümde analiz edilecek olduğundan bu bölümde tanımlanmamıştır. (Bakınız Bölüm 4.23 ve 4.24).

Bazı önleyici teknikler ve birincil önlemler de uygulanabilse bile diğerleri meyanında NO_x, partikül maddeler, H₂S, SO₂, diğer sülfür bileşikleri ve VOC gibi kirlilik yapıcı maddeler tipik olarak boru sonu teknikleri ile azaltılmaktadır. Bir rafineri dahilindeki en büyük sistemlerden biri, rafineri genelinde üretilen H₂S'in azaltılmasıyla ilgili sistemlerdir. Rafinerilerdeki bu sistemler tipik olarak bir amin yıkama sistemi ve H₂S'in sülfüre dönüştürüldüğü ve bir yan ürünün elde edildiği bir sülfür geri kazanım ünitesi içerirler.

Gaz yakma bacaları da güvenlik ve çevresel nedenlerle bir rafineri dahilinde kullanılan bir diğer tekniktir. Kokunun ve gürültünün azaltılmasına yönelik teknikler de rafinerilerde kullanılmaktadır. Gaz yakma bacası sistemleri hakkında daha fazla bilgi CWW MET-Ref'te bulunabilir [6, COM 2003].

Çoğu rafineri deşarjdan önce boru sonu atık su arıtma tesisleri kullanarak atık suyu yerinde arıtır. Ancak birkaç rafineri tesis dışı atık su arıtma hizmeti kullanır. Hem tesiste hem de tesis dışındaki atık su arıtma tesisleri alan ortama deşarj edilen kirletici miktarını azaltır.

Rafineriler aynı zamanda katı atıklar da üretmektedir. Bunların bazıları rafineri içinde geri dönüştürülürken diğerleri (ör: katalizörler) uzman firmalar tarafından geri dönüştürülmekte ve diğerleri ise tasfiye edilmektedir. Toprak kirlenmesini önleme teknikleri de rafineri genelini ilgilendiren tekniklerdir.

3 GÜNCEL EMİSYON VE TÜKETİM SEVİYELERİ

Bu bölüm, bu belgenin kaleme alındığı tarihte (2009-2013) mevcut tesisatlarda bulunan emisyon ve tüketim seviyelerine ilişkin veri ve bilgi sunmaktadır. Bu konu birçok türde ve ebatla rafineriyi kapsamakta olduğundan veriler oldukça geniş bir yelpazeyi yansıtmaktadır. Bu bölümün amacı, bir bütün olarak rafinerinin ve spesifik her bir prosesin emisyon ve tüketim seviyelerini mümkün olduğunca bir araya getirmektir. Sunulan veriler birçok durumda, emisyonların derişiminin ve yükünün tahmini olarak değerlendirilmesine olanak verecek ve bu da yetkili kurumun izin başvurusunda belirtilen bilgileri doğrulamak için izin düzenlemesine olanak verecektir.

Bölüm 3.1 bir bütün olarak Avrupa'daki rafinerilerin ana emisyonlarının ve tüketim seviyelerinin genel bir değerlendirmesini sunmaktadır. Rafinerilerdeki prosesler entegre edilmiş olduklarından verilen veri ve bilgiler diğer kısımlardaki emisyonları ve tüketim seviyeleri genelleştirilemeyecek niteliktedir.

Bölüm 3.2 ve 3.22 arasındaki bölümler bu belgenin kapsamı dahilinde bulunan çeşitli proseslere/faaliyetlere ilişkin emisyonları ve tüketim seviyelerini kapsamaktadır. Bölüm 3.23 ve 3.25 arasında sülfür geri kazanım ünitelerinden kaynaklanan emisyonlar da dahil olmak üzere emisyonların azaltılması için kullanılan tekniklerin uygulanması sırasında oluşan emisyonları kapsamaktadır. Bu bölüm, rafinerilerde tipik olarak uygulanan izleme sistemlerini kapsayan ve bunların uygulanması ile ilgili bazı değerlendirmeler içeren izlemeye ilişkin bir alt bölümle sonlanmaktadır.

3.1 Bir bütün olarak mevcut emisyon ve tüketim seviyeleri

Rafineriler çok büyük miktarlarda hammaddenin ve ürünün işlendiği sanayi bölgeleri olup aynı zamanda yoğun bir biçimde enerji ve su tüketirler. Rafineriler depolamadan arıtmaya kadar atmosfere ve suya ve potansiyel olarak toprağa salınan emisyonlar üretmektedir.

Bu bölümde bu üç ortama yayılan emisyonlar ve bunları etkileyen kirlilik yapıcı maddeler ele alınmış olup tüm rafineri proseslerinden kaynaklanan emisyonların bir özetidir. Bölüm 1 (Kısım 1.4'te) çevreyle ilgili temel sorunlar rakam verilmeksizin belirtilmiştir. Bu kısım, rafineri emisyonlarının niceliğini ortaya koymayı hedeflemektedir.

Her ne kadar petrol rafinerilerine giriş yapan temel hammadde ham petrol olsa da, rafinerilerde çok fazla sayıda kimyasal kullanılmakta ve üretilmekte olup bunların bir kısmı, üniteleri, havaya salınan emisyonların, atıksuyun ve havaya salınan emisyonların deşarjı olarak terk etmektedir. Kirlilik yapıcı maddeler tipik olarak amonyak (NH_3), karbon dioksit (CO_2), karbon monoksit (CO), hidrojen sülfid (H_2S), metaller, nitrojen oksitler (NO_x), partikül maddeler, harcanmış asitler (ör: HF , H_2SO_4), sülfür oksitler (SO_x), uçucu organik bileşikler (VOC) ve çok sayıda organik bileşik (bunların bazıları son derece toksiktir) içermektedir.

Şekil 3.1'de bir rafineride tüketilen ve rafineriden yayılan maddelerin basitleştirilmiş örneği verilmiştir. Bu şekil sadece rafinaj prosesleri ve faaliyetlerinin üretmesi olası olarak saptanmış olan 90'dan fazla özel bileşik arasında tipik ana kirleticilere odaklanmıştır [161, USAEPA 1995]. Bunların çok büyük bir bölümü havaya salınan kirlilik yapıcılarıdır. Bu şekilde aralıklardaki düşük değerler azaltma teknikleri ve iyi çevre performansı ve uygulaması olan rafinerilere karşılık gelirken yüksek değerler tipik olarak azaltma tekniği olmayan rafinerilere karşılık gelmektedir.

Tablo 3.1 rafineri proseslerinin çevre heasplarını göstermektedir ve rafinerilerde bulunan farklı faaliyetlerden farklı ortamlara etkinin bir özetini sağlar.

Tablo 3.1: Rafineri proseslerinin çevre hesapları

Proses/ Fonksiyonel birim	Çevre kalemi						
	Hava	Atık su	Atık	Maddeler ve enerji	Atık ısı	Gürültü	Güvenlik
Önemli prosesler							
Teslimat	—	—	—	—	—	0	X
Yükleme	X	—	—	—	—	X	X
Depolama	X	0	X	0	0	—	X
Proses fırınları	X	—	0	X	X	X	X
Ayırma prosesleri							
Ham petrol atmosferik damıtma ünitesi	X	X	0	X	X	0	X
Vakum damıtma ünitesi	X	X	0	X	X	0	X
Gaz ayırma ünitesi	X	0	0	0	0	0	X
Dönüştürme prosesi							
Termal parçalama, vizbreyking	X	X	0	X	X	0	X
Geciktirilmiş koklaştırma	X	X	X	X	X	X	X
Katalitik parçalama	X	X	X	X	X	0	X
Hidro-parçalayıcı	X	X	X	X	X	0	X
Bitüm üfleme	X	X	X	X	X	0	X
Reformasyon	X	X	X	X	X	0	X
İzomerleştirme	X	X	X	X	X	0	X
MTBE üretimi	X	X	X	X	0	0	X
Alkilasyon	X	0	X	X	0	0	X
Rafinaj prosesleri							
Hidrojenle kükürt giderme	X	X	X	X	X	0	X
Tatlandırma	X	X	X	X	0	0	X
Gaz yıkama	X	0	X	X	0	0	X
Yağlama yağı üretimi	X	X	X	X	0	0	X
Ekstraksiyonlar							
-Solventler ile	X	0	0	X	0	—	X
- moleküler eleklerle	X	—	X	X	0	—	X
Diğer prosesler							
Sülfür tesisi	X	X	0	0	0	0	X
Gaz yakma bacası	X	X	0	0	0	X	X
Soğutma kulesi	X	X	0	0	0	0	0
Atık su arıtımı	X	X	X	X	0	—	0
Harmanlama üniteleri	X	X	0	0	0	—	X
Çıkış gazı temizliği /Egzoz gazı geri kazanım ünitesi)	X	X	X	0	0	0	X
NB: X: yüksek etki 0: küçük etk, - çok az veya hiç etki yok							
Kaynak: [222, UBA 2000]							

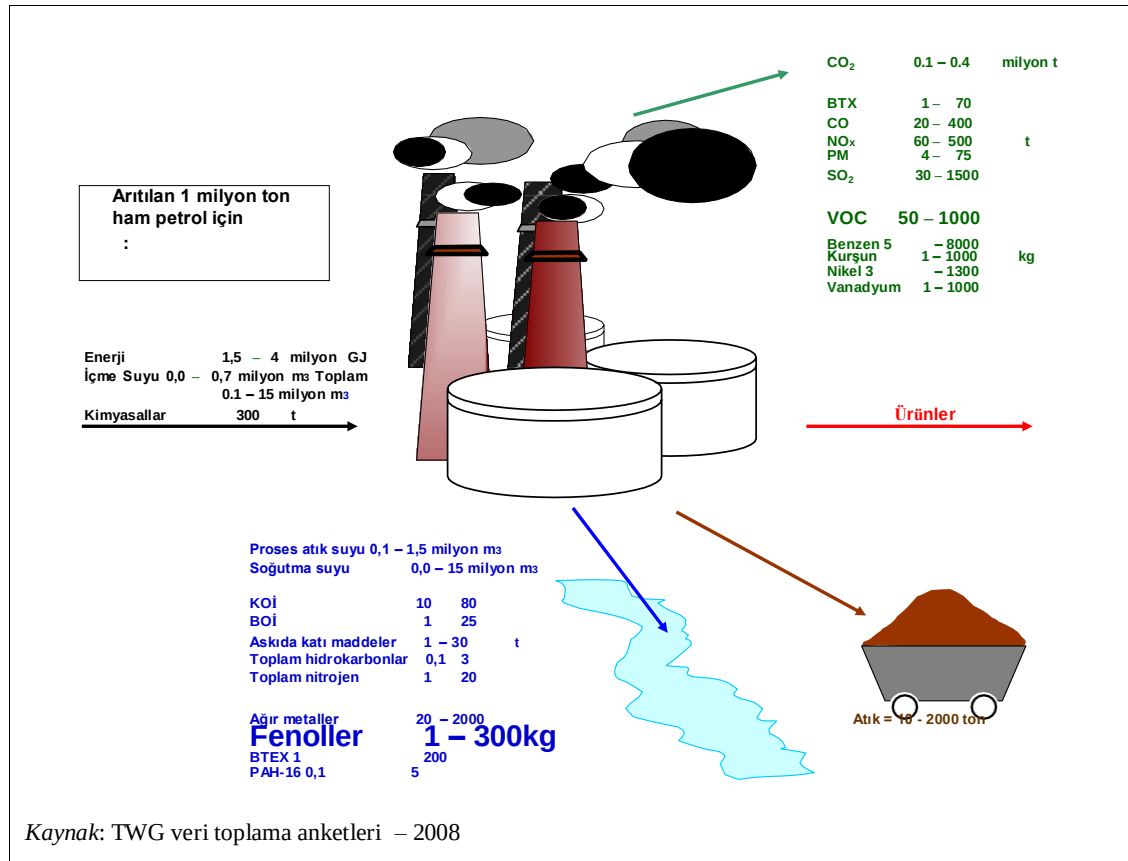
3.1.1 Rafinerilerdeki mevcut tüketim seviyeleri

3.1.1.1 Enerji

Genel bilgiler

Petrol rafine etmek en enerji-yoğun endüstrilerden biridir. ABD gibi bir ülkede rafinaj faaliyetleri endüstri tarafından tüketilen enerjinin %28'ini oluşturur.

Enerji yakma sistemi ve proses üniteleri için gereklidir. En büyük enerji kullanımı boy olarak 200 MW termal girdiye kadar olacak bir yakma tesisinde dahili ve harici yakıtlardır. Bazı rafineriler buhar ve elektriklerinin birazı için Kombine Isı ve Enerji (CHP) üniteleri kullanır. Bu gibi üniteler bir üçüncü tarafça çalıştırılabilir ve enerjilerinin bir kısmını ihraç eder. Ayrıca dahili rafineri yakıtları yerine ticari olanları kullanabilir. Katalitik parçalama gibi prosesler kokun yakılmasından verimli ısı geri kazanımı için dahili yakıtla tamamlanan enerji sağlayabilir. Ürünlerden sülfür çıkarma hidrojen üretimi gerektirdiği için enerji-yoğundur.



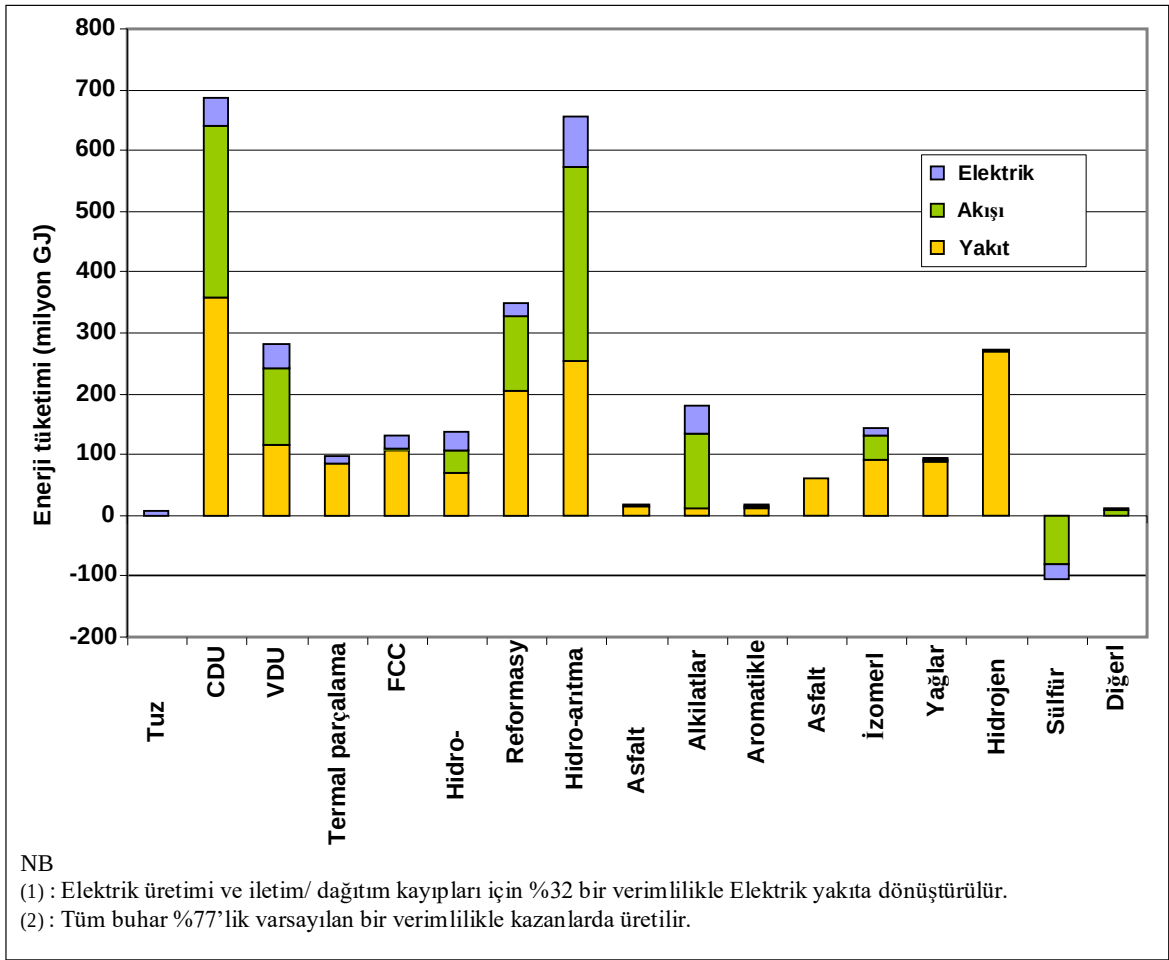
Şekil 3.1: Avrupa rafinerilerindeki belli emisyonlar ve tüketimlerini örneği

1,5 GJ/t ila 4,0 GJ/t arasında değişen ve ortalaması 2,75 GJ/t olan son yıllarda Avrupa rafinerilerinden bir örneğin esas özgül tüketim seviyeleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Alınan ham petrol besleme stokunun yaklaşık %3-9’u rafineride yakılır. Şekil 3.3’te gösterildiği gibi tesisin toplam CO₂ emisyonları özgül tüketim ile dar olarak ilişkilidir.

Sülfür giderme proseslerinin büyüyen etkisi

En büyük verimi olan prosesler enerji tüketimine egemendir; atmosferik damıtma ve daha az olarak vakum damıtma üniteleri birlikte bir rafinerinin toplam proses enerjisi tüketiminin %35-40’ını oluşturur. Ancak Şekil 3.2’den kaydedilebileceği gibi ortalama olarak bu enerjinin %20-25’inin hidro-arıtmada harcandığı gerçeğine bağlı olarak enerji tüketimi genel rafineri besleme stokundan geri kazanılan sülfürle de açıkça ilişkilidir.

Şekil 3.2, 2001’de çalıştırılan 146 rafineriden bir ortalama olarak hesaplanmış olarak tipik olarak ABD rafinerilerinde yapılan her ana proses için enerji tüketiminin dağılımını vermektedir [68, Worrell et al.2005]. Bu grafikte tüm veriler birincil enerji olarak ifade edilmiştir (grafik dipnotlarına bakınız).



Şekil 3.2: ABD'deki rafine etme prosesiyle dağılan tahmini primer enerji tüketimi

Tesis karmaşıklığının etkisi.

Şekil 3.3'te değerlerin büyük bir dağılımına rağmen en karmaşık tesislerin en yüksek özgül enerji tüketim seviyeleriyle ilişkili olduğu konusunda açık bir genel eğilim olduğuna dikkat etmek ilginçtir.

Doğal gazın kullanımı

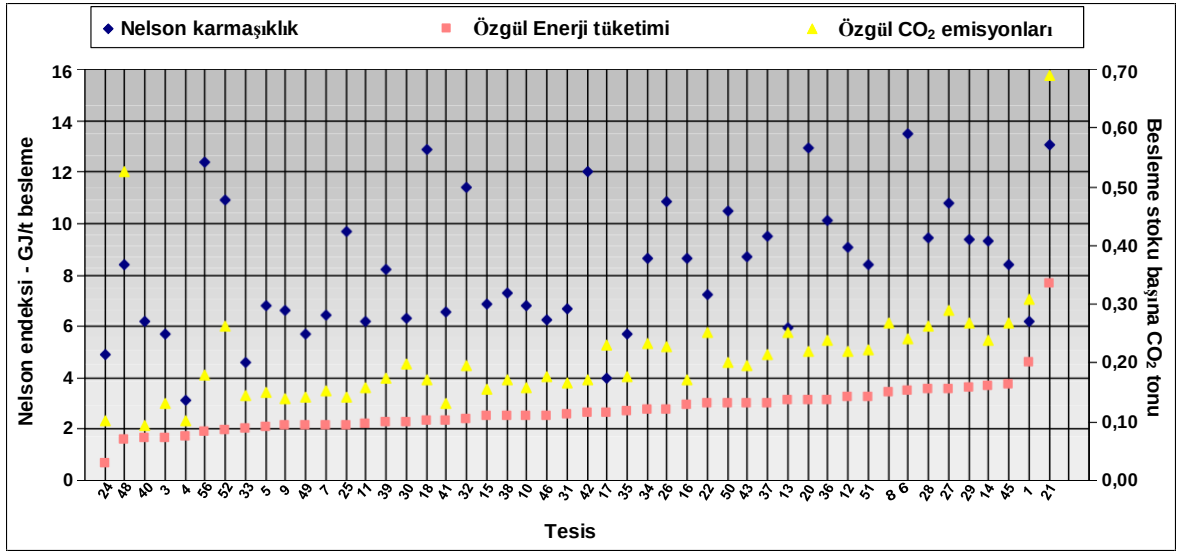
Gerekli enerjinin artan bir kısmı dış yakıtlardan ve özellikle bu 48 rafineriden 31'inde kullanılan (örneğin %64,5'i) doğal gaz tedarikinden gelir. Ortalamada doğal gaz ilgili tesislerin toplam tüketiminin %17'sini ve hatta %82'ye kadarını temsil eder. Şekil 3.4'de gösterildiği gibi toplam gaz yakıtlar (RFG + doğal gazın harici tedariki) ve özgül enerji tüketimi arasında görülür bir ilişki yoktur. Ancak doğal gazın en yoğun kullanıldığı rafineriler buharları için genellikle yeni CHP tesisleri çalıştırmaktadır; o zaman en büyük doğal gaz kullanımının en iyi özgül enerji tüketimi seviyeleriyle yakın ilişkide olması şaşırtıcı değildir.

Tablo 3.2: Seçilmiş AB rafinerileri için özgül enerji tüketimi ve ilgili diğer veriler

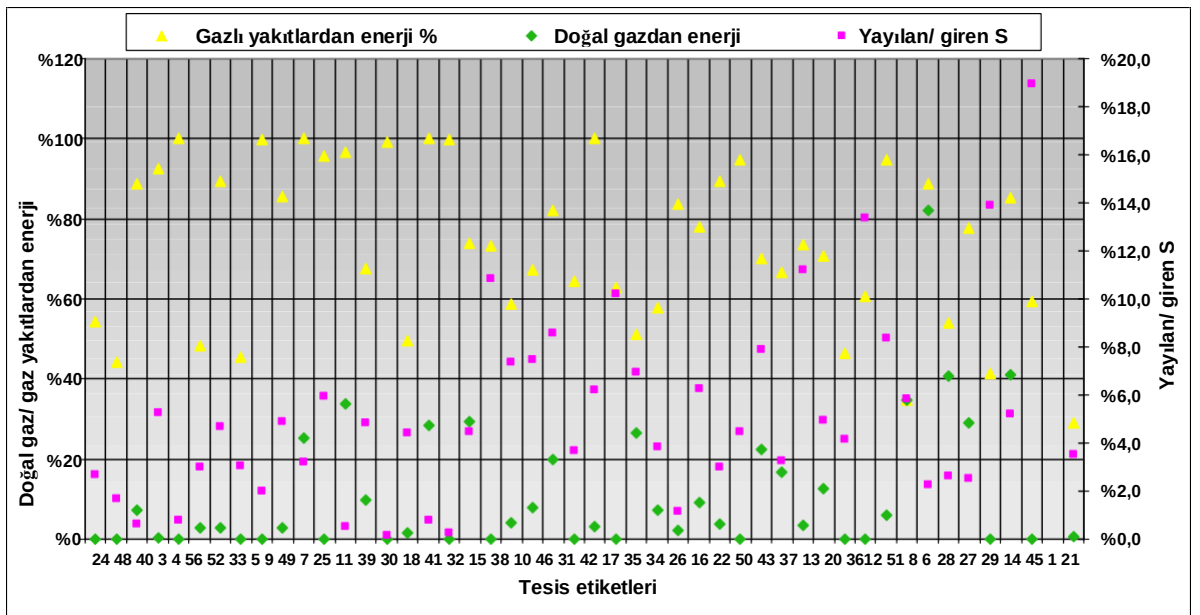
Anket ismi	Nelson endeksi	Rafine edilen toplam besleme stoku	Kullandanan net termal enerji	Özgül Enerji tüketimi	Özgül CO2 emisyonu	Doğal gaz/ toplam enerji	Toplam gaz yakıtlar/ toplam enerji	Yayımlı S/ S girişi (%)
N°		kt	10 ⁶ GJ	GJ/t	t/t	%	%	%
1	6,2	9 096	42,04	4,6	0,31	% 7 (*)	% 52(*)	Uygulanamaz
2	11,2	606	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,28	%1	%6	%3,8
3	5,7	3 483	5,85	1,7	0,13	%0	%92	%5,3
4	3,1	4 900	8,37	1,7	0,10	%0	%100	%0,8
5	6,8	2 772	5,75	2,1	0,15	%0	%100	%2,0
6	13,5	12 400	43,26	3,5	0,24	%82	%89	%2,2
7	6,4	3 268	7,05	2,2	0,15	%0	%96	%5,9
8		953	3,25	3,4	0,27	%35	%35	%5,9
9	6,6	5 727	12,11	2,1	0,14	%3	%86	%4,9
10	6,8	8 852	22,13	2,5	0,16	%8	%67	%7,5
11	6,2	9 350	20,41	2,2	0,16	%10	%68	%4,9
12	9,0	6 412	20,77	3,2	0,22	%0	%61	%13,4
13	6,0	5 303	16,45	3,1	0,25	%3	%74	%11,2
14	9,3	16 552	60,95	3,7	0,24	%41	%85	%5,2
15	6,9	4 858	12,09	2,5	0,15	%0	%73	%10,8
16	8,7	7 153	21,01	2,9	0,17	%9	%78	%6,2
17	4,0	728	1,94	2,7	0,23	%0	%63	%10,2
18	12,9	8 272	19,05	2,3	0,17	%28	%100	%0,8
19	5,1	3 359	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,11	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
20	12,9	9 243	28,92	3,1	0,22	%13	%71	%4,9
21	13,1	5 627	43,05	7,7	0,69	%1	%29	%3,5
22	7,2	8 635	25,71	3,0	0,25	%4	%89	%3,0
23	8,4	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	%0	%92	Uygulanamaz
24	4,9	8 653	5,84	0,7	0,10	%0	%54	%2,7
25	9,7	3 613	7,84	2,2	0,14	%34	%97	%0,5
26	10,8	10 193	28,10	2,8	0,23	%2	%84	%1,1
27	10,8	19 151	68,50	3,6	0,29	%29	%78	%2,5
28	9,4	14 251	50,25	3,5	0,26	%41	%54	%2,6
29	9,4	3 817	13,80	3,6	0,27	%0	%41	%13,9
30	6,3	10 490	24,07	2,3	0,20	%2	%50	%4,4
31	6,7	12 087	31,34	2,6	0,17	%0	%64	%3,7
32	11,4	5 886	14,23	2,4	0,20	%29	%74	%4,5
33	4,6	4 610	9,43	2,0	0,14	%0	%46	%3,0
34	8,6	10 462	28,81	2,8	0,23	%7	%58	%3,8
35	5,7	3 624	9,74	2,7	0,18	%27	%51	%7,0
36	10,1	5 622	17,63	3,1	0,24	%0	%46	%4,1
37	9,5	7 293	22,02	3,0	0,22	%17	%67	3,3 %
38	7,3	8 183	20,44	2,5	0,17	%4	%59	%7,4
39	8,2	10 098	22,98	2,3	0,18	%0	%99	%0,2
40	6,2	5 668	9,45	1,7	0,10	%7	%89	%0,6
41	6,5	3 942	9,10	2,3	0,13	%0	%100	%0,3
42	12,0	10 916	28,64	2,6	0,17	%3	%100	%6,2
43	8,7	15 474	46,57	3,0	0,20	%22	%70	%7,9
44	1,6	4 410	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,59	%0	%1	%5,2
45	8,4	10 050	37,80	3,8	0,27	%0	%59	%18,9
46	6,2	9 712	24,42	2,5	0,18	%20	%82	%8,6
47	11,6	11 871	25,19	Uygulanamaz	0,20	%0	%76	%11,6
48	8,4	6 900	10,85	1,6	0,53	%0	%44	%1,7
49	5,7	15 000	32,00	2,1	0,14	%25	%100	%3,2
50	10,5	4 620	13,88	3,0	0,20	%0	%95	%4,5
51	8,4	4 400	14,40	3,3	0,22	%6	%95	%8,4
52	10,9	4 990	9,77	2,0	0,26	%3	%89	%4,7
53	3,8	Uygulanamaz	6,20	Uygulanamaz	Uygulanamaz	%0	%91	Uygulanamaz
54	5,4	10 794	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,15	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
55	5,1	940	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	%0	%25	%0,7
56	12,4	6 276	11,81	1,9	0,18	%3	%48	%3,0
Değer sayısı	56	55	54	50	48	53	53	51

	Rafine edilen toplam besleme	Kullanılan net termal enerji	Özgül Enerji tüketimi	Özgül CO ₂ emisyonu	Doğal gaz/ gaz/ toplam enerji	Toplam gaz yakıtlar/ toplam enerji	Yayılmış S/ S girdisi (%)
	kt	10 ⁶ J	GJ/t	t/t	%	%	%
Minimum	606	2	0,67	0,10	%0,0	%0,9	%0,2
Maksimum	19 151	69	7,65	0,69	%82,3	%100	%18,9
Ortalama	7 436	22	2,75	0,22	%9,8	%70,5	%5,1
Toplam	401 544	1 075					
5. yüzde			1,67	0,106	%0,0	%27,4	%0,6
95. yüzde			3,73	0,395	%37,1	%100	%12,5

Uygulanamaz: Bu veriler TWG kullanımına sunulmamıştır.
Kaynak: 2009 haricinde (*) 2008 için toplanmış TWG verileri



Şekil 3.3: AB rafinerilerinin bir örneği için CO₂ emisyonları ve tesisin karmaşıklığıyla kıyaslanmış belli enerji tüketimi



Şekil 3.4: Özel enerji tüketiminin yükselen sırasıyla düzenlenmiş bir AB rafinerileri örneği için gaz yakıtlar kullanımı ve sülfür girdisinin dışarı verilen kısmı

3.1.1.2 Su

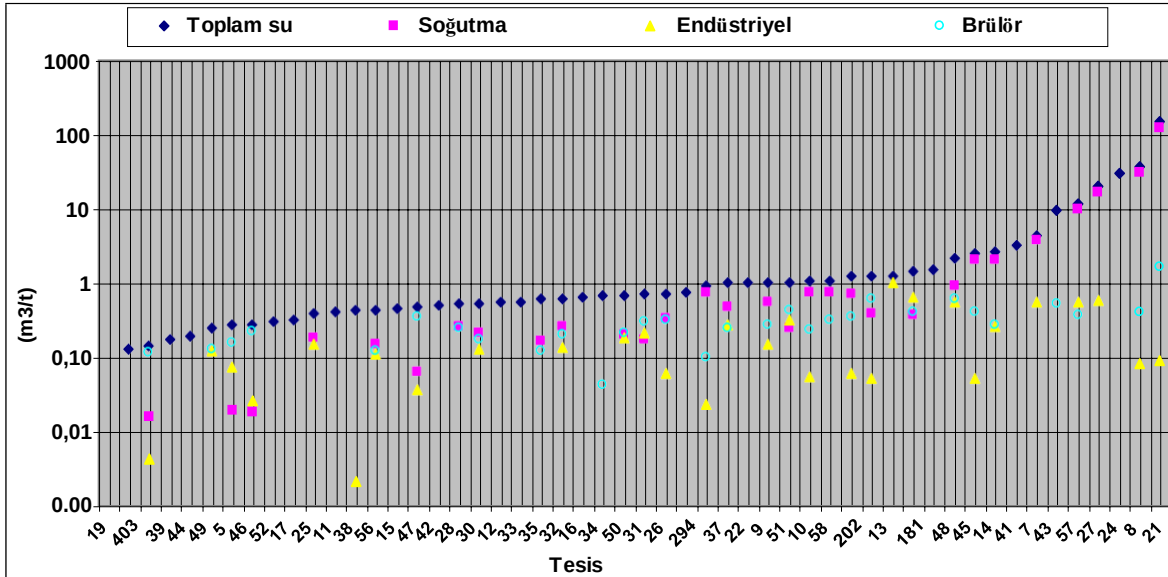
Su ve buhar esasen aşağıdakilerde kullanılır:

- Damıtma prosesi veya hidrokarbonların parçalanmasına yardımcı olmak için çeşitli rafineri prosesinde, atık buhar sistemlerinde, yıkama, temizleme, söndürme veya (buhar) sıyırma için. Tuz giderici petrol rafinerilerinde (baz yağ rafinerileri istisnası ile) atık suyun ana üreticisidir;
- Tank ve gaz yakma bacası mührü akaçları için;
- Temizleme çalışmaları için;
- Kazanlar ve CHP'ler için bir besleme stoku olarak buhar üretmek için;
- Soğutma sistemleri için.

Kalitatif bakış açısından ilk üç kullanım kategorisi AAT tarafından azaltılması gereken organik yükün ana kısmını üretir çünkü su hidrokarbonlarla doğrudan temasta olmuş olacaktır ve genellikle kirlenmiştir. Bu tür suya tipik olarak proses suyu denir. Diğer yandan kalitatif bakış açısından kullanılan su miktarı esasen rafineri türüne ve özellikle kullanılan soğutma sistemine bağlıdır: kapalı, açık, devridaimde veya açık-devre sistemler.

Bir Avrupa rafinerileri örneğinde asıl özgül su kullanımları Tablo 3.3'te gösterilmiştir. Bunun çoğu (verilerin %90'ı - 5.'den 95.'ci yüzdelere kadar) rafine edilen besleme stokunun 0,2 m³/t ile 25 m³/t'u arasındadır. En büyük kısmı (ortalamada %50) hala soğutma için kullanılmaktadır. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi tesis seviyesinde en yüksek özgül kullanımlar (1 m³/t'da fazla) her zaman en yüksek soğutma kullanımıyla belirlenir. Bunlar en fazla açık devre soğutma devreleri hala kullanımda olan kısımlarla ilişkilidir.

Şebekeden içme suyu ortalamada bu rafinerilerin toplam kullanımının %3'ünü temsil eder ama büyük oranda değişir. Bazı tesisler içme suyu kullanmazken diğer tesisler hijyen kullanımından başka amaçlar da dahil tamamen buna dayalıdır.



Şekil 3.5: Seçilmiş Avrupa rafinerilerinin özel su kullanımı verileri

Tablo 3.3: Bir grup Avrupa rafinerileri için su tüketimi verileri

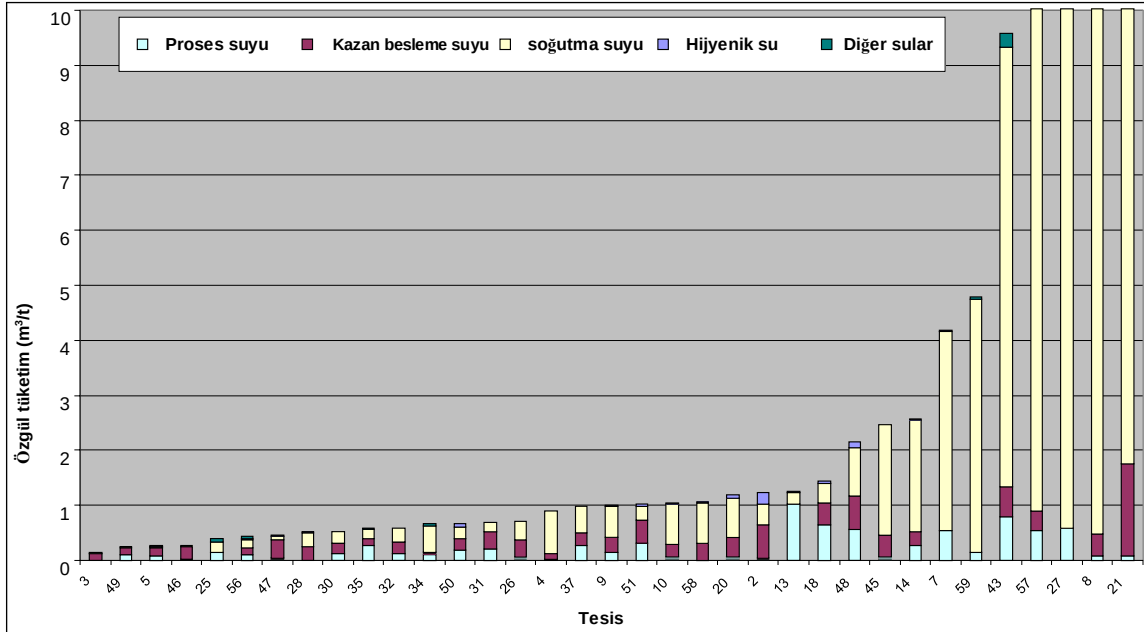
Tesis etiketleri	Nelson endeksi	Tüketilen toplam su	Özel su tüketimi	Endüstriyel prosesler için su			Brülör beslemesi için su			Soğutma sistemleri için su			Taze su kullanımının oranı		
		Mm ³ /yıl	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t
1	6,2	13,50	1,48	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz		
2	11,2	0,74	1,22	31 000	%4,2	0,05	360 000	%49	0,59	235 000	%32	0,39	41 750	%5,6	0,07
3	5,7	0,50	0,14	15 000	%3,0	0,004	412 000	%83	0,12	55 000	%11	0,02	495 500	%100	0,14
4	3,1	4,42	0,90	117 000	%2,6	0,02	500 000	%11	0,10	3 780 000	%86	0,77	25 000	%0,6	0,01
5	6,8	0,74	0,27	204 000	%27,5	0,07	432 000	%58	0,16	54 000	%7	0,02	743 000	%100	0,27
7	6,4	13,65	4,18	1 802 816	%13,2	0,55	Uygulanamaz			11 808 517	%86	3,61	41 200	%0,3	0,01
8	Uygulanamaz	35,81	37,56	79 504	%0,2	0,08	383 091	%1	0,40	34 845 753	%97	36,55	463 677	%1,3	0,49
9	6,6	5,79	1,01	873 560	%15,1	0,15	1 581 120	%27	0,28	3 162 240	%55	0,55	0	%0,0	0,00
10	6,8	9,20	1,04	477 856	%5,2	0,05	2 030 890	%22	0,23	6 649 878	%72	0,75	40 308	%0,4	0,00
11	6,2	3,77	0,40	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			3 766 686	%100	0,40
12	9,0	3,46	0,54	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			70 208	%2,0	0,01
13	6,0	6,58	1,24	5 384 185	%81,8	1,02	Uygulanamaz			Uygulanamaz			50 904	%0,8	0,01
14	9,3	42,47	2,57	4 351 435	%10,2	0,26	4 457 867	%10	0,27	33 576 647	%79	2,03	81 020	%0,2	0,00
15	6,9	2,16	0,44	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			274 169	%12,7	0,06
16	8,7	4,66	0,65	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			55 787	%1,2	0,01
17	4,0	0,23	0,31	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			226 180	%100	0,31
18	12,9	11,90	1,44	5 306 385	%44,6	0,64	3 297 800	%28	0,40	3 038 516	%26	0,37	255 746	%2,1	0,03
20	12,9	11,02	1,19	574 218	%5,2	0,06	3 232 352	%29	0,35	6 552 703	%59	0,71	0	%0,0	0,00
21	13,1	842,09	149,65	497 281	%0,1	0,09	9 447 040	%1	1,68	831 672 535	%99	147,80	474 469	%0,1	0,08
22	7,2	8,62	1,00	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			0	%0,0	0,00
23	8,4	17,97	Uygulanamaz	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			12 881	%0,1	Uygulanamaz
24	4,9	266,18	30,76	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			435 714	%0,2	0,05
25	9,7	1,40	0,39	547 000	39,0 %	0,15	Uygulanamaz			653 000	%47	0,18	547 000	%39,0	0,15
26	10,8	7,19	0,71	623 664	%8,7	0,06	3 162 240	%44	0,31	3 408 192	%47	0,33	7 194 096	%100	0,71
27	10,8	388,84	20,30	11 028 626	%2,8	0,58	Uygulanamaz			377 541 509	%97	19,71	11 294 307	%2,9	0,59
28	9,4	7,38	0,52	Uygulanamaz			3 510 671	%48	0,25	3 722 846	%50	0,26	0	%0,0	0,00
29	9,4	2,89	0,76	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			67 035	%2,3	0,02
30	6,3	5,54	0,53	1 358 440	%24,5	0,13	1 824 770	%33	0,17	2 274 000	%41	0,22	82 580	%1,5	0,01
31	6,7	8,35	0,69	2 595 498	%31,1	0,21	3 604 606	%43	0,30	2 144 738	%26	0,18	28 1 000	%3,4	0,02
32	11,4	3,51	0,60	799 098	%22,8	0,14	1 158 205	%33	0,20	1 509 710	%43	0,26	0	%0,0	0,00
33	4,6	2,56	0,55	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			1 465 000	%57,3	0,32
34	8,6	6,90	0,66	Uygulanamaz			441 049	%6	0,04	Uygulanamaz			6 902 700	%100	0,66
35	5,7	2,15	0,59	Uygulanamaz			451 435	%21	0,12	600 219	%28	0,17	551 648	%25,6	0,15

Tesis etiketleri	Nelson endeks	Tüketilen toplam su	Özel su tüketimi	Endüstriyel prosesler için su			Brülör beslemesi için su			Soğutma sistemleri için su			Taze su kullanımının oranı		
		Mm ³ /yıl	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t	m ³ /yıl	%	m ³ /t
37	9,5	7,14	0,98	1 952 263	%27,3	0,27	1 760 370	%25	0,24	3 415 251	%48	0,47	4 799 449	%67,2	0,66
38	7,3	3,46	0,42	17 000	%0,5	0,002	Uygulanamaz			Uygulanamaz			142 000	%4,1	0,02
39	8,2	1,75	0,17	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			0	%0,0	0,00
40	6,2	0,72	0,13	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			721 000	%100	0,13
41	6,5	12,41	3,15	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			1 171 395	%9,4	0,30
42	12,0	5,41	0,50	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			125 681	%2,3	0,01
43	8,7	148,39	9,59	Uygulanamaz			8 201 500	%6	0,53	Uygulanamaz			450 000	%0,3	0,03
44	1,6	0,85	0,19	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			14 100	%1,6	0,00
45	8,4	24,87	2,47	530 000	%2,1	0,05	4 016 000	%16	0,40	20 260 000	%81	2,02	35 000	%0,1	0,00
46	6,2	2,69	0,28	25 2 957	%9,4	0,03	2 200 270	%82	0,23	175 800	%7	0,02	59 697	%2,2	0,01
47	11,6	5,52	0,46	43 1 427	%7,8	0,04	4 076 298	%74	0,34	748 275	%14	0,06	262 800	%4,8	0,02
48	8,4	14,85	2,15	3 861 846	%26,0	0,56	4 214 512	%28	0,61	6 140 076	%41	0,89	8 713 325	%58,7	1,26
49	5,7	3,70	0,25	1 795 317	%48,5	0,12	1 909 028	%52	0,13	Uygulanamaz			3 704 345	%100	0,25
50	10,5	3,10	0,67	859 919	%27,7	0,19	984 095	%32	0,21	934 425	%30	0,20	0	%0,0	0,00
51	8,4	4,50	1,02	1 402 658	%31,2	0,32	1 837 388	%41	0,42	1 074 965	%24	0,24	2 337 675	%52,0	0,53
52	10,9	1,48	0,30	Uygulanamaz			Uygulanamaz			Uygulanamaz			34 124	%2,3	0,01
53	3,8	0,96	Uygulanamaz	557 000	%58,2	Uygulanamaz	400 000	%42	Uygulanamaz	Uygulanamaz			450 000	%47,0	Uygulanamaz
56	12,4	2,70	0,43	680 236	%25,2	0,11	768 017	%28	0,12	928 026	%34	0,15	0	%0,0	0,00
57	8,2	68,84	11,91	3 109 536	%4,5	0,54	2 073 024	%3	0,36	63 572 370	%92	11,00	84 802	%0,1	0,01
58	10,2	12,15	1,06	Uygulanamaz			3 613 982	%30	0,32	8 284 316	%68	0,72	248 923	%2,0	0,02
Değerler sayısı	57	53	51	31	31	30	31	31	30	30	30	30	52	52	50
Minimum:		0,23	0,13	15 000	%0,06	0,002	360 000	%1	0,04	54 000	%7	0,02	0	%0,0	0,00
Maksimum:		842	149,65	11 028 626	%81,8	1,02	9 447 040	%83	1,68	831 672 535	%99	147,80	11 294 307	%100	1,26
Ortalama:		39	5,89	1 681 185	%19,7	0,22	2 462 633	%32	0,33	47 760 617	%51	7,69	1 140 267	%23,3	0,16
5. yüzde		0,73	0,18	24 000	%0,36	0,013	391 546	%2	0,110	109 360	%9	0,019	0	%0,0	0,000
95. yüzde		196	25,53	5 345 285	%53,3	0,612	6 329 684	%78	0,603	236 255 396	%97	28,97	7 033 828	%100	0,659

Uygulanamaz: Bu veriler TWG kullanımına sunulmamıştır.

Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]

Şekil 3.6 bilgilerin tam olarak bulunabildiği Avrupa rafinerilerinin alt örneği için ana su kullanımlarının bir dağılımını Şekil 3.5'te kullanılan logaritmik ölçek yerine doğrusal ölçekte daha detaylı olarak vermektedir. Görülen artan toplam tesis kullanımına bakmaksızın sürekli su kullanımının bu tesislerin hepsinde kazan beslemesi ile ilişkili olduğudur. Ayrıca bu şekil kapalı devre soğutma sisteminin tesisin genel özgül kullanımı üstündeki faydalı etkisini açıkça göstermektedir.



Şekil 3.6: Bir Avrupa rafinerileri örneğinin özel su kullanımı dağılımı

3.1.2 Havaya salınan emisyonlar

Bir rafineriden havaya salınan başlıca emisyonlar CO₂, SO_x, NO_x, VOC ve partikül madde (toz, kurum ve bunlara bağlı ağır metal (temel olarak V ve Ni) emisyonlarıdır. Bununla birlikte, gürültü, koku, H₂S, NH₃, CO, CS₂, benzen, tolüen, dioksinler, HF ve HCl de havaya salınan emisyonlara katkıda bulunmaktadır. Bunlar tipik olarak, proses fırını ve kazan yığınları, rejeneratörler (FCC), valfler ve pompa contası gibi münferit birimlerden ve daha sınırlı bir kapsamda da gaz yakma bacalarından ve yakma üniteleri gibi kaynaklardan ortaya çıkarlar. Rafinerilerden havaya salınan emisyonların hesaplanmasına yönelik emisyon çarpanlarının belirlendiği bazı belgeler bulunmaktadır [181, USAEPA 1996], [172, MRI 1997] The E-PRTR yönetmeliği [74, EEA 2010] 2007'den beri rafinerilerin envanter yapmasını ve büyük sayıda maddenin emisyonlarını rapor etmelerini gerektirmektedir.

3.1.2.1 Karbondioksit emisyonları

Ham petrol içinde bulunan karbonun neredeyse tamamı, ham petrol kuyusundan üretildikten sonra CO₂'ye dönüşecektir. CO₂'nin küçük bir kısım (< %3 – 10) ham petrolün rafineride işlenerek pazarlanabilir ürünlere dönüştürüldüğü bu proses sırasında ürünlere dönüşecektir. Geri kalan kısmı ise arıtılan petrol ürünleri satıldıktan ve akabinde sanayinin çeşitli bölümleri ve özel tüketiciler tarafından tüketildikten sonra CO₂'ye dönüşecektir.

2007'de AB-27'deki petrol rafinerileri (Romanya ve Bulgaristan hariç) 135 MT kadar CO₂ yaymıştır. 1990'da bu rakam 115 Mt CO₂ idi. 1990 ve 2007 arasında CO₂ emisyonlarında %15 artış esasen ortalama tesis karmaşıklığında artış, rafinaj proseslerinin çeşitlenmesi ve daha derin olarak üründeki sülfürün giderilmesi ve dönüştürme ile bağlantılıdır.

Toplam sera gazı emisyonlarındaki petrol rafinajından CO₂ emisyonu payı 2007’de AB-15 seviyesinde %3 civarındaydı. Bireysel Üye Devlet seviyesinde %0,5 (İrlanda için) ila %5 (Hollanda için) civarında değişmekteydi.

Son yıllar için Avrupa rafinerilerinin bir örneğinin asıl özgül emisyonları Bölüm 3.1.1.1’de Tablo 3.2’de gösterilmiştir. En büyük kısım (5.’den 95. Yüzdelere kadar %90) 0,22 t/t ortalama ile işlenen besleme stokunun 0,11 - 0,39 aralığı içindeydi. Şekil 3.3’te gösterildiği gibi, en yüksek değerler genellikle en karmaşık tesislerle ilişkilidir.

Bireysel tesis seviyesinde kendi başlarına CO₂ emisyonları yıl başına 0,168 ile 5,547 milyon ton arasında değişmektedir. Ancak en düşük ve en yüksek emisyon Avrupa ortalamasına yakın olan neredeyse aynı CO₂ özgül emisyonları ile (0,28- 0,29 t/t) iki rafineriden kaynaklanmaktadır.

CO₂ için ana emisyon kaynakları proses fırınları ve kazanlar, gaz türbinleri, FCC rejeneratörleri, gaz yakma bacası sistemleri ve yakma üniteleridir.

3.1.2.2 Nitrojen oksit emisyonları

NO_x terimi – genel kabul görmüş şekliyle – sadece NO (nitrik oksit) ve NO₂ (nitrojen oksit) anlamına gelir. N₂O, FCC ve bazı SCR ünitelerinden çıkan baca gazlarında bulunabilmektedir. Birçok yanma prosesinde NO, toplam NO_x’in %90’ından fazlasına katkıda bulunur. Ancak atmosferde hızlı bir biçimde oksitlenerek NO₂’e dönüştüğü için NO emisyonları NO₂ olarak ifade edilir.

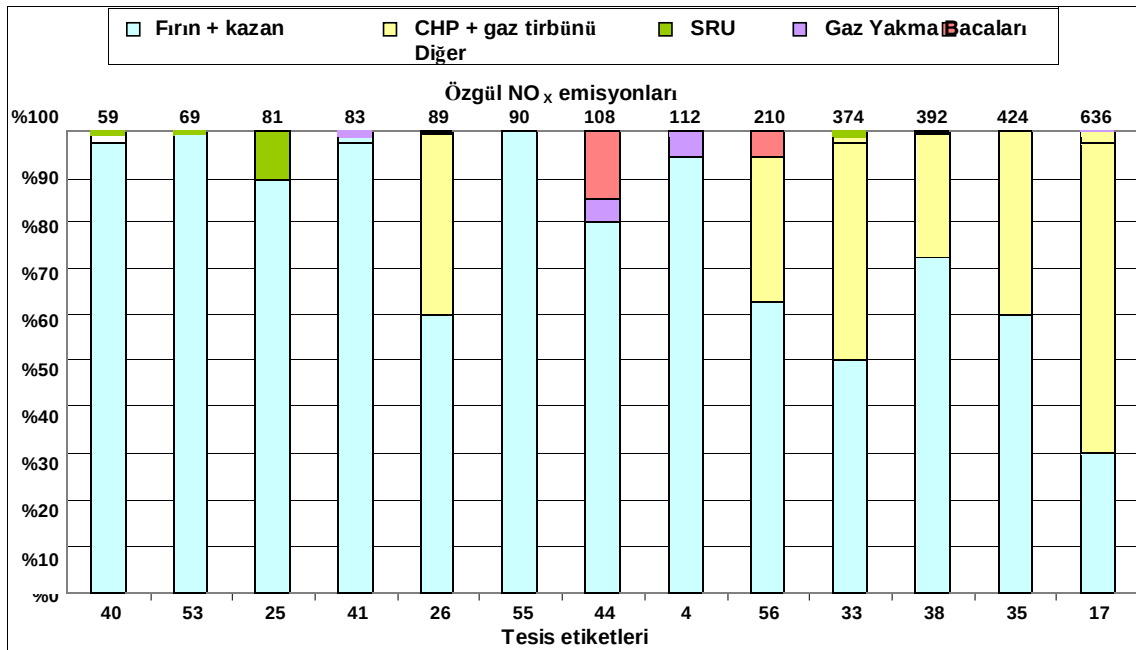
Katkıda bulunan prosesler ve üniteler

TWG tarafından toplanan bilgilere dayanarak Şekil 3.7 ve Şekil 3.8 Avrupa rafinerileri örneği içinde NO_x özgül emisyonları ve NO_x’a katkıda bulunan ana üniteler ve proseslerin tesis seviyesinde verilerini göstermektedir.. NO_x’un ana emisyon kaynakları yakma prosesleri, Yani proses fırınları ve kazanları, CHP ve gaz türbinleri, FCC rejeneratörleri ve daha az seviyede nihai atık gaz yakma üniteleri ve gaz yakma bacalarıdır. Ancak bu ünitelerin toplam tesis emisyonlarındaki ilgili ağırlıkları aynı şekillerde gösterildiği gibi oldukça değişkendir.

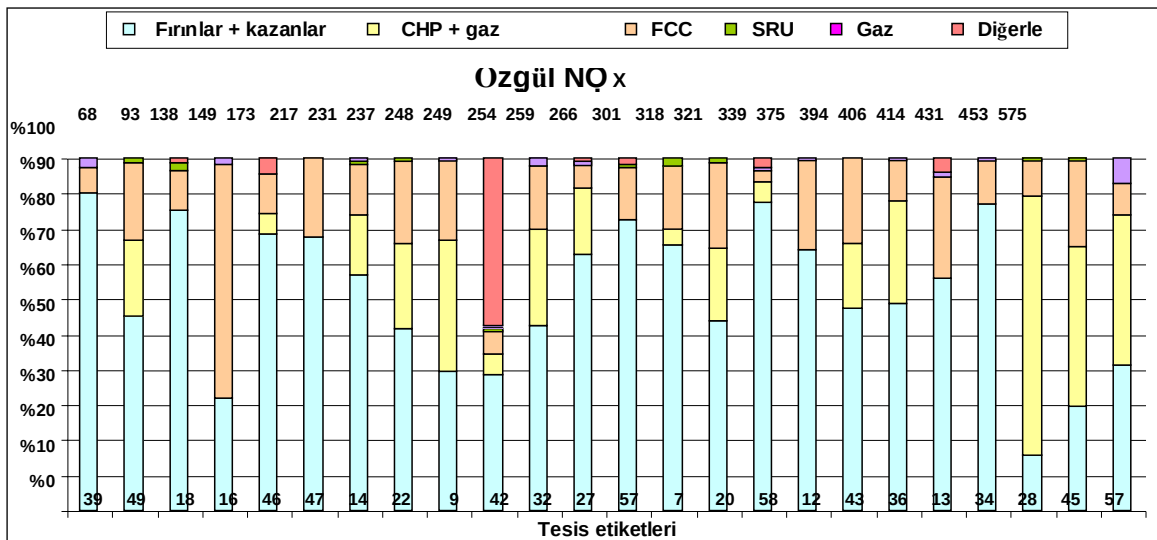
FCC ünitesi olmayan rafineriler durumunda önemli NO_x katkısı genellikle emisyonların %60-90 kadarını oluşturan fırınlar ve kazanlardan gelir. Bu, Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Bu gibi fabrikalarda çalıştırıldıklarında gaz türbinleri ve CHP NO_x emisyonlarının önemli bir kısmından (%30-50) sorumludur ve tesis seviyesinde en yüksek özgül emisyonlarla ilişkilidir. SRU ve gaz yakma bacaları genellikle emisyonların %5-10’undan azını oluşturur.

Bir FCC ünitesi içeren bir rafineri konfigürasyonu durumunda fırınlar ve kazanlar NO_x’a önemli katkıda bulunan üniteler olmaya devam eder ve FCC kendi başına %15-25’i temsil ederken tesis emisyonlarının %50-80’ini üretir. Şekil 3.8’de gösterildiği gibi kalanın çoğu yukarıda belirtildiği gibi rapor edilen en yüksek özgül emisyonla ilişkili olan CHP ve gaz türbinleri tarafından yayılır.

Koklaştırmacı çalıştırırken koklaştırma emisyonları da burada ‘diğer’ kategorisinde görülen çok önemli bir katkıyı (%40’a kadar) temsil eder.



Şekil 3.7: Özel emisyonlarının (beslemenin (g/t'u) bir işlevi olarak bir FCC ünitesi çalıştırmayan 12 Avrupa rafinerisi için NOX-a katkıda bulunan ilgili ağırlıkları



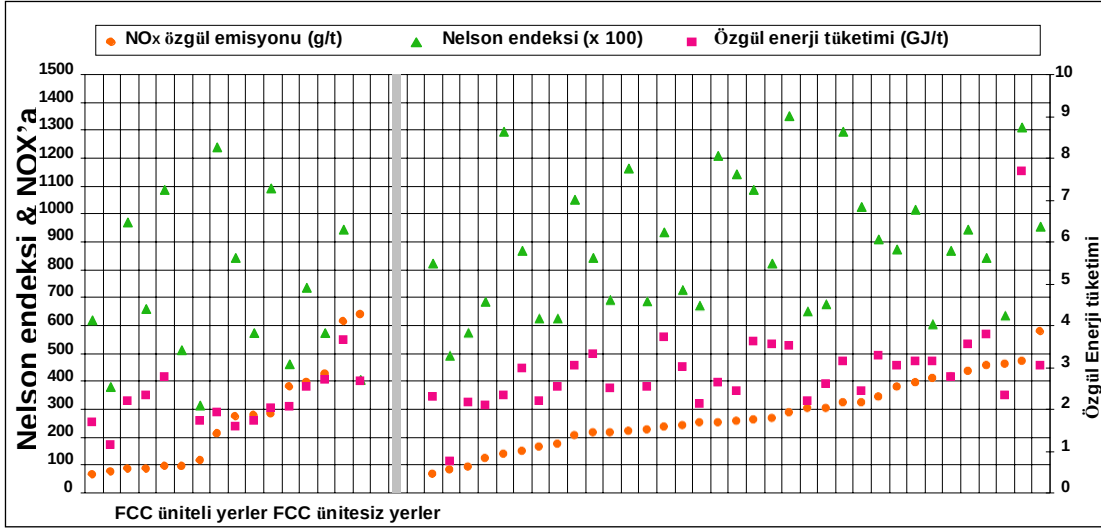
Şekil 3.8: Özel emisyonlarının (beslemenin (g/t'u) bir işlevi olarak bir FCC ünitesi çalıştıran 24 Avrupa rafinerisi için NOX-a katkıda bulunan ilgili ağırlıkları

Genel tesis konfigürasyonunun NO_x emisyonları üzerindeki etkisi

Şekil 3.9'da gösterilen tesis örneği için rapor edilen NO_x emisyonları aralığı 2007-2008 dönemi içinde yaklaşık yılda 100 - 6000 tondur. Bu rafinerilerin çoğunun (verilerin %80'i - 10.'dan 90. yüzdelere) 100 -450 g/t aralığında yayması ile NO_x 'un özgül emisyon aralığı işlenen ham petrolün milyon tonu başına 68 ila 575 ton arasında değişir. FCC olmayan rafinerilerin özel alt-grubu içinde elde edilen ortalama özgül emisyonlar 258 g/t işlenmiştir. Bu ortalama bir FCC çalıştıran alt-grup için sadece 269 g/t işlenmişe (%+4) artar. Bu nedenle FCC konfigürasyonlarının tesis seviyesinde NO_x emisyonları dikkat edilecek kadar artırdığı düşünülmemelidir.

Şekil 3.9 her biri yükselen özgül NO_x emisyonlarıyla sıralanmış olan Avrupa rafinerilerinin iki alt-grubu için Nelson endeksi dağılımı ve özgül enerji tüketimini göstermektedir. Nelson Endeksi ile ilgili görülür hiçbir ilişki görülmemektedir ve

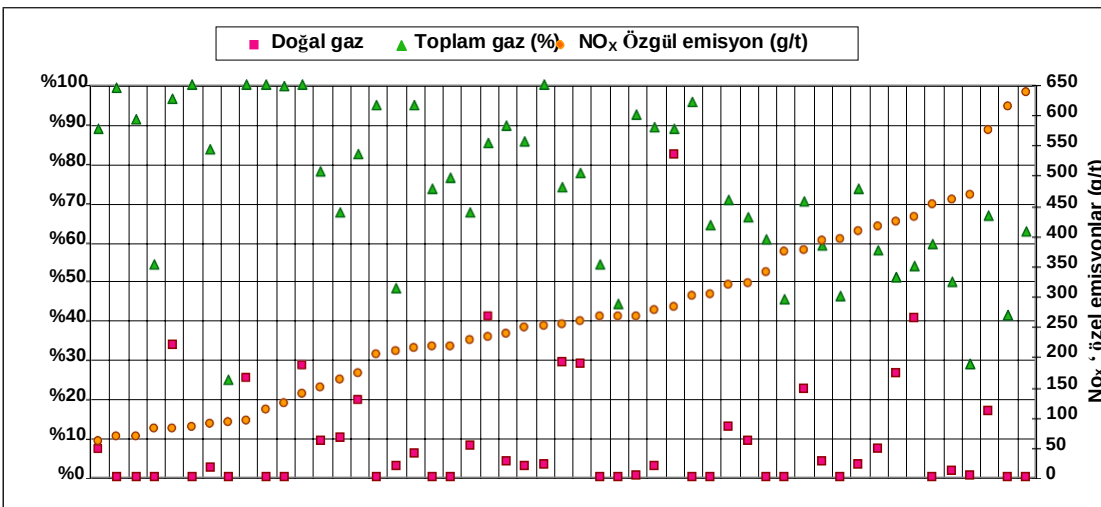
FCC olmayan tesisler ve FCC tesisleri için özgül NO_x emisyonları temel olarak aynı işlenen besleme stokunun 60- 600 g/t'ü aralığında gerçekleşmektedir. Ve her iki rafineri kategorisi için en yüksek özgül NO_x emisyonu açıkça en yüksek özgül enerji tüketimi ile ilişkilidir.



Şekil 3.9: Konfigürasyon, karmaşıklık ve özgül enerji tüketiminin NO_x Emisyonlar

Rafineri yakıtı karışımının NO_x emisyonu üzerinde etkisi

Rafinerilerden NO_x emisyonları yakıt tipi (yakıtın nitrojen veya hidrojen içeriği), yakma ekipmanı tasarımı, NO_x kontrol sistemi ve işletim şartlarına bağlıdır. FCC rejeneratörü baca gazı durumunda NO_x emisyonları genel olarak yüksek sıcaklıkta yakmalardaki havada içerilen nitrojenin müdahalesiyle üretilmiş termal NO_x değildir ve besleme stokunda içerilen nitrojenle doğrudan bağlantılıdır. Buna göre rafineriler arasında ve hatta farklı zamanlarda aynı rafinerideki farklı yakma tesisleri arasında NO_x emisyon seviyelerinde büyük farklar beklenebilir. Yine de NO_x emisyonları ve enerji sistemini başlatmak için gaz yakıtlar kullanımı arasında açık bir ilişki gösteren genel eğilimler görülebilir: Şekil 3.10'da gösterildiği gibi, 51 Avrupa rafinerisi örneği içinde NO_x özgül emisyonlarının en yüksek değerleri bu tesislerde kullanılan yakıt karışımında gaz yakıtlardan gelen en düşük enerji yüzdesiyle ilgilidir (bu gaz yakıtlarda nihai doğal gaz harici tedarikinin aldığı yere bakılmaksızın).



Şekil 3.10: Enerji tedariki olarak kullanılan gaz yakıtların tesis NO_x emisyonları üzerindeki etkisi

Tablo 3.4: Avrupa rafinerisi için NO_x emisyonları ve ana katkıda bulunan ünite verileri

Anket	Nelson endeksi	FCC? (evet=1)	Yıl	Toplam NOX	Nox'a özel emisyonlar	Fırınlar + kazanlar		CHP + Bağımsız gaz türbinleri		FCC		SRU		Gaz yakma bacası		Diğerleri	
				t/yıl	g/t	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%
40	6,2	0	2008	337	59	328	%97	-	-	-	-	7,7	%2,3	0,8	%0,2	0	-
53	3,8	0	2008	380	69 ⁽¹⁾	375	%99	-	-	-	-	3	%0,8	2	%0,5	0	-
25	9,7	0	2007	294	81	270	%92	-	-	-	-	24,2	%8,2	Uygulanamaz	-	0	-
41	6,5	0	2008	329	83	323	%98	-	-	-	-	2	%0,6	4	%1,2	0	-
26	10,8	0	2008	910	89	536	%59	366	%40	-	-	1,66	%0,2	5,75	%0,6	0	-
55	5,1	0	2008	85	90	85	%100	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
44	1,6	0	2007	476	108	389	%82	-	-	-	-	0	-	18	%3,8	69	%14,5
4	3,1	0	2008	548	112	523	%95	-	-	-	-	0	-	25	%4,6	0	-
56	12,4	0	2008	1 317	210	824	%63	431	%33	-	-	0	-	Uygulanamaz	-	61	%4,6
19	5,1	0	2008	773	230	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
48	8,4	0	2007	1 842	267	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
3	5,7	0	2006	931	267	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
2	11,2	0	2007	165	272	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
52	10,9	0	2008	1 384	277	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
33	4,6	0	2008	1 725	374	887	%51	814	%47	-	-	24	%1,4	Uygulanamaz	-	0	-
38	7,3	0	2008	3 208	392	2 316	%72	870	%27	-	-	0	-	22	%0,7	0	-
35	5,7	0	2008	1 535	424	927	%60	609	%40	-	-	0	-	Uygulanamaz	-	0	-
8	Uygulanamaz	0	2008	477	500	476	%100	-	-	-	-	-	-	Uygulanamaz	-	0	-
29	9,4	0	2007	2 337	612	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
17	4,0	0	2008	463	636	136	%29	318	%69	-	-	-	-	9	%1,9	0	-
23	8,4	0	2007	1 030	(²)	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
39	8,2	1	2008	687	68	620	%90	-	-	48	%7	0	-	19	%2,8	0	-
24	4,9	1	2007	694	80	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
49	5,7	1	2008	1 400	93	760	%54	300	%21	300	%21	20	%1,4	Uygulanamaz	-	0	-
5	6,8	1	2008	343	124	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
1	6,2	1	2008	1 203	132	Uygulanamaz	-	564	%47	53	%4	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
18	12,9	1	2007	1 144	138	959	%84	-	-	127	%11	20,7	%1,8	Uygulanamaz	-	17,65	%1,5
16	8,7	1	2008	1 064	149	340	%32	-	-	702	%66	0	-	21,28	%2,0	0	-
11	6,2	1	2008	1 512	162	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
46	6,2	1	2008	1 685	173	1 322	%78	101	%6	187	%11	-	-	Uygulanamaz	-	75	%4,5
54	5,4	1	2007	1 930	179	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
50	10,5	1	2008	944	204	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
51	8,4	1	2007	939	213	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
15	6,9	1	2007	1 049	216	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
47	11,6	1	2008	2 577	217	2 002	%78	-	-	575	%22	-	-	Uygulanamaz	-	0	-
10	6,8	1	2007	2 002	226	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
14	9,3	1	2008	3 831	231	2 554	%67	661	%17	540	%14	34	%0,9	42	%1,1	0	-
22	7,2	1	2007	2 047	237	1 052	%51	498	%24	481	%23	17,4	%0,8	Uygulanamaz	-	0	-
9	6,6	1	2008	1 418	248	557	%39	532	%38	324	%23	0	%0,0	4,9	%0,3	0	-
42	12,0	1	2008	2 723	249	1 056	%39	154	%6	178	%7	21	%0,8	21	%0,8	1 293	%47,5
32	11,4	1	2008	1 494	254	783	%52	410	%27	265	%18	-	%0,0	36	%2,4	0	-
27	10,8	1	2006	4 959	259	3 608	%73	920	%19	357	%7	14	%0,3	16	%0,3	44	%0,9
57	8,2	1	2008	1 535	266	1 261	%82	-	-	229	%15	13	%0,8	0,8	%0,1	28	%1,8
6	13,5	1	2008	3 508	283	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
7	6,4	1	2008	984	301	742	%75	43	%4	177	%18	22	%2,2	Uygulanamaz	-	0	-
31	6,7	1	2008	3 654	302	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
20	12,9	1	2007	2 942	318	1 589	%54	607	%21	706	%24	40	%1,4	Uygulanamaz	-	0	-
58	10,2	1	2008	3 667	321	3 201	%87	218	%6	122	%3	-	-	29	%0,8	98	%2,7

Anket	Nelson endeksi	FCC? (evet=1)	Yıl	Toplam	Nox'a özel emisyon	Fırınlr + kazanlar		CHP + Bağımsız gaz türbinleri		FCC		SRU		Gaz yakma bacası		Diğerleri	
				t/yr	g/t	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%
12	9,0	1	2008	2 175	339	1 608	%74	-	-	561	%26	-	-	Uygulanamaz	-	5,89	%0,3
43	8,7	1	2008	5 803	375	3 339	%58	1 068	%18	1 396	%24	0	%0,0	Uygulanamaz	-	0	-
36	10,1	1	2008	2 213	394	1 304	%59	644	%29	252	%11	0	%0,0	14	%0,6	0	-
13	6,0	1	2008	2 155	406	1 419	%66	-	-	618	%29	Uygulanamaz	-	27,6	%1,3	89	%4,1
34	8,6	1	2007	4 333	414	3 785	%87	-	-	542	%13	Uygulanamaz	-	22,27	%0,5	0	-
28	9,4	1	2008	6 147	431	968	%16	4 523	%74	626	%10	30	%0,5	-	-	0	-
45	8,4	1	2008	4 550	453	1 340	%29	2 080	%46	1 125	%25	10	%0,2	4	%0,1	0	-
30	6,3	1	2007	4 826	460	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
21	13,1	1	2007	2 634	468	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
37	9,5	1	2008	4 197	575	1 728	%41	1 792	%43	381	%9	1,2	%0,03	294,2	%7,0	0	-
Değerler sayısı		58	58	58	57	38	34	24	24	25	25	21	21	22	22	10	10
Toplam (kt):		-	-	111,5	-	46 292	-	18 523	-	10 873	-	306	-	639	-	1 781	-
Minimum:		-	-	85	59	85	%16	0	%0	48	%3	0	%0	0,8	%0,1	6	%0,3
5th Yüzde:		-	-	369	78	250	%29	52	%5	67	%5	0	%0,0	0,9	%0,2	11	%0,5
50th Yüzde:		-	-	1 923	249	943	%69	548	%27	357	%15	14	%0,8	19	%0,8	65	%3,4
95th Yüzde:		-	-	4 238	515	3 379	%99	2 037	%65	1 041	%28	34	%2,3	42	%4,5	755	%32,6
Maksimum:		-	-	6 147	636	3 785	%100	4 523	%74	1 396	%66	40	%8	294	%7	1 293	%47
(1) Üretim kapasitesinin %90'ına dayalı. (2) Rafine edilen yıllık besleme stoku TWG'nin kullanımına sunulmamıştır. Uygulanamaz Bu veriler TWG kullanımına sunulmamıştır. (-) Geçerli değildir. Kaynak: TWG veri toplama anketleri																	

3.1.2.3 Parçacık madde emisyonları

Partikül madde emisyonları (ağır metaller de dahil) insan sağlığı üzerindeki etkileri bakımından önemli bir sorundur. Ana emisyon kaynakları proses fırınları/ kazanları (temel olarak ağır (sıvı) akaryakıt yakan fırın/kazanlar), katalitik parçalama üniteleri, rejeneratörler, kok üniteleri, yakma üniteleri, kok giderme üniteleri ve fırınların ve gaz yakma bacalarının kurum üfleme ekipmanlarıdır. Gösterildiği gibi çoğu Avrupa rafinerisinde (43 tesislik bir örnek içinde 5. ve 95. yüzdelere) bulunan emisyon aralığı yılda yayılan yaklaşık 20'den 700 tona kadar olan parçacık maddelerdir ve bu işlenen milyon ham petrol tonu başına 4 ila 75 ton parçacık maddenin özgül bir emisyon aralığına karşılık gelir. Daha düşük emisyon değerleri önemli miktarda gaz yakan rafinerilerde veya etkin toz giderme cihazları (örneğin ESP) kullanıldığında elde edilebilir.

Tablo 3.5: 43 Avrupa rafinerisi için PM, PM₁₀ ve PM_{2.5} özgül emisyon aralıkları

Parçacık madde türü	Birim	Özgül yük		No
		5. - 95. Yüzde	50. yüzde	
PM (toplam)	g/t	4– 75	181	43
PM ₁₀	g/t	0,1– 45	15	25
PM _{2.5}	g/t	0,01– 12	4	4

Ham petroldeki önemli ağır metaller arsenik, cıva, nikel ve vanadyumdur. Nikel ve vanadyum damıtma sırasında kalıntılarda zenginleşir (bakınız Tablo 3.55 Bölüm 3.10.2) ve fırında yanmadan sonra veya yakma ile katalizörlerin rejenerasyonundan sonra ESP veya kumaş filtrelerle parçacık maddeyle alınır.

Avrupa rafinerilerinden toplanan metal emisyonları hakkında veriler Tablo 3.12’te gösterilmiştir.

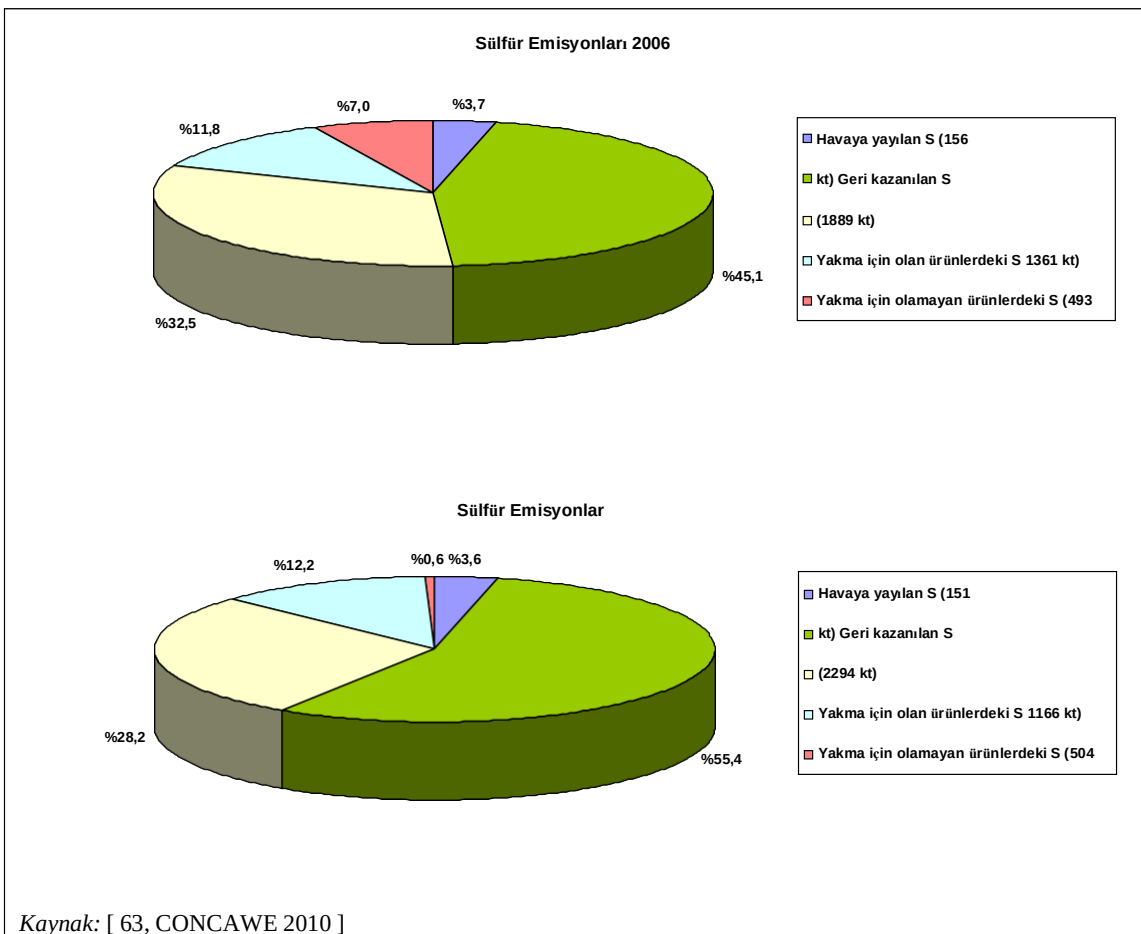
3.1.2.4 Sülfür oksit emisyonları

Atmosfere salınan sülfür emisyonu rafineriler için uzun zamandan beri önemli bir sorun olagelmıştır. Ham petrolün tümü sülfür bileşiklerini içermektedir. Bunun bir sonucu olarak rafineri yakıtlarının yakılması sırasında SO_2 ve SO_3 yayılmaktadır. Yakıtın sülfür içeriğiyle, yayılan SO_x miktarı arasında doğrudan bir bağlantı bulunmaktadır (örneğin; %1 oranında sülfür içeren bir yakıt, $1700 \text{ mg/Nm}^3 \text{ SO}_x$ ’luk bir baca gazı üretmektedir). Rafineride ürünlerden çıkarılmayan sülfür çeşitli ürünlerin içinde kalmakta ve çeşitli son kullanıcılar tarafından yakılarak SO_x ’e dönüşmektedir Enerji kullanımının bir sonucu olarak, yakıt tüketen rafineri benzer bir biçimde SO_x yaymaktadır. Ancak petrol rafinajında büyüyen bir harici enerji tedariki olarak doğal gaz normal olarak sülfür bileşiklerinin sadece eserlerini içerir.

Sülfür girdi/ çıktı kütlesi dengesi

Sülfür çıkışı dağılımı FCC ünitesi, fırın ve kazan çalıştırma modu, SRU ve hidro-arıtma ünitesi performansları ve yakma için olmayan ürünlerin toplam payına bağlı olarak büyük oranda değişebilir.

67 Avrupa rafinerisini (OECD’de rafine edilen ham petrol ve ara besleme stokunun %68’ine karşılık gelir) temel alan CONCAWE tarafından bir araştırmaya göre 4183 kt toplam sülfür girdisinden 156 kt sülfür havaya yayılmıştır (yani oksidasyondan sonra 312 kt SO_2); bu yayılan sülfürün %3,73’ünü ve geri kazanılan sülfürün %45,1’ini göstermektedir. Bakınız Şekil 3.11. 61 rafineriden 2010 veriyeye dayanan benzer bir araştırma geri kazanılan sülfür yüzdesinde %55,4’e bir artışı göstermektedir.



Şekil 3.11: Avrupa rafinerilerinin bir örneğinden ortalama sülfür çıkışı dağılımı

Ayrıca TWG tarafından toplanan bilgilere dayalı olarak Tablo 3.6, 49 Avrupa rafinerilik bir grupta kullanılan sülfür girdisi, özgül emisyonlar ve yakıtlar hakkında tesis seviyesinde verileri göstermektedir. Örnek içinde havaya yayılan sülfürün rafineri sülfür girdisinin medyan yüzdesi %4,4 ve SRU'lar tarafından geri kazanılan sülfürün medyan yüzdesi %44,7'dir (SRU'dan emisyonlar hakkında bakınız Bölüm 3.23.2). Bu iki değer Şekil 3.11'de gösterilen oranlara çok yakındır. Bu da CONCAWE araştırmasında yansıtıldığı gibi bu Avrupa örneğinin Avrupa küresel durumunu temsil ettiği manasına gelmektedir.

Tablo 3.6: 49 Avrupa rafinerileri örneği için sülfür dengesi ve özgül havaya emisyonlar

Anket (1)	Özgül SO ₂ (arıtılan g/t ham petrol) ⁽²⁾	Ham petroledeki sülfür (%)	Ara ürünlerdeki sülfür (%)	Besleme stokundaki sülfür girdisi	Harici yakıtlardaki sülfür girdisi	Toplam Sülfür girdisi (t)	RFG'deki sülfür (tonm)	Sıvı yakıttaki sülfür (%)	RFG/ Yakılan tonlam	Doğal gaz/ Yakılan tonlam yakıt	Toplam gaz/ Yakılan tonlam yakıt	Havaya yayılan sülfür/ girdi (%)
41	12	0,22	-	8 672	0	8 672	15	0,68	100	0	100	0,3
40	29	0,24	Uygulanamaz	12 984	0	12 984	19	0,40	82	7	89	0,6
39	34	1,10	Uygulanamaz	106 458	0	106 458	24	0,002	99	0	99	0,2
4	79	0,50	-	24 500	0	24 500	100	-	100	0	100	0,8
18	161	1,22	0,05	86 856	0	86 857	647	0,09	72	28	100	0,8
25	225	2,16	0,50	75 685	0	75 685	3 200	1,87	63	34	97	0,5
24	254	0,62	0,13	40 517	0	40 517	288	0,81	54	0	54	2,7
44	259	0,25	-	11 025	0	11 025	6	0,49	1	0	1	5,2
55	266	2,00	-	18 800	0	18 800	Uygulanamaz	0,35	25	0	25	0,7
3	268	0,25	0,30	8 816	0	8 816	168	0,40	92	0	92	5,3
26	304	1,30	-	132 506	3 522	136 027	516	-	81	2	84	1,1
49	322	0,50	-	75 000	0	75 000	950	-	75	25	100	3,2
6	428	1,00	0,80	118 020	19	118 039	20	0,80	6	82	89	2,2
48	435	1,30	-	89 700	0	89 700	20	Uygulanamaz	44	0	44	1,7
52	441	0,50	0,20	23 480	0	23 480	400	0,10	86	3	89	4,7
42	466	0,40	0,30	41 086	0	41 086	87	-	97	3	100	6,2
51	502	0,30	-	13 200	0	13 200	20	Uygulanamaz	89	6	95	8,4
5	514	1,30	-	36 036	0	36 036	500	1,00	100	0	100	2,0
33	518	0,85	-	39 185	0	39 185	1 300	0,67	46	0	46	3,0
22	540	0,90	-	77 715	0	77 715	100	1,60	85	4	89	3,0
50	639	0,70	1,20	32 940	0	32 940	500	0,96	95	0	95	4,5
15	667	0,30	0,50	14 946	0	14 946	500	0,37	73	0	73	10,8
28	678	1,30	Uygulanamaz	184 874	1	184 874	10	1,08	13	41	54	2,6
7	724	0,61	-	19 935	0	19 935	5	0,63	96	0	96	5,9
9	741	0,74	1,50	43 262	0	43 262	44	1,60	83	3	86	4,9
11	777	0,80	-	74 800	0	74 800	100	1,12	58	10	68	4,9
47	789	0,32	0,45	40 390	0	40 390	47	0,8	76	0	76	11,6
27	870	1,68	2,50	331 841	0	331 841	652	1,28	49	29	78	2,5
32	908	1,10	0,60	59 569	0	59 569	1 177	1,80	45	29	74	4,5
46	960	0,46	2,00	54 408	0	54 408	49	0,96	62	20	82	8,6
14	966	0,86	2,00	153 941	0	153 941	800	1,28	44	41	85	5,2
31	980	1,36	0,50	161 135	0	161 135	800	0,86	64	0	64	3,7
16	999	0,80	-	57 226	0	57 226	2	1,00	69	9	78	6,2
							000					
13	1 037	0,47	0,03	24 497	0	24 497	393	0,69	70	3	74	11,2
20	1 045	1,00	1,70	97 730	0	97 730	10	0,87	58	13	71	4,9
30	1 062	1,15	1,50	125 595	0	125 595	0	1,50	48	2	50	4,4
45	1 117	0,30	0,10	29 650	0	29 650	350	1,2	59	0	59	18,9
2	1 119	1,40	-	8 484	327	8 811	1	1,00	5	1	6	3,8
							000					
43	1 162	0,74	0,05	113 959	0	113 959	2 123	1,79	48	22	70	7,9
10	1 183	0,80	0,70	69 905	0	69 905	Uygulanamaz	1,90	60	8	67	7,5
36	1 210	1,65	0,50	82 303	0	82 303	0,76	1,0	46	0	46	4,1
37	1 242	1,91	-	139 304	0	139 304	49	1,46	50	17	67	3,3
12	1 271	0,30	1,85	30 474	0	30 474	50	1,30	61	0	61	13,4
17	1 370	0,67	-	4 878	0	4 878	16 300	1,12	63	0	63	10,2
35	1 443	1,04	Uygulanamaz	37 551	0	37 551	0	1,71	25	27	51	7,0
34	1 530	1,99	-	208 188	0	208 188	50	1,95	51	7	58	3,8
38	1 589	1,09	Uygulanamaz	88 233	0	88 233	4 900	1,40	55	4	59	7,4
21	2 417	3,10	2,30	157 588	34 220	191 807	380	1,26	29	1	29	3,5
29	2 564	1,05	Uygulanamaz	35 244	0	35 244	0	2,28	41	0	41	13,9

Anket (1)	Özgü SO ₂ (artılan g/t ham petrol)(2)	Ham petroldeki sülfür (%)	Ara ürünlerdeki sülfür (%)	Besleme stokundaki sülfür girdisi (3)	Harici yakıtlardaki sülfür girdisi (4)	Toplam Sülfür girdisi (t)	RFG'deki sülfür (ppm)	Sıvı yakıttaki sülfür (%)	Yakılan RFG/ toplam	Yakılan doğal gaz/ toplam yakıt (%)	Yakılan toplam gaz/ toplam yakıt (%)	Havaya yayılan sülfür/ girdi (%)
Değerler sayısı	49	49	26	49	49	49	47	43	49	49	49	49
Ortalama	798	0,95	0,86	71 900		72 677	865	1,06	61	9,8	71	5,2
5th Yüzde	52	0,25	0,035	8 729	0	8 813	0,228	0,125	9	0,0	27	0,5
50th Yüzde	741	0,85	0,5	54 408	0	54 408	100	1	61	3,0	74	4,4
95th Yüzde	1 565	2	2	175 378	204	189 034	2 877	2	100	38,2	100	12,7
(1) Atmosferik damıtması olmayan rafineriler hariç tutulmuştur. (2) Yakıt stoku özel bir ağırlık olmaksızın ham petrol ve nihai ara ürünlerin toplamı olarak hesaplanmıştır. (3) Bulunmadığında (3 tesis) ara ürünlerin sülfür içeriği tesis ham petrolüne eşit olarak var sayılmıştır. Uygulanamaz Bu veriler TWG kullanımına sunulmamıştır. (-) Geçerli değildir. Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]												

Katkıda bulunan ana prosesler ve üniteler

SO₂'nin ana emisyon kaynakları proses fırınları/kazanları, sülfür geri kazanım üniteleri, FCC rejeneratörleri, gaz yakma bacaları, atık su sıyırma ve yoğunlaştırılmaz çıkış gazı yakma üniteleri, kok giderme operasyonları ve kok kalsinasyonudur. Bu bölümde bahsedilmiş olan CONCAWE 2006 araştırması incelenen 67 rafineriden SO_x emisyonlarının ortalama dağılımını vermektedir ve bu Tablo 3.7'de gösterilmiştir.

Tablo 3.7: 67 Avrupa rafinerisi örneğinden bir ortalama olarak ana katkıda bulunan ünite tarafından SO₂ dağılımı

Aşağıdaki tarafından yayılan sülfür	Sülfür rafineri alımının yüzdesi	Rafineri SO ₂ emisyonlarının yaklaşık yüzdesi
Fırın/kazanlarda yakılan yakıt	%1,8	%48
FCC üniteleri	%0,4	%11
Sülfür geri kazanım üniteleri	%0,6	%16
Gaz yakma bacası	%0,7	%20
Çeşitli	%0,2	%5
Toplam:	%3,7	%100

Daha fazla detay için TWG anketleri kanalıyla toplanan tesis seviyesinde bireysel veriler 57 Avrupa rafinerisi için Tablo 3.8'de özetlenmiştir. Tablonun ilk bölümü FCC ünitesi çalıştırmayan tesisler grubuna karşılık gelirken FCC tesisleri bu tablonun ikinci kısmında toplanmıştır (bir sonraki sayfa). Bu veriler ana katkıda bulunan üniteler ve proseslere göre SO₂ emisyonlarının dağılımını göstermektedir.

Tablo 3.8: 57 Avrupa rafinerisi örneği için SO₂ emisyonları ve ana katkıda bulunan üniteler

Tesis etiketleri	Nelson endeksi	FCC? (evet=1)	Yıl	Toplam SO ₂	Yayılmış S/ S girdisi	Fırınlar + kazanlar		CHP'ler + Bağımsız gaz türbinleri		FCC		SRU		Gaz yakma bacası		Diğerleri	
				t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%	t/yıl	%
41	6,5	0	2008	49	%0,3	5	%10	Uygulanamaz	-	-	-	36	%73	8	%16	0	%0
25	9,7	0	2007	812	%0,5	568	%70	-	-	-	-	244	%30	0	%0	0	%0
40	6,2	0	2008	162	%0,6	158	%98	0	%0	-	-	4	%2	0,02	%0	0	%0
55	5,1	0	2008	250	%0,7	111	%44	Uygulanamaz	-	-	-	142	%57	Uygulanamaz	-	0	%0
4	3,1	0	2008	386	%0,8	76	%20	0	%0	-	-	0	%0	310,2	%80	0	%0
26	10,8	0	2008	3 101	%1,1	2 639	%85	289	%9,3	-	-	5	%0,2	169	%5	0	%0
48	8,4	0	2007	3 000	%1,7	Uygulanamaz		Uygulanamaz		-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
56	12,4	0	2008	5 022	%3,0	3 603	%72	1 351	%27	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	68	%1
33	4,6	0	2008	2 386	%3,0	1 746	%73	188	%8	-	-	452	%19	Uygulanamaz	-	0	%0
2	11,2	0	2007	678	%3,8	Uygulanamaz	-	-	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
52	10,9	0	2008	2 199	%4,7	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
44	1,6	0	2007	1 144	%5,2	429	%37	0	%0	-	-	Uygulanamaz	-	4,6	%0	711	%62
3	5,7	0	2006	932	%5,3	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
35	5,7	0	2008	5 228	%7,0	3 980	%76	2	%0,04	-	-	278	%5	870	%17	98	%2
38	7,3	0	2008	13 002	%7,4	9 737	%75	80	%0,62	-	-	2 006	%15	1 179	%9	0	%0
17	4,0	0	2008	997	%10,2	866	%87	49	%4,9	-	-	0	%0	82	%8	0	%0
29	9,4	0	2007	9 789	%13,9	9 637	%98	Uygulanamaz	-	-	-	0	%0	0	%0	0	%0
19	5,1	0	2008	981	Uygulanamaz	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
23	8,4	0	2007	4 818	Uygulanamaz	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	-	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
53	3,8	0	2008	675	Uygulanamaz	50	%7	0	%0	-	-	575	%85	50	%7	0	%0
39	8,2	1	2008	346	%0,2	38	%11	0	%0	68	%20	102	%29	138	%40	0	%0
18	12,9	1	2007	1 331	%0,8	304	%23	0	%0	42	%3	941	%71	0	%0	39	%3
5	6,8	1	2008	1 424	%2,0	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
6	13,5	1	2008	5 302	%2,2	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
27	10,8	1	2006	16 653	%2,5	8 337	%50	32	%0,19	2 630	%16	312	%2	4 955	%30	388	%2
28	9,4	1	2008	9 668	%2,6	152	%2	8 424	%87	251	%3	841	%9	0	%0	0	%0
24	4,9	1	2007	2 195	%2,7	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
22	7,2	1	2007	4 665	%3,0	1 621	%35	131	%2,8	1 110	%24	1 802	%39	Uygulanamaz	-	0	%0
49	5,7	1	2008	4 823	%3,2	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	3 200	%66	200	%4	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
37	9,5	1	2008	9 055	%3,3	4 706	%52	0	%0	303	%3	3 430	%38	616	%7	0	%0
21	13,1	1	2007	13 602	%3,5	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
31	6,7	1	2008	11 847	%3,7	5 098	%43	143	%1,2	896	%8	5 710	%48	Uygulanamaz	-	0	%0
34	8,6	1	2007	16 008	%3,8	11 587	%72	0	%0	2 137	%13	2 283	%14	0,2	%0	0	%0
36	10,1	1	2008	6 801	%4,1	3 470	%51	241	%3,5	941	%14	2 018	%30	Uygulanamaz	-	131	%2
30	6,3	1	2007	11 138	%4,4	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
50	10,5	1	2008	2 951	%4,5	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
32	11,4	1	2008	5 347	%4,5	4 193	%78	3	%0,06	708	%13	340	%6	103	%2	0	%0
57	8,2	1	2008	8 402	%4,6	2 781	%33	0	%0	2 243	%27	2 142	%25	244	%3	993	%12
11	6,2	1	2008	7 263	%4,9	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
9	6,6	1	2008	4 245	%4,9	1 560	%37	0	%0	986	%23	1 688	%40	11	%0	0	%0
20	12,9	1	2007	9 658	%4,9	3 537	%37	0	%0	4 911	%51	976	%10	231	%2	0	%0
14	9,3	1	2008	15 991	%5,2	9 475	%59	0	%0	2 121	%13	2 604	%16	1 791	%11	0	%0
7	6,4	1	2008	2 365	%5,9	733	31 %	0	%0	658	%28	943	40 %	31	%1	0	%0
42	12,0	1	2008	5 089	%6,2	113	%2	2	%0,04	970	%19	1 535	%30	449	%9	2 020	%40
16	8,7	1	2008	7 148	%6,2	2 525	%35	0	%0	864	%12	1 771	%25	336	%5	1 652	%23
10	6,8	1	2007	10 469	%7,5	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
43	8,7	1	2008	17 979	%7,9	9 218	%51	194	%1,1	3 779	%21	4 632	%26	156	%1	0	%0
51	8,4	1	2007	2 210	%8,4	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-
46	6,2	1	2008	9 326	%8,6	1 784	%19	0	%0	1 929	%21	1 331	%14	1 475	%16	2 807	%30

Tesis etiketleri	Nelson endeksi	FCC? (evet=1)	Yıl	Toplam SO ₂		Yayılmış S/ S girdisi		Fırımlar + kazanlar		CHPler + Bağimsız gaz türbinleri		FCC		SRU		Gaz yakma bacası		Diğerleri	
				t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%	t/yr	%
15	6,9	1	2007	3 239	%10,8	1 328	%41	0	%0	543	%17	582,9	%18	32,4	%1	753	%23		
13	6,0	1	2008	5 499	%11,2	1 591	%29	0	%0	602	%11	1 527	%28	167	%3	1 611	%29		
47	11,6	1	2008	9 365	%11,6	3 061	%33	0	%0	1 712	%18	1 096	%12	20	%0	3 477	%37		
12	9,0	1	2008	8 151	%13,4	5 903	%72	0	%0	1 652	%20	421	%5	166	%2	9	%0		
45	8,4	1	2008	11 230	%18,9	6 874	%61	0	%0	3 595	%32	760	%7	0	%0	0	%0		
54	5,4	1	2007	729	Uygulanamaz	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-		
1	6,2	1	2009	539	Uygulanamaz	23	-	454	-	62	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz	-		
58	10,2	1	2008	13 127	Uygulanamaz	11 264	%88	0,8	%0,01	262		724	%6	877	%7	0	%0		
Değerler No	57	-	57	51	39	39	35	35	27	25	38	38	33	33	39	39			
Minimum:	-	-	49	%0,2	5	%2	0	%0	42	%3	0	%0	0	%0	0	%0			
5th Yüzde:	-	-	327	%0,6	49	%7	0	%0	64	%3	0	%0	0	%0	0	%0			
Ortalama:	-	-	4 832	%5,1	4 050	%49	318	%4	1 451	%20	1 170	%23	438	%9	378	%7			
95th Yüzde:	-	-	15 994	%12,5	9 890	%89	608	%15	3 724	%47	3 610	%71	1 601	%34	2 099	%37			
Maksimum:	-	-	17 979	%18,9	11 587	%98	8 424	%87	4 911	%66	5 710	%85	4 955	%80	3 477	%62			
Uygulanamaz: Bu veriler TWG kullanımına sunulmamıştır. (-) geçerli değildir. Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]																			

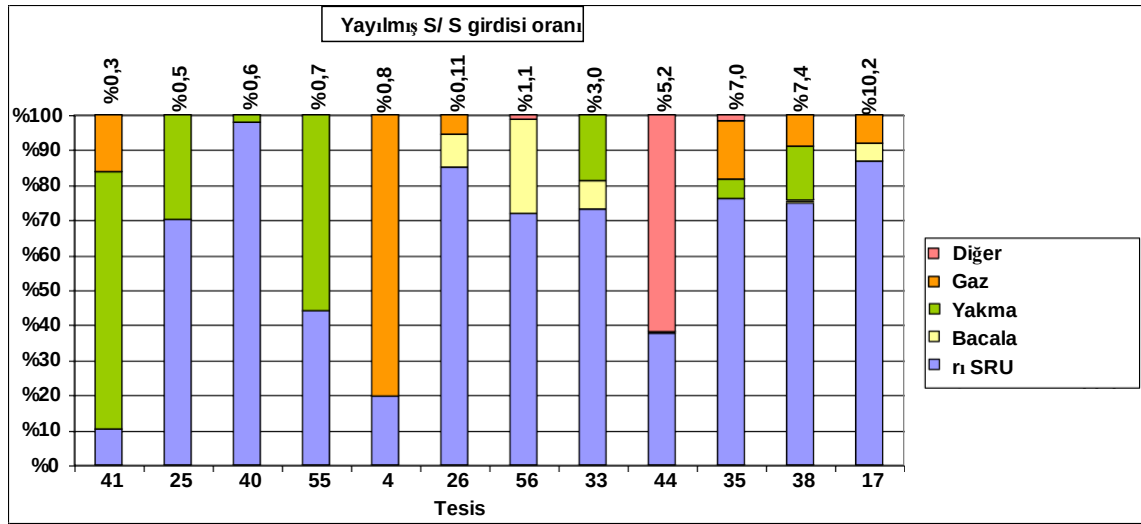
Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'te gösterildiği gibi bu rafineriler için hesaplanmış yayılan petrol/ girdi oranı ve farklı ana katkıda bulunan ünite veya proseslerinin ilgili ağırlıkları arasında ilk tesisler grubu (FCC çalıştırmayan) veya ikincisi (FCC içeren) için grafik olarak hiçbir görülür ilişki görülememektedir. Her iki durumda da fırın ve kazanlar en yaygın olarak ana katkı sağlayanlar olarak görülmektedir ve bu da Tablo 3.7'de gösterilen eğilimi teyit etmektedir. Eğer nihai CHP'ler ve müstakil gaz türbinlerini kapsayan bütün enerji sisteminden emisyonlar göz önüne alınırsa bu daha da gerçektir.

FCC çalıştıran seçilmiş rafineriler için bu ünite SO₂ tesis emisyonlarının oldukça sabit bir oranını, genellikle %15-30 içindekini üretmektedir. 'Diğer ' kategorisinde olan kaynaklar tarafından oynanan önemli rol de mevcut olduklarında kaydedilmelidir. Toplam Avrupa rafinaj emisyonlarına rapor edilen ortalama ağırlıkları düşük (Tablo 3.7'de gösterildiği gibi %5 civarında) olsa bile ilgili rafineriler için çoğunlukla bireysel tesis seviyesi SO₂ emisyonlarının önemli bir kısmını temsil etmektedir. Bu emisyonlar aşağıdakilerden gelmektedir:

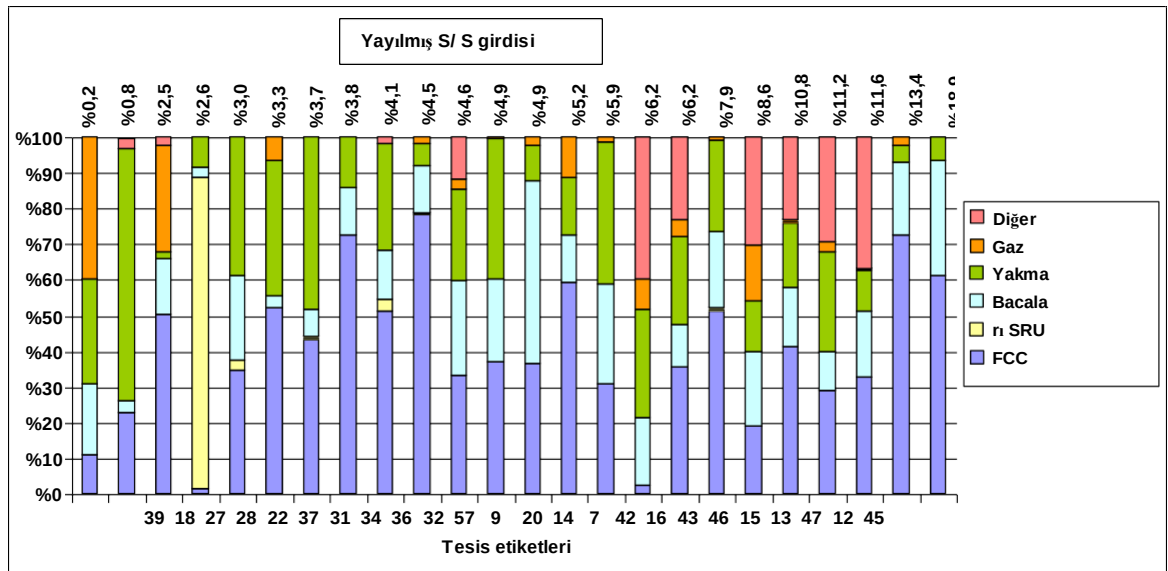
- Nihai olarak RFG arıtma sistemine geri dönüştürülmediklerinde atık su sıyırma ve/veya proses yoğunlaştırılmaz çıkan gazlarının yakılması;
- Bulunduğunda kok tesisleri ve özellikle yeşil kok kalsinasyonu;
- Teknik zorluklar veya önemli devreye alma/ devreden çıkarma olayları gibi normal çalışma şartlarının dışında olan rafineriler için çok önemli olabilecek gaz yakma bacalarının katkısı.

Ham petrol içeriği ve tesis rafinajı genel konfigürasyonunun etkisi

Avrupa rafinerilerinde sülfür çıkışının dağılımındaki tarihi gelişmeye bir genel bakış Tablo 3.9'da verilmiştir. Batı Avrupa rafinerilerinde 1970'lerin sonlarında %10'dan şimdi %45'ten fazlasına büyüyen ortalama sülfür geri kazanım yüzdelere de sunmaktadır. Bu tablo müşterilere satılan yanmaya gidecek olan petrol ürünlerinde sülfür içeriğinin (yakıtlardaki S) azalmalarını göstermektedir. Bu azalmaların rafinerilerin doğrudan sülfür emisyonları 1995'ten beri bir azalma gösterirken elde edildiği kaydedilebilir.



Şekil 3.12: Sulfür yayma/ girdi oranının bir işlevi olarak bir FCC ünitesi çalıştırmayan 12 Avrupa rafinerisi için SO₂-ye katkıda bulunan ilgili ağırlıklar



Şekil 3.13: Sulfür yayma/ girdi oranının bir işlevi olarak bir FCC 24 Avrupa rafinerisi için SO₂-ye katkıda bulunan ilgili ağırlıklar

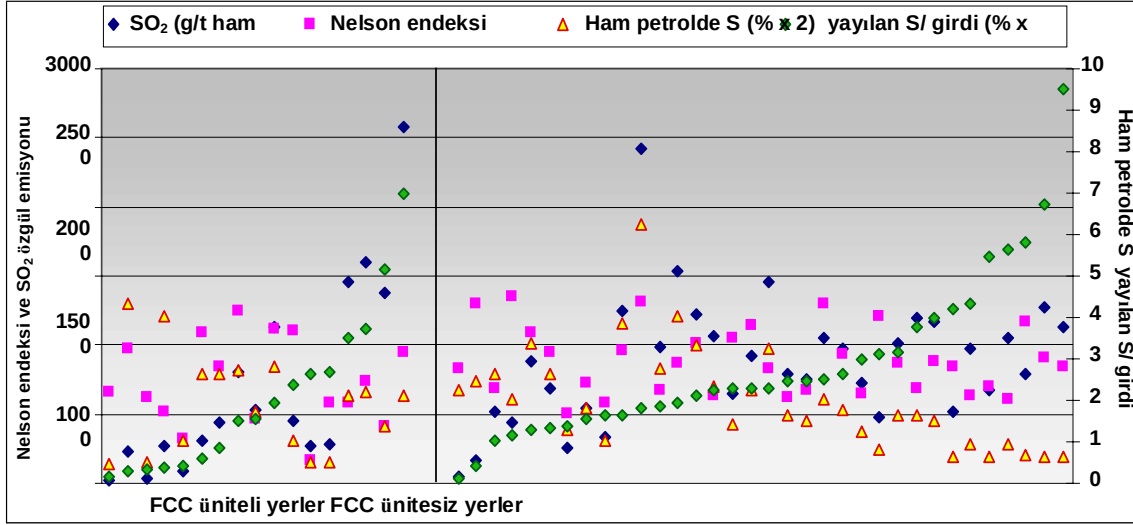
Tablo 3.9: Batı Avrupa rafinerilerinde sulfür dağılımında eğilimler (veriler kt/yr cinsinde)

Yıl	1979	1982	1985	1989	1992	1995	1998	2002	2006
Ham petrol girişi ⁽¹⁾	680 000	494 000	479 000	527 000	624 000	637 000	635 000	684 000	696
Ham petroldeki S ⁽²⁾ %	1,45				0,00				
Ham petroldeki S ⁽¹⁾	9 860	1.28	0.98	1.10	1.06	1.03	0.97	0.91	0.91
Geri kazanılan S ⁽²⁾ %	10,4	6 323	4 694	5 797	6 615	6 561	6 159	6 224	6 334
Havaya salınan S %	9,0	17.5	23.2	30.5	26.9	36.1	39.4	47.6	45.0
Yakıttaki S ⁽²⁾ %	90,7	12.2	11.2	9.1	7.9	8.6	7.2	5.5	3.7

(1) Tüm OECD Avrupa için
(2) Yıllık araştırmanın kapsadığı CONWAVE rafineri tesis örneğinden
Kaynak: [152, CONCAWE 1998] [63, CONCAWE 2010]

Şekil 3.14 51 Avrupa rafinerisi için ham petrol kalitesi (sulfürün %), tesis karmaşıklığı (Nelson Endeksiyle ölçülmüş) ve artırılan besleme stoğu miktarına rapor edilen özgül emisyonlar (SO₂ g/t) ve sulfürün toplam girişi

(Yayılan sülfür %/ girdi oranı) ile ilişkili çeşitli parametreler arasındaki etkileşimi göstermektedir. FCC ünitesi olması (34 tesis) veya olmamasına (17 tesis) göre mevcut veriler iki tesis grubunda gösterilmiştir.



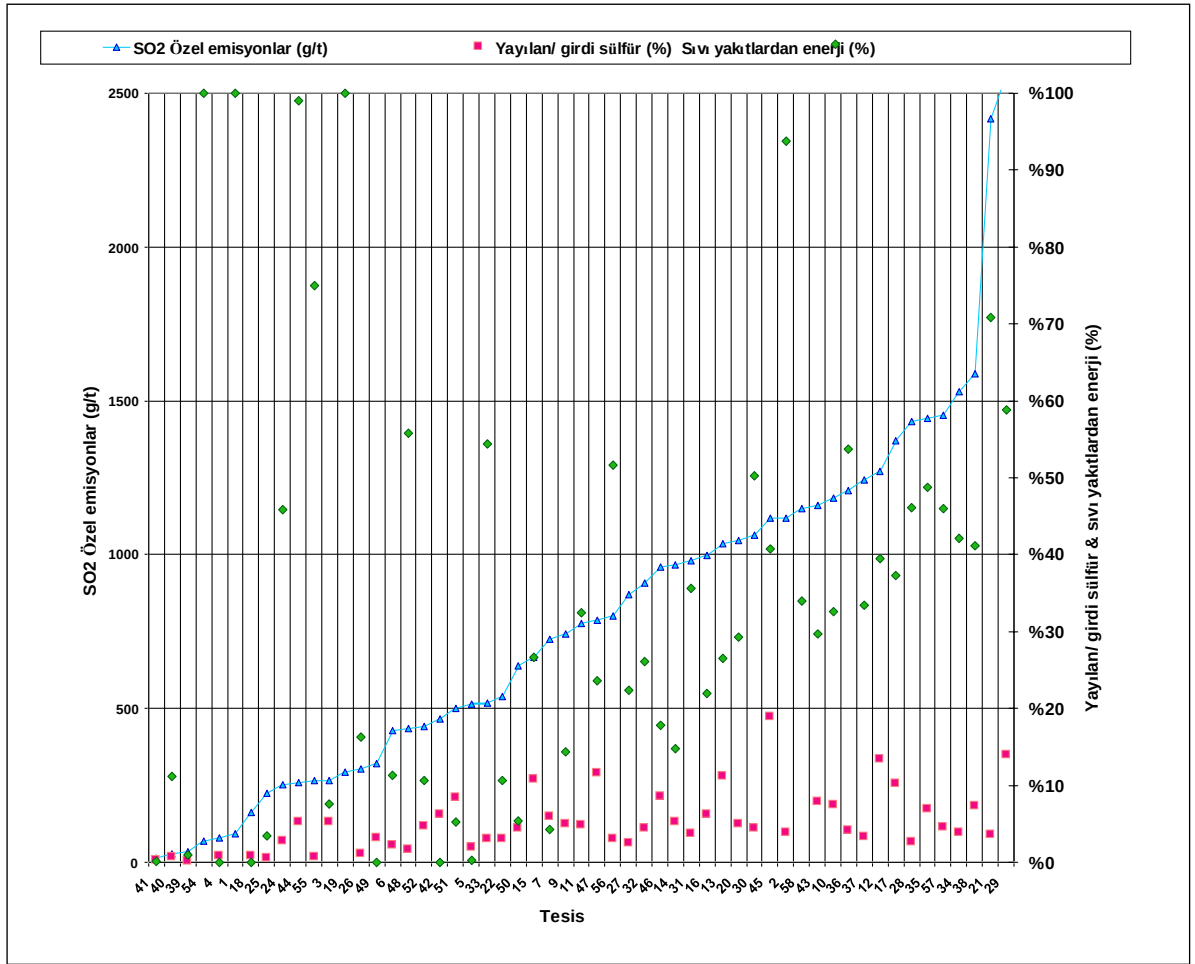
Şekil 3.14: Konfigürasyon, karmaşıklık ve ham kalitesinin SO₂ emisyonları üzerinde etkisi

Bu grafikten birkaç nokta çıkartılabilir.

- En yüksek SO₂ özgül emisyonları mutlaka en karmaşık tesislerle ilişkili değildir.
- Bu bölümün başında bahsedildiği gibi FCC üniteleri SO₂ Avrupa rafinajı emisyonlarının yaklaşık %11'ine katkıda bulunmaktadır ve ilgili tesislerin bireysel emisyonlarının ortalama %20'sini (%66'ya kadar) temsil etmektedir. Ancak Şekil 3.14'te gösterildiği gibi FCC'li rafineriler FCC olmayan rafinerilerden daha fazla SO₂ yayma eğiliminde değildir..
- Rafinerilerde SO₂ emisyonu davranışlarını açıklamak için başvuru yapılan önemli başka bir değişken işlenen ham petroldeki sülfür içeriğidir. Ancak yine Şekil 3.14'te gösterilen veriler bu tesis örneği içinde işlenen ham petroldeki benzer sülfür içeriği olan rafineriler özgül emisyonlarda çok yüksek farklara sahip olabilir ve çok yüksek özgül emisyonu olan birçok tesis aslında en olumlu ham petrolleri işleyenlerdir.

Rafineri yakıtı karışımının etkisi

Rafineri SO₂ emisyonlarını kuvvetle etkilemesi beklenebilecek başka bir parametre tesis enerji tedarikinde gaz yakıtların (nihai harici doğal gaz tedariki dahil) ve kalıntı sıvı yakıtların oranıdır. Şekil 3.15'te gösterildiği gibi bu tesis örneği içinde SO₂ özgül emisyonu ve yakıt karışımındaki kalıntı akaryakıtların ağırlığı arasında çok yüksek sıvı yakıt oranları olan bazı tesisler çok iyi SO₂ performansı elde etse bile açık bir ilişki vardır.



Şekil 3.15: Enerji tedariki olarak kullanılan gaz yakıtların tesis SO₂ üzerindeki etkisi

3.1.2.5 Uçucu organik bileşiklerin emisyonları

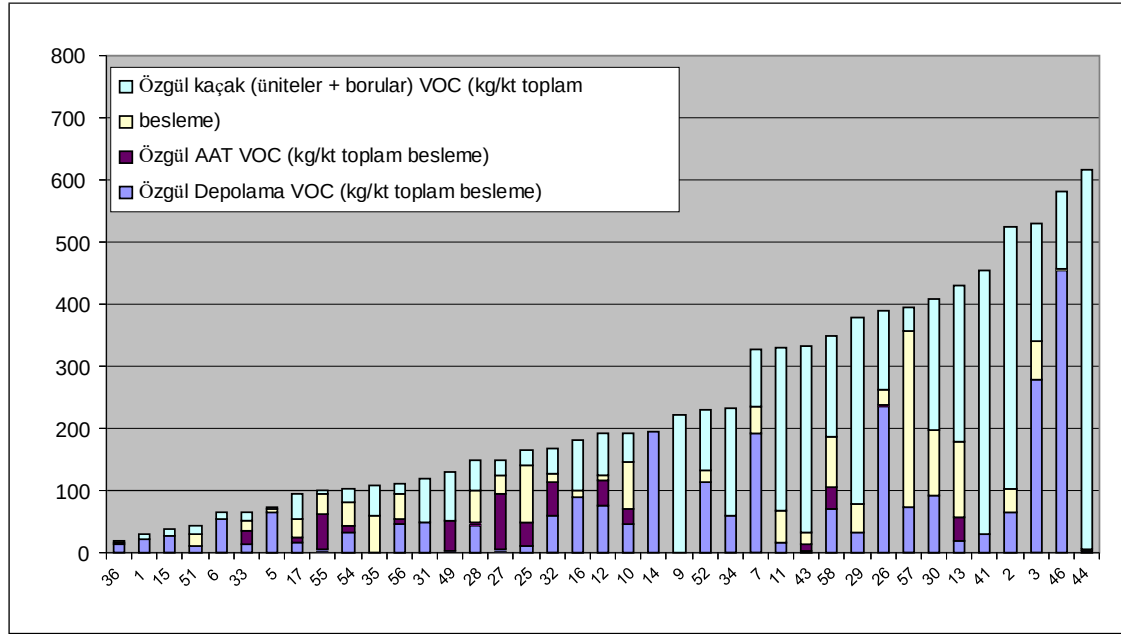
Uçucu organik bileşikler (VOC'lar) ortam sıcaklıklarında buharlaşan ve koku sıkıntısı, 'yaz dumanlı sisi' ve yeterli güneş ışığı ile troposferik ozona katkıda bulunan organik karbon içeren tüm bileşiklere uygulanan jenerik isimdir. VOC kayıpları emisyon faktörlerine dayanan veya doğrudan ölçülen çeşitli metotlarla hesaplanabilir. Bu konuda kapsamlı bilgi özellikle VOC denetimiyle ilgili olan Bölüm 3.26.1.3'de bulunabilir.

Rafinerilerden VOC'ların ana kaynakları botu sisteminden kaçak emisyonlar, atık su sistemleri, sabit çatılı depolama tankları (tank solunumu) yükleme ve boşaltma sistemleri, diğer depolama, elleçleme ve blöf sistemleridir. Pompalar, kompresörler, valflar ve flanşlardan contalar ve boru hatları ve ekipmandan sızıntı gibi (tek) kaçak VOC emisyon kaynakları toplam VOC emisyonlarına önemli miktarda katkıda bulunabilir. Avrupa rafinerilerinin çoğu (TWG tarafından toplanan 53 tesise dayalı olarak 5. ve 95. Yüzde arasında) yılda 150 ila 6500 ton VOC salar; ilgili özgül emisyon işlenen toplam beslemenin milyon tonu başına 50 ila 1000 ton arasında değişir. Bu sonuçların neredeyse hepsi emisyon faktörü analizi kullanarak elde edilmiştir. Mevcut tüm veri Tablo 3.10'da gösterilmiştir. Difüze VOC denetleme hakkında daha fazla detay için bakınız Bölüm 3.26.1.3.

Tablo 3.10: 53 Avrupa rafinerisi örneğinden yayılan uçucu organik bileşikler hakkında veriler

Te sis etik	Nelso n endek	Toplam VOClar		NMVOC		Difüze VOClar		Benzen	
		t/yıl	g/t	t/yr	g/t	t/yr	g/t	kg/yıl	g/t
44	1,6	1 621	368	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 563	354	48 642	11,03
4	3,1	6 882	1 404	4 792	978	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
17	4,0	282	387	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3 585	4,92
33	4,6	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 170	254	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
24	4,9	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3 825	442	Uygulanamaz	Uygulanamaz
19	5,1	2 825	841	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
55	5,1	Uygulanamaz	Uygulanamaz	435	463	435	463	Uygulanamaz	Uygulanamaz
54	5,4	Uygulanamaz	Uygulanamaz	6 161	571	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
35	5,7	2 388	659	2 012	555	Uygulanamaz	Uygulanamaz	416	0,11
49	5,7	956	64	913	61	758	51	6 742	0,45
3	5,7	1 231	353	1 192	342	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
13	6,0	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 176	222	Uygulanamaz	Uygulanamaz	31 710	5,98
40	6,2	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3 000	529	3 000	529	34 000	6,00
1	6,2	Uygulanamaz	Uygulanamaz	503	55	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
11	6,2	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 390	149	233	25	11 697	1,25
46	6,2	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 021	105	Uygulanamaz	Uygulanamaz
30	6,3	Uygulanamaz	Uygulanamaz	2 103	200	2 040	194	41 130	3,92
7	6,4	513	157	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	12 983	3,97
41	6,5	1 071	272	Uygulanamaz	Uygulanamaz	905	230	14 000	3,55
9	6,6	1 077	188	795	139	94	16	14 649	2,56
31	6,7	Uygulanamaz	Uygulanamaz	806	67	Uygulanamaz	Uygulanamaz	6 490	0,54
5	6,8	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	923	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
10	6,8	997	113	967	109	897	101	16 177	1,83
15	6,9	558	115	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	6 000	1,24
22	7,2	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3 095	358	3 022	350	33 346	3,86
39	8,2	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3 910	387	3 910	387	38 000	3,76
57	8,2	1 175	203	1 123	194	1 019	176	Uygulanamaz	Uygulanamaz
45	8,4	4 300	428	4 270	425	4 100	408	40 000	3,98
23	8,4	Uygulanamaz	Uygulanamaz	2 900	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	24 008	Uygulanamaz
48	8,4	32 000	4 638	1 000	145	Uygulanamaz	Uygulanamaz	17 835	2,58
51	8,4	666	151	646	147	Uygulanamaz	Uygulanamaz	2 034	0,46
34	8,6	1 750	167	1 537	147	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
16	8,7	Uygulanamaz	Uygulanamaz	768	107	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
43	8,7	2 056	133	2 006	130	Uygulanamaz	Uygulanamaz	35 000	2,26
12	9,0	Uygulanamaz	Uygulanamaz	677	106	Uygulanamaz	Uygulanamaz	13 889	2,17
14	9,3	Uygulanamaz	Uygulanamaz	2 252	136	2 355	142	25 251	1,53
29	9,4	Uygulanamaz	Uygulanamaz	780	204	738	193	17 000	4,45
28	9,4	1 110	78	Uygulanamaz	Uygulanamaz	774	54	1 003	0,07
37	9,5	5 651	775	4 862	667	4 490	616	1 660	0,23
25	9,7	236	65	Uygulanamaz	Uygulanamaz	236	65	Uygulanamaz	Uygulanamaz
36	10,1	152	27	151	27	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
58	10,2	2 227	195	Uygulanamaz	Uygulanamaz	2 086	183	Uygulanamaz	Uygulanamaz
50	10,5	2 552	552	2 376	514	2 271	492	4 216	0,91
27	10,8	3 070	160	2 757	144	207	11	10 000	0,52
26	10,8	2 103	206	2 082	204	1 958	192	43 752	4,29
52	10,9	807	162	783	157	Uygulanamaz	Uygulanamaz	9 600	1,92
2	11,2	151	249	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
32	11,4	742	126	709	120	67	11	5 300	0,90
47	11,6	4 949	417	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	64 320	5,42
42	12,0	6 044	554	5 971	547	5 850	536	302 000	27,67
56	12,4	Uygulanamaz	Uygulanamaz	123	20	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
20	12,9	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3 655	395	Uygulanamaz	Uygulanamaz	32 894	3,56
21	13,1	3 326	591	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3 288	584	Uygulanamaz	Uygulanamaz
Değerler No		32	32	38	37	28	27	34	33
5. yüzde		198	65	392	50	134	13	1 430	0,2
50. yüzde		1 426	205	1 291	194	1 292	193	15 413	2,6
95. yüzde		6 421	1 095	5 029	590	4 353	570	54 129	8,0

Şekil 3.16 bu örnekte katkıda bulunan prosesler başına VOC'ların tam dağılımı (Toplam VOC veya NMVOC) kullanıma sunulan 39 rafineriden yapılmıştır.



Şekil 3.16: Avrupa rafinerileri için VOCa özgü emisyon aralığı ve dağılımı

Şekil 3.16'da görüldüğü gibi tesis seviyesinde en yüksek özgül VOC emisyonları esasen kaçak emisyonlar (ünite ve borulardan sızıntılar) ve depolama emisyonlarından gelmektedir. En düşük olanlar için atık su arıtma en dikkat çekendir.

Sızdıran pompa contaları, sızdıran valf glendleri ve borudan sızıntılar gibi bazı kaza döküntüler devamlı yapıda olabilir. Bir kerelik olan diğerleri ekipman bozulması, tankların fazla doldurulması ve kara ve demiryolu taşıtlarının fazla doldurulması gibi kaynaklardan meydana gelebilir. TWG 2008 veri toplamadan Şekil 3.16'da gösterildiği gibi proses ekipmanından kaçak emisyonlar rafineride atmosfere yayılan VOC'ların tek en büyük kaynaklarından biridir ve toplam emisyonların %50'sine karşılık gelebilir. Kaçak emisyonlar valf, pompa ve kompresör contaları, flanşlar, menfezler ve açık uçlar gibi kalemlerden meydana gelen emisyonları içerir. Valflerin kaçak emisyonların yaklaşık %50-60'ını temsil ettiği düşünülmektedir. Ayrıca kaçak emisyonların önemli bir kısmı sadece kaynakların küçük bir fraksiyonundan gelmektedir (örneğin gaz/ buhar hizmetindeki valflerin %1'den azı bir rafinerinin kaçak emisyonlarının %70'inden fazlasını oluşturabilir) Bazı valflerin sızdırması diğerlerinden daha olasıdır, örneğin:

- Kontrol valfleri gibi sık çalıştırılan valfler daha çabuk aşınabilir ve emisyon yollarının gelişmesine imkan verebilir. Ancak daha yeni düşük sızdırma kontrollü valfler iyi bir kaçak emisyon kontrolü performansı sağlar.
- Yükselen supahlı valfler (sürgülü valf, konik valf) bilyeli valf ve tıpa valf gibi çeyrek dönüşlü valflardan daha sık sızdırabilir.

Hidrokarbonların bu salınımlarını tetikleyen faktörler ekipman tasarımı, conta sisteminin kalitesi, bakım programı ve hat içeriğinin özellikleridir. Kötü tasarım (daha geniş tolerans), kötü conta sistemi (örneğin sızdırmaya yatkın valf salmastrası) ve sınırlı bakım daha yüksek emisyonlara yol açacaktır. Bu emisyonlar Tablo 3.11'deki faktörler kullanılarak tahmin edilebilir.

Örneğin Tablo 3.15'te sunulduğu gibi ABD EPA katmanlı metot kullanılarak kısa dönemli ölçümlerden çıkartıldığı göz önünde bulundurularak emisyon faktörleri tahmin edilebilir.

Rafinerilerden kaçak emisyonları hesaplamak için başka metotlar uygulanmıştır, adsorpsiyon metodu ve DIAL metodu (bakınız Bölüm 3.26).

Tablo 3.11: Kaçak emisyonların değerlendirilmesi için katmanlı ABD EPA metoduna göre emisyon faktörleri Emisyonlar

Emisyon kaynağı	Aşağıdaki üç aralıkta ppm v/v olarak ölçülen değerler için (g/(h. kaynak)) olarak emisyon faktörü		
	0 – 1 000	1 001 – 10 000	>10 000
Emisyon aralığı (ppm v/v)			
Gaz veya buhar için valf	0,14	1,65	45,1
Vp>0,3 kPa (hafif sıvılar) ile sıvı için valfler	0,28	9,63	85,2
Vp>0,3 kPa (hafif sıvılar) ile sıvı için valfler	0,23	0,23	0,23
Hafif sıvılar için pompalar	1,98	33,5	437
Ağır sıvılar için pompalar	3,80	92,6	389
Kompresörler	11,32	264	1 608
Gazlar için güvenlik valfleri	11,4	279	1 691
Flanşlar	0,02	8,75	37,5
Açık uçlu valfler	0,13	8,76	12,0
Kaynak [160, Janson 1999] [77, REF TWG 2010]			

3.1.2.6 Havaya salınan diğer emisyonlar

Kirlilik yapıcı olduğu düşünülen diğer maddeler; karbon monoksit (proses fırınları / kazanlar, gaz türbinleri, FCC rejeneratörleri, gaz yakma bacaları, yakma üniteleri, soğuk havalandırma delikleri), metandır (depolama ve elleçleme (yükleme), soğuk havalandırma delikleri ve sızıntılar). Gürültü, H₂S, NH₃, CS₂, dioksinler ve HF de rafinerilerden havaya yayılan emisyonlara katkıda bulunmaktadır.

Cıva ve arsenik bileşenleri uçucu niteliktedir ve bunlar temiz gazla birlikte bir dereceye kadar yayılmaktadır. Bu bileşiklerin bir kısmı tesiste kullanılan malzemelerle tepkimeye girmekte ya da dönüştürme ünitelerinin reaktörlerindeki katalizörler üzerinde çökelmektedir. Dolayısıyla katalizör zehirlerinin yakalanması için koruyucu tabakalar kullanılmaktadır.

Gaz yakma bacaları, kompresörler, pompalar, türbinler ve hava soğutucular gürültü kaynakları bakımından özel dikkat gerektirirler.

Son olarak rafinerilerdeki kokuların ana kaynakları H₂S gibi sülfür bileşikler, merkaptanlar ve bazı hidrokarbonlardır (ör: aromatikler). Rafinerilerde oluşan kokularla ilgili temel sorun depolama (ör: acı ham petroler), bitüm üretimi, tuz giderme ünitesindeki su, kanalizasyonlar, çözünmüş hava yüzdürme, biyolojik artırma ve gaz yakma bacası sistemleridir.

Tablo 3.12 bu belgenin revizyonundan sorumlu olan TWG tarafından sağlanan 61 tesis seviyesinde anketten kullanıma sunulan ve Avrupa rafinerilerinin performansını gösteren bir grup veriyi toplar.

Tablo 3.12: Avrupa rafinerilerinden çeşitli maddeler için özgül hava emisyonu aralıkları

Madde	Özgül yük (beslemenin g/t'si)		Değerler No
	5. - 95. Yüzde	50. yüzde	
Karbon monoksit	10– 415	53	43
Amonyak	0,1– 22	1,1	17
Hidrojen sülfid	0,15– 1,1	0,3	4
Hidroflorik asit ⁽¹⁾	0,01– 1,6	0,1	6
Benzen	0,18– 8	2,5	33
BTEX	1– 70	17	7
PAH-16	0,001– 0,4	0,005	17
PCDD/F	Uygulanamaz	Uygulanamaz	
As	< 0,001 – 0,014	0,002	28
Cd	< 0,001 – 0,034	0,002	25
Cr	< 0,001 – 0,18	0,007	29
Cu	< 0,001 – 0,07	0,009	24
Hg	< 0,000 1 – 0,038	0,001	23
Mn ⁽¹⁾	0,002– 0,007	0,004	3
Ni	0,002– 1,3	0,16	37
Pb	0,001– 0,1	0,009	27
Se ⁽¹⁾	0,002– 0,007	0,004	3
V	0,001– 1,1	0,15	23
Zn	0,001– 0,62	0,04	33
Metaller ⁽²⁾	0,01– 3,4	0,38	⁽²⁾
(1) Bu parametreler için mevcut değerlerin sınırlı sayısından dolayı sadece minimum, maksimum ve ortalamalar sağlanmıştır.			
(2) Aşağıdaki metaller için bireysel yüzde verilerinin toplamı: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn.			

3.1.2.7 ‘Kabarcıklar’ kullanarak alandan havaya tam veya kısmi emisyonların ifadesi

Rafineri hava emisyonlarının değerlendirilmesi ve denetimi için ‘kabarcık’ yaklaşımı

Bu MET-Ref kapsamında ve manalı tesis veya kısmi tesis emisyonları seviyesi ifade etmek amacı ile kabarcık belirleme her zaman MET uygulandığında ilgili tüm kuruluşlarda beklenen konsantrasyon ve özgül emisyon aralıklarına dayanmalı ve aşağıdaki adımları içermelidir (sıralarına bakılmaksızın):

1. Dahil olan tüm kaynakların detaylı saptanması ve coğrafik haritalanması;
2. Dahil edilen tüm kaynaklardan beklenen çıkan gazın hacimsel katkısının belirlenmesi;
3. Dahil edilen tüm kaynaklardan beklenen kütle katkısının katkısının belirlenmesi;
4. Kabarcıkla ilgili denetleme rejiminin belirlenmesi.

Bu adımlardan her biri hakkında hesaplamaların asıl detayları ve ek bilgiler Ek 8.6’da verilmiştir. Bu yaklaşım hakkında daha fazla detay Bölüm 4.15.5’te mevcuttur.

Tesisteki istiflerin tümü tarafından salınan bir maddenin toplam emisyonları bu nedenle TWG veri toplaması kanalıyla sağlanan mevcut verilere dayalı olarak bu yaklaşım kullanılarak tek bir değer olarak ifade edilebilir.

Avrupa rafinerilerinden asıl NO_x emisyonları: kabarcıkla ifade edilen örnekler

Her tesis için TWG tarafından toplanan NO_x verilerinin bireysel grupları Tablo 3.13’te toplanmıştır. Bu veriler aşağıda sıralanan şekilde katkıda bulunan ünitelerin dört kategorisi tarafından yayılan baza gazlarının toplamındaki NO_x’un yıllık ortalama eşdeğer konsantrasyonunu hesaplamak için işlenmiştir. Bu hesaplar 2007 veya 2008 yılı için rapor edilen asıl emisyonlara dayanmaktadır. Sırasıyla Şekil 3.17 ve Şekil 3.18’e karşılık gelen kabarcıkla ifade edilmiş emisyon seviyelerinin iki örneği ilgili tesisler grubu için sunulmuştur.

Tablo 3.13'te Sütun (e) ye karşılık gelen Şekil 3.17'de gösterilen ilk durumda katkıda bulunanların tam listesi kullanılmıştır ve aşağıdakileri içermektedir:

- Fırınlr ve kazanlar
- CHP'ler ve gaz türbinleri
- FCC üniteleri
- Sülfür geri kazanım üniteleri.

Bu dört kategorinin her birinden kütle ve hacimsel katkı koşulları yedisi FCC olmayan tesisler ve 18'i FCC tesisleri olan 25 tesisin örneği için tamamen mevcuttur; Şekil 3.17 elde edilen eşdeğer konsantrasyonların aralığını göstermektedir. Özellikle hacimsel katkılar konusunda daha az verinin bulunduğu ünite SRU'dur ve bu rafineri grubunun sınırlı boyundan esasen sorumludur.

Şekil 3.18 ile gösterilen ikinci durumda sülfür geri kazanım ünitelerinin küçük NO_x katkısı dikkate alınmamıştır ve katkıda bulunanlar sadece aşağıdakileri içerir:

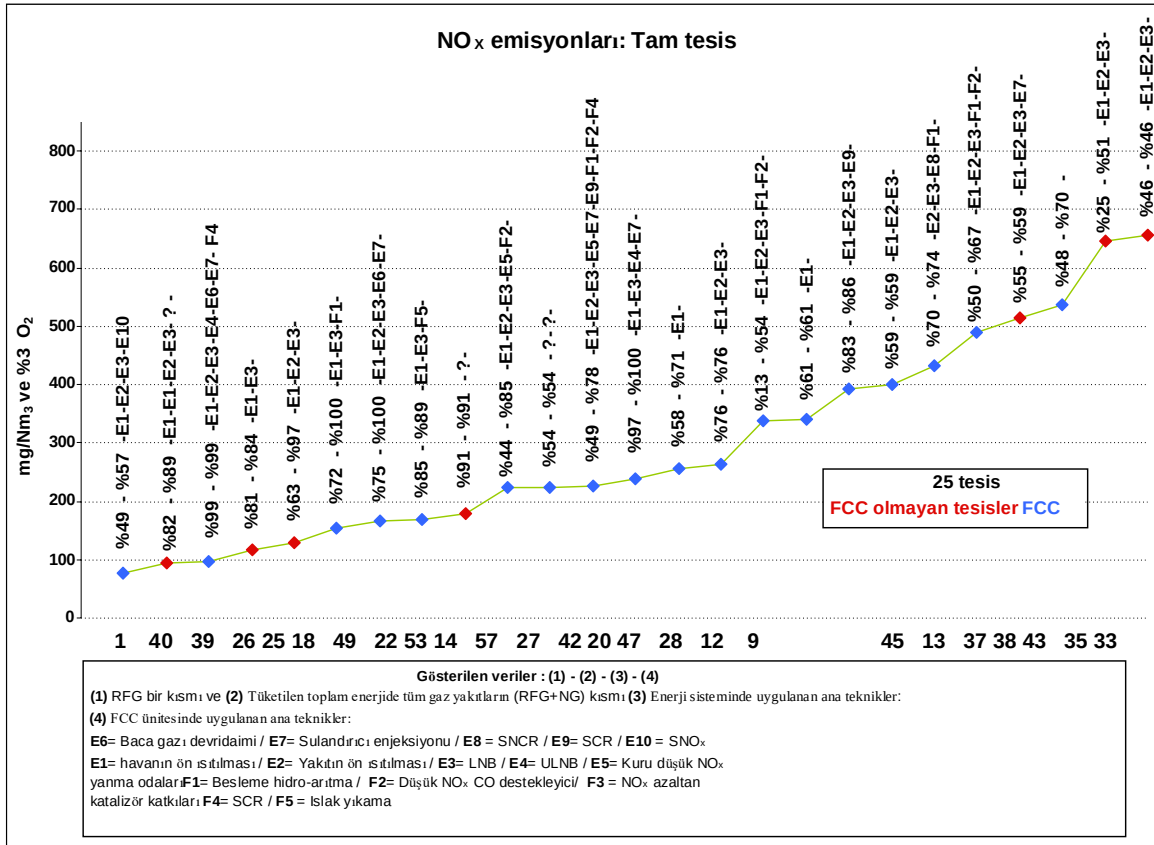
- Fırınlr ve kazanlar
- CHP'ler ve gaz türbinleri
- FCC üniteleri

Bu üç kategorinin her birinden kütle ve hacimsel katkılar 10'u FCC olmayan tesisler ve 20'i FCC tesisleri olan 30 tesis toplamı için tamamen mevcuttur. Bütün rafineri grubu için elde edilen sonuçlar ilk durumda elde edilen sonuçlara çok yakındır.

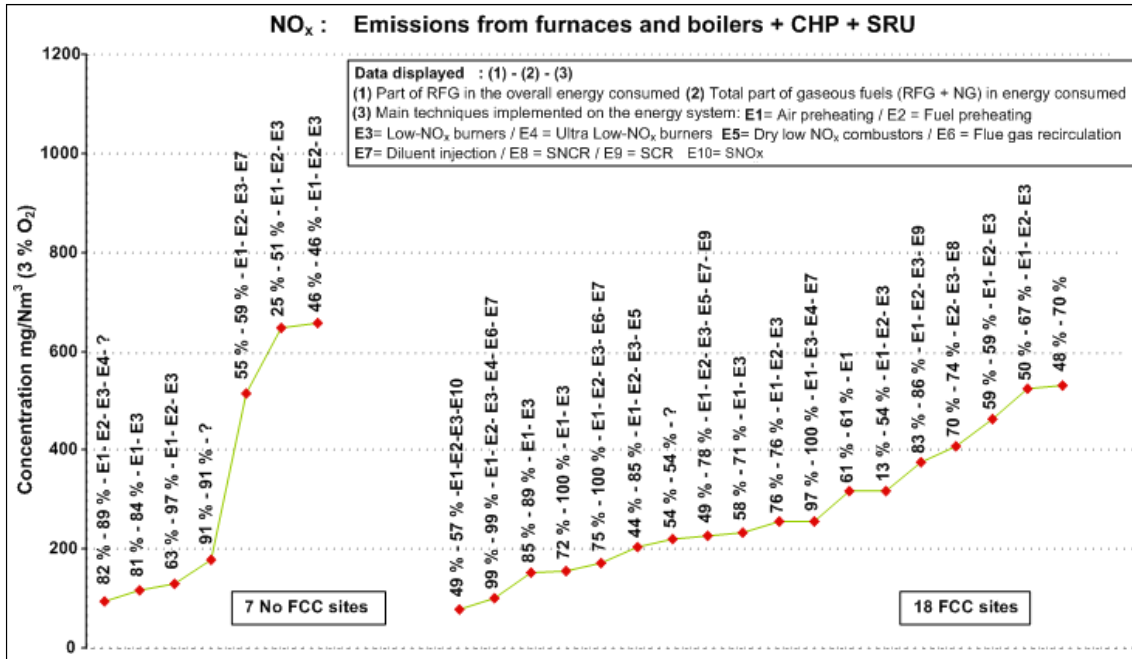
Her iki durumda, Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de gösterildiği gibi her rafineri için rafineri yakıt gazının ve rafineri enerji karışımındaki nihai bir ek doğal gaz tedarikinin aldığı le birlikte FCC ünitesi ve enerji sisteminde uygulanan ana NO_x azaltma teknikleri hakkında bir bilgi özeti sağlanmıştır.

Tablo 3.13: Avrupa rafinerileri örneği için NO_x emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları

Anket	FCC ile konfigürasyonu	Özgül NO _x emisyonları	Fırınlar + kazanlar		CHP + gaz türbinleri		FCC		SRU		Kabarcık CP (a)	Kabarcık CP+CHP (b)	Kabarcık CP+CHP + kazanlar (c)	Kabarcık FCC (de)	Tam kabarcık (e)
	evet=1	g/t	t/yıl	GNm ³ /yıl	t/yıl	GNm ³ /yıl	t/yıl	GNm ³ /yıl	t/yıl	GNm ³ /yıl	%3 O ₂ 'de mg/Nm ³				
40	0	59	328	3,48	0	0,00	-	-	7,7	0,09	94	94	94	-	94
53	0	69	375	2,09	0	0,00	-	-	3	0,02	179	179	179	-	179
25	0	81	270	2,16	0	0,00	-	-	24,2	0,10	125	125	130	-	130
26	0	89	536	6,15	366	1,51	-	-	1,66	0,06	87	118	117	-	117
44	0	108	389	0,88	0	0,00	-	-	Uygulanamaz	Uygulanamaz	442	442	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz
56	0	210	824	2,64	431	0,98	-	-	Uygulanamaz	Uygulanamaz	312	347	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz
33	0	374	887	1,73	814	0,86	-	-	24	0,03	512	655	656	-	656
38	0	392	2 316	4,73	870	1,32	-	-	Uygulanamaz	0,16	490	527	513	-	513
35	0	424	927	1,75	609	0,27	-	-	0,00	0,35	529	757	645	-	645
8	0	500	476	2,20	0	0,00	-	-	Uygulanamaz	Uygulanamaz	216	216	Uygulanamaz	-	Uygulanamaz
39	1	68	620	6,03	0	0,00	48	0,73	0	0,19	103	103	100	66	96
1(f)	1	92	221	3,03	454	5,61	88	0,76	Uygulanamaz	Uygulanamaz	73	78	78	116	78
49	1	93	760	5,60	300	0,60	300	2,00	20	0,08	136	171	172	150	167
18	1	138	959	6,20	0	0,00	127	0,84	20,7	0,11	155	155	155	151	155
46	1	173	1 322	4,00	101	0,66	187	1,70	Uygulanamaz	Uygulanamaz	331	305	Uygulanamaz	110	Uygulanamaz
47	1	217	2 002	7,81	0	0,00	575	1,98	0	0,02	256	256	256	290	263
14	1	231	2 554	10,12	661	5,55	540	0,94	34	0,37	252	205	203	574	223
22	1	237	1 052	4,25	498	5,95	481	1,74	17,4	0,14	247	152	151	276	169
9	1	248	557	2,26	532	0,60	324	0,70	0	0,03	246	380	376	467	394
42	1	249	1 056	4,74	154	0,56	178	1,13	21	0,06	223	255	256	158	238
32	1	254	783	3,13	410	1,15	265	0,71	Uygulanamaz	Uygulanamaz	250	279	Uygulanamaz	373	Uygulanamaz
27	1	259	3 608	11,91	920	7,58	357	1,43	14	0,65	303	232	226	250	227
57	1	266	1 261	5,61	0	0,00	229	0,90	13	0,17	225	225	220	254	225
7	1	301	742	1,54	43	Uygulanamaz	177	0,38	22	0,05	482	Uygulanamaz	Uygulanamaz	466	Uygulanamaz
20	1	318	1 589	6,40	607	3,10	706	1,90	40	0,10	248	231	233	372	256
12	1	339	1 608	5,03	0	0,00	561	1,31	0	0,05	320	320	317	428	339
43	1	375	3 339	7,20	1 068	1,00	1 396	2,51	0	0,10	464	537	531	556	537
36	1	394	1 304	8,24	644	2,62	252	1,40	0	Uygulanamaz	158	179	Uygulanamaz	180	Uygulanamaz
13	1	406	1 419	3,39	0	0,00	618	1,24	0	0,08	418	418	408	497	431
28	1	431	968	5,45	4 523	11,58	626	0,85	30	0,34	177	322	318	735	337
45	1	453	1 340	3,68	2 080	3,71	1 125	3,95	10	0,05	364	463	461	285	400
37	1	575	1 728	4,85	1 792	1,79	381	1,25	1,2	0,08	356	530	524	305	489
Değerler No		32	32	32	32	31	22	22	25	26	32	31	25	22	25
Ortalama		263	1 191	5	559	1,84	434	1,38	12	0	274	299	293	321	294
Minimum		59	221	0,88	0	0,00	48	0,38	0	0,00	73	78	78	66	78
5. yüzde		69	302	1,65	0	0,00	127	0,70	0	0,02	91	99	95	110	94
50. yüzde		252	964	4,49	366	0,63	357	1,25	10	0,09	249	255	233	288	238
95. yüzde		474	2 907	9,09	1 922	6,77	1 125	2,51	33	0,37	499	596	622	574	624
Maksimal		575	3 608	11,91	4 523	11,58	1 396	3,95	40	0,65	529	757	656	735	656
(a) Tüm fırınlar ve kazanlar tarafından yayılan çıkan gaz için hesaplanmış eşdeğer konsantrasyon.															
(b) Tüm fırınlar, kazanlar ve CHP ve varsa müstakil gaz türbini tarafından yayılan çıkan gaz için hesaplanmış eşdeğer konsantrasyon.															
(c) Tüm fırınlar, kazanlar ve CHP ve varsa müstakil gaz türbini ve SRU'lar tarafından yayılan çıkan gaz için hesaplanmış eşdeğer konsantrasyon.															
(d) Sadece FCC'ye karşılık gelen eşdeğer konsantrasyon.															
(e) (C) ve varsa FCC üniteleri tarafından yayılan çıkış gazının toplamına karşılık gelen eşdeğer konsantrasyon.															
(f) NB: Tesis 1 verileri 2009 emisyonları için kullanıma sunulmuştur - CHP tesisinin SNOX'unda arıtılan SRU'nun artık gazı.															
NB: Uygulanamaz Bu veriler TWG kullanımına sunulmamıştır.															
Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]															



Şekil 3.17: 25 Avrupa rafinerisinin tüm enerji sistemi, FCC ve SRU ünitelerinden NO_x emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları



Şekil 3.18: 30 Avrupa rafinerisinin tüm enerji sistemi, FCC ve FCC ünitelerinden NO_x emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları

Avrupa rafinerilerinden asıl SO₂ emisyonları: kabarcıkla ifade edilen örnekler

NO_x emisyonları için daha önce sunulana benzer olarak TWG tarafından toplanan SO₂ verilerinin tesis grupları Tablo 3.14'te toplanmıştır. Bu veriler aşağıda sıralanan şekilde katkıda bulunan ünitelerin dört kategorisi tarafından yayılan baza gazlarının toplamındaki SO₂'nin yıllık ortalama eşdeğer konsantrasyonunu hesaplamak için işlenmiştir.

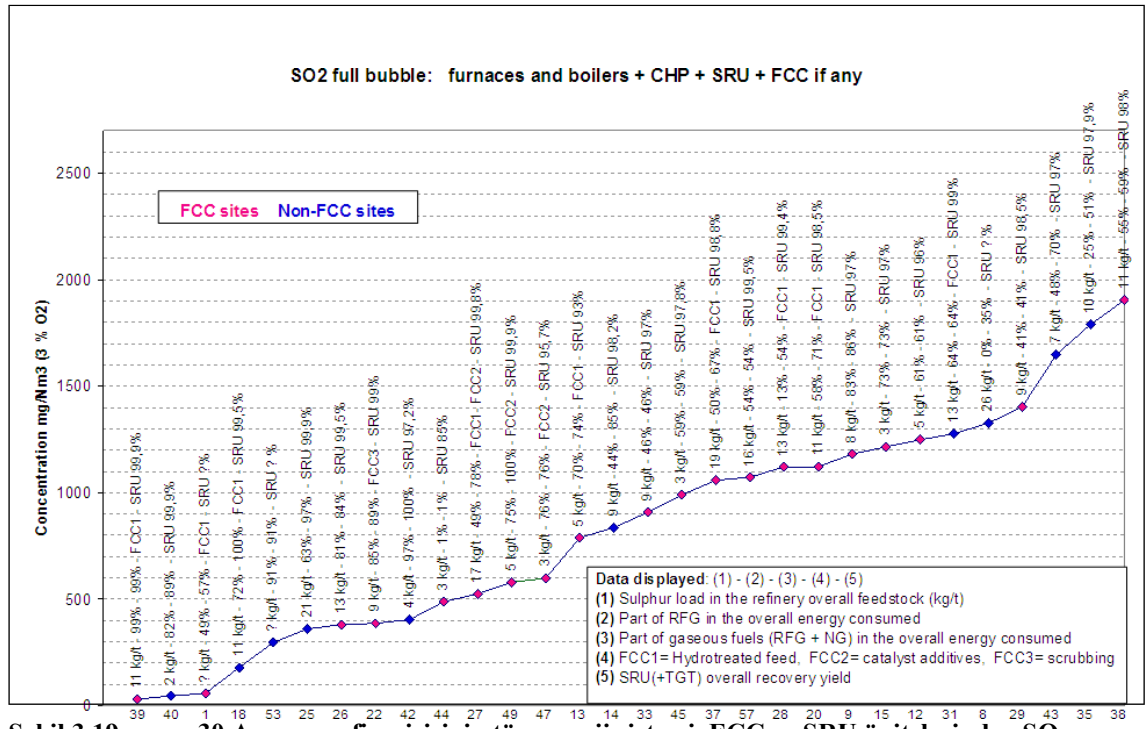
Bu hesaplar 2007 veya 2008 yılı için rapor edilen asıl emisyonlara dayanmaktadır.

Kabarcıkla ifade edilen emisyon seviyelerinin bir örneği Tablo 3.14'teki Sütun (e)'ye karşılık gelen Şekil 3.19'da gösterilmiştir. Aşağıdakileri içeren tam katkıda bulunan grubu kullanılmamıştır:

- Fırınlara ve kazanlar
- CHP'ler ve gaz türbinleri
- FCC üniteleri
- Sülfür geri kazanım üniteleri.

Bu dört kategorinin her birinden kütle ve hacimsel katkı koşulları 10'u FCC olmayan tesisler ve 19'i FCC tesisleri olan 29 tesisin örneği için tamamen mevcuttu; Şekil 3.19 elde edilen eşdeğer konsantrasyonların aralığını göstermektedir. Özellikle hacimsel katkılar konusunda verilerin bulunduğu Katkıda bulunan ünite kategorisi yine SRU'dur ve bu rafineri veri grubunun sınırlarından esasen sorumludur.

Şekil 3.19'da gösterildiği gibi her rafineri için rafineri yakıt gazının ve rafineri enerji karışımındaki nihai bir ek doğal gaz tedarikinin aldığı le birlikte FCC ünitesi ve enerji sisteminde uygulanan ana NO_x azaltma teknikleri hakkında bir bilgi özeti sağlanmıştır.



Şekil 3.19: 30 Avrupa rafinerisinin tüm enerji sistemi, FCC ve SRU ünitelerinden SO₂ eşdeğer konsantrasyonları

Tablo 3.14: Avrupa rafinerileri örneği için SO₂ emisyonlarının eşdeğer konsantrasyonları

Anket	FCC ile konfigürasyon?	Fırınlar + kazanlar		CHP + gaz türbinleri		FCC		SRU		Kabarcık CP (a)	Kabarcık CP+CHP (b)	Kabarcık CP+CHP + SRU	Kabarcık CP+CHP + SRU	Kabarcık CP+CHP + SRU	Kabarcık CP+CHP + SRU
	evet=1	SO ₂ (t)	GNm ³ / yıl	SO ₂ (t)	GNm ³ / yıl	SO ₂ (t)	GNm ³ / yıl	SO ₂ (t)	GNm ³ / yıl	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³	mg/N m ³
53	0	50	2,09	0	0,00	-	-	575	0,02	24	24	296	296	299	299
40	0	158	3,48	0	0,00	-	-	4	0,09	46	46	45	45	47	47
25	0	568	2,16	0	0,00	-	-	244	0,10	263	263	360	360	376	376
26	0	2 639	6,15	289	1,51	-	-	5	0,06	429	382	380	380	383	383
44	0	429	0,88	0	0,00	-	-	Uygulanamaz	Uygulanamaz	487	487	487	487	487	487
33	0	1 746	1,73	188	0,86	-	-	452	0,03	1 007	745	908	908	919	919
8	0	2 918	2,20	0	0,00	-	-	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 326	1 326	1 326	1 326	1 326	1 326
56	0	3 603	2,64	1 351	0,98	-	-	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 365	1 369	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
29	0	9 637	6,86	Uygulanamaz	Uygulanamaz	-	-	0	0,003	1 405	1 405	1 404	1 404	1 405	1 405
38	0	9 737	4,73	80	1,32	-	-	2 006	0,16	2 059	1 623	1 905	1 905	1 954	1 954
35	0	3 980	1,75	2	0,27	-	-	278	0,35	2 269	1 963	1 790	1 790	2 100	2 100
39	1	38	6,03	0	0,00	68	0,73	102	0,19	6	6	23	30	23	31
1	1	23	3,03	454	5,61	62	0,76	Uygulanamaz	Uygulanamaz	8	55	55	57	55	57
42	1	113	4,74	154	0,56	970	1,13	1 535	0,06	24	22	308	404	311	407
28	1	258	5,45	18 044	11,58	640	0,85	1 498	0,34	47	1 075	1 140	1 122	1 163	1 143
18	1	304	6,20	0	0,00	42	0,84	941	0,11	49	49	197	180	201	183
49	1	1 400	5,60	Uygulanamaz	0,60	3 200	2,00	200	0,08	250	226	255	580	258	585
45	1	1 110	3,68	5 800	3,71	3 600	3,95	760	0,05	302	935	1 031	989	1 038	994
22	1	1 621	4,25	131	5,95	1 110	1,74	1 802	0,14	381	172	344	386	348	391
47	1	3 061	7,81	0	0,00	1 712	1,98	1 096	0,02	392	392	531	598	532	599
36	1	3 470	8,24	241	2,62	941	1,40	2 018	Uygulanamaz	421	342	Uygulanamaz	Uygulanamaz	528	544
46	1	1 784	4,00	0	0,66	1 929	1,70	1 331	Uygulanamaz	446	383	Uygulanamaz	Uygulanamaz	668	793
13	1	1 591	3,39	0	0,00	602	1,24	1 527	0,08	469	469	897	788	919	802
7	1	733	1,54	0	Uygulanamaz	658	0,38	943	0,05	476	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
57	1	2 781	5,61	0	0,00	2 243	0,90	2 142	0,17	496	496	852	1 072	878	1 100
20	1	3 537	6,40	2	3,10	4 911	1,90	976	0,10	553	553	694	1 122	705	1 135
9	1	1 560	2,26	0	0,06	986	0,70	1 688	0,03	689	545	1 124	1 181	1 136	1 191
27	1	8 337	11,91	32	7,58	2 630	1,43	312	0,65	700	429	431	524	445	541
31	1	5 098	6,07	143	1,87	896	1,09	5 710	0,23	839	659	1 338	1 278	1 378	1 311
14	1	9 475	10,12	0	5,55	2 121	0,94	2 604	0,37	936	605	753	836	771	855
37	1	4 706	4,85	0	1,79	303	1,25	3 430	0,08	970	708	1 210	1 058	1 225	1 069
12	1	5 903	5,03	0	0,00	1 652	1,31	421	0,05	1 174	1 174	1 245	1 248	1 257	1 258
43	1	9 218	7,20	194	1,00	3 779	2,51	4 632	0,10	1 280	1 148	1 692	1 649	1 713	1 664
32	1	4 193	3,13	3	1,15	708	0,71	340	Uygulanamaz	1 340	980	Uygulanamaz	Uygulanamaz	1 060	1 051
15	1	1 328	0,75	0	0,00	543	1,21	583	0,06	1 760	1 760	2 351	1 215	2 533	1 251
Değerler sayısı		35	35	32	32	24	24	33	30	35	34	30	20 (1)	33	23 (1)
Ortalama		3 060	4,63	842	1,81	1 513	1,36	1 217	0,13	705	671	846	816 (1)	862	824 (1)
Minimum değer		23	0,75	0	0,00	42	0,38	0	0,00	6	6	23	30 (1)	23	31 (1)
5. yüzde		46	1,34	0	0,00	63	0,70	0	0,00	19	23	50	56 (1)	52	70 (1)
50. yüzde		1 784	4,73	0	0,76	978	1,23	941	0,08	487	521	802	913 (1)	771	855 (1)
95. yüzde		9 524	8,80	3 553	6,68	3 752	2,43	3 911	0,36	1 850	1 671	1 853	1 296(1)	2 013	1 306(1)
Maksimum değer		9 737	11,91	18 044	11,58	4 911	3,95	5 710	0,65	2 269	1 963	2 351	1 649(1)	2 533	1 664(1)
(a) Tüm fırınlar ve kazanlar tarafından yayılan çıkan gaz için hesaplanmış eşdeğer konsantrasyon. (b) Tüm fırınlar, kazanlar ve CHP ve varsa müstakil gaz türbini tarafından yayılan çıkan gaz için hesaplanmış eşdeğer konsantrasyon. (c) Tüm fırınlar, kazanlar ve CHP ve varsa müstakil gaz türbini ve SRU'lar tarafından yayılan çıkan gaz için hesaplanmış eşdeğer konsantrasyon. (d) (C) ve varsa FCC üniteleri tarafından yayılan çıkış gazının toplamına karşılık gelen eşdeğer konsantrasyon. (e) SRU'dan hacimsel katkıyı ihmal ederek (c) ve (d)'den hesaplanmış gelen eşdeğer konsantrasyon. (f) NB: Tesis 1 verileri 2009 emisyonları için kullanıma sunulmuştur - CHP tesisinin SNOX'unda arıtılan SRU'nun artık gazı. NA: veri TWG'de mevcut değil (1) Bu değerler sadece FCC rafineri örnekleri için hesaplanmıştır. Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]															

Ancak sülfür geri kazanım üniteleri tarafından yayılan baca gazı tipik olarak yüksek derecede konsantredir ve tesis seviyesinde nadiren ölçülen ve genellikle önemli derecede belirsizlikle tahmin edilen küçük hacimsel bir katkıyı temsil etmektedir. Tablo 3.14'te Sütun (f)'e karşılık gelen bir alternatif olarak - bu küçük hacimsel katkılar ihmal edilebilir. Daha sonra eşdeğer katkılar yukarıda bahsedilen dört kaynak kategorilerinden kütle katkılarıyla hesaplanır ancak aşağıdakilerden hacimsel katkılara bölünür:

- Fırınlara ve kazanlar
- CHPler ve gaz türbinleri
- ve FCC üniteleri.

Bu seçenek ile hesaplama için gerekli veriler 10'u FCC olmayan tesis ve 22'si FCC tesisi olan 32 tesislik daha geniş bir örnek için bulunmaktadır. Bütün rafineri grubu için elde edilen tesis eşdeğer konsantrasyonları ortalama olarak toplam baca gazı hacmindeki azalma ile ilişkili olan yapay 'kuvvetlendirmeden' dolayı ilk durumda elde edilenden biraz daha yüksektir.

3.1.3 Suyu salınan emisyonlar

Atıksular; soğutma suyu, proses suyu, sıhhi kanalizasyon suyu ve yağmur sularından oluşmaktadır. Üretilen atıksuların miktarı ve bunların karakteristikleri proses konfigürasyonuna bağlıdır. Bu zaman içinde değişebilir ve rafineri karmaşıklığı, besleme stoklarının değişkenliği, petrokimyasal tesislerle entegrasyon, teknikler, vs.'ye bağlı olarak bir rafineri tesisinden diğerine de değişebilir.

Atıksular genellikle saha üzerindeki atıksu arıtma tesislerinde arıtmakta ve bazen harici Atık Su Arıtma Tesisleri (AAT) tarafından arıtmakta ve sonra da deşarj edilmektedir. Atık suyun kaynağına bağlı olarak bunlar hidrokarbonlar, inorganikler, metaller ve tuzla kirletilmiş olabilir ve alan ortam üzerinde etkisi olma potansiyeli vardır. Neredeyse tüm rafineri proseslerinde damıtma veya ayırma proseslerini güçlendirmek için buhar enjeksiyonu vardır. Bu, acı su (amonyak, hidrojen sülfid ve hidrokarbonlar içeren) üretimine yol açar. Acı su daha fazla arıtma veya yıkama suyu olarak kullanılmadan önce sıyılmaya ihtiyacı vardır. Bu ön arıtma adımında çıkan gazla üretildiğinde bunlar salınmadan önce uygun şekilde yönlendirilmeli ve arıtılmalıdır (bakınız Bölüm 4.24.2).

Baskın iklime ve konumdaki bakıma bağlı olarak, taşkın ya da yağmur suları da rafinerilerde önemli akışkan atık akışları oluşturabilmektedir. Yağmur suyu potansiyel olarak petrole kirlenmiş yüzeylerle ('yüzey suyu akışı') temas ettiğinde bu arıtma gerektirir.

Yağmur suyunun atık suyun hem miktarı hem de kalitesi üzerindeki etkisi ve suyun taze iç sulara veya denize deşarjı problemleri düşünülecek sorunlardır. Ayrıca hijyen suları ve yangınla mücadele suları arıtma, doğrudan deşarj ve/veya potansiyel yeniden kullanıma karar vermeden önce dikkat ve kalite kontrol gerektiren atık su akışlarıdır.

Rafinaj faaliyetleriyle ilgili görülecek atık su kalitesi parametreleri esasen Ph, toplam askıda katı maddeler (AKM), toplam organik karbon (TOC) veya KOİ, çeşitli şekillerinde nitrojen (organik R-NH₂, amonyak NH₄⁺, azaltılmış veya Kjeldahl NTK, nitrit NO₂, ve nitrat NO₃), toplam fosfor, BOİ, Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH), aromatikler (BTEX), fenoller, PAH, metaller ve sıcaklıktır. Toplanan verilere dayanarak (bakınız Bölüm 3.1.1.2), besleme tonu başına ortalama 5 – 6 m³(proses atık suyu, soğutma suyu ve hijyen atık suyu) kullanılır. Bu değer tesiste kullanılan ve su geri dönüşüm seviyesini yönlendiren soğutma sistemi türüne bağlıdır. Proseslerden su beslemenin yaklaşık 0,1 – 1,6 m³/tonuna tekabül eder (bakınız Bölüm 3.24).

Yukarıda bahsedilen maddelerin deşarjı ‘proses içi’ önleyici önlemler (tüm buharların bilgisi, kaynaktan azaltma, iyi bakım, yeniden kullanım) ve atık su arıtma tesislerinin teknik standartlarının bulunmasına bağlıdır. Tipik proses suyu kirleticileri ve/veya genel rafinaj prosesi ile ilişkili ve herhangi bir saflaştırma adımından önce atık su parametreleri Tablo 3.15’te belirtilmiştir..

Tablo 3.15: Arıtmadan önce tipik rafineri atık suyundaki temsili kirletici konsantrasyonları

Kaynak	Petrol	H ₂ S (RSH)	NH ₃ (NH ₄ ⁺)	Fenoller	BOİ KOİ TOC	CN ⁻ (CNS ⁻)	AKM
Damıtma ünitesi	XX	XX	XX	X	XX	-	XX
Hidro-arıtma	XX	XX(X)	XX(X)	-	X(X)	-	-
Visbreyker	XX	XX	XX	XX	XX	X	X
Katalitik parçalama	XX	XXX	XXX	XX	XX	X	X
Hidro-parçalama	XX	XXX	XXX	-	X	-	-
Yağlama yağı	XX	X	X	-	XX	-	-
Tükenmiş kostik	XX	XX	-	XXX	XXX	X	X
Balast suyu	X	-	-	X	X	X	X
Yan hizmetler (Yağmur)	- (X)	-	-	-	X	-	-
Hijyen/ Ev kullanımı	-	-	X	-	X	-	XX
<i>Anahtar</i> X = <50 mg/l XX = 50 – 500 mg/l XXX = >500 mg/l <i>r:</i> mg/l							
<i>Kaynak:</i> [166, CONCAWE 1999]							

Tablo 3.16 Avrupa rafinerilerinden atık suların yıllık ortalama aralığını özetlemektedir. Çoğu veri bu belgenin revizyonu için kurulmuş olan Teknik Çalışma Grubu tarafından 2009-2010’da toplanmıştır ve hepsi ayrılmış bir AAT’ye sahip olan 22 tesislik bir örnekle ilişkilidir. Bu veriler 2006 ve 2008 yılları arasında sürekli emisyonun yıllık dönemini yansıtır.

Rafineri tesislerinde çalışmakta olan çeşitli arıtma adımları hakkındaki detaylar Bölüm 4.24’te gösterilmiştir.

Organik ve nitrojen bileşiklerini karakterize etmek için kullanılan ana parametreler hakkında daha detaylı veriler Tablo 3.17 ve Tablo 3.18’de gösterilmiştir. Sırasıyla TOC, KOİ, BOİ₅, AKM ve Toplam Nitrojen parametreleri için yıllık ortalama konsantrasyonlar ve bunların ilgili özgül emisyonlarla nihai ilişkisinin asıl aralığı ve dağılım Şekil 3.20’den Şekil 3.25’e kadar gösterilmiştir. Bu özel rakamlar sadece atık suların ayrılmış tek bir atık su arıtma tesisinde arıtıldığı rafinerilerle ilişkili verilerle ilgilidir.

Deşarj edilen petrol genellikle rafineri veriminin tonu başına Toplam Hidrokarbon (THC) gramı olarak ifade edilir. CONCAWE’e göre Avrupa rafinerilerin yaklaşık %90’ı 1990’ların başlarından beri 3 gram THC / rafineri verimi tonu olan Oslo/Paris Komisyonunun standartlarını karşılamaktadır.

Tablo 3.16: Tipik rafineri giriş sıvısı/ atık suyu yıllık ortalama kompozisyonu ve yükü

Parametre		API,CPI ve SWS tarafından ön arıtmadan sonra kompozisyon		AAT'den akış aşağı yıllık atık su kompozisyonu		Özgül yük (beslemenin g/t'si)		No (²)
		Ortalama	Maksimum	Minimum - Maksimum				
pH (pH birim)		7	10	6– 9				
Sıcaklık (°C)		25	45	10– 35				
				5. - 95. Yüzde	50. Yüzde	5. - 95. Yüzde	50. Yüzde	
Mg/l'de konsantrasyon	TOC	100	250	4– 50	14	1– 15	5,5	22
	KOİ	300– 500	1 000	19– 125	66	9– 85	27,2	38
	BOİ5	80– 150	300	2– 30	10	0,5– 25	4,4	31
	HOİ (³)	40– 50	100	0,05– 6,3	1,5	0,1– 3	0,4	15
	HOİ (⁴)	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,3– 5	1,2	0,03– 10	0,6	11
	AKM	20– 60	200	4– 35	15	1– 30	6,3	37
	AOX (¹)	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0– 6	0,2	0– 0,5	0,06	14
	Amonyak- N	12– 15	30	0,3– 15	2,7	0,1– 10	1,2	19
	Nitritler- N	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,03– 1,5	0,2	0,05– 0,7	0,1	13
	Nitratler- N	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,4– 12	1,7	0,2– 3	1,4	15
	Kjeldahl Nitrojeni	25	50	2– 20	5,4	1– 6	2,3	13
	Toplam nitrojen	25	50	3– 22	8	1– 20	4	38
	Fosfat	5	20	0,1– 1,5	0,3	0,05– 1	0,13	7
	Toplam Fosfor	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,05– 4	0,6	0,05– 2	0,3	26
	Aniyonik maddeler	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,2– 0,3	0,25	0,1– 0,2	0,15	2
	Siyanür (¹)	0– 3	5	0,003– 0,1	0,015	0,001– 0,03	0,004	16
	Sülfid	5	10	0,005– 0,2	0,05	0,002– 0,25	0,025	16
	Fenoller	12	25	0,01– 0,4	0,1	0,001– 0,3	0,02	29
	MTBE (¹)	0– 3	15	0,003– 0,1	0,02	0,001– 0,03	0,005	3
	Florit (¹)	0– 30	60	0,2– 3	0,8	0,3– 2	0,6	7
	Benzen	Uygulanamaz	10	< 0,001 – 0,1	0,001	< 0,001 – 0,05	0,002	10
	Tolüen	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,6	0,003	< 0,001 – 0,1	0,004	10
	Etilbenzen	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,005	0,001	< 0,001 – 0,007	0,004	9
	Ksilenler	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,2	0,001	< 0,001 – 0,15	0,004	7
	BTEX	5	10	< 0,001 – 1	0,005	< 0,001 – 0,2	0,01	10
	PAH-16	0,1	0,5	< 0,000 1 – 0,01	0,000 7	< 0,000 1 – 0,005	0,000 3	11
	Arsenik-As	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,02	0,003	< 0,001 – 0,02	0,000 7	21
	Boron-B	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,2– 0,6	0,4	Uygulanamaz	Uygulanamaz	4
	Kadmiyum-Cd	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,05	0,001	< 0,000 1 – 0,005	0,001	18
	Krom- Cr	Uygulanamaz	100	< 0,001 – 0,05	0,003	< 0,000 1 – 0,005	0,001	23
	Krom VI	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,02	0,002	< 0,000 1 – 0,002	0,001	7
	Kobalt-Co	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,003	0,001	Uygulanamaz	Uygulanamaz	3
	Bakır-Cu	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,01– 0,1	0,05	< 0,001 – 0,03	0,002	27
	Demir-Fe	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,15– 3	0,4	0,01– 0,6	0,15	14
	Cıva-Hg	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,000 1 – 0,003	0,000 2	< 0,000 1 – 0,002	0,000 1	21
	Manganez-Mn	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,02– 0,5	0,08	0,001– 1,8	0,04	9
	Molibden-Mo	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,004– 0,02	0,01	Uygulanamaz	Uygulanamaz	4
	Nikel-N	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,002– 0,1	0,01	< 0,001 – 0,03	0,006	22
	Kurşun-Pb	Uygulanamaz	10	< 0,000 1 – 0,01	0,001	< 0,000 1 – 0,02	0,005	25
	Selenyum-Se	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,003– 0,08	0,04	Uygulanamaz	Uygulanamaz	5
	Leke-Sn	Uygulanamaz	Uygulanamaz	< 0,001 – 0,02	0,01	< 0,000 5 – 0,005	0,004	6
	Vanadyum- V	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,005– 0,1	0,02	< 0,001 – 0,01	0,003	10
	Çinko- Zn	Uygulanamaz	Uygulanamaz	0,005– 0,12	0,03	< 0,001 – 0,1	0,015	29
	Ağır metaller (⁵)	1	2	0,05– 1,0	0,2	0,02– 2	0,1	-

(1) İlgili ünitelerin rafinerinin bir kısmı olup olmadığına bağlı olarak

(2) TWG'ye sağlanan mevcut tesis yıllık konsantrasyonu değerleri sayısı

(3) EN 9377-1 metoduna göre ölçülmüş Hidrokarbon Petrol Endeksi

(4) EN 9377- 2: 2000 (GC-FID) metoduna göre ölçülmüş Hidrokarbon Petrol Endeksi

(5) Aşağıdaki metaller için bireysel yüzde verilerinin toplamı: Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn; V, Zn. (-) Uygun değil.

Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]

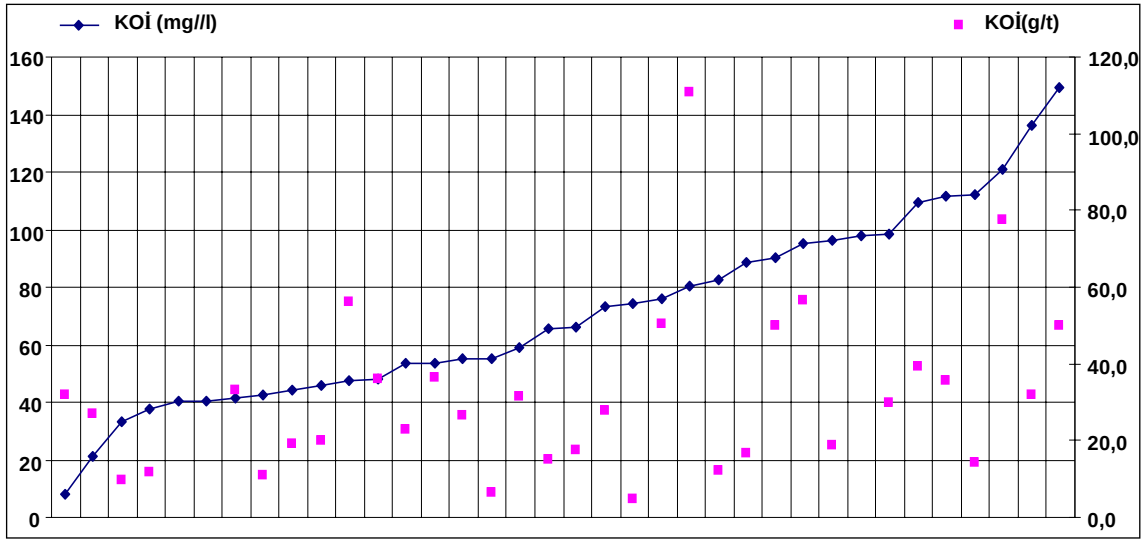
Tablo 3.17: 48 Avrupa tesisi örneğinden ana organik kirleticiler ve askıda katı maddelerin emisyonları

Tesis etiketi	Rafine edilen toplam	Ayrılmış AAT	TOC			BOD ₅			KOD			AKM		
	kt	evet=1	mg/l	g/t	kg/yıl	mg/l	g/t	kg/yıl	mg/l	g/t	kg/yıl	Ham	son	kg/yıl
38	8 183	0	50,0	5,4	44 000	60	6,5	53 000	170	18,3	150 000		49,0	43 000
1	9 096	0	10	7,4	67 000	5	3,9	35 510	28	20,3	184 920			
6	12 400	0								21,5	266 897			
26	10 193	0				14	7,8	79 967	115	54,3	553 019	71	62,8	350 232
58	11 430	0					6,9	78 937		61,3	700 976			157 515
30	10 490	0				102	16,9	176 843	374	61,7	647 501		72,8	125 970
27	19 151	0				15			115			200	25,0	
31	12 087	0	29,2	10,6	128 406							127	76,9	377 678
48	6 900	0		94,6	652 522									
51	4 400	0		138,4	608 808									
35	3 624	1	20,4	1,3	4 630	8	0,5	1 774	74	4,6	16 771		14,2	3 211
56	6 276	1	20,6	2,4	14 919	4	0,4	2 818	55	6,3	39 701	56	8,6	6 235
11	9 350	1				13	2,2	20 983		9,1	84 684		7,3	11 571
39	10 098	1	9,0	2,5	25 600	3	0,9	9 000	33	9,3	94 000	9	9,0	25 600
40	5 668	1	11,7	3,0	16 900	8	2,1	11 700	42	10,6	60 000	24	4,2	6 000
41	3 942	1					4,3	16 900		11,4	44 900			10 800
4	4 900	1				2	0,7	3 524	37	11,5	56 397		6,5	9 770
19	3 359	1				31	4,4	14 782	82	11,9	39 936			
17	728	1				24	3,0	2 184	112	13,9	10 115		29,7	2 679
47	11 871	1	4,0	1,0	11 857				65	14,8	175 364	72	17,0	45 043
15	4 858	1	18,0	4,1	19 959	10	2,2	10 881	88	16,5	80 365	25	20,0	20 395
42	10 916	1	22,0	5,6	61 139				66	17,1	186 463	36	10,0	29 352
59	3 513	1				9,27	1,5	5 331	95,88	18,6	65 333		22,6	13 007
12	6 412	1	12,8	5,5	35 100	5	2,1	13 329	44	18,8	120 274		7,9	21 569
50	4 620	1	12,5	5,4	25 162	27	11,6	53 508	45	19,7	91 085		17,2	34 557
52	4 990	1	18,1	7,6	38 000				53	22,4	112 000		4,8	10 000
34	10 462	1	1,3	0,5	5 293					23,3	243 508			
28	14 251	1							55	26,2	372 765	100	6,4	43 509
9	5 727	1				2	3,2	18 300	21	26,7	152 838		8,5	61 319
16	7 153	1	15,2	5,6	40 020	8	2,9	21 031	73	27,6	197 587		12,0	32 967
46	9 712	1	12,0	3,7	36 397				98	29,5	286 809		13,0	37 792
36	5 622	1				13	6,8	38 002	59	31,4	176 436		13,5	40 716
7	3 268	1				4	17,9	58 390	8	31,4	102 758		6,3	86 301
10	8 852	1				24	5,5	48 444	136	31,7	280 318	80	32,0	67 095
22	8 635	1	10,0	8,2	70 985	18	14,2	122 237	41	33,0	284 850		19,9	138 938
32	5 886	1	46,8	14,9	87 834				111	35,4	208 325	178	22,4	42 040
25	3 613	1							48	35,9	129 597		21,8	59 375
57	5 778	1				8	5,6	32 318	53	36,3	209 729		23,5	92 272
37	7 293	1							109	38,9	283 706			
5	2 772	1				6	3,5	9 800	90	49,8	138 000		14,8	22 700
49	15 000	1				32	10,7	160 810	149	49,9	748 772		19,0	95 481
13	5 303	1				13	8,3	43 989	76	50,1	265 582		16,3	57 490
18	8 272	1				13	15,3	126 700	47	55,7	460 640			
14	16 552	1				14	9,1	151 450	95	56,2	930 051		10,7	104 707
29	3 817	1	10,7	6,9	26 213	20	13,0	49 733	121	77,3	295 211		22,2	54 387
8	953	1				25	37,7	35 939	80	110,7	105 561		14,0	18 637
33	4 610	1	65,5	18,6	85 800									
53		1	16,0		21 000	10		12 000	40		48 000		15,0	36 000
54	10 794	1	20,3	7,7	82 706								47,0	199 780
60		1	8,2		18 253	2,53		5 256	40,23		83 353		10,3	21 425
61		1	15,0		157 701	15		162 733	97		1 028		23,3	246
Değerler sayısı	48	51	24	23	26	34	32	35	41	42	45	12	39,0	41
5. Yüzde (%)			3,9	0,9	11 528,8	2,4	0,8	3 100	29,4	9,2	35 263	15	5,7	5 004
50. Yüzde (%)			13,9	5,5	30 656,5	11,3	4,3	20 983	65,0	26,7	133 799	56	14,0	34 557
95. Yüzde (%)			47,7	15,7	91 327,4	29,7	17,2	157 066	125,2	62,5	503 860	147	30,6	114 976
(I) Sadece ayrılmış AAT'si olan tesisler için														
Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]														

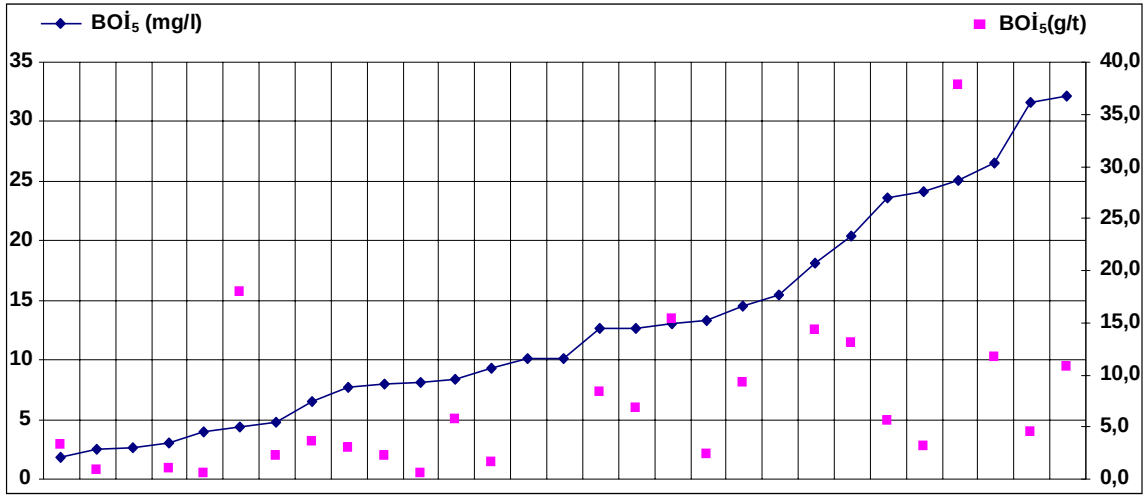
Tablo 3.18: 51 Avrupa tesisi örneğinin nitrojen bileşiklerin emisyonları

Tesis etiketleri	AAT	Topla m besik	Amonyak (NH4 - N)				Nitritler (NO2 - N)			Nitratlar (NO3 - N)			Nitrojen Kjeldahl			Toplam nitrojen (N olarak)			
	(¹)	kt	(²)	mg/l	g/t	kg/yl	mg/l	g/t	kg/yl	mg/l	g/t	kg/yl	mg/l	g/t	kg/yl	(²)	mg/l	g/t	kg/yl
1	0	9 096		0,9													10,70		
6	0	12 400																6,51	80 721
26	0	10 193									12,52	127 639	9,80	4,63	47 170	27		17,15	174 808
27	0	19 151					0,60			1,60			11,00				13,00		
30	0	10 490															71,00	11,71	122 856
31	0	12 087		7,3	2,64	31 950											16,80	4,67	56 400
38	0	8 183		12,0	1,34	11 000				16,00	1,71	14 000					24,00	2,58	21 100
48	0	6 900																54,93	378 998
51	0	4 400																21,02	92 483
58	0	11 430																17,62	201 442
4	1	4 900			0,34	1 655												1,23	6 030
5	1	2 772																1,84	5 100
7	1	3 268														21	4,50	18,67	61 017
8	1	953					0,20	0,34	320	1,40	1,95	1 858	3,40	4,56	4 343		4,90	6,84	6 521
9	1	5 727															3,57	4,58	26 248
10	1	8 852											30,00	6,99	61 877				
11	1	9 350												0,98	9 158				
12	1	6 412											5,40	2,28	14 590				
13	1	5 303															23,18	15,62	82 859
14	1	16 552															8,10	4,80	79 500
15	1	4 858	11	6,19			0,60			7,00			13,00			21	17,00	4,11	19 960
16	1	7 153					0,58	0,73	1 597	3,77	6,31	10 192					11,20	4,08	29 215
17	1	728																4,02	2 930
18	1	8 272	7	0,9	1,10	9 096	0,09	0,11	910	0,60	0,71	5 846					1,42	1,64	13 563
19	1	3 359		14,8	2,28	7 669													
22	1	8 635		1,7	1,37	11 838	0,05	0,04	349	2,40	1,91	16 536					5,40	4,35	37 601
25	1	3 613		4,2	2,75	9 945	0,08	0,06	220	0,34	0,24	854							
28	1	14 251	4	0.	0,41	5 805				0,80	0,38	5 438				9	2,20	1,09	15 541
29	1	3 817					0,00			1,70			4,30				6,60	3,27	12 494
32	1	5 886		16,8	5,36	31 530											18,90	6,03	35 472
33	1	4 610															49,24		227 000
34	1	10 462			1,66	17 371					2,60	27 239	5,20						
35	1	3 624		2,7	0,17	615												2,39	8 660
36	1	5 622	15	2,7															
37	1	7 293															9,80	3,50	25 508
39	1	10 098	5	0,5	0,14	1 400										8	1,60	0,45	4 500
40	1	5 668		2,5	0,58	3 300											4,00	1,01	5 700
41	1	3 942			0,46	1 800			400		1,24	4 900						2,82	11 100
42	1	10 916	23	0,4	0,10	1 037										43	19,50	5,04	55 000
46	1	9 712		4,2	1,25	12 108													
47	1	11 871														19	5,00	0,98	11 596
49	1	15 000					0,12	0,07	1 060	0,49	0,16	2 467	16,70	5,59	83 823		18,32	5,47	82 064
50	1	4 620					2,24	3,13	4 402	5,95	11,80	12 261	5,21	2,25	10 385		13,42	5,51	25 452
52	1	4 990	32	2,7													6,00	2,00	10 000
53	1		2	0,04		50										40	15,00		18 000
54	1	10 794		7,5	2,87	30 991											9,10	3,51	37 851
56	1	6 276															4,00	0,45	2 837
57	1	5 778			5,59	32 318												5,88	33 955
59	1	3 513		4,58	0,75	2 635	0,51	0,08	291,7	20,51	3,36	11 789	8,12	1,33	4 666		27,96	4,80	16 856
60	1			1,45		2 995	0,12		238,5	5,44		11 275	2,98		6 171		8,13		16 944
61	1			8,95		94 475	0,88		9 277	1,00		10 508	13,04		624,5		13,87		146 349
No	51	48	8	22	19	22	13	8	11	15	13	15	13	8	10	8	31	38	41
Ortalama (³)		7 579	12	4,71	1,64	14 617	0,47	0,23	1 733	4,60	2,37	17 520	9,86	3,57	24 281	23,5	12,84	8,19	56 152
5. yüzde (³)		2 499	2	0,36	0,13	587	0,03	0,05	229	0,43	0,20	1 456	3,19	1,08	2 112	8,24	1,75	0,69	3 872
50. yüzde (³)		5 753	9	2,70	1,10	6 737	0,16	0,10	400	1,70	1,42	10 192	5,40	2,28	9 158	21,2	8,12	4,05	18 000
95. yüzde (³)		14 363	29	15,00	5,40	35 426	1,49	0,74	6 840	12,40	3,00	20 817	20,35	6,57	75 045	42,1	22,26	17,30	108 255

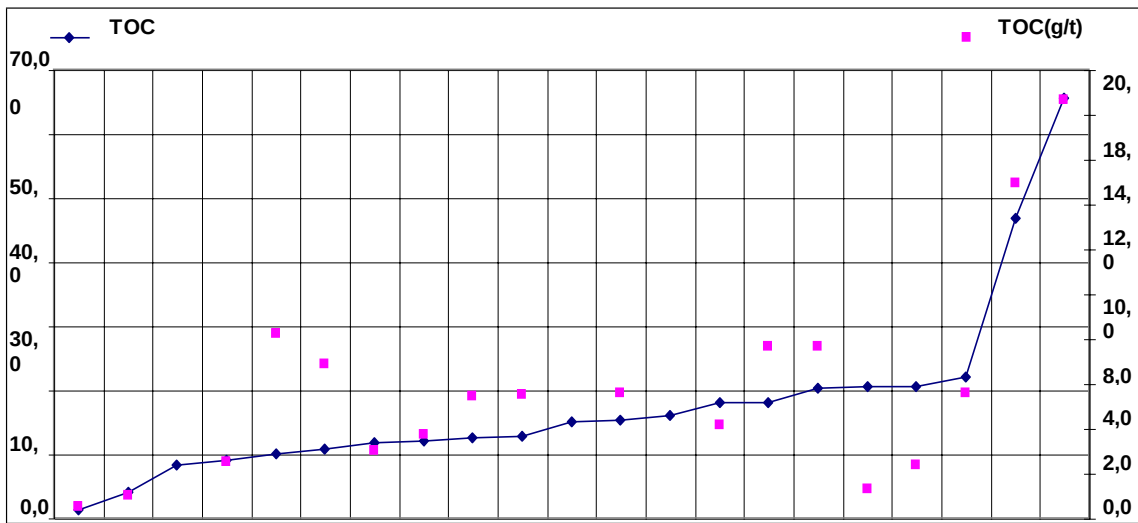
(¹): 0 = kolektif, 1= ayrılmış (²): API, CPI ve SWS'den sonra ara konsantrasyon (mg/l). (³): sadece ayrılmış AAT için.
Kaynak: [TWG veri toplama anketleri]



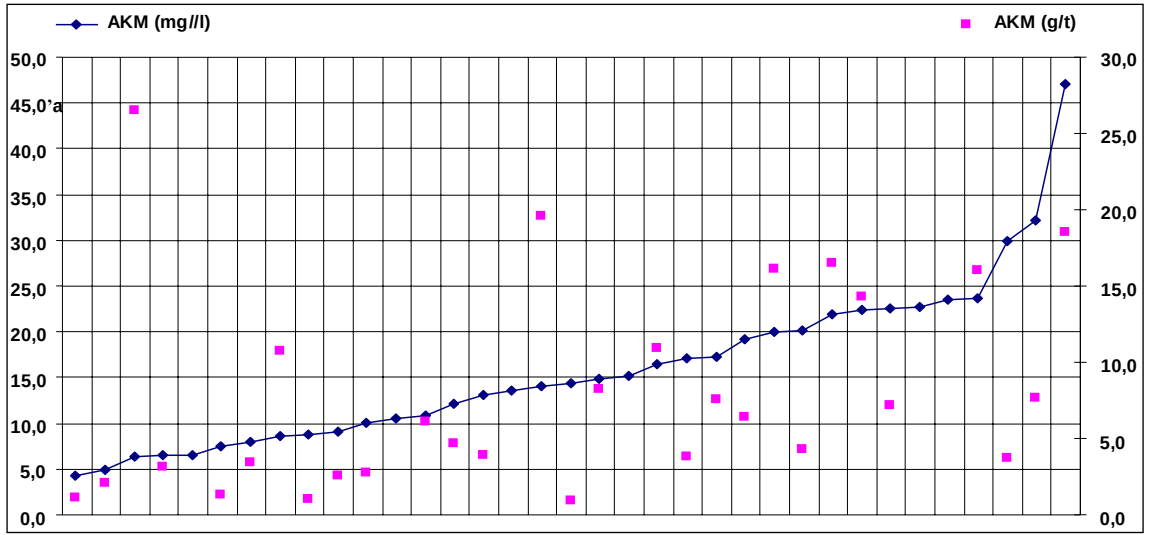
Şekil 3.20: 36 Avrupa rafinerileri örneğinin KOİ emisyonları dağılımı



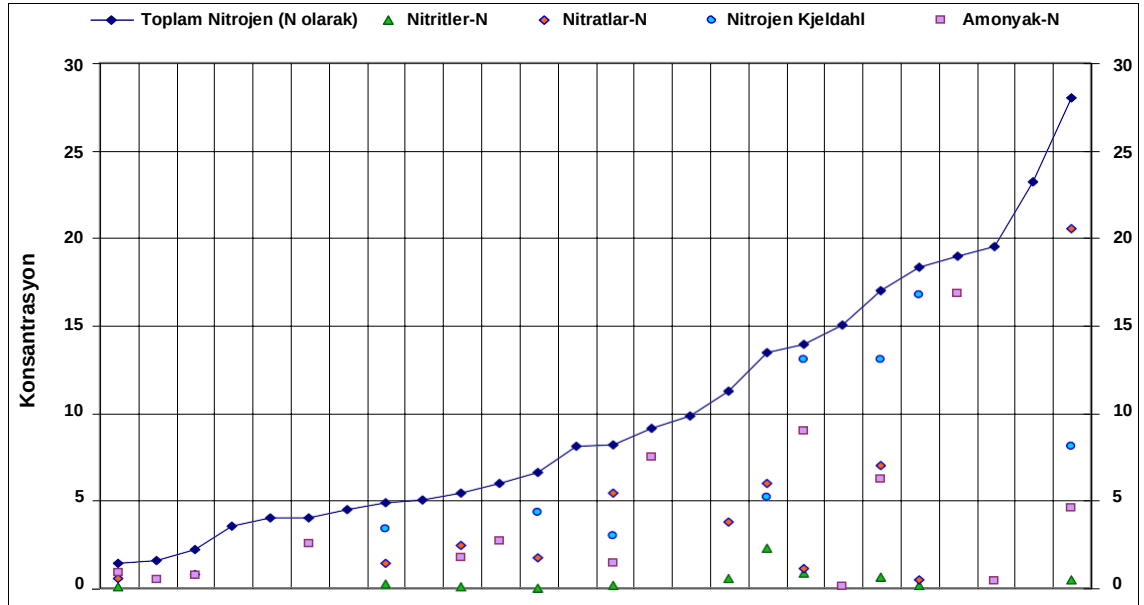
Şekil 3.21: 29 Avrupa rafinerileri örneğinin BOİ emisyonları dağılımı



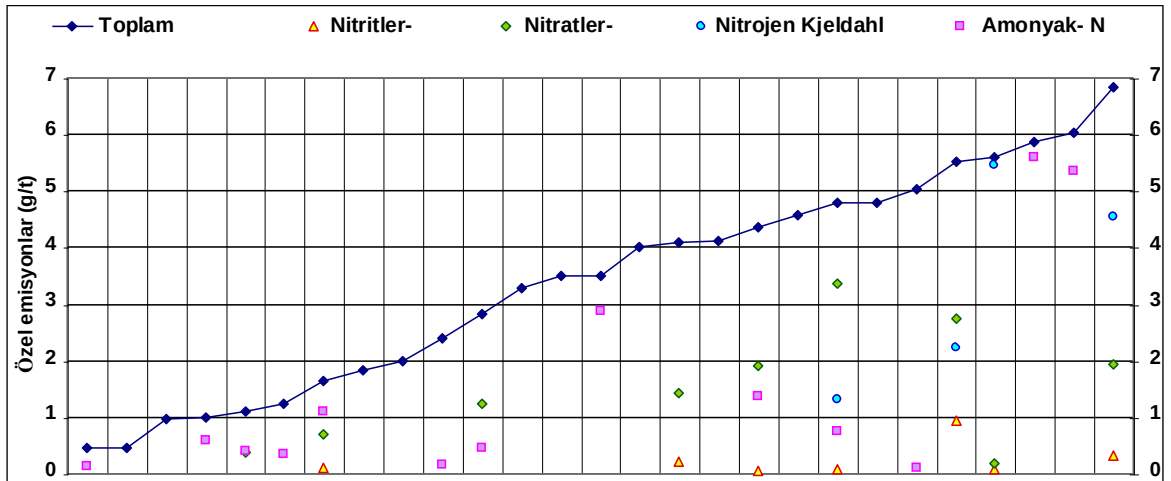
Şekil 3.22: 21 Avrupa rafinerileri örneğinin TOC emisyonları dağılımı



Şekil 3.23: 34 Avrupa rafinerileri örneğinin askıda katı maddeler emisyonları dağılımı



Şekil 3.24: 26 Avrupa rafinerisi örneği için nitrojen bileşiği deşarjlarının yıllık ortalama konsantrasyonlarının dağılımı



Şekil 3.25: 27 Avrupa rafinerileri örneğinin nitrojen bileşiklerinin özgül emisyonlarının dağılımı

3.2 Alkilasyon

Bu bölüm alkilasyon prosesleriyle oluşan tüketim ve emisyon verilerini içermektedir.

Tüketim

Tablo 3.19 alkilasyon prosesinde halen kullanılan iki teknik ve yeni katı-asit prosesindeki yan hizmet ve kimyasal tüketiminin bir özetini vermektedir.

Tablo 3.19: Çeşitli alkilasyon teknikleri için tahmini yan gereksinimler ve kimyasal tüketim

Üretilen alkilatın tonu başına değerler	Sülfürik asit	Hidroflorik	Katı asit
Yan hizmetler			
Elektrik (kWh)	80– 130	20– 65	134
Yakıt (Mj)	Gerekli değil	1 000 - 3 000	Gerekli değil
Buhar (kg)	815 – 1 200	100 – 1 000	1 028
Soğutma suyu (m ³) (ΔT = 11 °C)	40– 83	62	0,78
Endüstriyel su (m ³)	0,08		Gerekli değil
Kimyasallar			
Taze asit (kg)	78– 180	1,15	0,14
Kostik (%100 NaOH olarak) (kg)	0,41	0,57	Gerekli değil
Kireç	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Gerekli değil
NB: AlCl ₃ ve sudan arınmış CaCl ₂ tüketimi işletim koşullarına bağlıdır (beslemenin su içeriği ve yan tepkimeler). Kaynak: [175, Meyers 1997], [168, VROM 1999], [204, Canales 2000]			

Emisyonlar

Alkilasyon prosesleri tarafından üretilen emisyonlar TWG tarafından incelenen şekilde Tablo 3.20’den Tablo 3.22’ye kadar özetlenmiştir [161, USAEPA 1995], .

Tablo 3.20: Alkilasyon prosesleri tarafından üretilen hava emisyonları

Hava kirletici	Sülfürik asit	Hidroflorik	Katı asit
CO ₂ , SO ₂ , NO _x Ve fırınlardan Diğer kirleticiler (*)	Fırın yok	Sütun ısıtma fırınlarından	Fırın yok
Hidrokarbonlar	Basınç tahliyelerinden, depolamadan, elleçleme operasyonlarından, dökülmeden ve kaçak emisyonlardan salınabilir		
	Su ve atık deşarjından salınabilir		Su deşarjı yok Atık deşarjı yok
Halojenler	Uygulanamaz	Florit bileşikleri basınç tahliyelerinden, kaçış gazından ve döküntülerden salınabilir	Halojen yok
Koku	Uygulanamaz	Asitte çözünebilir yağ proses devreden çıkarma havuzlarında bakım çalışması sırasında özellikle hidrojen florit taşıyan boruların kazınmasında salınabilir. Bu koku yapabilir	Koku yok
(*) Bu yakma proseslerinden emisyonlar entegre bir şekilde Bölüm 3.10.3.1’de ele alınmıştır. Kaynak: [161, USAEPA 1995]			

Tablo 3.21: Alkilasyon prosesleri tarafından üretilen atık su

Su parametresi	Sülfürik	Hidroflorik	Katı asit
Atık su	Alkilasyon prosesinde üretilen atık su eğer nötralizasyon bölümü anormal şartlarda Katı maddeler, çözünmüş katı maddeler, KOİ, H ₂ S ve tükenmiş asitle çalışıyorsa düşük bir pH' e sahip olabilir.		Hiç Sıvı atık yok
Hidrokarbonlar	Uygulanamaz	Ayırıcı akaçları (taşma silindiri, akümülatör, kurutucu) ve döküntülerden ve çöktürme havuzundan veya proses devreden çıkarma havuzlarından çözünmüş ve askıda klorür ve florit içeren asitli atık sudan	
Asit	Sülfürik asit	HF yıkayıcıdan atık sular 1000 -10 000 ppm F minimum / maksimum kompozisyon ile 2 - 8 m ³ /saattir; kireç işlemeden sonra 10 – 40 ppm F.	

Tablo 3.22: Alkilasyon prosesleri tarafından üretilen katı atık

Katı atık	Sülfürik	Hidroflorik	Katı asit
Çamur	Uygulanamaz	Kg başına 7-70 kg çamur akışı kullanılır HF (kuru katı madde içeriği %3 – 30)	Çamur yok
Hidrokarbonlar	Nötralizasyon prosesinde üretilen çamur hidrokarbon içerir. Çözünmüş polimerizasyon ürünleri kalın koyu bir yağ olarak asitten çıkartılır.	Tükenmiş moleküler elek, karbon salmastralar ve asitte çözünabilir yağdan HC. Nötralizasyon prosesinde üretilen çamur hidrokarbon içerir. Çözünen polimerizasyon ürünleri, kıvamlı koyu yağ olarak asitten ayrıştırılmaktadır.	Asitte çözünabilir yağ yok- Tuz yok
Çamurda asit/ katalizör ürünleri	Nötralizasyon prosesinde üretilen çamur sülfürik asit içerir.	Aritma aşamalarından inorganik floritler (Na/ KF) ve klorürler Nötralizasyon prosesinde üretilen çamur CaF ₂ içerir.	Yıllarca çalışmadan sonra tükenmiş katalizörler Pt geri kazanımı için tedarikçiye geri gönderilir.
Halidler	Uygulanamaz	Çamur kompozisyonu 10-40 ppm'dir Kireç işleminden sonra F	Halid yok
Kaynak: [161, USAEPA 1995]			

3.3 Baz yağ üretimi

Bu bölüm belirlenen baz yağ üretim prosesinde bulunabilen tüketim ve emisyon değerlerini vermektedir. Çevre bakımından daha önemli olan alt-prosesleri vurgulamak için baz yağ üretiminde kullanılan maddelerin yapısı hakkında ek bilgiler de sağlar.

Kullanılan maddelerin yapısı

Rafine edilmemiş ve hafif rafine edilmiş damıtık baz yağların en yüksek seviyede istenmeyen bileşik içerdiği, hidrokarbon moleküllerinin en geniş değişikliğine sahip olduğu ve en yüksek potansiyel kanserojen ve mutajenik aktiviteyi gösterdiği rapor edilmiştir. Rafine edilmemiş ve hafif rafine edilmiş olanlardan istenmeyen bileşikleri çıkartarak veya dönüştürerek yüksek derecede ve katı biçimde rafine edilmiş damıtık baz yağlar üretilir. Kıyaslanırsa yüksek derecede ve katı biçimde rafine edilmiş damıtık baz yağlar daha az hidrokarbon molekülü çeşidine sahiptir ve memeli türü için çok düşük toksiklik göstermiştir.

3.3.1 Asfalt giderme

Tüketim

Konvansiyonel bir solvent-bazlı baz yağı yağlama kompleksi enerji yoğun bir birimdir. Bunun ana nedeni solventleri buharlaştırmak, arıtklardan ayırmak ve bazı akışları sistemden çekmek için gerekli ısı miktarının yüksek olmasıdır. Solvent kayıpları, kapsamlı bir solvent geri kazanımı uygulanmakta olsa da genellikle %1 seviyesindedir. Örneğin kule yönteminde, kulenin üst kısmından altına doğru akan besleme birim hacmi başına dört ila sekiz hacim propan kulenin alt kısmına gönderilir. Bazı ham petrolerin özgül girdisi ve önemli özelliklerin (örneğin CCR) çıktısı dikkate alınarak 1'e 9 veya 11 kadar yüksek bir propan oranı kullanmak gerektiği rapor edilmiştir.

Bir örnek olarak aşağıdaki rakamlar solvent asfalt ayırma absorpsiyon (SDA) ünitelerinin yan hizmet gereksinimlerini vermektedir.

Tablo 3.23: Asfalt ayırma ünitelerinin Tüketim verileri

Yan hizmetler	1000 ton besleme stokuna karşılık gelen veriler
Yakıt	136 – 150 MWh
Güç	12,2 – 21 MW
Buhar	166 – 900 ton
Soğutma suyu	Sıfır (maksimum hava soğutma)
Kaynak: [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000]	

Tablo 3.24: Asfalt ayırma ünitelerinin emisyon verileri

Emisyonlar		
Hava	Atık su	Katı atık
Hava emisyonu kaçak solvent emisyonları ve proses hava menfezlerinden kaynaklanabilir. Isıtıcı istifi gazı	Solvent geri kazanım aşaması tipik olarak atık su arıtma tesisine gönderilen solventle kirlenmiş su ile sonuçlanır. Yağ bileşikleri	Az veya hiç atık üretilmez

3.3.2 Aromatik ekstraksiyonu

Tüketim

Örnek olarak aşağıda Tablo 3.25 ve Tablo 3.26'daki rakamlar aromatik ekstraksiyon ünitesinin yan hizmet gereksinimleri ve emisyon verilerini vermektedir.

Tablo 3.25: Aromatik ekstraksiyon ünitelerinin Tüketim verileri

m ³ besleme stoku başına yan hizmet tüketimi örnekleri		
Soğurulan yakıt	862 -1 300	MJ
Elektrik	5	kWh
Buhar	8	m ³
Su soğutma ($\Delta T=14$ °C)	12,5	m ³
Kaynak: [183, HP 1998] TWG tarafından incelenmiştir		

Tablo 3.26: Aromatik ekstraksiyon ünitelerinin emisyon verileri

Emisyonlar		
Hava	Atık su	Katı atık
Kaçak solvent VOC emisyonları, depolama tanklarındaki furfural ve NMP'den kaynaklanabilmektedir. Ateşi fırından çıkan baca gazı	Proses suyunun toplam miktarı, ürünün tonu başına 2 - 4 m ³ civarında olup yaklaşık 15 - 25 ppm furfural ve 10 - 15 ppm NMP içerir. Fraksiyonlayıcıdan çıkan su akışının bir miktar yağ ve solvent içermesi olasıdır.	Az miktarda katı atık oluşur ya da hiç katı atık oluşmaz. Az veya hiç atık üretilmez
Kaynak: [168, VROM 1999]		

3.3.3 Yüksek basınçlı hidrojenleme ünitesi

Örnek olarak aşağıda Tablo 3.27'deki rakamlar yüksek basınçlı hidrojenleme ünitesinin yan hizmet gereksinimlerini sağlamaktadır.

Tablo 3.27: Yüksek basınçlı hidrojenleme ünitesinin tipik elektrik tüketimi

Yan hizmetler, tipik olarak besleme stoku kt'si başına		
Yakıt	11,5	t
Elektrik	26	kWh
Net buhar tüketimi ⁽¹⁾	200	t
Su soğutma ($\Delta T=14$ °C)	110	m ³
(1) %50'si yoğunlaşarak geri kazanılır		

3.3.4 Solvent mumunun giderilmesi

Tüketim

Aromatik ekstraksiyonları ile birlikte bu prosesteki yan gereksinimler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.28: Solventli mum giderme ve aromatik ekstraksiyon ünitelerinin birlikte tipik elektrik tüketimi Birim

Yakıt (Mj/t)	Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, $\Delta T=10$ °C)
1 000 – 1 300	60– 160	300– 800	10– 20
Kaynak: [168 VROM 1999], [204, Canales 2000]			

Tablo 3.29: Solventli mum giderme ünitelerinin emisyon verileri

Emisyonlar		
Hava	Atık su	Katı atık
VOC, mum filtrelerindeki solvent buharı ekstraksiyonundan ve kaçak emisyonlardan kaynaklanabilmektedir. VOC emisyonları, depolandıkları tanklardaki MEK/Toluen'den kaynaklanabilmektedir. Ateşi fırından çıkan baca gazı	Solvent geri kazanım aşaması sonucunda tipik olarak atıksu arıtma tesisine gönderilen solventle kontamine olmuş su oluşmaktadır. Suya doğru gerçekleşen olası salınımlar; hidrokarbonlar, sülfür bileşikler ve sızıntı ve saçılmalarından kaynaklı organik bileşiklerle solvent geri kazanım işlemlerinden kaynaklanan proses sularındaki organik bileşiklerdir. Atıksu: 1 - 3 ppm MEK/toluen içermektedir. Atık su deşarjı.	Az miktarda katı atık oluşur ya da hiç katı atık oluşmaz.

3.3.5 Hidro-finisaj

Tüketim

Bir hidro-bitirme ünitesi için gerekli yan gereksinimler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 3.30: Hidro-işlem ünitelerinin tipik elektrik tüketimi

Yakıt (Mj/t)	Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT=10 °C)
300– 550	25– 40	100– 150	5– 15
Kaynak: [168, VROM 1999]			

Tablo 3.31: Asfalt ayırma ünitelerinin emisyon verileri

Emisyonlar		
Hava	Atık su	Katı atık
Hidro-inceltme ünitesinin basınç tahliye valfleri, solvent geri kazanım sistemleri ve soğutucu akışkan sistemleri; Pompalar, kompresörler ve valfler üzerindeki flanşlar, salmastra kovanları ve contalarda meydana gelen sızıntılar.	Pompalar, kompresörler ve valfler üzerindeki flanşlar, salmastra kovanları ve contalarda meydana gelen sızıntılar.	Uygulanamaz

Başvuru literatürü

[76, Hidrokarbon işleme 2011], [168, VROM 1999], [183, HP 1998], [204, Canales 2000], [272, US EPA 2003], [274, IARC 1983].

3.4 Bitüm üretimi

Tüketim

Bitüm üfleme son derece düşük enerji tüketen bir işlemdir. Bununla birlikte, hava püskürtücü, ürün boşaltma pompası ve havai yoğunlaştırma ünitesi için belirli bir elektrik enerjisi gereklidir. Bu süreçte kullanılan elektrik enerjisi 15 - 35 kWs/ton olup süreçte oluşan su buharı ise 100 - 200 kg/ton'dur. Soğutma suyu kullanımında bir hava soğutucunun yoğunlaştırıcı olarak kullanılacağı varsayılır. Yıkama yerine doğrudan doğruya bir su söndürmesi uygulandığında normalde daha çok su kullanılacaktır.

Emisyonlar

Mevcut bilgiler Tablo 3.32'de toplanmıştır.

Tablo 3.32: Bitüm üretme ünitelerinin emisyon verileri

Hava	Ateşi fırından çıkan baca gazı Havai buhar yakma ünitesinden çıkan baca gazı. Temel olarak hafif hidrokarbonlardan, N₂, O₂, CO₂ ve SO₂'den oluşan, bitüm üretiminden çıkan havai hat buharları, H₂S, CO, kompleks aldehytler, organik asitler, PAH'lar ve fenolikler gibi oldukça rahatsız edici bir kokuya sahip olan bileşenleri tümüyle imha edilmesini temin etmek için yüksek sıcaklıkta (~800 °C) yakılırlar. Havai oksitleyici debisi 1 kg besleme başına yaklaşık 0,07 - 0,30 Nm³ havadır. Bitüm üretimiyle ilgili olarak başlıca sorun, damıtık artıklardan ve acı yoğunluklardan kaynaklı hidrojen sülfid salınımları ve üfleme prosesinde oluşan gazdır. Hidrokarbonlar ve sülfür bileşikler (başta havai sistemlerdeki sızıntılar olmak üzere) sızıntılardan ve basınç tahliye valflerinden kaynaklanabilmekte ve tankerin üst yükleme işlemlerindeki akçalamadan dolayı aerosol-içeren sıvı damlacıkları şeklinde olabilmektedir.
Proses atık su	Acı su oksitleyicinin havai hat atıksuyunda oluşmaktadır. Debisi beslemenin tonu başına 5 m³'e kadar çıkabilen acı su H₂S, yağ, aromatikler, PAH'lar, sülfirik asit, kokulu oksitleme ürünleri (ketonlar, aldehytler, yağ aıtları) ve partikül maddeler içermektedir. Suyun içine doğru gerçekleşebilecek diğer olası salınımlar, saçılma ve sızıntılardan kaynaklı hidrokarbonlar ve sülfür bileşikleridir.
Katı atık	Oksitleyicinin havai hat slop yağı kısmında slop yağı emülsiyonları oluşur. Bu emülsiyon hafif yağdan, sudan ve partikül maddelerden oluşur.

3.5 Katalitik parçalama

3.5.1 Tüketim

Aşağıdaki tabloda katalitik parçalama ünitelerindeki enerji ve malzeme kullanımı gösterilmektedir.

Tablo 3.33: Katalizör parçalama ünitelerinin tipik yan hizmet tüketimi

Yan hizmetler	FCC	RCC
Yakıt (Mj/t)	120 – 2 000	120 – 2 000
Elektrik (kWh/t)	8– 50	2– 60
Tüketilen buhar (kg/t)	30– 90	50– 300
Üretilen buhar (kg/t)	40– 60	100– 170
Soğutma suyu (m ³ /t, $\Delta T=17$ °C)	5– 20	10– 20
Katalizör takviyesi (kg/t)	0,4– 2,5	2– 4
Kaynak: [204, Canales 2000], [183, HP 1998], [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997], [207, TWG 2001]		

Bir FCC ünitesinde ihtiyaç duyulan ısıнын tamamı rejeneratörde üretilmektedir.

Tüketilen ve emisyon olarak havaya salınan katalizör büyük ölçüde, işlenen ürünün türüne bağlı olup azrak toprak elementleri ve/veya değerli metaller içeren silika-alumina substratı ya da alümin matris ve kil üzerinde zeolit bazlı nadir toprak olabilir.

3.5.2 Emisyonlar

3.5.2.1 Hava emisyonları

Bir arıtma kompleksi dahilinde, büyük atmosferik emisyonlara yol açma potansiyeli taşıyan emisyon kaynaklarından biri de katalitik parçalama ünitesidir. Havaya salınan emisyonlar temel olarak rejeneratörden kaynaklanmakta olup bunlar başlıca CO, CO₂, NO_x, partikül maddeler (katalizör ince taneli maddeleri) ve SO₂'den oluşmaktadır. Katalitik parçalayıcıdan emisyonlar çok değişkendir ve kullanılan besleme stoku (nitrojen, sülfür, metal içerikleri) ve rejeneratör ve atık ısı brülörü çalışma şartlarını yansıtır.

Rejeneratörde karışan hava katalizörü kalitesi aşınma sonucunda bozulurken FCC ünitesinden emisyonlar zaman içinde artabilir. Örneğin dahili mekanik hasar veya ekipman aşınması ünitenin çalışmasının sonlarına doğru meydana gelebilir ve bu, ünitenin tüm CO, NO_x, SO_x ve PM emisyonlarını önemli ölçüde artırabilir.

Bölüm 3.1.2'de gösterilmiş olduğu gibi FCC ünitesinden emisyonlar toplam rafineri SO₂ emisyonlarının %10-30'u (bakınız Şekil 3.13), NO_x için % 15 – 25 (bakınız Tablo 3.4) ve parçacık madde için % 30 – 40 olabilir. Ancak bu rakamlar daha büyük değişikliklere tabi olabilir [163, FWE 1999]. Bir sonraki tablo emisyon faktörleri ve FCClerden emisyonları göstermektedir.

Tablo 3.34: Katalizör parçalama ünitelerinde bulunan emisyon verileri ve faktörler (azaltma ve azaltma olmaksızın teknikler)

Emisyonlar	PM	SO _x (SO ₂ olarak)	CO	HC	NO _x (NO ₂ olarak)	Aldehitler	NH ₃
Emisyon faktörleri (kg/m ³) Veya taze besleme)	0,009–0,976	0,19–1,50	0,08–39,2	0,630	0,107–0,416	0,054	0,155
Emisyon verileri (%3 O ₂ de mg/Nm ³)	15 – 1 600	320 – 2 500	135 – 66 000	Uygun lanam az	180–700	Uygulana maz	Uygun lanam az
NB: Değerler sürekli operasyonda elde edilebilir. Emisyon değerleri yarım saatlik ortalama değerlerdir. Aralıktaki daha düşük değerler azaltma teknikleri ile katalitik parçalayıcılardır.							
Kaynak: [172, MRI 1997], [221, İtalya 2000], [204, Canales 2000], [167, VDI 2000], [194, Kış 2000], [208, Confuorto 2000] Güncellenme TWG 2010							

Artan karayolu ulaşımı yakıtları için olan talep ve azalan kalıntı yakıt talebine tepki olarak AB’de FCC ünitelerinde daha fazla kalıntı besleme stoku işlemek için artan bir eğilim vardır. Kalıntı besleme stoku daha yüksek bir kok prekürsörleri, sülfür, nitrojen, Ni ve V metalleri ve aromatik içeriği getirir. Artan sülfür yükü koktaki S içeriği üzerinde orantılı ve ilişkili etkilere sahiptir ve bu nedenle değişikliğin bir sonucu olarak azaltma hazırlıkları yapılmazsa SO₂ emisyonlarını etkiler. Artan nitrojen potansiyel olarak yükü FCC ünitesinin rejenerasyon operasyonlarına bağlı olarak artan asıl NO_x emisyonlarına yol açabilecek artmış NO_x prekürsör bileşikler NH₃ ve HCN’ye yol açar.

Yüksek metal içeriğinin potansiyel sonuçları aşağıdakileri içerir:

- Artan katalizör yıpranmasından dolayı katalizör tüketiminde önemli bir artış ve potansiyel olarak daha yüksek rejeneratör PM kayıpları;
- Daha sonra rejeneratörde SO₂ ve SO₃ olarak oksitlenen ve böylece baca gazı SO_x içeriğini artıran denge katalizörü üzerinde FeS (artan besleme Fe içeriğinden) oluşumu;
- Hidrojen üretimini azaltmak için nikeli pasifleştirmek üzere kullanılan antimon eklenmesinden dolayı artan NO_x emisyonları.

Kalıntı katalitik parçalayıcılar (RCC) esasen besleme stoku olarak atmosferik kalıntıyı kullanır. Bu nedenle Conradson karbon, sülfür içeriği ve nitrojen içeriği daha yüksektir. Bu nedenle RCC’ler potansiyel olarak normal FCC’lerden daha güçlü bir SO_x, NO_x, PM ve kirlenmiş katalizör kaynağıdır. Ancak RCC’de kullanılan besleme stokunun türünün bir sonucu olarak rejeneratörlerden daha fazla kok ve dolayısıyla daha fazla ısı çıkartılmalıdır.

Katalitik parçalayıcı bir rafineride önemli bir kirlilik yayıcı olduğundan kirlilik türlerinin daha detaylı bir analizi ile devam edilmektedir.

Karbon dioksit

Karbon dioksit katalizör yenileme sürecinde üretilmekte olup bunun yükü ebada bağlıdır.

Tablo 3.35: Katalizör parçalama ünitelerinden yayılan CO₂ emisyonların aralığı ve örnekleri

Verimlilik (kt/yıl)	% S Besleme olarak	Baza fazı akışı (Nm ³ /sa at 3 % O ₂)	CO ₂ emisyon yükü (t/yıl)	Özgül CO ₂ emisyonu (kg/t)
1 314	<0,5	110 000	272 243	207
2 350	0,35	200 000	498 006	212
Emisyon aralıkları			130 000 - 600 000	160 – 220(*)
(*) Yüksek Conradson karbon beslemesi artan CO ₂ emisyonlarına yol açabilir.				
Kaynaklar: [194, Winter 2000], [172, MRI 1997] TWG tarafından incelenmiştir.				

Karbon monoksit

Katalizörün yenilenmesi sırasında göreceli olarak yüksek derişimlerde karbon monoksit (CO) oluşabilmektedir. CO tipik olarak rejeneratörde (toplam yanma) ya da bir karbon monoksit kazanında (kısmi yanma) ardıl olarak karbon dioksit dönüşmektedir.

Tam yanma modunda tamamlanmamış yanma karbon monoksit salınımlarına yol açabilir. Tam yanma modunda çalışan ünitelerden CO tipik olarak 50 ila 1 200 mg/Nm³ arasında değişir (ısı, CO destekleyici seviyesi, ünitenin boyuna bağlı olarak).

Kısmi yanma modunda, rejeneratörün çalıştığı koşullara bağlı olarak, rejeneratör egzoz gazı beslemesindeki CO seviyeleri %5 ila 10 arasında olabilir ve CO kazanından çıkan egzoz gazındaki CO seviyeleri, kullanılan CO kazanının türüne bağlı olarak 100 mg/Nm³'ün altında tutulabilmektedir [156, MCG 1991].

Tablo 3.36: Katalizör parçalama ünitelerinden CO örnekleri

Verimlilik (kt/yıl)	% S Besleme olarak	Baza fazı akışı (Nm ³ /sa at 3 % O ₂)	CO Konsantrasyonu (mg/Nm ³)	CO emisyon yükü (t/yıl)	Özgül CO emisyonu (kg/t)
1 314	0,5	110 000	215– 814	558	0,43
2 350	0,5	200 000	125	194	0,08

NB: Veriler yıllık ortalama, %3 O₂, kuru şartlarla ilgilidir.
Kaynak: [194, Kış 2000]

CO brülörleri genellikle baca gazında %5 ila %10 CO konsantrasyonları ile sadece kısmi yanma modunda çalıştırılan FCCler ile bağlantılı kullanılmaktadır. Tam yanma modunda çalışan ünitelerden CO emisyonlarını daha fazla azaltmak için kullanılmazlar.

Nitrojen oksitler

Katalitik parçalama ünitelerinin rejeneratörlerden kaynaklanan NO_x emisyonları (seviyelerinin) geniş bir aralığa sahip olması, FCC rejeneratörleri ya da FCC CO-kazanlarındaki farklı yanma koşullarının temel etkilerini, ünite kapasitelerindeki dağılımı ve kok (besleme) nitrojen içeriklerini yansıtmakta olup nitrojen içerikleri ham petrol türüne ve akış yukarı proses konfigürasyonuna bağlıdır. NO_x giderimine yönelik arıtma işlemleri uygulandığında emisyon değerleri düşebilmektedir. NO_x emisyonları iki yanma modu için farklı yollarda üretilir.

Tam yanma modunda FCC ünitesinin NO_x emisyonlarını potansiyel olarak etkileyen ana parametreler aşağıdakilerdir;

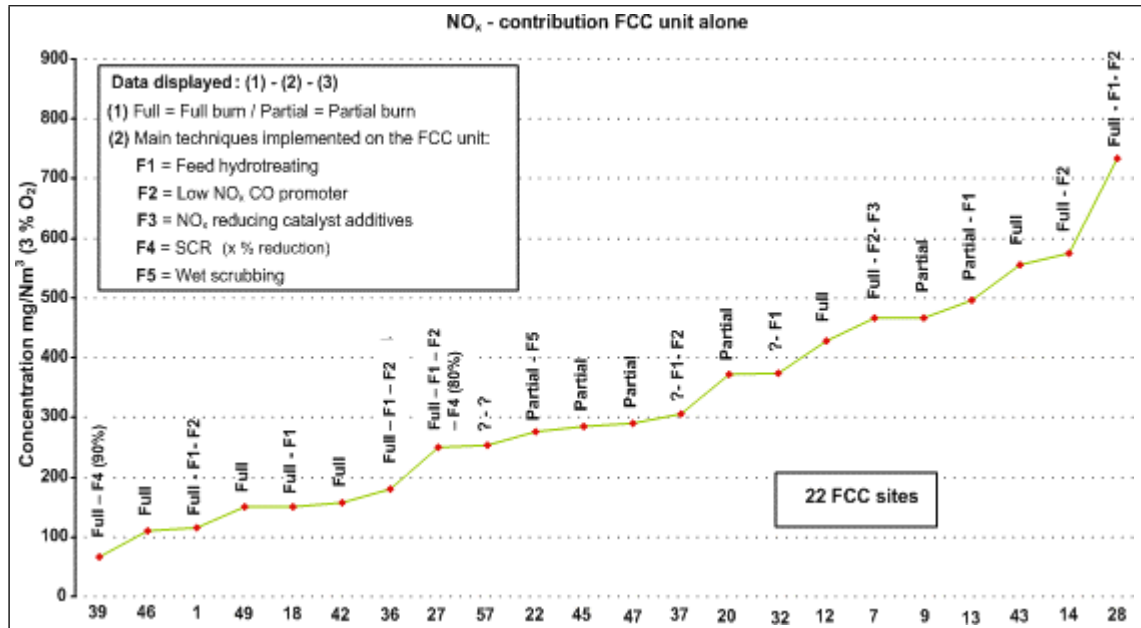
- Eşit olmayan rejeneratör katalizör yatağı sıcaklığı ve oksijen profilleri ve dağılımı;
- Platin içeren bir CO yanma destekleyicisi kullanımı (NO_x artışına katkıda bulunur);
- Antimon ekleme, genellikle yüksek metal besleme uygulamalarında kullanılır.

Kısmi yanma modunda FCC ünitesinin NO_x emisyonlarını potansiyel olarak etkileyen ana parametreler aşağıdakilerdir; (Kaynak: [24, Bruhin ve ark.2003]):

- CO içeriğine bağlı olarak kok nitrojenden NO_x prekürsör bileşikler (HCN ve NH₃) bileşikler oluşumu. Daha yüksek fazla CO ile çalıştırma şartları rejeneratörden akış aşağıya CO brülöründe NO_x ve N₂ oluşturmak için tepkimeye giren bu prekürsörlerin oluşumunu destekler.
- CO kazanında üretilen NO_x ve ilave yakıtın nitrojen içeriğine bağlı olarak oluşan NO_x, yakıt miktarı ve türü, brülörlerin tasarımı ve CO kazanındaki işletim şartları.

Kısmi yakma rejeneratörü için son istif NO_x emisyonları eşdeğer bir tam yanma rejeneratörüne benzer ve hatta daha yüksek olabilir. Tipik olarak düşük erişim O₂ (< %2)'de çalışan tam yanma ünitelerden daha yüksektir. Şekil 3.26 21 Avrupa FCC ünitesi için 2007-2008'de elde edilen yıllık ortalama NO_x konsantrasyonlarını göstermektedir.

Mevcut olduğunda bu tesislerde uygulanan NO_x-azaltma teknikleri hakkında özet bilgiler de verilmektedir (değerler %3 O₂'de, kuru, mg/Nm³ olarak ifade edilmiştir). En yüksek NO_x azaltma katkısı oranı uygulandığında veya boru sonu arıtma teknikleri uygulandığında daha düşük emisyon değerleri bulunmaktadır.



Şekil 3.26: 21 Avrupa FCC ünitesi örneğinden NO yıllık ortalama konsantrasyonu

2009 için beslemesi hidro-arıtılmış (F1) bir FCC tam yanma ünitesi için alınan ek veriler 116 mg/Nm³ olan bir yıllık ortalama göstermektedir (Kaynak: TWG Avusturya: 2009 için emisyon beyanı).

CONCAWE 4/09 raporuna göre dokuz FCC ünitesi veri grubundan sekizi 500 mg/Nm³'ün altında NO_x emisyonları ve biri 800 mg/Nm³'e kadar emisyon göstermektedir. Son durumda ünite ilave yakıt kullanıyordu ve CO kazanındaki ağır kalıntıyı yakıyordu.

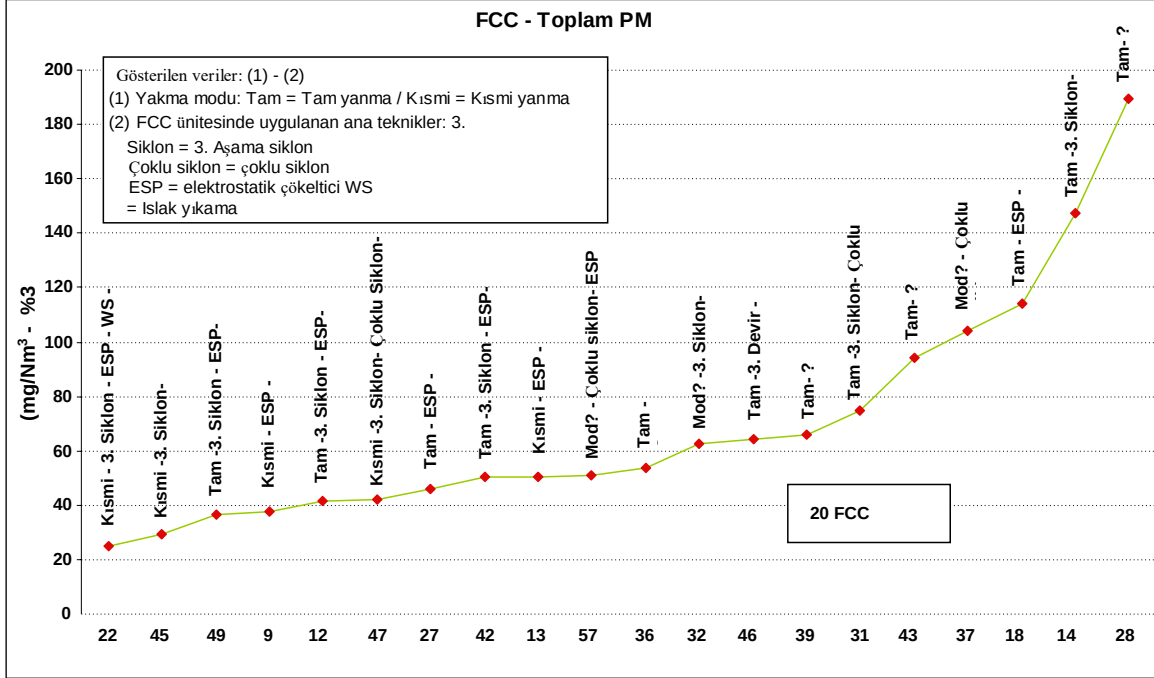
Parçacık maddeler

Her ne kadar koklaştırma ünitelerindeki kalsinatörler önemli yayıcılar olsa da genel olarak bir FCCU başlı başına en büyük partikül madde yayıcısıdır. Partikül maddeler, katalizör yenileme işleminden çıkan egzoz gazları, katalizör elleçleme ve bertarafında ince taneli katalizör maddelerinden kaynaklanmaktadır. Yayılan katalizör küçük partiküllerden oluşur ve katalizör tanelerinin sabit hareketinin bir sonucu olarak katalitik parçalama ünitesinin içinde oluşur. Ortamda nem ya da sülfürik asit yoğunlaşması olmadığında, istifteki gaz sütununun opaklığının normal nedeni, ortamda küçük katalizör partiküllerinin bulunmasıdır. Uygulamada, çalışma koşulları partikül madde emisyonları üzerinde büyük bir etkiye sahip olabilmektedir. Tablo 3.37 katalitik parçalayıcılardan parçacık madde emisyonlarının üç örneğini vermektedir. Sağlanan aralıktaki daha düşük değerler azaltma teknikleri ile donatılmış FCC'ye karşılık gelmektedir.

Tablo 3.37: Katalitik parçalayıcılardan parçacık madde emisyonları örnekleri

Verimlilik (kt/yıl)	akış (Nm ³ /sa at 3 % O ₂)	S% beslemesi	Konsantrasyon (mg/Nm ³)	PM yükü (t/yıl)	Özel emisyonlar (*) (kg/t)
1 314	110 000	0,5	17	11,6	0,009
2 350	200 000	0,5	50	44,5	0,033
1 750	Uygulanamaz	Uygulanamaz	47	33,8	0,019
20'lik bir örnekteki aralıklar ve ortalamalar Avrupa FCC			[25 – 189] Ortalama: 69	[13 – 340] Ortalama: 88	[0,015 – 0,100] Ortalama: 0,040
(*) FCC kapasitesinden aralık ve ortalama. Kaynaklar: [194, Kış 2000], [172, MRI 1997], [207, TWG 2001], [77, REF TWG 2010]					

Şekil 3.27 20 Avrupa FCC ünitesi için 2007-2008’de elde edilen yıllık ortalama PM konsantrasyonlarını göstermektedir. Mevcut olan yerlerde bu tesislerde uygulanan PM azaltma teknikleri hakkında da özet bilgiler verilmiştir. Değerler kuru, %3 O₂’de mg/Nm³ olarak ifade edilmiştir. Daha düşük emisyon değerleri sadece yakma moduyla ilgili olmayıp genellikle en gelişmiş ESP veya rapor edilen filtreleme teknikleriyle ilişkilidir.



Şekil 3.27: 20 Avrupa FCC ünitesi örneğinden PM yıllık ortalama konsantrasyonu

2009 için beslemesi hidro arıtılmış (F1) bir FCC tam yanma ünitesi için alınan ek veriler 25 mg/Nm³ olan bir yıllık ortalama göstermektedir (Kaynak: TWG Avusturya: 2009 için emisyon beyanı).

Tablo 3.38: Besleme stoku hidrojenle işlem görürken katalitik parçalayıcılardan üretilen partikül madde bileşiminin örneği

Parametre	Esas değer	Boyut
Toplam parçacık madde	23	mg/Nm ³
Kütle akışı	2,0	kg/saat
Toplam metal içeriği	<0,1	%
Nikel	0,05 0,012	% Ni/PM mg/Nm ³
Vanadyum	0,02 0,005	% V/PM mg/Nm ³
Platin	<0,004 <0,001	% Pt/PM mg/Nm ³
Kaynak: [194, Kış 2000]		

Katalitik parçalama ünitesinin rejeneratöründen yayılan partikül maddeler, ağırlıklı olarak tipik ebatları maksimum 10 µm olan katalizör parçacıklarından oluşurlar. Partikül büyüklüğü dağılımı partiküllerin kütlece yaklaşık %90'ının 10 µm'den daha küçük olduğunu göstermektedir. Bu tozun büyük bölümü, besleme stokunda mevcut olan silika/alumina ile nikel ve vanadyumdan (ve diğer metallerden) oluşmaktadır. Katalizör üzerinde çökelen kok (metaller dahil olmak üzere) kütlece yaklaşık %4 ila 5'lik bir aralığa sahiptir. Metal bileşikler damıtma sırasında ağır artıklar içinde zenginleşmekte olup bundan dolayı FCC besleme stoku içinde mevcuttur.

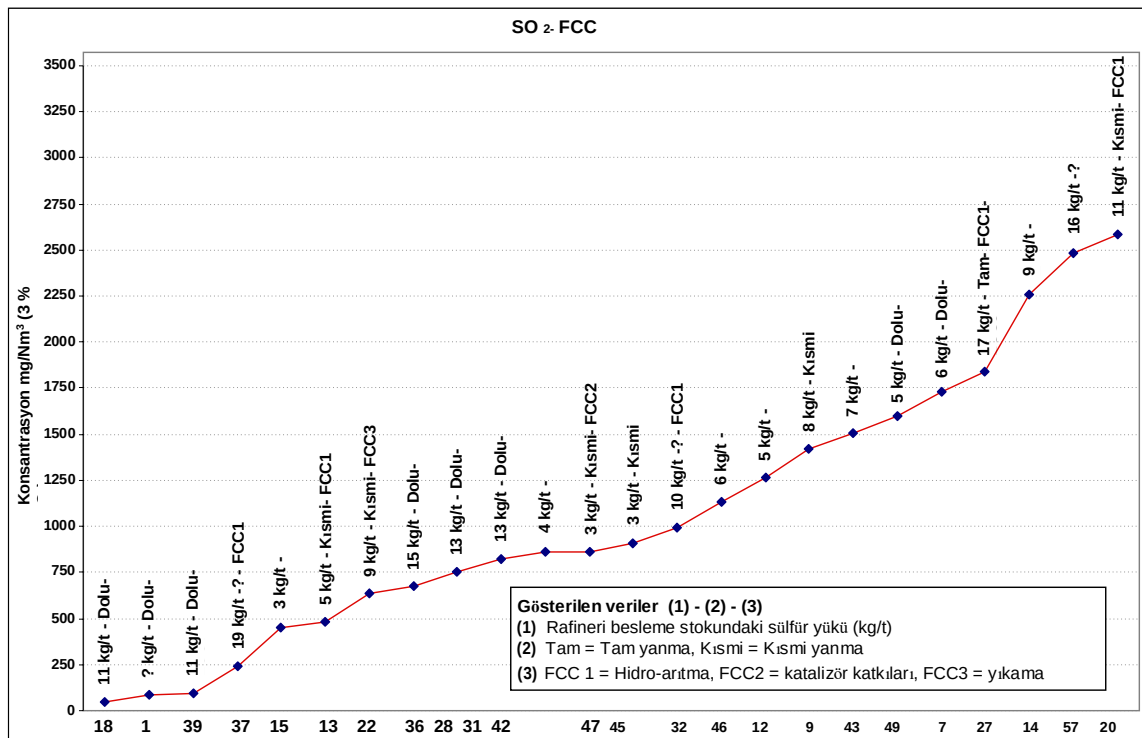
Hidro-arıtmadan geçirilmiş ağır artıkların FCC beslemesi olarak kullanılması durumunda, ağır metallerin derişimleri küçük olacaktır.

Sülfür oksitler

Katalitik parçalama ünitesinin beslemesi içinde bulunan sülfür, 50/45/5'lik uygun bir oranda likör ürünü akışlarına, gazlı ürünlerdeki H_2S 'ye ve rejeneratör SO_2 emisyonuna bölünmektedir. RCC durumunda rejeneratörden SO_2 emisyonları beslemedeki sülfürün %20-30'una ulaşabilir. Katalitik parçalama ünitesinin egzoz gazlarından çıkan sülfür dioksitin derecesi, kullanılan besleme stoğunun sülfür içeriğine ve bu emisyonların denetlenmesinde kullanılan teknolojiye bağlıdır. SO_3 aerosolleri de katalitik parçalama ünitesinin istif gaz sütunu opaklığına katkıda bulunmaktadır.

Şekil 3.28 24 Avrupa FCC ünitesi için 2007-2008'de elde edilen yıllık ortalama SO_2 konsantrasyonlarını göstermektedir. Mevcut olduğunda bu tesislerde uygulanan SO_2 azaltma teknikleri hakkında özet bilgiler de verilmektedir (değerler % 3 3 % O_2 'de, kuru, mg/Nm^3 olarak ifade edilmiştir).

Daha düşük emisyon değerlerinin rafinerinin toplam besleme stokundaki sülfür girdisiyle veya FCC yanma moduyla özellikle ilişkili olmadığı da kaydedilebilir. Ancak en iyi performanslar FCC besleme stokuna doğrudan uygulanan en yüksek hidro-arıtma oranlarıyla ve uygulanan ayrılmış boru sonu arıtma teknikleriyle bağlantılıdır.



Şekil 3.28: Avrupa FCC ünitesi örneğinden SO_2 yıllık ortalama konsantrasyonu

Beslemesi hidro arıtılmış (F1) bir FCC tam yanma ünitesi için alınan ek veriler $82 mg/Nm^3$ olan bir yıllık ortalama göstermektedir (Kaynak: TWG Avusturya: 2009 için emisyon beyanı).

Diğer bileşikler

Hidrojen sülfür, merkaptanlar ve amonyak, geri akış yoğunlaştırma ünitelerinden çıkan acı sulardan kaynaklanabilmektedir. Hidrokarbonlar (tipik olarak %80 alkan ve tipik olarak %15 olefin) basınç tahliye, depolama ve elleçleme işlemleri, sızıntılar ve su deşarjlarından yayılabilmektedir. İki Avrupa FCCsinde ölçülmüş dioksin ve PAH emisyonu değerleri aşağıda rapor edilmiştir.

Tablo 3.39: İki katalitik parçalayıcıdan diğer bileşiklerin 2008’de emisyon ölçümü örnekleri

Teçhizat	Azaltma teknikleri	Operasyonel şartlar	Toplam toz mg/Nm ³	Dioksinler ng TEQ/Nm ³	PAH (16 EPA) µg/Nm ³	Baca gazı akışı/ ölçüm şartları
#1	ESP, SCR ve SO _x -azaltan Katalizör katkısı	CO kazanı olmadan tam yanma	14– 23	0,002	0,46– 0,6	230 000 Nm ³ / h 2,6 – 2,7 % O ₂
#2	ESP	CO kazanı olmadan tam yanma	41– 46	0,002– 0,03	0,41– 0,73	220 000 Nm ³ / h 1,4 – 1,7 % O ₂

Normal çalışma koşulları altında üç spot ölçümün ortalama değeri *Kaynak: [77, REF TWG 2010]*

3.5.2.2 Atık su Emisyonları

Bir katalitik parçalama prosesinde üretilen atıksuyun tipik debisi, işlenmiş besleme stokunun tonu başına yaklaşık 60 - 90 litre atıksudur. Oluşan atıksu, tipik olarak, bir miktar hidrokarbon, yüksek seviyelerde yağ, KOİ, askıda katı madde, sülfür bileşikleri (H₂S), fenol, siyanür ve amonyak içeren acı su drenleri ve fraksiyonlayıcıdan gelen sızıntılardır.

Aşağıdaki tablo katalitik parçalayıcılarda üretilen atık suyun yükleri ve kompozisyonunun bir örneğini göstermektedir.

Tablo 3.40: Katalizör parçalama üniteleri tarafından üretilen atıksu emisyonları

Atık su kaynağı	Parametre	Değer	Üniteler
Katalizörlerin arıtılmasında ve yenilenmesinden kullanılan su buharı	Besleme yağındaki metal katışkılar	Uygulanamaz	ppm
Fraksiyonlayıcı atık buharı geri akış kazanı	Besleme girişinin debisinin yüzdesi	7– 10	% v/v
	Akış	20– 40	m ³ /saat
	H ₂ S	10– 200	ppm
	HCN	>1	ppm ppm
	KOİ	500 – 2 000	ppm ppm
	N-Kj	15– 50	ppm
	Fenoller	5– 30	ppm
	Serbest yağ	50– 100	ppm
Hidrokarbonların kostik yıkaması	Akış	128	m ³ / saat
	Fenolik kostik	Uygulanamaz	
	Kresilik asitler	Uygulanamaz	

3.5.2.3 Katı atıklar

Bunlar karasal alanlara yönelik olası salınımlar, partikül madde yakalama ekipmanı ve aralıklı harcanmış katalizör deşarjlarından kaynaklanan ince taneli madde biçimindeki katalizör salınımlarıdır. Bu katı maddeler ağır çevrimde ve temizlenmiş yağ (FCCU damıtlıkları) fraksiyonlarında zenginleşmektedir. Katalizör ekleme hızları besleme metal seviyelerine bağlıdır. Gösterilen ekleme hızları, 10 - 20 ppm Ni+V+Na besleme metali aralığı için tipik değerlerdir.

Tablo 3.41: Katalizör parçalama sırasında oluşan katı atıklar

	Kaynak	Akış	Kompozisyon minimum/ maksimum
Revizyona yönelik devreden çıkarmalar sırasında yapılan bakımlarda eski katalizörün yenisiyle değiştirilmesi	Rejeneratör	50 ton/ 4 yıl	Tükenmiş katalizör: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , karbon, refrakter malzemesi ve metallere oluşan gri, katı toz
Katalizör ince taneli maddeleri	Rejeneratör atık buhar Siklonu /ESP		Yüksek seviyelerde V, Ni, Sb içeren toz
Tank çamur bulamacı		Bulamaç filtreleme sistemine bağlıdır	Temizliğe yönelik akaçlamaya bağlı olarak %10 - 30 yağ, PAH

3.6 Katalitik reformasyon

Tüketim

Tablo 3.42’de katalitik reformasyona için gerekli yan gereksinimler ve katalizör gereksinimleri özet halinde verilmiştir.

Tablo 3.42: Katalitik reformasyon için yan hizmet gereksinimlerinin örnekleri

Yan hizmetler	Reformasyon	Yarı-rejeneratif dönüştürme prosesi	Sürekli rejenerasyon prosesi
Elektrik, kWh	-	246(*)	6 142(*)
Özgül tüketim (kWh/t)	25– 50	55	-
Yakıtle yanan, GJ	-	185(*)	232(*)
Özgül yakıt tüketimi (MJ/t)	1 400 – 2 900	71,5 t/kt	
Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT=10 °C)	1– 3	0,12– 3	5,5
Yüksek basınçlı buhar, kg/t	50– 90	64– 90	97
Kazan besleme suyu, kg/ t		170	22
Kondensat geri dönüşü, t/saat		88	113
Özgül değer (t/kt)		20	-
Katalizör (Pt içeren) t/(Mt/yıl)	1,35		
(*) 2351 t/d kapasite ile ilgili değerler Kapasite değerleriyle ilgili özgül değerler NB: İlk sütun tüm dönüştürücü türleri için aralıkları vermektedir Kaynaklar: [168 VROM 1999], [175, VROM 1997], [204, Canales 2000]			

Emisyonlar

Havaya salınan emisyonlar

Katalitik reformasyona bağlı olarak havaya salınan emisyonlar, proses ısıtıcısı gazından (Kısım 3.10’da açıklanmıştır), kaçak emisyonlardan (basınç tahliye valflerinden ve sızıntılardan kaynaklı hidrokarbonlar) ve yenileme prosesinden kaynaklanmaktadır. Hidrokarbonlar ve toz salınımları, katalizör değiştirme işlemleri ve temizlik işlemleri sırasındaki akaçlamadan kaynaklanabilmektedir.

Reformasyon preosesinde petrol beslemesinin çok azı rejenerasyon gerektiren koka dönüştürülür. Devamlı katalizör reformasyonu (CCR) reformasyon ünitesinde katalizörün rejenerasyon prosesinde katalizör ince parçacıkları çekilir, kok (0,05 – 0,5 kg kok/ton besleme) hava ile seyreltilmiş sıcak nitrojenle yakılır. Normalde klorun organik bir şekli olan (tri veya perkloretilen gibi) destekleyicinin (klor prekürsörü) eser miktarları katalizör aktivitesini sürdürmek için eklenir. Nem çıkartılır ve rejenere katalizör dönüştürücüye geri konur.

Katalizör reformasyonundan çıkan gaz kullanılan dönüştürme teknolojisiyle ve çıkan gazın yönlendirilmesiyle değişir. CCR’den çıkan gaz akışı sürekliyken döngüsel veya yarı rejeneratif dönüştürme proseslerinden rejenerasyon emisyonları devamlı değildir. Rejenerasyon menfez gazı seyreltilmiş oksijen içerikli hava, buhar, CO₂, HCl, Cl₂, CO eserleri (<10 mg/Nm³ [167, VDI 2000]), SO₂, hidrokarbonlar ve düşük seviyelerde dioksinler ve furanlar içerebilir. Teknoloji ve sistem tasarımına bağlı olarak rejenerasyon menfez gazı bir adsorpsiyon yatağı üzerinden bir kostik yıkayıcıya yönlendirilebilir veya temel bir su yıkama sistemiyle birleştirilebilir. Eser bileşiklerin hava emisyonları ünite konfigürasyonuna bağlı olarak önemli ölçüde değişir.

Ayrıca katalizör rejenerasyonu ıslak bir yanma devresinde veya kuru bir yanma devresinde yapılabilir. Islak yakma devresini izleyen rejeneratörü uygulamak rejenerasyon gazında yüksek su içeriğine yol açar. Ayrıca bu yakma gazı devrede sıcak kalır. Kuru yanma devresi farklıdır çünkü rejenerasyon gazı söndürülür ve kuru bir gaz almak için nem çıkartılır. Teknolojideki bu farklar farklı kirletici emisyonlarına (dioksinler ve furanlar gibi) yol açar.

Tablo 3.43: Katalitik reformasyon ünitelerinden diyoksin emisyonları hakkında rapor edilen veriler

Kaynaklar	Azaltma teknikleri	Operasyonel şartlar	ng TEQ/Nm ³ konsantrasyonu	Özgül diyoksin emisyonu ng TEQ/ton
ABD EPA Araştırması				0,196 ng/t (yarı-rejeneratif) 1 172 ng/t (CCR)
4 Belçika rafinerisinin ölçümleri			< 0,1 – 0,13 3,3– 6,7 <0,01 <0,01	
2 İsveç rafinerisinin ölçümleri	a. Rejenerasyon gazı devridaim devresi ile CCR b. Islak yıkama ile devamlı olmayan	%99 Azaltma	a.Uygulanamaz b.Uygulanamaz	A. Toplam yük 0,045 g TEQ/yıl B. Uygulanamaz
Uygulanamaz: Bu veriler TWG kullanımına sunulmamıştır. Kaynak: [77, REF TWG 2010]				

Ünite konfigürasyonu ve rejenerasyon menfez gazındaki farklılıklar her zaman hesaba katılmamıştır. Bazı tasarımlarda rejenerasyon gazı atmosfere salınmadan önce toz, klor bileşikleri ve SO₂'i çıkarmak için su veya kostik bir yıkayıcıda işlenebilir. Rejenerasyon sırasında kullanılan organik klorların depolanması ve elleçlenmesi de salınımlara yol açabilir. Katalizör rejenerasyonu için kullanılan organik klor bileşikleri termal ve katalitik olarak rejenerasyon prosesinde HCl veya Cl₂ 'ye dönüştürülür.

Atık su

Atık su üreten (su veya kostik yıkayıcı) bir tasarımı olan reformasyon ünitesinde üretilen atık su miktarı besleme stokunun tonu başına 1 -3 litre civarındadır. Bu atıksu, yüksek seviyelerde yağ, askıda katı madde, KOİ ve görelî olarak düşük seviyelerde H₂S (sülfidler), klorür, amonyak ve merkaptan içermektedir. Bu bileşikler aynı zamanda reaktör akışkan atığındaki hafif uçları gidermekte kullanılan soyma kulesinde de bulunabilmektedir. Hidrokarbonlar saçılma ve sızıntılardan kaynaklı olarak oluşabilmektedir. Yapılan bir araştırma arıtılmamış atıksuların ve dönüştürücülerden çıkan harcanmış kostiklerin 0,1 pg I-TEQ_{DF}/l ila 57,2 ng I-TEQ_{DF}/l gibi geniş bir aralıkta CDD/CDF derişimleri içerdiğini göstermektedir [227, USAEPA 2000].

Üretilen katı atıklar

Çoğu reformasyon ünitesi katı atık akışları üretmemektedir. CCR toplanan ve platin iyileştirmesine gönderilen küçük miktarda katalizör ince parçacıkları üretir. CCR ünitesinin katalizör ince parçacıkları yılda 1,7 milyon ton dönüştürücü için yılda 1 tondan azdır. Ortalama olarak katalizör hayatı 10 yıl civarındadır. Diğer devamsız potansiyel katı atıklar klor koruması olarak kullanılmış tükenmiş destekli alümin adsorbanları ve tükenmiş moleküler elek kurutucu adsorbanlarını içerebilir. Bazı katı atıklar ekipman bakımı sırasında da üretilebilir.

3.7 Koklaştırma prosesleri

Tüketim

Geciktirilmiş koklaştırma

Tablo 3.44'te geciktirmeli koklaştırmadaki enerji ve proses malzemesi kullanımı gösterilmektedir. Koklaştırma prosesi için gerekli katma suyunun miktarı, kayıplara ve tuz giderme ünitesindeki boşaltmaya bağlıdır. Bu amaçla arıtılmış akışkan atık kullanılabilir. Silindirlerin kok giderme işlemi sırasında kok kesmek için kullanılan su, doymuş/doymamış hidrokarbonlar ve kok partikülleriyle yüksek seviyede kontamine olmaktadır.

Tablo 3.44: Geciktirmeli bir koklaştırma prosesinin yan hizmet gereksinimleri

Yakıt (Mj/t)	Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t) ⁽¹⁾	Üretilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, $\Delta T=17^\circ\text{C}$)
800 – 1 200	20– 30	50– 60	50– 125	6– 10

NB: Elektrik motoru da dahil olmak üzere elektrik tüketim değerleri hidrolik kok giderme pompalarına aittir.
(1) Grubun (gaz konsantrasyonu entegre ünitesi dahil) üretimin yaklaşık üç katı olan bir buhar tüketimine yol açacağını dikkate alarak.

Esnek koklaştırma

Tablo 3.45'te esnek koklaştırmadaki enerji ve proses malzemesi kullanımı gösterilmektedir.

Tablo 3.45: Esnek koklaştırma prosesindeki elektrik gereksinimleri

Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Üretilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, $\Delta T=10^\circ\text{C}$)
60– 140	300 – 500(MP)	500 – 600(HP)	20– 40

Kalsinatör

Kalsinatörün spesifik enerji tüketimi rakamları, üretilen kalsine edilmiş kokun tonu başına harcanan enerji cinsinden Tablo 3.46'da verilmiştir .

Tablo 3.46: Kalsinasyon ünitesindeki tipik elektrik gereksinimleri (güncelleme TWG 2010)

Elektrik (kWh/t)	Rafineri yakıt gazı (kg/t)	Üretilen buhar	Tüketilen buhar (kg/t)
13,2	0,03	2,2 t/saat (115 barg)	2,4

Emisyonlar

(Bu proseslerin insan sağlığı ve güvenliği açısından) en önemli emisyonlar ince taneli kok parçacıklarının elleçlenmesidir.

Havaya salınan emisyonlar

Koklaştırma işlemlerinden havaya salınan emisyonlar, proses ısıtıcısının baca gazı emisyonlarını ve kaçak emisyonları içermektedir. Ayrıca, kokun kazandan temizlenmesi de (gecikmeli koklaştırma) partikül maddelerin ve arta kalan hidrokarbonların atmosfere salınmasına yol açabilmektedir. Oluşan ana kirlilik yapıcılar ve kaynaklar aşağıda tanımlanmıştır:

- Merkaptanlar olarak hidrojen sülfid ve sülfür bileşikler geri akış yoğunlaştırma ünitelerinden çıkan acı su akışından salınabilmektedir
- Hidrokarbonlar; geri akış silindirleri ve kazanlarındaki basınç tahliyelerinden, söndürme kulesi emisyonlarından, depolama ve elleçleme işlemlerinden, sızıntılardan ve atık ve su deşarjlarından salınabilmektedir

- Partikül maddeler; ocak gazı temizleme sisteminden, döner gaz temizleme sisteminden, kok elleçleme ve depolama, yükleme işlemlerinden ve kalsinatör porsesinde salınabilmektedir. Ocaktaki gaz deşarjlarının geri basınçları, ocaktaki alev cephesini sürdürmek için yaşamsal önemdedir. Bunun için siklon işletme koşullarının, toz giderimi için gerekli optimum koşullardan ziyade ocak ihtiyacına göre belirlenmesi gerekebilir. 10 – 460 mg/Nm³ toplam parçacık madde emisyonları elde edilmiştir [156, MCG 1991], [195, Krause 2000]. Yeşil kokun depolanması, parçalanması ve elleçlenmesi, havaya herhangi bir salınım olmaksızın yaş halde gerçekleşmektedir. Kalsinatör egzoz gazları içindeki partikül maddelerin bir siklon sistemine geçmesinden sonraki tipik büyüklük dağılımı profilleri Tablo 3.47’de verilmiştir.

Tablo 3.47: Kalsinatör siklon sistemlerinden yayılan PM için tipik boy dağılım profilleri

%99 w/w aşağıda	100 mikron
%98 w/w aşağıda	45 mikron
%90 w/w aşağıda	8 mikron
%60 w/w aşağıda	5 mikron
%20 w/w aşağıda	2,5 mikron
%10 w/w aşağıda	1,5 mikron

Atık su

Atıksu; kok giderme, kok elleçleme aşamasında yapılan su akıtma işlemleri, fraksiyonlayıcı atık buharı kaynaklı acı su, soğutma işlemleri ve buhar enjeksiyonundan kaynaklı olarak oluşmakta olup bu atıksuların arıtılması gereklidir. Koklaştırma proseslerinde oluşan atıksuyun miktarı, besleme stokunun tonu başına 140 litre civarındadır. Bu atıksu, H₂S, NH₃, askıda katı maddeler (yüksek metal içerikli kok tozları), KOİ, yüksek pH, partikül madde, hidrokarbonlar, sülfür bileşikleri, siyanitler ve fenoller içermektedir. Bu tür atıksular arıtılmak üzere doğrudan doğruya rafinerinin ana atıksu su şebekesine aktarılmakta olduğundan bunların detaylı kirletici analizi mevcut değildir.

Katı atıklar

Koklaştırma proseslerinde oluşan katı atıklar, kok tozunu (karbon partikülleri ve hidrokarbonlar) ve hidrokarbonlar içeren sıcak yağ blöf çamurlarını kapsamaktadır. Tablo 3.48’de bu çamurların tipik bir analizi gösterilmektedir.

Tablo 3.48: Koklaştırma ünitesinde oluşan çamurun tipik kimyasal özelliği

Tür	Konsantrasyon (ppm)	Tür	Konsantrasyon (ppm)
Katı maddeler	%91,4	Selenyum	53
Petrol	%8,6	Antimon	40
Karbon	%28,5	Nitrat	35,8
Hidrojen	%3,5	Naftalin	32,4
Nitrojen	%0,3	Vanadyum	32
Demir	80 537	Fenan	20,1
Sülfür	27 462	Fenol	11,2
Kalsiyum	8 166	Arsenik	10,5
Alüminyum	3 098	Tolüen	7,8
Magnezyum	2 237	Flor	6,7
Sülfat	613,0	piren	6
Sodyum	459	Benzo (A) Piren	5,6
Kurşun	272,9	Benzen	2,2
Nikel	230,4	Etilbenzen	2,2
Krom	166,7	Cıva	1,0
Ksilen	145,4	Siyanür	1,0
Sülfat	115,0		
NB: Rakkamlar nemden arınmış olarak verilmiştir. Kaynak: [156, MCG 1991]			

3.8 Soğutma sistemleri

Bu bölümde verilen bilgiler, özellikle katkı maddelerinin tüketimiyle ilgili ayrıntılı kapsam endüstriyel soğutma sistemleri hakkında başvuru belgesi olan ICS MET-Ref, [69, COM 2001] belgesiyle birlikte okunmalıdır

Herhangi bir rafinerideki soğutma ihtiyacı, kullanılan proseslere ve bunların ne derece entegre edilmiş olduklarına bağlı olmakla birlikte su soğutma sistemlerinin uygulandığı durumlarda, su soğutma amacıyla gerçekleşen su tüketimi, kullanılan suyun kesinlikle en büyük kısmını oluşturmaktadır. Bir rafineride soğutma ihtiyacını en aza indirmek için ısı entegrasyonunun tesis düzeyinde ve proses/aktivite seviyesinde maksimize edilmesi önemlidir. Dolayısıyla, soğutmayla ilgili enerji ihtiyaçları kullanılan soğutma sistemine ve uygulanan soğutma stratejisine bağlı olacaktır.

Tablo 3.49 bir rafinerideki soğutma ihtiyaçlarının tipik bir kategorizasyonu gösterilmektedir (Hidro-parçalama uygulanan rafinerinin hammadde işleme verimi 7 Mt/yıl'dır)

Tablo 3.50 tipik bir rafineri içindeki sıcaklık aralığına göre soğutma kapasitesinin dağılımını göstermektedir. Hidro-parçalama uygulanan rafinerinin hammadde işleme verimi 7 Mt/yıl'dır)

Tablo 3.49: Bir rafinerideki soğutma ihtiyaçları

Uygulanma	Soğutma kapasitesi	
	MW	%
Proses buharı	400	94
Pompalar, kompresörler	10	2
Vakum sistemleri	15	4
Toplam	425	100
Kaynak [169, Gallauner et al.1996]		

Tablo 3.50: Sıcaklık aralığına göre tipik soğutma hizmeti

Son ısılar (T) proses sıvısı (°C)	Soğutma görevi	
	MW	%
T>43	380	95
43>T>38	15	4
38>T>30	0	0
30>T	5	1
Toplam	400	100
Kaynak [169, Gallauner et al.1996]		

Tüketim

Enerji, su soğutma sistemlerinde pompalar tarafından ve hava soğutmalı sistemlerde de vantilatörler tarafından harcanmaktadır. Su soğutma sistemleri, korozyon ve bakteriyel büyüme inhibitörleri olarak suya ihtiyaç duymakta ve su kullanmaktadır. Daha detaylı bilgiler ve yıllık tüketim rakamları için ICS MET-Ref'e başvuru yapılmıştır. Gerek devridaim gerekse de açık devre soğutma suyu sistemleri, kirlenmeyi ve/veya korozyonu önlemek için katkı maddeleri ilave edilmesini gerektirmektedir. Açık devre sistemlerinde genellikle yüzey suyu (tatlı ya da tuzlu su) kullanılmakta olduğundan, kirlenme olasılıkları devridaimli sistemlere kıyasla daha yüksektir. Dolayısıyla, bu akışlarda, daha fazla kirlenme önleyici katkı maddesi (yani: klorlu biyositler) kullanılmalıdır. Diğer yandan, korozyon önleyici katkı maddeleri temel olarak devridaimli sistemlerde kullanılmakta olup açık devre sistemlerinde kullanılmamaktadır.

Soğutma sistemlerindeki su kullanımı, açık devre sistemiyle karşılaştırıldığında devridaimli sistemlerde daha düşüktür (sadece %3'e kadar). Devridaimli sistemlerde, suyun belli bir miktarı buharlaşma, su damlacıkları ve atıksu arıtma sistemine yapılan boşaltma ya da aşağı akaçlama yoluyla sistemden çıkmaktadır. Dolayısıyla, devridaim hızının yaklaşık yüzde dördü aralığında bir katma suyunun ilave

edilmesi gerekli olup bu rakam işlenen ham petrolün tonu başına 0,23 m³ soğutma suyu kullanılmasına denktir. Ancak iki soğutma sistemi tipi arasında dengeli bir kıyaslama yapmak için kullanılan suyun kalitesini dikkate almak gereklidir (genellikle açık devre soğutma sistemlerine düşük kalitede su, deniz veya acı su beslenir).

Emisyonlar

Soğutma sisteminin neden olduğu temel “kontaminasyon” ısı olup bu ısı, kullanılan soğutma akışkanının sıcaklığını artırmaktadır. Rafinerinin su soğutma sisteminde sıcaklık artışı (ΔT) 10 – 15 °C civarındadır.

Su tüketimi (yukarıda açıklanmıştır), enerji tüketimi (pompalar, hava-soğutmalı fanlar) ve su kirliliği, soğutma sistemlerinin neden olduğu temel çevresel sorunlardır. Diğer çevresel-ilişkili etkiler gürültü oluşumunu (soğutma kulesi, pompalar, hava-soğutmalı fanlar (kaynakta 97 - 105 dB(A)) ve sis oluşumunu içerir (soğutma kulesi).

Su soğutma sistemlerinde dikkate alınması gereken temel kirlilik yapıcı maddeler, klorlu ve/veya bromlu kirlilik önleyici katkı maddeleri ve cıva, krom, molibden vb. içeren korozyon önleyici katkı maddeleridir. Özellikle boşaltma işleminin, bir yağ ayırma ve su arıtma ünitesine yönlendirildiği durumlarda dispersan katıklar yağ-su ayırma prosesine etkide bulunabileceğinden kapalı soğutma suyu sistemlerinde dispersan katıkların kullanımında özellikle dikkatli olunmalıdır. Sızıntı hızının düşük olduğu ve yüksek hacimlerde suyun kullanıldığı açık devre sistemlerde soğutma suyu deşarjları 0,1 ila 1 mg/l yağ içerecektir. Soğutma kulelerinden (sızıntıların ve soyma işleminin bir sonucu olarak) havaya salınan hidrokarbon emisyonları meydana gelebilecektir. Havaya salınan emisyonların, soğutma kulesinde devridaim yapan soğutma suyunun m³'ü başına 0,5 ila 85 gr hidrokarbon arasında değiştiği bildirilmiştir [169, Bloemkolk et al.1996]. (Sadece rafineriler dahilindeki geciktirmeli koklaştırma ünitelerinde kullanılan) söndürme yoluyla soğutma işlemi, yüksek buhar emisyonlarına, önemli düzeyde enerji kayıplarına, büyük bir su tüketimine ve şiddetli su kirliliğine neden olmaktadır.

Tablo 3.51: Tipik bir rafineriye ait farklı soğutma sistemlerinin çevresel etkisi

Emisyon veya etki	Açık devre	Açık devre (kapalı devre)	Soğutma kulesi	Soğutma kulesi (kapalı devre)	Hava soğutucuları	Hava soğutucuları (kapalı devre)
Su						
Termal sıcaklık (MW)	300	300	Önemsiz	Önemsiz		
Hidrokarbonlar (kg/ sa)	2,6– 26					
Kimyasal şartlandırma ⁽¹⁾ (kg/sa)	2,6	2,6	3– 25	3– 25		
Su blöf deşarjı (m ³ /saat)	26 000	26 000	156	156		
Hava						
Görülür sislenme			+(³)	+(³)		
Su buharı (kg/sa)			468 000	468 000		
Hidrokarbonlar (kg/ sa)			13	(+)(⁵)		
Enerji tüketimi ⁽⁴⁾ (kW)	3 500	5 500	5 600	7 000	2 000	8 700
Taze su Tüketimi (m ³ / saat)		Kapalı devrede	624	624		
Diğer sorunlar						
Gürültü ⁽²⁾	+	+	+	+	+	+
Diğerleri	Giriş ağzına balık girmesi	Giriş ağzına balık girmesi	Hava salınımlarında Legionella riski			
(1) Açık devre soğutma suyundaki hipoklorit; soğutma kulesi katma suyundaki korozyon önleyiciler, hipoklorit ve tortu önleyiciler Su						
(2) Metne bakınız.						
(3) Fazladan masraf yapılarak sis oluşumunun önlenmesi mümkündür						
(4) Proses enerji kayıpları dahil değildir						
(5) Olası etki: hava soğutucuların sızıntı yapması tam olarak tanımlanabilmiş bir fenomen değildir. Su olmaması, su soğutmalı sistemlerle karşılaştırıldığında korozyonun önemli bir faktör olmadığını düşündürmektedir. Tam bir değerlendirme için daha ileri düzeyde araştırma yapılması gereklidir.						
+ Etki oluşur						
Kaynak: [169, Bloemkolk et al.1996] TWG 2010 tarafından tamamlanmıştır						

3.9 Tuz giderme

Ham petrol içindeki inorganik katışkıların miktarı, gerek ham petrolün kaynağına gerekse de ham petrol kuyusundan rafineriye nakliye sırasında ham petrolün elleçlenme şekline çok yakından bağlıdır.

Tüketim

Ham petrolde tuz giderme işleminde kullanılan su, diğer proses suyu kaynaklarından çıkan arıtılmamış ya da kısmen arıtılmış sudan oluşmaktadır. Tablo 3.52’de kullanılan ham petrolün türüne bağlı olarak tuz giderme ünitelerindeki tipik çalışma koşulları ve su tüketimleri gösterilmektedir.

Tablo 3.52: Tuz giderme prosesinin tipik çalışma koşulları

Ham petrol yoğunluğu (kg/m ³ 15 °C’de)	Su yıkama (% v/v)	Isı (°C)
<825	3– 4	115– 125
825– 875	4– 7	125– 140
>875	7– 10	140– 150

Uzun CDU artıklarının tuz gidermesi işlemi için, besleme üzerinde kütlece %10’luk su kullanılması yaygın bir uygulamadır. Su ve yağlı faz iyi karıştırıldığında su petrol besleme stokundan bir ayırma tankında ayrılmalıdır. Bu su, emülsiyonun çözülmesine yardımcı olacak emülsiyon çözücü kimyasallar eklenerek ve kutup tuzlu su damlacıklarını birleştirmek için çökeltme kabı boyunca yüksek potansiyelli bir elektrik alanı uygulanarak yapılır. Tuz giderme proseslerinde kullanılan elektrik tüketimi tipik olarak ham petrolün tonu başına 0,075 kWk ila 0,15 kWh arasında değişmektedir.

Emisyonlar

Hava emisyonları

Tuz giderme prosesleri sırasında havaya salınan önemli bir emisyon mevcut değildir. Bununla birlikte, ısıtma proseslerinden kaynaklı olarak havaya salınan emisyonlar oluşması mümkündür ve bunların yanı sıra kaçak emisyonlar (hidrokarbonlar) da oluşabilecektir.

Üretilen katı atıklar

Tuz giderme prosesinde oluşan çamur miktarları, ham petrolün katı içeriğinde, ayırma verimine ve uygulanan çamur giderme moduna ve sıklığına bağlıdır. Normalde tuz giderme ünitesinin temizliği yılda iki kez yapılmakta olup katı maddelerin yakalanmasında kullanılan prosesin işleme verimine ve etkinliğine bağlı olarak yılda 60 ila 1500 t yağlı çamur çıkarılmaktadır. Oluşan çamur demir tozu, kil, kum, su (%5 – 10) emülsiyon yağ ve mum (kütlece %20 – 50) ve çeşitli metaller içerebilmektedir.

Atık su

Tuz giderme ünitesi, proses atıksularının oluşumuna büyük ölçüde katkıda bulunan bir birimdir (tuzu giderilen besleme stokunun tonu başına 30 - 100 litre). Tuz giderme prosesi, tipik olarak rafinerinin atıksu arıtma tesislerine aktarılan yağlı bir çamur ve yüksek sıcaklığa sahip tuzlu su (muhtemelen rafinerideki en kirli su) oluşturmaktadır. Atık su çok çeşitli kirletici ve doğru arıtma olmaksızın hiçbir zaman deşarj edilemeyecek miktarlar üretir. Tablo 3.53’te tuz giderme ünitelerinde oluşması beklenen atıksuların aralıkları gösterilmektedir.

Tablo 3.53: Tuz giderme prosesinde oluşan atıksuyun bileşimi

Su kirleticileri	Tipik konsantrasyon (mg/l)
Sıcaklık (°C)	115– 150
Askıda katı maddeler	50– 100
Yağ/ yağ emülsiyonları	Yüksek
Çözülmüş hidrokarbonlar	50– 300
Fenoller	5– 30
Benzen	30– 100
BOİ	Yüksek
KOİ	500 – 2 000
Amonyak	50– 100
Nitrojen bileşikleri (N-Kj)	15– 20
Sülfidler (H ₂ S cinsinden)	10
Kaynak [183, HP 1998], [159, WB 1998]	

3.10 Enerji sistemi

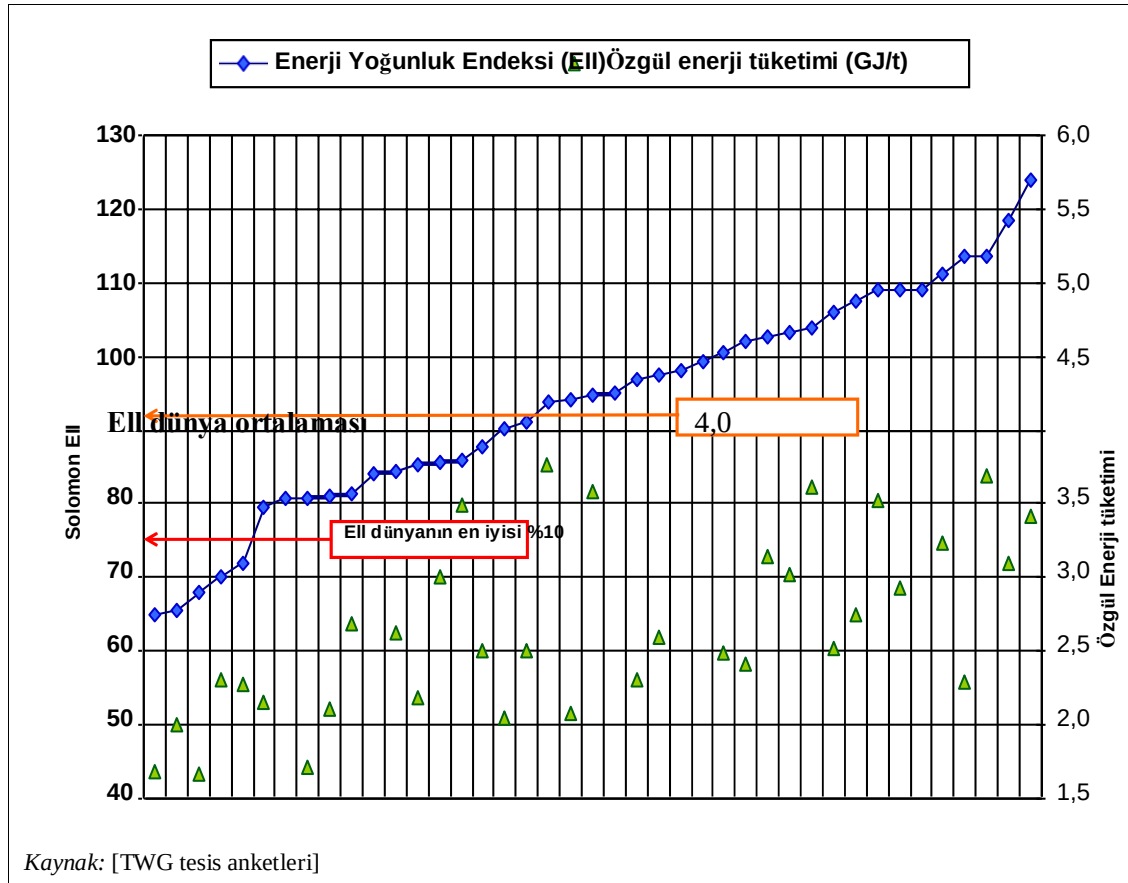
Enerji sistemi çevresel açıdan büyük önem taşıyan unsurlardan biridir. Hammaddelerin ürünlere dönüştürülmesi için gerekli olan enerji ((ısı ve elektrik enerjisi), temel olarak havaya salınan emisyonlar oluşturmada olan hidrokarbon fraksiyonlarının yakılmasından elde edilmektedir. Bölüm 2.10’da açıklanmış olduğu üzere, bu kısım bir bütün olarak enerji sistemi tarafından üretilen emisyonları içermektedir. Bunun bir sonucu olarak, spesifik proseslerle ilgili olarak fırınlar ya da kazanlar tarafından üretilen emisyonlar bu kısma dahil edilmiş olup diğer kısımlarda bunlara yer verilmemiştir.

3.10.1 Enerji yönetimi

Rafinerilerde enerji verimliliği

Rafinerilerde kullanılmakta olan üç metodoloji bulunmakta olup bunlar aşağıda kısaca tanımlanmıştır:

- İlk *spesifik enerji tüketimidir* (SET). Bu en basit endekstir. Bu endeks tüketilen enerjinin işlenen besleme stoğunun ton cinsinden değerine oranlanmasıyla hesaplanmaktadır. TWG tarafından 50 Avrupa rafinerisinden toplanan verilere göre Avrupa rafinerilerinin (5. Yüzdeden 95. Yüzdeye kadar) spesifik enerji tüketimi verim tonu başına (ham petrol veya ara ürünler) 1,6 ve 3,7 Gj arasında değişir. Spesifik enerji tüketimi basit bir endeks olduğundan, bu oran rafinerinin karmaşıklık derecesiyle ilişkili değildir (daha karmaşık rafineriler daha fazla enerji tüketme eğilimindedir).
- İkinci metodoloji *ürünler yöntemidir*. [230, G. J. M. Phylipsen, K. Blok, ve ark.1998] Üretilen enerji ürününün tonu başına spesifik bir enerji tüketimi ölçütü sağlayan bu yöntemde rafineride üretilen ürünler ve dahili enerji ürünleri göz önünde bulundurulmaktadır. Bu spesifik enerji tüketimi değerleri, rafineri dahilinde üretilen miktarla çarpılarak ve genel toplama eklenerek söz konusu rafineri için geçerli enerji tüketimi karşılaştırma ölçütü hesaplanmaktadır. 2008 verilerine dayanan bazı hesaplamalar en iyi spesifik enerji tüketimi rakamlarının 2,4 ila 2,9 Gj/ton arasında olduğunu göstermekte olsa da gerçek değerler 1 ila 4,8 arasında değişmektedir. Bu, Avrupa’daki bazı rafinerilerin, iyi bir karşılaştırma ölçütü olduğu düşünülen rakamlardan daha iyi performans gösterdiği anlamına gelmektedir.
- Üçüncü metodoloji *Enerji Yoğunluğu Endeksidir (EYİ)*. Rafinerilerdeki enerji tüketimini karşılaştırmak için kullanılan bir ölçüttür. Standart enerji kullanımı dünya çapındaki 500’den fazla rafinerideki mevcut enerji tüketimine dayalıdır. 1980’lerde bu kıyaslamaların başlangıcından beri (Solomon Associates’in mülkü) 100’lük bir EYİ katılan tüm ABD tesisleri için hesaplanan güncel ortalamaya karşılık gelmektedir. Dünya çapında piyasa araştırmasında (Solomon araştırması 1994) elde edilen ortalama EYİ 62 ile 165’lik bir aralık ile 92 idi [160, Janson 1999]. Daha enerji verimli rafineriler daha düşük EYİ değerlerine karşılık gelir. Bu nedenle bazı rafineriler diğerlerine göre neredeyse üç kez daha enerji verimlidir. 2005’te tüm dünyadan bildirilen en iyi tüm EYİ değerlerinin ilk %10’u 75’e eşit veya altında idi. Bu endeks rafinerideki her prosesin proses türü ve verimini yansıtır. Bu veriler bütün rafineriler için mevcut olmayıp tipik olarak rafinerilerce gizli bilgi olarak tutulmaktadır. Şekil 3.29’da gösterildiği gibi toplamda 41 rafineri TQG anketinde EYİ’lerini (2006,2007 veya 2008) bildirdi ve değerler ilgili her tesis için hesaplanan özgül enerji tüketimi ile birlikte grafik haline getirildi. Doğal olarak açık bir ilişki gözlemlendi. Bu Avrupa örneği içinde 93’lük bir ortalamanın dünya ortalamasına çok yakın olmasıyla EYİ 95 ve 124 arasında değişti ve beş tesis tüm dünyadaki performans bakımından en iyi %10 içindeydi.



Şekil 3.29: 41 Avrupa rafinerisi için Enerji Yoğunluğu Endeksi ve özgül enerji tüketimi

3.10.2 Enerji kapasitesi ve tüketimi

Rafineri enerji sisteminin kapasitesi

Bir rafinerideki münferit yakma ünitelerinin kapasitesi, 10 ila 200 Megawatt'lık ısı girişi değerleri aralığında (MW) büyük ölçüde değişiklik göstermekte olup toplam kurulu kapasite en büyük rafinerilerde ise birkaç yüz ila 1500 MW'in üzerindeki değerlere kadar değişmektedir. Rafinerilerin yakma ünitelerinde tüketilen enerji, yılda 200 ila 17000 TJ aralığında değişmektedir. Genellikle derin dönüştürme rafinerilerinde basit hidro-sıyırma rafinerilerinden (%3) en az üç kat daha fazla enerji kullanılmaktadır (ham petrol girdisinin %10'u) [159, WB 1998].

Gazlaştırma tesisi

Bir IGCC ünitesi, 58 t/s'lik bir besleme stoğuyla başlayarak, temel olarak 1:1 oranında CO ve H₂'den oluşan 130 t/s hızda sentez gazı (kalori değeri 9600-10 000 kcal/kg) üretmektedir (ağır artıkların kalori değeri 8800 ila 9200 kcal/kg arasında değişmekte olup, sülfür içeriği: %3,5 – 7 ve metal içeriği: 300 – 800 ppm). Bir filtre keki biçimindeki bir katı akışkan atık (yaklaşık 160 - 400 kg/s kuru) deşarj edilmekte ve metallerin geri kazanım için harici ünitelere gönderilmektedir. İki Claus ünitesinde, asit gazı geri kazanım bölümünde geri kazanılan H₂S'ten 4 t/s oranında elementel sülfür geri kazanılmaktadır. Bu ünitelerin ardından %99,9 oranında genel bir sülfür geri kazanımına olanak veren bir artık gaz arıtma bölümü gelmektedir [221, İtalya 2000].

Rafineri yakıtları

Bir rafineride kullanılan gazın sıvı rafineri yakıtına temel oranı, bir dizi faktörün bir fonksiyonu olup bunların içinde önemli olanları büyüklük, karmaşıklık derecesi, LPG geri kazanım verimi ve rafineri gazının ne kadarının diğer ürünlere dönüştürülecek biçimde işlenebildiği (ör: olefinler) ya da yakın civardaki kimyasal tesislerine (doğrudan doğruya ya da ortak ünitelerde kullanılan enerji biçiminde) ihraç edilebildiğidir. Bu oran, müstakil, orta düzeyde karmaşık bir rafineride 80/20 ya da (gaz/sıvı oranı olarak) 70/30 ila aynı zamanda kimyasal kompleksi olarak da işlev gösteren yüksek seviyede karmaşık bir rafineride 40/60 arasında değişmektedir. Bununla birlikte, bu oranlar, enerji dönüşümü tedbirleri uygulandığı ve gazın kullanılabilirliği rafinerinin enerji tedariki için yeterli hale getirildiğinde artabilmektedir.

Tablo 3.54 farklı yakıtların kalori değeri ve sülfür içeriğiyle birlikte kalori değerini göstermektedir.

Tablo 3.54: Bir rafineri içinde kullanılan yakıtların özellikleri

Yakıt tipi	Kalorifik değer (MJ/kg)	Sülfür içeriği
Rafineri yakıt gazı (RFG)	29– 49	20 – 4 000 mg H ₂ S/Nm ³
Hidrojen gazı	55 – 70(LHV)	20 – 1 200 mg H ₂ S/Nm ³
FCC'den katalizör koku	38– 40	%0,11 – 0,3 S
Sıvı rafineri yakıtı	40	<%0,1 – 0,3 S
Kaynak: [güncellenmiş TWG 2010]		

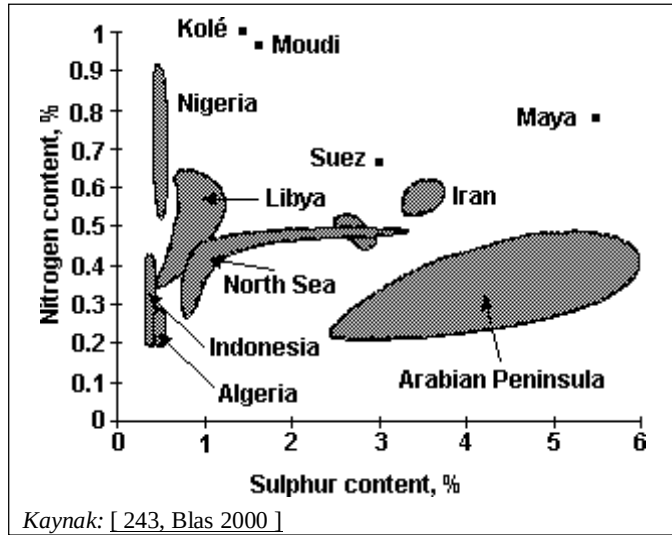
Avrupa'daki rafinerilerde kullanılan sıvı rafineri yakıtların karakteristiklerinde büyük farklılıklar mevcuttur. Bir CONCAWE raporundan veriler 2006'da yakılan petrolün yaklaşık %50'sinin ~% 1 veya daha az sülfür içeriğine sahip olduğunu 2002'de %20 ve 1998'de %35 ile kıyaslandığında rafinerilerin sadece %10'unun 2006'da %2'den fazla sülfür kullandığını göstermektedir. Ortalama sülfür içeriği 1998'de %1,7, 2002'de %1,34 ve 2006'da %1,33 idi [63, CONCAWE 2010].

Tablo 3.55 üç farklı sıvı yakıtın kimyasal özelliklerini göstermektedir.

Tablo 3.55: Bazı tipik ağır sıvı yağların kimyasal özellikleri

Özellik	Yüksek sülfür	Ara sülfür	Düşük sülfür
Sülfür % w/w	2,2	0,96	0,50
Karbon % w/w	86,25	87,11	87,94
Hidrojen % w/w	11,03	10,23	11,85
Nitrojen % w/w	0,41	0,26	0,16
Kül % w/w	0,08	0,04	0,02
Vanadyum (ppm)	350	155	70
Nikel (ppm)	41	20	10
Sodyum (ppm)	25	10	<5
Demir (ppm)	13	9	<5
Kaynak: [243, Blas 2000]			

Nitrojen ve sülfür içerikleri en önemli kimyasal parametrelerden ikisi olup diğerleri meyanında NO_x ve SO_x emisyonlarından sorumludurlar. Yüksek sülfürle birlikte kül içeriği parçacık madde emisyonlarını doğrudan etkileyebilir. Şekil 3.30 çeşitli vakum artıkları türlerindeki nitrojen ve sülfür içeriklerinin coğrafi kökenlerine göre dağılımını göstermektedir.



Şekil 3.30: Coğrafi menşelerine göre HFO'daki (vakum kalıntıları) sülfür ve nitrojen içerikleri

Su buharı üretimi

Su buharı üretimi, üretilen su buharının tonu başına 2700 - 3200 MJ'lük bir enerji girdisi gerektirmektedir. Kimyasalların şartlandırılması, düşük derişimlerdeki BFW'ye göre dozlanmakta ve şu kimyasal gruplarını içermektedir: tortulaşma önleme ajanları, korozyon inhibitörleri ve köpük önleme ajanları. 100 t/s'lik bir su buharı üretme sistemi, yılda yaklaşık olarak 1.5 - 3 ton korozyon inhibitörü ve 2 - 4 ton tortulaşma önleme ajan gerektirmektedir. Bu şartlandırma kimyasalları aşağıdaki gibidir:

- Korozyon inhibitörleri (temel olarak oksijen tutucular ve alkali bileşikler). Sülfid (< 60 bar), oksimler, hidroksil aminleri ve hidrazin (güvenlik sorunlarından dolayı kullanımı azalmaktadır) vb. kazana pompalanmadan önce havası alınmış kazan besleme suyu için oksijen tutucular olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yaygın olarak uygulanan alkali bileşikleri, (aynı zamanda sertlik bağlayıcılar olan) sodyum fosfatlar, kostik, amonyak ve nötrleştirme aminlerinden oluşmaktadır.
- Tortulaşma önleme ajanları; poliakrilatlar ve fosfonatlar gibi diğer sertlik bağlayıcıları ve çözücü maddelerdir.
- köpük önleme ajanı, yoğunlaşma maddenin yağ ya da organik maddeler içermesi durumunda köpüklenmeyi önlemek için genel olarak aralıklı bir biçimde dozlanır

3.10.3 Emisyonlar

3.10.3.1 Hava emisyonları

Genel yönler

Suya salınan emisyonlar asgari düzeyde olduğundan ve katı atık açısından çok az emisyon olduğundan, gerek enerji sisteminden gerekse de bir bütün olarak rafineriden havaya salınan emisyonlar başlıca emisyonlardır. Bir rafineride enerji sistemiyle (yani merkezi elektrik santrali, proses fırınları, müstakil kazanlar ve nihai gaz türbinleri) ilişkili tüm yanma proseslerinden üretilen baca gazı akışlarının toplamı işlenen 0,2 - 2 milyon Nm³/t besleme stokuna karşılık gelen 1 ila 20 GNm³/yıl³/yıl civarındadır (%3 O₂ de 0,1'den 2 milyon Nm³/saate).

Yanma proseslerinden havaya salınan ana emisyonlar, sülfür oksitler, nitrojen oksitler, karbon oksitler (karbon monoksit ve karbon dioksit) - özellikle sıvı rafineri yakıtı ya da kok yakıldığında önemlidir - içeren baca gazları ve partikül maddelerdir (PM₁₀ ve metaller (ör: V, Ni) dahil). Ekipman gerektiği gibi çalıştırıldığında ve rafineri yakıt gazı, düşük sülfürlü akaryakıt ya da doğal gaz gibi daha temiz yakıtlar yakıldığında, bu emisyonlar görece olarak daha düşüktür. Bununla birlikte, yanmanın tam olmaması durumunda ya da ısıtıcılarda rafineri yakıtı ziftinin ya da artığının yakılması durumunda, emisyonlar belirgin biçimde yüksek olabilecektir. Tam yanmanın

gerçekleşmemesi karbon monoksit ve duman salınımlarına neden olabilecek ve ağır yakıtların kullanılması durumunda partikül madde emisyonları ortaya çıkabilecektir. Bunun bir sonucu olarak, yakma üniteleri rafinerilerden havaya salınan emisyonlara katkıda bulunan ekipmanların başında gelir. Yayılan kirlilik yapıcılarının seviyesi, yakılan yakıtların kalitesine bağlı olup bu yakıtlar büyük ölçüde değişiklik gösterebilmektedir. Bir yanma prosesinde emisyon seviyelerini artırabilen birbirine zıt faktörler bulunmaktadır. Örneğin; fazla hava, yüksek sıcaklık, iyi hava/yakıt karışımı ve iyi yakıt-atomizasyonu gibi düşük partikül madde emisyonlarını destekleyen yanma koşulları, düşük NO_x emisyonlarını desteklememektedir.

Gerektiği gibi arıtılması halinde rafineri yakıt gazı, düşük düzeyde kirliliğe yol açan bir yakıttır. Sıvı rafineri yakıtları, rafineri yakıt gazlarına kıyasla daha fazla havaya salınan emisyon üretmektedir. Rafineri yakıt gazları genellikle amin yıkama ünitelerinde temizlenmekte olduklarından gaz yakan ısıtıcılar ve kazanlar çok az toz ve daha düşük SO₂ emisyonları üretmektedir. NO_x emisyonları da sıvı yakıt yakan kazanlara ve ısıtıcılara kıyasla çok daha düşüktür.

Örneğin, Tablo 3.56, Tablo 3.57 ve Tablo 3.58’de sırasıyla Avrupa’daki rafinerilerde kullanılan iki enerji santralindeki gaz ve sıvı rafineri yakıtlarının neden olduğu havaya salınan emisyonlar gösterilmektedir.

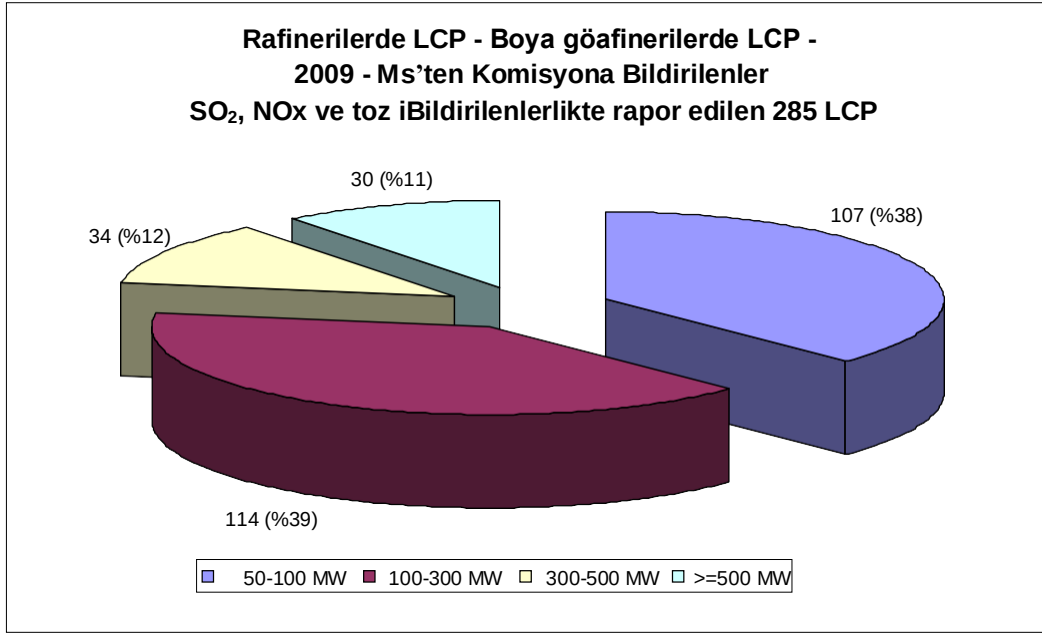
Tablo 3.56: Rafineri yakıt gazı yakılan kazanlar ve fırınlardan havaya salınan emisyonlar

Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Verimlilik (t/yıl)	Üniteler	CO ₂	CO	NO _x	Parçacık maddeler	SO ₂
561,4	41 000	mg/ m ₃		<80	<100	1	1– 20
		t/yr	108 917	23,6	75,7	0,6	74
		kg/t Besleme	2 657	0,58	1,85	0,014	1,81
NB: Tablodaki veriler %3 O ₂ , kuru günlük ortalama bahsetmektedir. Kaynak: [191, UBA Avusturya 1998] Güncellenme TWG AT 2010							

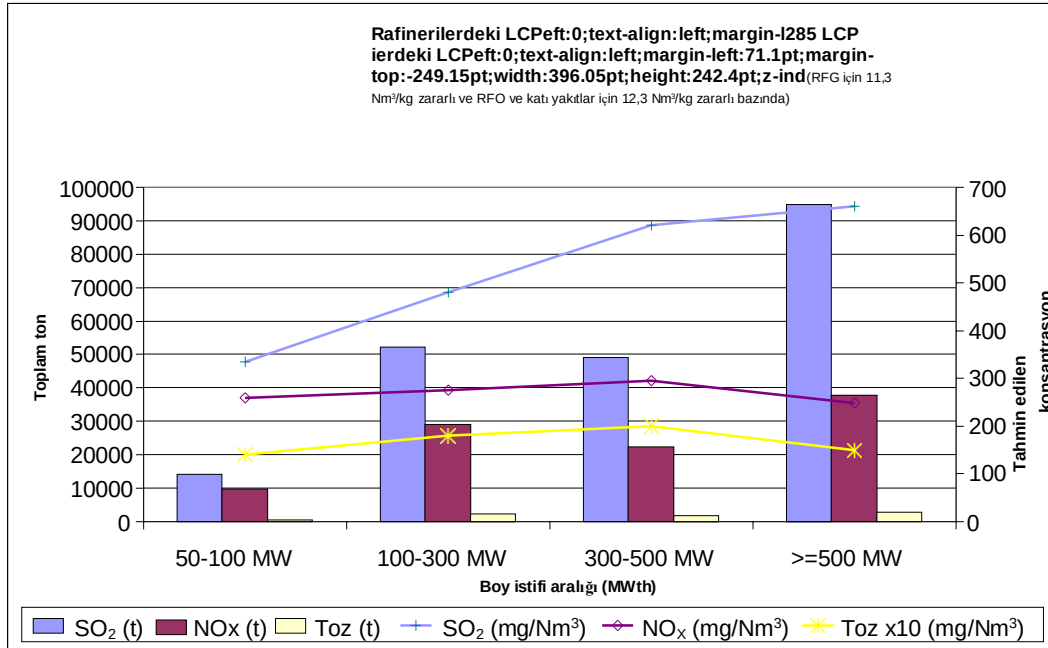
Tablo 3.57: Ağır akaryakıt ile yakılan elektrik santralinden havaya salınan emisyonlar

Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Verim (t/yıl)	Üniteler	CO ₂	CO	NO _x	Parçacık maddeler	SO ₂
4 821,5	Uygulanamaz	mg/ m ₃	-	18– 79	60– 98	2– 3	55 – 159(1)
NB: Tablodaki veriler %3 O ₂ , kuru aylık ortalama bahsetmektedir. Termal gaz yağ ünitesinden vakum parçalanmış kalıntı birlikte yakılmıştır. (1) Baca gazı bir SNO _x tesisinde arıtılmıştır. RFG ve doğal gaz ağır akaryakıtla birlikte yakılmıştır. Kaynak: [191, UBA Avusturya 1998] Güncellenme TWG AT 2010							

Şekil 3.31 ve Şekil 3.32 Üye Devletler tarafından Komisyona bildirilen büyük yakma tesislerinden SO₂, NO_x ve toz için 2009 emisyon verilerini göstermektedir.



Şekil 3.31: Üye Devletlerin Komisyona rafinerilerdeki büyük yakma tesislerinin 2009 raporu



Şekil 3.32 Rafinerilerdeki LCP'den havaya emisyonlar: yükler ve ilgili konsantrasyonlar

Tablo 3.58: TOTAL Mitteldeutschland rafinerisi enerji santralinin rafineri sıvısı kalıntısını yakmasından kaynaklanan hava emisyonları

Emisyon parametreleri	Ham gaz	Temiz gaz
Hacim, ıslak (m^3/saat , %7 O_2)	171 690	188 249
Gaz sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	180– 200	72'ye kadar
Parçacık maddeler (mg/m^3 , 3 % O_2)	220	<10
NO_2 (mg/m^3 , %3 O_2)	800	<150
SO_2 (mg/m^3 , %3 O_2)	6 500	
SO_2 (mg/m^3 , %3 O_2)	650	<10
SO_2 olarak SO_x (mg/m^3 , % 3 O_2)		<400
NB: Bir FGD prosesi içerir. Sıvı rafineri yakıtı %7 sülfür içerir. Kaynak: [191, UBA Avusturya 1998]		

Karbon dioksit

Fosil yakıtların yanma prosesleri, hidrokarbonların yanmasının bir sonucu olarak CO_2 üretmektedir. Avrupa'daki rafinerilerden atmosfere yayılan CO_2 'nin miktarı yılda 0,15 ila 5,5 milyon ton arasında değişmektedir (bu aralık rafinerinin türüne ve enerji entegrasyonuna bağlıdır). Spesifik CO_2 emisyonları (58 Avrupa rafinerisi örneği içinde 5. ila 95. yüzdelere hesaplanmış) işlenen besleme stokunun tonu başına 0,01 ila 0,4 ton CO_2 aralığında değişmektedir. Rafinerilerdeki enerji santrallerinden yayılan CO_2 emisyonları, rafinerinin yaydığı CO_2 'nin yaklaşık %42'sine karşılık gelmektedir. Sıvı yakıtların kullanılması, gaz yakıt kullanımına kıyasla daha düşük ısı verimliliğe ve daha yüksek CO_2 emisyonlarına neden olmaktadır.

Tablo 3.59 'da rafineri sanayisindeki CO_2 -emisyonlarının kaynakları (yakıt türleri) gösterilmektedir. Bu tablo aynı zamanda, çeşitli rafineri yakıtları için hesaplanan CO_2 emisyonu faktörlerini de içermektedir

Tablo 3.59: Farklı yakıt türleri için CO_2 emisyonu faktörleri

Yakıt tipi	Tipik kompozisyon (% w/w)	kg CO_2 /kg yakıt	kg CO_2 /GJ
Rafineri yakıt gazı (RFG)	30 H_2 /35 C_1 /35 C_2 % v/v	2,83	43
Doğal gaz (NG)	%100 metan	2,75	56
Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG)	50 C_3 /50 C_4	3,02	64
Damıtılmış Akaryakıt	60 P/10 O/30 A	3,22	74
Artık Yakıt	50 P/50 A	3,26	79
Kok	90 C/ 10 Kül	3,30	117
NB: kısaltmalar Karbon, Hidrojen, Parafinler, Olefinler, Aromatikler Kaynaklar: [166, CONCAWE 1999], [202, Dekkers 2000]			

Karbon monoksit

Kısmi yanma proseslerinin ürünlerinden biri de karbon monoksittir. %3 O_2 'de, 20 - 42 mg/Nm^3 aralığında değişmekte olan CO emisyonları, kullanılan yakıtın türüne ve yanma prosesinin tam olarak gerçekleşip gerçekleşmediğine yakından bağlıdır. Spesifik CO emisyonu değerleri, rafineri yakıt gazının tonu başına 0,58 kg CO ve sıvı yakıtın tonu başına 0,24 kg CO'dur

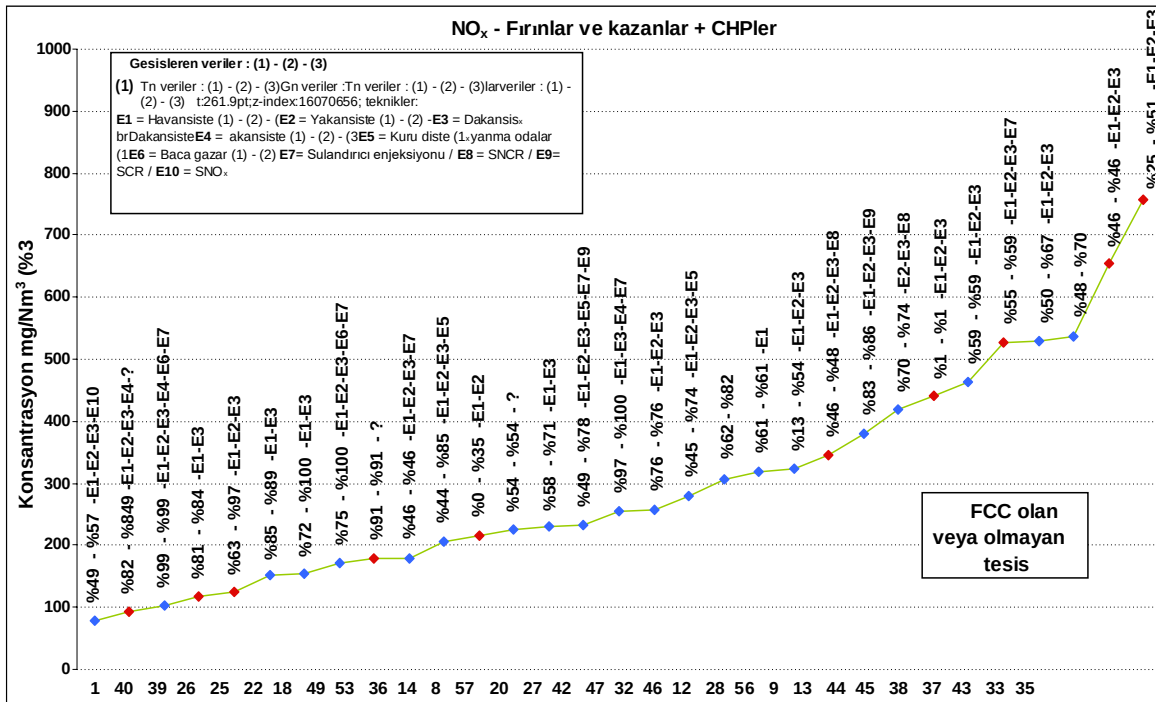
Nitrojen oksitler

Bir rafinerinin enerji sisteminden kaynaklanan NO_x emisyonları, yakıt türüne, yakıtın nitrojen ya da hidrojen içeriğine, yanma ekipmanının tasarımına ve çalışma koşullarına bağlıdır. Yanma proseslerinden kaynaklanan NO_x 'in oluşumu ve salınımı, kullanılan yakıt kaynağı ve/veya havada mevcut olan nitrojenin oksitlenmesinden ileri gelmektedir. Buna göre rafineriler arasında ve hatta farklı zamanlarda aynı rafinerideki farklı yakma tesisleri arasında NO_x emisyon seviyelerinde büyük farklar beklenebilir. Sıcaklık, bekletme süresi ve oksijen derişimindeki farklılıklar, ısı olarak oluşan NO_x farklı seviyelerde olmasına neden

olmaktadır. Sıcaklığın etkisi en önemlisi olup NO_x emisyonları sıcaklıkla birlikte katlanarak artmaktadır.

Gaz yakıtlar, sıvı yakıtlarla, özellikle de sıvı rafineri yakıtlarıyla kıyaslandıklarında, tipik olarak birim enerji başına daha az NO_x salınımına neden olmaktadır. Yağ yakma, başta nitrojen içeriğinden kaynaklı olarak yakıt NO_x'i sorunu (%0,03 – 1), tesisin NO_x ve partikül madde salınımlarını dengeleyecek biçimde çalıştırılması ve gazla birlikte yanma sağlamak için gerekli tasarım gibi bazı nedenlerden dolayı daha yüksek seviyelerde NO_x salınımlarına neden olabilmektedir. Bununla beraber, ikincil tedbirlerin uygulanması gerek NO_x gerekse de partikül madde emisyonlarını azaltabildiğinden, bu ifade sadece azaltılmamış emisyonlar için doğrudur, 1996 yılında bir rafineride akaryakıtın, gaz yakıtlardan yaklaşık 3 kat daha fazla NO_x üretebileceği tespit edilmiştir. NO_x emisyonlarını bildiren bazı rafinerilerce kullanılan NO_x faktörleri (yakılan yakıtın tonu başına üretilen NO_x), yağ yakımından kaynaklanan NO_x'in gaz yakmadan kaynaklanandan 2 ila 3 kat daha fazla olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.33 bazı Avrupa rafinerilerinin genel enerji sistemleri tarafından yayılan tüm baza gazlarının NO_x eşdeğer konsantrasyonlarını (%3 O₂'de kuru mg/Nm³ yıllık ortalaması olarak ifade edilmiş) toplamaktadır. Her tesis için enerji sisteminin çeşitli kısımlarında tipik NO_x ile ilişkili uygulanan tekniklerin bulunması ve tesis enerji karışımında toplam gaz yakıtların (rafineri yakıt gazı + nihai harici doğal gaz tedariki) oranı hakkında özet bilgiler verilmiştir. Çoğu tesis 100 – 500 mg/Nm³ aralığında yaymaktadır. Beklendiği gibi tesis enerji dağılımındaki en yüksek gaz yakıt oranları ve en düşük NO_x eşdeğer konsantrasyonları arasında bir ilişki görüldü.



Şekil 3.33: Bir Avrupa rafinerileri örneğinden NO_x yıllık ortalama eşdeğer konsantrasyonlarının dağılımı

2009 için alınan ek veriler enerji sistemi için yıllık ortalama 71 mg/Nm³ NO_x emisyonu göstermektedir (Kaynak: Anket 1 2009 için emisyon beyanı ile güncellenmiştir).

Rafineri karışımı gazda çalışan yakılmış ısıtıcılar, brülörler ve gaz türbinleri FCClerden daha düşük NO_x emisyonları üretir. Enerji tüketimi ile ilgili spesifik NO_x emisyonları %100 gaz yakıtlı fırınlar için 15 ve 200 mg/MJ arasında değişmektedir. Verimle ilgili spesifik NO_x emisyonları işlenen ham petrolün milyon tonu başına 84 ile 700 ton spesifik NO_x arasında değişmektedir. NO_x yükü yılda 20'den 2000 tondan fazlasına kadar değişmektedir.

Parçacık maddeler

Normal koşullar altında, bir fırının ya da kazanın baca gazları içindeki katı maddeler, yakma koşullarına bağlı olarak esas itibarıyla bir miktar hafif agregayla birlikte kok partiküllerinden oluşmaktadır. Akaryakıtla çalıştırılan ekipmanların partikül madde emisyonu, yakıt türü, kazanın tasarımı, radyan bölümün çıkışındaki oksijen derişimi, radyan kutusunun baca gazı çıkış sıcaklığı ve yakıt damlacıklarının bekletme süresi gibi az ya da çok bağımsız olan bir dizi parametreye bağlı olduklarından büyük ölçüde farklılık gösterebilmektedir. HFO'daki fırınlardan ya da kazanlardan çıkan partikül maddelerin (PM) parçacık büyüklüğü, 1 µm seviyesindedir. Baca gazlarındaki PM şu dört formdan birini alabilmektedir:

- Kurum; partikül büyüklüğü 1 µm'nin altında olup – tüm parçacıklar gözle görünür bir sis tabakasına neden olur ve bu parçacıkların büyüklüğü temel olarak 0,5 ila 5 µm arasındadır.
- Hafif agregalar: hafif agregalar ağır yağ damlacıklarının görel olarak düşük sıcaklıkta (< 700 °C) yakılmasından çıkan sıvı faz atıklarından kaynaklanmaktadır. Bunların büyüklüğü, kaynaklandıkları yağ damlacıklarınıninkine eşit ya da daha büyüktür.
- Yüksek sıcaklıklardaki (>700 °C) yanma sırasında sıvı faz parçalama yoluyla oluşan kok partikülleri. Partikül büyüklüğü genel olarak 1 ila 10 µm aralığındadır.
- Küçük partiküller (< 0,01 µm): bunların toplam kütle emisyonuna katkısı ihmal edilebilir boyuttadır.

Ağır akaryakıt yakan fırın ve kazanların baca gazı içindeki PM, metal bileşiklerinin ve kurum/kokun bir karışımıdır. Metaller (temel olarak V ve Ni) ham petrolün yapısında doğal olarak bulunan (işsel) bileşenlerdir. Kurum ve kok yanma prosesindeki hatalardan kaynaklanmaktadır. Kum, pas ve diğer metallerle yakıtın kendisinden gelen kok partikülleri gibi kirleticiler de partikül madde oluşumuna katkıda bulunabilmektedir. Ağır akaryakıtların işsel metal içeriği (bkz. Kısım 2.10; bu içerik HFO'nun üretildiği ham petrolün metale içeriği göre hesaplanabilmektedir), HFO'nun asgari kül içeriğinin hesaplanmasında temel teşkil etmektedir ve dolayısıyla da aynı zamanda baca gazındaki PM için de temel alınır. Kül içerikleri (metal bileşikleri kül içinde olduğundan) metal içeriğinden daha yüksektir genel olarak 500 – 1500 ppm (kütlece %0,05 - 0,15) aralığındadır. 0,15 % w/w). Uygulamada, yanmayan yakıtın (kurum) metal içerikli PMye yapışması ve SO₃ aerosollerinin de PM olarak izlenmesi nedeniyle PM içeriği normalde 2 ila 4 kat daha yüksektir.

Azaltılmamış PM aralığı (150 - 500 mg/Nm³) tipik olarak günümüzde uygulanmakta olan kazanlar fırınlar için geçerli olup (buhar atomizasyonu ve düşük- NO_x), bunun için iyi düzeyde bir yanma elde etmek için gerekli tüm tedbirlerin alındığı varsayılmaktadır (baca gazında optimum oksijen içeriği ve uygulanabilir en düşük NO_x) ve doğrudan doğruya yakıtın kül içeriğiyle ilgilidir. Daha eski fırınlarda, sıvı rafineri yakıtı yakılması durumunda baca gazı seviyeleri 500 ila 1000 mg/Nm³ aralığında değişebilmektedir. Kazanlar içinse bu rakamların tümü ortalama olarak daha düşüktür. Buhar atomizasyonlu yeni ve optimal bir kazan tasarımıyla bu değer 200 mg/Nm³'ün oldukça altında tutulabilmektedir. 150 - 500 mg/Nm³ aralığı, kullanılan sıvı rafineri yakıtları (kül içerikleri) ve kurulu kazanlar (buhar atomizasyonlu düşük-NO_x) için mevcut tipik aralığı temsil etmektedir. Tablo 3.60'da Avrupa'daki mevcut rafinerilerde bulunan partikül madde emisyon aralığı gösterilmektedir.

Tablo 3.60: Mevcut tesisatlar için partikül madde emisyonu aralıkları

	Rafineri yakıt gazı	Sıvı rafineri yakıtı
Proses fırınları	0,4– 2,4	5 – 1 000
Kazan	<5	5– 500
CHP	-	2 – 3 ⁽¹⁾
NB: Tüm rakamlar %3 O ₂ 'de mg/Nm ³ olarak (aylık ortalama). (1) Baca gazı bir SNO _x tesisinde artırılmıştır. RFG ve doğal gaz ağır akaryakıtla birlikte yakılmıştır. Kaynaklar: [151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Avusturya 1998] güncellenmiş TWG NL 2010		

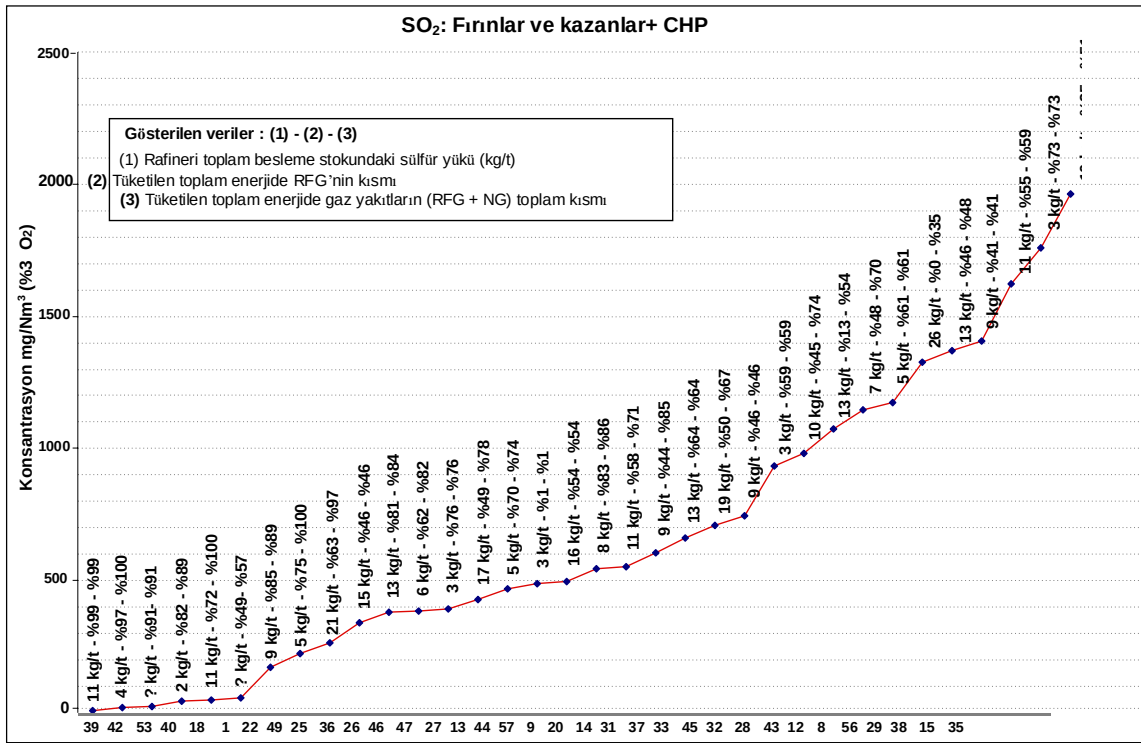
Kurum üfleme, fırın ekipmanı üzerinde biriken ve düzgün işleyişi aksatan kurumun düzenli aralıklarla giderilmesi için uygulanan bir işlemdir. Bu işlem sırasında, egzoz gazının PM içeriği 2000 mg/Nm³'e varan değerlere ulaşabilir.

Normal işletimler için tesis edilmiş azaltma teknikleri, bu işlemten kaynaklı PM emisyonlarının azaltılmasında etkilidir.

Sülfür oksitler

Sülfür dioksit salınımı rafineri yakıt gazının ve kullanılan akaryakıtların sülfür içeriğiyle doğrudan doğruya bağlantılıdır. Ağır akaryakıt artıkları normalde, esas itibarıyla bunların kaynaklarına ve ham petrolün menşesine bağlı olarak önemli oranlarda sülfür ve nitrojen içerir. 2006 CONCAWE sülfür araştırmasından veriler [63, CONCAWE 2010] rafineri enerji sistemlerinden (yağ/ gaz yakan) baca gazındaki ortalama SO₂ içeriğinin 1998 ve 2006 arasında kabaca yaklaşık iki katı azaldığını göstermektedir. Ağırlıklı ortalama konsantrasyon 594 mg/Nm³ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 3.34 bazı Avrupa rafinerilerinin genel enerji sistemleri tarafından yayılan tüm baza gazlarının SO₂ konsantrasyonlarını (%3 O₂'de kuru mg/Nm³ yıllık ortalaması olarak ifade edilmiş) toplamaktadır. Her tesis için rafineri yakma tesisleri için SO₂ emisyonlarını etkilemesi olası olan faktörler: toplam besleme stokundan sülfür girdisi ve tesisi enerji karışımında toplam gaz yakıtların (rafineri yakıt gazı + nihai harici doğal gaz tedariki) oranı hakkında özet bilgiler verilmiştir. Çoğu tesis 50 – 1 500 mg/Nm³ aralığında yaymaktadır. Beklendiği gibi tesis enerji dağılımındaki en yüksek gaz yakıt oranları ve en düşük SO₂ konsantrasyonları arasında bir ilişki görüldü.



Şekil 3.34: Bir Avrupa rafinerileri örneğinden SO₂ yıllık ortalama eşdeğer konsantrasyonlarının dağılımı

Kokun hava üfleme sistemiyle gazlaştırılmasında, sülfür içeriği besleme içindeki sülfür başına yaklaşık 4 000 mg/Nm³ olacaktır.

3.10.3.2 Atıksu

Soyma, vakum üretimi, atomizasyon ve izleme için kullanılan su buharı genellikle atıksuya ve atmosfere karışarak kaybolur. Enerji proseslerinde üretilen atıksu temel olarak kazan besleme

suyu (BFW) sisteminden kaynaklanmaktadır (yani minerali alınmış su tesisi ve kondensat arıtma tesisi). Ana akışlar; kazan blöf akışı (BFW giriş suyunun yaklaşık %1 ila 2'si) ve BFW hazırlama rejenerasyon yıkama suyu (üretilen BFW'nin %2 – 6'sı). Ana kirlilik yapıcı maddeler ve ilk akışın derişimi şu şekildedir: KOİ: 100 mg/l; N-Kj: 0 – 30 mg/l; ve PO₄: 0 – 10 mg/l. BFW hazırlama rejenerasyon yıkama suyu, pH nötrleştirmesi için NaOH/HCl ile birleştirilmiştir. Normalde herhangi bir biyolojik arıtma gerekli değildir.

3.10.3.3 Üretilen Katı Atıklar

Karasal alanlara doğru gerçekleşen salınımlar, iri kum ve tozun rutin olarak toplanması psoseslerinden ve temizlik prosedürlerinden kaynaklanabilmektedir. Derişim fırınlarda kütlece %0,5 - 1 Ni ve kütlece %2 - 3 V ve kazanlarda ise %1 - 3 Ni/V'dir. Bu miktar fırının tasarımına ve sıvı yakıt kalitesine bağlı olmakla birlikte kazanılan da yılda sıfır ila 10 ton aralığında değişmektedir. Depolama tanklarında sıvı rafineri yakıt tank dip çamur ve demet temizlime çamuru oluşmaktadır. Kirlenmiş eşanjör gruplarının temizlenmesinden de çamur üretilir. Debi, sıvı rafineri yakıt kalitesine ve yakıt tankı mikserlerinin kullanılıp kullanılmamasına bağlıdır. Akaçlama şekline bağlı olarak kütlece %20 – 80'i yağdır.

3.11 Eterleşme

Tüketim

Eterleşme tepkimesi egzotermik bir tepkime olup uygun tepkime sıcaklığında soğutma uygulanması optimal dönüştürme veriminin elde edilmesinde yaşamsal önem taşır. Bu eterlerin üretilmesi için metanol gereklidir. Tablo 3.61’de verilen yan gereksinim tüketim değerleri bir oksijen ünitesinde işlenen MTBE’nin tonu başına düşen değerleri ifade etmektedir.

Tablo 3.61: Eterleşme proseslerindeki yan gereksinimler

Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$)
12– 20	1 000 - 2 000	2– 8

Emisyonlar

Hava emisyonları

Havaya salınan olası emisyonlar; tankların üzerindeki basınç tahliyelerinden, pentan giderme sütununun atık buhar silindiri ve damıtma geri akış silindirinden, metanol ünitesinden, süpürücüler üzerindeki buhar tahliye deliklerinden ve tepkime katalizöründen çıkan hidrokarbon emisyonlarıdır.

Atıksu

Suya salınan olası emisyonlar; sızıntılardan ve metanol geri kazanımı sırasındaki su boşaltmadan kaynaklı hidrokarbon, metanol ve eter emisyonlarıdır. Boşaltılan su 1 - 2 m³/t’luk bir debide ve 50 - 200 mg/l’lik bir KOİ derişimiyle ve 5 - 20 mg/l’lik bir N-Kj derişimiyle oluşmaktadır. Atıksu içinde bulunabilecek bazı bileşenler metanol (etanol), eterler ve formik asittir (asetik asit).

Üretilen katı atıklar

Oluşan atık, yenilenme olasılığı olmayan harcanmış katalizör/reçineden oluşmaktadır. Bunun her 2 yılda bir kez değiştirilmesi ve geri dönüştürülmeden önce gaz yakma bacasına buharla aktarılması gereklidir. Katalizör, içerdği paladyumun geri kazanılması için geri dönüştürülür. Reçinenin geri dönüştürülmesi için bazı çalışmalar yapılmışsa da başarılı sonuçlar alınamamıştır.

3.12 Gaz ayırıştırma prosesleri

Tüketim

Bir gaz ayırma prosesinin elektrik ihtiyacı, işlenen besleme stokunun tonu başına 15 ila 20 kW's arasında değişmektedir. Bu prosesler aynı zamanda, besleme stokunun tonu başına 300 ila 400 kg su buharı ve 1 ila 2 m³/t soğutma suyu da tüketmektedir ($\Delta T=10^{\circ}\text{C}$).

Emisyonlar

Hava emisyonları

Havaya salınan olası emisyonlar; tankların üzerindeki basınç tahliyelerinden, moleküler eleklerden çıkan yenileme ünitesindeki havalandırma deliklerinden, C1/C2 rafineri yakıt gazından, yenileme sistemi sızıntılarından ve depolama elleçleme işlemlerinden çıkan hidrokarbon emisyonlarıdır. Rafinerinin besleme stokunda bulunması muhtemel olan cıva, başta soğutucular olmak üzere havai hat bölümlerinde yoğunlaşacaktır. LPG, üst kısımlar ve petrol soğutucuları etkilenmesi en olası ekipmanlardır. Kontamine olan bu ekipmana buhar verilmesi atmosfere cıva emisyonları yayılmasına neden olabilir. Ekipmanlar muayene ve bakım için açıldığında cıva rastlandığı olmuştur.

LPG üretimindeki son proses bazı koku maddelerinin ilave edilmesidir. Kullanılan koku maddeleri tipik olarak, merkaptanlar ve sülfidler gibi uçucu organik sülfür bileşikleridir. Olası havaya salınan emisyonlar, tankların doldurulması sırasında meydana gelebilen koku maddesi ve sızıntılarını ya da saçılmalarını ve gazın ısı genleşmesini içermektedir. Ayrıca, bu tekniklerin kullanılması halinde havaya salınan bileşiklerin yanmasıyla birlikte yerini bazı buharlarla değiştirebilir örneğin koku maddesinin yanmasından az bir sülfür dioksit salımı gibi.

Atıksu

Suya salınan olası emisyonlar, hidrokarbon, H₂S, NH₃ ve amin sızıntılarını içermektedir.

Üretilen katı atıklar

Karasal alanlara doğru gerçekleşen salınımlar, saçılan koku maddelerini soğurmak için kullanılan malzemeler gibi katı atıklar da dahil olmak üzere koku maddesi eklenmesinden kaynaklı kontamine harcanmış moleküler eleklerden çıkan hidrokarbon salımlarıdır.

3.13 Hidrojen-tüketen prosesler

Tüketim

Bu bölüme iki grup proses dahil edilmiştir: hidro-parçalama ve hidro-arıtma işlemleri. Her iki proses türü de katalitiktir ve hidrojen tüketmektedir. Tablo 3.62’de çeşitli besleme stoklarının hidro-arıtma ve hidro-parçalamadaki yaklaşık hidrojen tüketimi gösterilmektedir.

Tablo 3.62: Hidrojen tüketimi verileri

Proses (Kimyasal tüketimi verileri)	% S w/w ham petrolde	% S w/w beslemede	Besleme tonunda Nm ³ H ₂
Derin atmosferik artık dönüşümü	1– 2	2– 3,5	260– 500
Hidro-parçalama vakum gaz yağları	0,5– 0,8	2– 3	260– 400
Çevrim yağı hidrojenleme	0,3	3	370
Hidro-arıtma			
FCC neft / koklaştırma nefti	0,05– 0,01	1	110
Kerosen	0,1– 0,02	0,1	11
Direkt damıtma ürünü neft	0,01	0,05	4
Hidrojenle kükürt giderme			
FCC gaz yağı / koklaştırma gaz yağı	0,1	1	130
Yüksek-sülfürlü gaz yağı %0,05 S	0,05	0,35	200
Yüksek-sülfürlü gaz yağı %0,2 S	0,04	0,3	44
Düşük-sülfürlü gaz yağı %0,05 S	0,04	0,15	17
Düşük-sülfürlü gaz yağı %0,2 S	0,03	0,1	13
Hidro-dönüştürme		Metal içeriği <500 ppm	
<i>Kaynak:</i> [175, Meyers 1997], [168, VROM 1999]			

3.13.1 Hidro-arıtma

Hidro-arıtma ünitelerinin tüketim değerleri

H₂ tüketimi ve bunun bir sonucu olarak da enerji ihtiyacı, sırasıyla neft (%0,05 H₂), damıtık madde (%0,3 H₂) ve artık madde (%1,8 H₂) hidro-arıtımında belirgin bir biçimde artmaktadır. Tablo 3.63 farklı hidro-arıtma işlemlerinin yan gereksinimleri gösterilmektedir.

Tablo 3.63: Farklı hidrolojik arıtma işlemleri için yan gereksinimler

	Yakıt (Mj/t)	Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT=10°C)	Yıkama Suyu (kg/t)	H ₂ (kg/t)
İşlenen neft	200– 350	5– 10	10– 60	2– 3	40– 50	1– 15
İşlenen damıtık	300– 500	10– 20	60– 150	2– 3	30– 40	1– 15
İşlenen kalıntı	300– 800	10– 30	60– 150	2– 3	30– 40	10– 100
<i>Kaynak:</i> [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999]						

Tablo 3.64: Hidrolojik işlemlerde kullanılan katalizörler

Proses	Kompozisyon	Çevrim uzunlukları / ortalama tüketim (t/Mt besleme stoku)
Hidrojenle kükürt giderme	CoO/MoO ₃ /Al ₂ O ₃	1 yıl/46
Denitrifikasyon	Ni/Mo katalizör	2– 6 yıl/46
Demetalizasyon	Uygulanamaz	< 1 yıl/ Uygulanamaz
Olefinlerin ve aromatiklerin satürasyonu	Ni/Mo katalizör	1 yıl/ Uygulanamaz
Hafif dienlerin hidrojenlenmesi.	Uygulanamaz	2 yıl/ Uygulanamaz

Hidro-parçalama ünitelerinden emisyonlar

Havaya salınan emisyonlar

Hidro-arıtma işlemleriyle ilgili havaya salınan emisyonlar, proses ısıtıcısının baca gazından (Kısım 3.10'da açıklanmıştır), havalandırma deliklerinden, kaçak emisyonlardan ve katalizör yenilemeden kaynaklanabilmektedir (CO₂, CO, NO_x, SO_x). Çıkış gazı akışı, hidrojen sülfid ve hafif yakıt gazı açısından oldukça zengin olabilmektedir. Yakıt gazı ve hidrojen sülfid tipik olarak acı gaz arıtma ünitesine ve sülfür geri kazanım ünitesine gönderilmektedir. Bu emisyonlar, basınç tahliye valflerinden kaynaklanan hidrokarbonları ve sülfür bileşiklerini; başta acı gaz ve acı su hatlarındakiler olmak üzere pompalar, kompresörler ve valfler üzerindeki flanşlardan, salmastralardan ve contalardan kaynaklı sızıntıları; katalizör yenileme ya da değiştirme sırasında veya temizleme işlemleri sırasında havalandırma işlemlerini kapsamaktadır. Tablo 3.65 hidro-arıtma proseslerinden kaynaklanan emisyonların iki örneği gösterilmektedir. Havaya salınan bu emisyonlar, bu proseslerde ihtiyaç duyulan yakıtın yakılmasıyla oluşan emisyonları içermektedir.

Tablo 3.65: Hidrolojik arıtma ünitelerinin oluşturduğu havaya salınan emisyon örnekleri

Teçhizat OMV Schwechat(*) (2007)	Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Verimlilik (t/yıl)	Üniteler	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Parçacık maddeler
Neft hidro- arıtma ünitesi.		1 160 000	mg/ m ³	700 (1)	74	10		20
	205,9	Neft	t/yıl	142	15	2	40 152	4,1
			kg/t Besleme	0,13	0,013	0,002	36	0,004
Orta damıtık		1 780 000	mg/ m ³	59	242	5		1
	135,8	Kerosen GO	t/yıl	8,1	33	0,7	26 341	0,1
			kg/t Besleme	0,005	0,019	0	15	0
Vakum damıttığı		1 820 000	mg/ m ³	700 (1)	442	10		20
	72,4	VGO	t/yıl	51,6	32,6	0,7	19 466	1,5
			kg/t Besleme	0,028	0,018	0	10,7	0,001
(1) Ham gaz bir baca gazı desülfürizasyonunda arıtılmıştır (Wellman Lord) Veriler yıllık ortalama, %3 O ₂ , kuru şartlarla ilgilidir. (*) 2010'dan bu yana Schwechat rafinerisi (At) aşağıdaki günlük emisyonlarla sadece gaz (SNO _x elektrik santrali ünitesi haricinde) gaz kullanmaktadır. SO ₂ : 1 – 20 mg/Nm ³ , NO _x : < 100 mg/Nm ³ , CO: < 80 mg/Nm ³ , PM: 1 mg/Nm ³ . Kaynak: [194, Statoil 2000] Güncellenmiş TWG - AT 2010								

Teçhizat TOTAL Mitteldeutsche hland	Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Verimlilik (t/yıl)	Üniteler	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Parçacık maddeler
Neft hidro- arıtma ünitesi.		1 500 000	mg/ m ³	35	100	100		5
	205,9	Neft	t/yıl	7,1	20,3	20,3	39 937	1
			kg/t Besleme	0,005	0,014	0,014	27	0,001
Orta damıtık		3 000 000	mg/ m ³	35	100	100		5
	205,9	GO	t/yıl	7,1	20,3	20,3	39937	1
			kg/t Besleme	0,002	0,007	0,007	13	0
Vakum damıttığı		2 600 000	mg/ m ³	35	100	100		5
	578,2	VGO	t/yıl	18,6	53,2	53,2	164 776	2,7
			kg/t Besleme	0,007	0,02	0,02	63	0,001
NB: Emisyonlar sadece limit değerlerdir. Yükler ve özgül emisyonlar hesaplanmıştır. Veriler yıllık ortalama, %3 O ₂ , kuru şartlarla ilgilidir.								

Atıksu

Hidro-arıtma ve hidro-işleme prosesleri 30 - 55 l/ton'luk bir atıksu debisi üretmektedir. Oluşan atıksu; H₂S, NH₃, yüksek pH, fenoller, hidrokarbonlar, askıda katı maddeler, BOİ ve KOİ içermektedir ve proses acı suyu, acı su soyma/arıtma bölümüne gönderilmelidir. Suya salınan olası emisyonlar, başta acı su hatlarından kaynaklananlar olmak üzere sızıntı ve saçılmalardan kaynaklı HC ve sülfür bileşiklerini içerir. Damıtık hidro-arıtma işlemlerinde, ünitenin soğuk bölümlerinde (NH₄)₂SO₄ ve NH₄Cl gibi katı çökeltiler oluşmakta olup bunların suyla yıkanarak temizlenmesi zorunludur.

Hidro-arıtma tarafından üretilen katı atıklar

Bu proseslerde harcanmış katalizör tozları oluşmaktadır (5 Mt/yıl kapasiteye sahip bir rafineride alüminyum silikat ve 50 - 200 t/yıl metal Co/Mo ve Ni/Mo). Pahalı katalizörlerin kullanıldığı proses üniteleri için, harcanmış katalizörlerin yenileme ve/veya geri dönüştürme için geri alınmasına yönelik olarak tedarikçilerle sözleşmeler yapılmaktadır. Bu uygulama aynı zamanda diğer katalizörler türleri için de benimsenmektedir. Katalitik proseslerin kullanımı ve bu nedenle de özellikle Ni/Mo ve Co/Mo hidro-arıtma katalizörleri için dönüştürme ve yeniden işleme hizmetleri önemli derecede arttı. Bazı akışların (ör: damıtık hidro-desülfürizasyon) su içeriğini yakalamak için kimi zaman moleküler elek yatakları da kullanılmaktadır.

3.13.2 Hidro-parçalama

Hidro parçalama ünitelerinin tüketimi

Hidro-parçalama egzotermik bir prosestir. Reaktörlerde üretilen ısı bir besleme/ürün ısı eşanjöründe kısmen geri kazanılmaktadır. Fraksiyonlama bölümünde önemli miktarda ısı gereklidir. Bu proseste kullanılan katalizörler tipik olarak kobalt, molibden, nikel ya da alümina emdirilmiş tungsten oksitlerdir. Ayrıca, florlu alumina, aktifleştirilmiş kil, silika-alumina ya da zeolitler de mevcuttur. Katalizörlerin ortalama tüketimi bir Mt besleme stoğu için 57,4 tondur. Zamanla katalizör üzerinde biriken az miktarda kok benzeri bir madde oluşmaktadır. Bu durum katalizörün etkisini yitirmesine neden olmakta ve kokun yakılması suretiyle bir ila dört yılda bir kez saha dışında yenileme gerektirmektedir. Besleme akışının bir silika jel ya da moleküler elek kurutucusu içinden geçirilmesi suretiyle su giderilmektedir. Hidro-parçalama için yan hizmet gereksinimleri Tablo 3.66'da gösterilmektedir.

Tablo 3.66: Hidro parçalama ünitelerinin elektrik tüketimi

	Yakıt (Mj/t)	Elektrik (kWh/t)	Üretilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, $\Delta T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$ (* $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$))
Hidro-parçalama	400 – 1 200	20– 150	30– 300	10– 300
Hidro-dönüştürme	600 – 1 000	50– 110	200– 300	2– 10
Kaynak: [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999]				

Hidro-parçalama ünitelerinden emisyonlar

Havaya salınan emisyonlar

Isıtıcı grubundan çıkan gaz; CO, SO_x, NO_x, hidrokarbonlar ve baca gazında sis, kum tanecikleri ve toz oluşturan partikül maddeler (Bölüm 2.10'da kapsanmıştır), kaçak emisyonlar (hidrokarbonlar) ve katalizör yenilemesi (CO₂, CO, NO_x, SO_x, ve katalizör tozu) içermektedir. Yakıt gazı ve tahliye edilen su buharı H₂S içerecek ve bir kez daha arıtılacaktır. VOC'ler vakum ejektör yoğuşturucusundan çıkan yoğuşturucu tarafından üretilmektedir.

Atık su

Hidro-parçalama işlemi işlenen malzemenin tonu başına 50 - 110 litrelik bir atıksu akışı üretmektedir. Bu atıksu yüksek seviyede KOİ, askıda katı madde, H₂S, NH₃ ve görelî olarak düşük seviyelerde BOİ içermektedir. HP ayırma ünitesinin, LP ayırıcısının ve havai hat akümülatörünün ilk aşamasından çıkan acı su, acı su soyma/arıtma bölümüne gönderilecektir. Hidro-dönüştürme proseslerinden kaynaklanan akışkan atıklar bazı hallerde metal (Ni/V) içermektedir.

Katı atıklar

Hidro-parçalama işlemi aynı zamanda harcanmış katalizörler tozları da üretmektedir (ham petrolden kaynaklanan metaller ve hidrokarbonlar). Yılda 5 Mt'luk bir kapasiteye sahip bir rafineride, yılda ortalama 50 - 200 ton kat atık üreten katalizör bir ila üç yılda bir değiştirilmelidir. Hidro-dönüştürme normalde, hidro-parçalama katalizörlerinden daha fazla ağır metal içeren 100 ila 300 t/yıl seviyesinde harcanmış katalizör üretir.

3.14 Hidrojen üretimi

Tüketim

Buhar düzeltme

Buhar düzeltici yakıt yakarak su buharı düzeltimi için yüksek sıcaklıkta büyük miktarda ısı üretmek zorundadır. Bir ünitenin küresel yakıt tüketimi hidrojen üretimi için olan ve artı yakındaki teçhizata buhar ihracı ile ilgili olanları kapsar.

Tablo 3.67’de belirtilen yakıt gereksinimi değerleri sadece hidrojen üretimi ile ilgili olanlardır. Büyük boyda ekipmandan bahsetmektedir (50 000 Nm³/sa H₂ veya daha fazlası). Bu değerleri elde etmek hem Bölüm 4.14.1’de anlatılan tekniklerin kullanımını (beslemeyi önceden ısıtma prosesi, buharın süper ısıtılması, yakma havasının ön ısıtılması) hem de esasen CO ve CH₄ olan yan ürünlerde içerilen enerjiyi geri kazanmak ve brülörlere geri beslemek (buhar düzeltme için gereken enerjinin %90 kadarı geri kazanılır) için PSA ayırma prosesinin kullanımını gerektirir.

Daha fazla su buharı üretilirken ve ihraç edilirken toplam enerji gereksinimleri daha yüksek olabilir.

Elektrik gereksiniminin değerleri ürün sıkıştırmayı kapsamaz. Ayrıca bu gibi kompresörler için soğutma suyu hizmeti için verilen değerlere katılmamıştır.

Tablo 3.67: Buhar düzeltme ile ilgili elektrik gereksinimleri (büyük boy yeni ekipman)

Yakıt (Mj/t H ₂)	Elektrik (kWh/t)	Üretilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT=10 °C)
20 000 - 30 000	200– 400	2 000 - 8 000	25– 100
Kaynak: [151, Sema, Sofres 1991], TWG 2010 (EIGA)			

Ortalama olarak bu prosesler besleme stokunun tonu başına 3 000 – 3 600 Nm³ hidrojen (240-310 kg) üretir. Düzeltme için katalizör düşük silika refrakter tabanı üzerine çökelmiş % 25-40 nikel oksittir. Düzeltici fırında kullanılan katalizör rejenere edilemez ve her dört veya beş yılda bir değiştirilir. Besleme tutarlı kalitede CH₄ gibi hafif olduğunda ve katalizör sülfüre karşı iyi korunduğunda daha uzun ömür elde edilebilir. Ömrün ikiye katlanması ilk olarak düzelticiden akış yukarıda bir ön düzelticiye sülfürü giderilmiş besleme verildiğinde elde edilebilir.

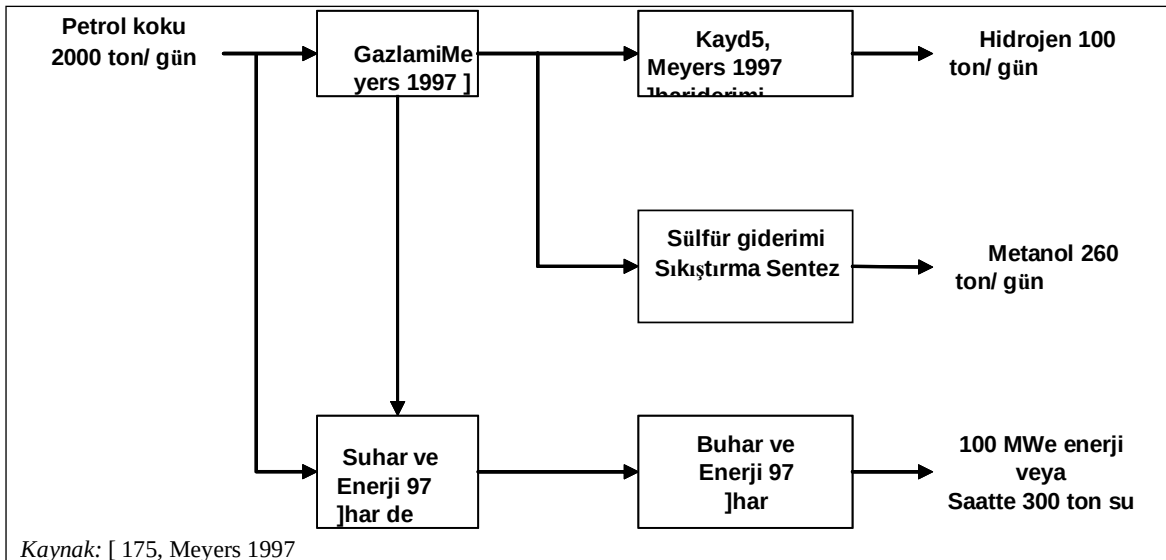
Ürünün kompozisyonu saflaştırma tekniğine bağlıdır ve bu Tablo 3.68’de gösterilmiştir.

Tablo 3.68: Buhar düzeltmede hidrojen ürününün bileşimi

Parametre	Islak yıkama teknikği	Basınç salımlı emilim
Hidrojen saflığı % v/v	95– 97	99– 99,99
Metan, % v/v	2– 4	100 ppm v/v
CO+CO ₂ , ppm v/v	10– 50	10– 50
Nitrojen, % v/v	0– 2	0,1– 1,0
Kaynak: [175, Meyers 1997]		

Kok gazlaştırması

Kok gazlaştırma işleminde, gazlaştırılan kokun tonu başına 2600 ila 3500 Nm³ hidrojen (210 - 300 kg) oluşmaktadır. Şekil 3.35’te bir kok gazlaştırma ünitesindeki hidrojen üretiminin bir şeması ve petrol kokunun tonu başına oluşan hidrojen üretiminin miktarı gösterilmektedir.



Şekil 3.35: Petrol koku ticari prosesi

Ağır yakıt gazlaştırma

Bitüm ve ağır yakıt gazlaştırılabilir. Gazlaştırmada kullanılan bitüm Tablo 3.69’da gösterilen özelliklere sahiptir.

Tablo 3.69: Kısmi oksidasyon besleme stoku olarak kullanılan bitümün özellikleri

Parametre	Tipik değer	Birim
15 °C’de yoğunluk	1,169	kg/l
Karbon	85,05	% w/w
Hidrojen	8,10	% w/w
Nitrojen	0,80	% w/w
Sülfür	6,00	% w/w
Kül	0,05	% w/w
Vanadyum	600	ppm
Nikel	200	ppm

Kaynak: [175, Meyers 1997]

Hava emisyonlarıBuhar reformasyonu

NO_x emisyonları göz önünde bulundurulması gereken en önemli emisyonlardır. SO_x veya suya salınan emisyonlar gibi diğer emisyonlar, tipik olarak düşük sülfürlü yakıt kullanılmakta olduğundan ve baca gazı haricinde az sayıda emisyon olması nedeniyle minimal düzeydedir. Isı geri kazanım sisteminin seçimi, yakılan yakıtın miktarını ve alev sıcaklığını etkileyecek olduğundan NO_x üretiminde önemli bir etki doğurabilecektir. Yakıt olarak gaz ya da hafif benzin kullanan ve düşük NO_x’li kazanlarla teçhize edilmiş bir buhar düzeltme ünitesinden kaynaklanan NO_x emisyonları 25 - 40 mg/MJ seviyesindedir (100 - 140 mg/Nm³, %3 O₂) [160, Janson 1999]. Havanın önceden ısıtılması durumunda bu değerler 200 mg/Nm³’e ulaşır (3 % O₂) [56, EIGA 2009]. CO₂ gibi diğer emisyonlar besleme içindeki karbondan kaynaklanmaktadır.

Kok gazlaştırması

Kireç taşı (CaCO₃) ya da dolomit (Mg, Ca karbonat) gibi sülfür içeriğini keskin bir biçimde düşüren sülfür sorbentleri normalde gazlaştırma ünitesinde kullanılan sorbetlerdendir. Egzoz gazındaki sülfür derişimi, 600 ila 1200 mg/Nm³ H₂S ve COS aralığında değişmektedir. Herhangi bir soğurucunun kullanılmaması durumunda, gazın sülfür içeriği besleme içindeki sülfürle orantılı olacaktır. Oksijen üfleyen gazlaştırmada sülfür içeriği beslemedeki sülfürün %’si birimi başına yaklaşık 4000 mg/Nm³ olacaktır. Yakıta bağlı nitrojenden gazlaştırma ünitesinde amonyak oluşur.

Ürün gazdaki amonyak gazlaştırma ünitesinde kireç taşı bulunduğu tipik olarak yakıtı bağlı nitrojenden %5 daha azdır.

Ağır yakıt gazlaştırma

TOTAL Mitteldeutschland rafinerisi için kısmi oksitleme ünitesinin hava emisyonlarıyla ilgili veriler bulunmaktadır ve Tablo 3.70’te verilmiştir.

Tablo 3.70: Ağır yakıt gazlaştırma ile üretilen emisyon örneği

Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Verimlilik (t/yıl)	Üniteler	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Parçacık maddeler
2 452,8	670 000	mg/ m ³	35	158	100		5
		t/yıl	243,4	1 099	695,5	475 843	34,8
		kg/t Besleme	0,363	1,64	1,038	710	0,052
NB: Emisyonlar için sadece sınır değerler verilmiştir. Yükler ve özgül emisyonlar hesaplanmıştır. Veriler yıllık ortalama, %3 O ₂ , kuru şartlarla ilgilidir. Kaynak: [191, UBA Avusturya 1998]							

Katı atık

Kok gazlaştırması

Prosesten kaynaklanan katı atık temel olarak harcanmış kireç taşından ve petrol kokundan ileri gelen metallerden oluşmaktadır. Ürün gazı içindeki partikül maddeler bariyer filtresi içinde 5 ppm’in altındaki seviyelere düşürülmektedir. Uçucu metaller ve alkaliler, gazın soğuması sırasında partikül maddeler üzerinde birikme eğilimindedir. Bu partikül maddeler yüksek oranda karbon içerir ve genellikle külle birlikte yanma ünitesine gönderilirler; burada arta kalan karbon yakılır ve kalsiyum sülfat oksitlenerek sülfata dönüşür. Bu sıcak gaz temizleme sisteminde herhangi bir sulu yoğunlaşma oluşmamakta, ancak gazın işlendiği müteakip aşamalarda bir miktar sulu yoğunlaşma oluşabilmektedir. Prosesten kaynaklanan katı atık temel olarak harcanmış kireç taşından ve petrol kokundan ileri gelen metallerden oluşmaktadır. Bu malzeme, yanma ünitesinde/sülfüratörde işlendikten sonra bertaraf edilmeye gönderilir. Petrol koklarının büyü bölümünde, kömürlerde ya da linyitlerdekinden çok daha fazla miktarda vanadyum ve nikel bulunur. Bunlar oluşan külün içinde kalırlar.

3.15 Entegre rafineri yönetimi

Anormal koşullardaki emisyonlar

Bir rafinerideki anormal işletim koşullarının bir sonucu olarak kazayla büyük miktarlarda kirlenici madde deşarjı gerçekleşebilecek olup bunlar yerel açıdan çevre için büyük tehdit teşkil etme potansiyeline sahiptir. Acil durumlar rafineri izninde genellikle düzenlenmiş bulunmaktadır. Bu emisyonların miktarının tespit edilmesi çok zordur.

Devreye alma ve devreden çıkarma

Devreye alma ve devreden çıkarma gibi durumlar çok nadir oluşmakta olup bunların süresi normalde kısadır. Modern tasarımlar, güvenliği en üst seviyeye çıkaracak ve risk ve emisyonları ise en aza indirecek tam otomatik ve hatasız çalışan kilit mekanizmalı devreye alma ve devreden çıkarma sistemleriyle donatılmışlardır. Rafinerinin tamamının ya da belirli bir tesisatın bir kısmının devreye alınması ve devreden çıkarılması, temel olarak VOC, SO₂, CO₂ ve partikül madde emisyonlarını içeren önemli düzeyde emisyonlara neden olabilmektedir. Akışkan atık drenajı ve arıtma tesisleri de geçici olarak aşırı yüklemeye tabi kalabilmektedir. Rafineri tasarımı ve işletimdeki kısıtlar, emniyetli ve çevresel açıdan kabul edilebilir emisyon bertaraf yöntemleri ve başarısız işletimlerde güvenli deşarj ve atık yönetimi gerektirmektedir. Devreye alma ve devreden çıkarma prosedürleri ve dolayısıyla da emisyonlar ve deşarjlar, ünitenin türüne ve devreden çıkarma işleminin amacına göre değişmektedir. Belirli bir ünite sadece basıncın giderilmesi ve ağır bileşenlerin geçici olarak çalkalanarak temizlenmesi halinde, tüm ekipmanların arıtılmasıyla, buharının çekilmesiyle ve işçilerin içeri girmesi için havayla doldurulmasıyla emisyonların çok daha düşük seviyelere indirilmesi mümkün olacaktır. Günümüzde rafinerilerde sıkı güvenlik ve sağlık tedbirleri normal bir uygulama halini almıştır. Sadece tesisin kendi personeli değil, aynı zamanda yüklenicilerin de bu prosedürlere uygun hareket etmesi zorunludur. Yine de, bazı durumlarda kazalar meydana gelebilmektedir ve güvenlik önlemlerinin düzenli olarak uygulanması gereklidir. Devreden çıkarma ya da gaz salma işlemleri de yakın civardaki yerleşim yerlerinde (gürültü ve ışık parlaması gibi) bir etki doğurabilecektir.

Isı eşanjörünün temizlenmesi

Isı eşanjörü demetleri, biriken kazan taşlarının, çamurun ve yağlı atıkların giderilmesi için düzenli aralıklarla temizlenir. Kromun bir soğutma suyu katkı maddesi olarak neredeyse tümüyle giderilmesinden dolayı, ısı eşanjörü demetlerinin temizlenmesinden çıkan atıklar, artık arıtma tesislerinde oluşan tehlikeli atıkların önemli bir kısmını oluşturmamaktadır. Oluşan çamur (yağ, metaller ve askıda katı maddeler) kurşun ya da krom içerebilmekte olsa da kurşunlu benzin üretmeyen ve krom içermeyen korozyon inhibitörleri kullanmakta olan bazı rafineriler tipik olarak, bu temel bileşenleri içeren çamur üretmemektedir. Yağlı atıksu aynı zamanda ısı eşanjörlerinin temizlenmesi sırasında da oluşmaktadır. Bu prosesler sırasında VOC emisyonları oluşabilmektedir.

Yan hizmetlerin yönetimi

Su yönetimi

Yüzey suyu akışı aralıklı olarak gerçekleşir, yüzeydeki saçılmalardan kaynaklı temel bileşenler içerir, ekipmanın içine ve drenlerde toplanmış olabilecek tüm maddelere sızar. Akış halindeki yüzey suları aynı zamanda, ham petrol ve ürün depolama tankının çatı drenlerinden gelen suları da içerir.

Bir bireyin günlük sıhhi atıksu üretimi yaklaşık 120 litredir ve bundan dolayı da rafinerinin toplam sıhhi akışkan atığı kolayca hesaplanabilir. Normalde bu evsel akışkan atık bir fosseptik içinde toplanarak atıksu arıtma tesisinde arıtılır.

Balast suyu; ham petrol depolama tesislerine sahip olan ya da büyük ürün tankerleri ya da kara-içi yeraltı depolarında elleçleme yapan rafinerilerle ilgilidir. Bu balast suyu yüksek hacimlerde olabilir ve yüksek seviyede tuz (deniz suyu) içerebilecek olup yağla yoğun bir biçimde kirlenebilmektedir. Balast suyu, mevcut akışkan atık arıtma sistemlerinin kolayca bozulmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle balast suyu tanklarının kullanımı, KOİ'nin 100 ppm'in altında olması durumunda suyun proses suyu sisteminin ya da sürekli olarak yağla kontamine olan sistemlerine beslenmesinde kullanılarak dengelenmesi için önemli bir araç olabilecektir. Giderek artan sayıda tankerin bölümlenmiş balast tanklarıyla teçhize edilmesiyle birlikte balast suyu sorunu önemini yitirmeye başlamıştır.

Proses işlemlerinde kullanılan su da toplam atıksuyun önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Proses atıksuyu tuzu giderilmiş ham petrolden, yağ ve su buharı soyma işlemlerinden, pompa salmastralarının soğutulmasından, ürün fraksiyonlayıcısının geri akış silindiri drenlerinden ve kazan blöflerinden

kaynaklanmaktadır. Proses suyunun sıklıkla, yağ ile doğrudan temas etmesi nedeniyle, proses suyu çoğu zaman yoğun bir biçimde kirlenmektedir.

Su kullanımı gerek rafinerinin amacına gerekse de karmaşıklık derecesine bağlıdır. Çoğu zaman su kullanımının ekonomik hale getirilmesine yönelik fırsatlar mevcut olsa da, mevcut rafinerilerdeki başlıca indirgemelerin kapsamı bazı durumlarda sınırlıdır. Avrupa'daki 63 rafinerinin su kullanımına ilişkin veriler (yıllık ortalama olarak) aşağıda sunulmuştur:

Yıllık ortalama tatlı su kullanımı	5,7	Mm ³ /yıl
Aralık (5. - 95. Yüzde):	0,4 ila 220	Mm ³ /yıl
Yıllık medyan taze su	3,7	Mm ³ /yıl
Aralık (5. - 95. Yüzde):	0,14 ila 37,8	Mm ³ /yıl
Ton verim başına yıllık medyan taze su	0,70	m ³ /yıl
Ton verim başına taze su aralığı	0,1 ila 8,6	m ³ /yıl

Kayda geçirilen tatlı su tüketim değerleri şu kaynaklardan alınmıştır:

- İçme (şebeke) suyu
- Nehir suyu
- Özel şirketler tarafından çıkarılan yeraltı suyu (bazı durumlarda arıtma amaçlı çıkarılan kontamine olmuş yeraltı suları da dahil)

Buna dahil edilmeyenler şunlardır:

- Geri dönüştürülmüş nihai akışkan atık
- Taşkın suları
- Gemi balast suyu
- Bitişik tesislerden çıkan atıksu
- Deniz suyu

Blöf sistemi

Blöf sisteminin gazlı bileşeni tipik olarak, hidrokarbonlar, hidrojen sülfid, amonyak, merkaptanlar, solventler ve diğer temel bileşenler içermekte olup doğrudan doğruya atmosfere deşarj edilmekte ya da bir gaz yakma bacasında yakılmaktadır. Blöf sistemlerinden havaya salınan başlıca emisyonlar, doğrudan doğruya atmosfere deşarj yapıldığında hidrokarbonlardan ve bir gaz yakma bacasında yakıldığında ise sülfür oksitlerden oluşur. Atıksu arıtma tesisine gönderilen sıvı tipik olarak sudan ve hidrokarbonlardan oluşmakta olup sülfidler, amonyak ve diğer kirleticileri içermektedir.

Conta silindiri blöf, 1 - 2 m³/s'lik debide bir akışkan atık akışı oluşturmakta olup acil durumlarda bu debi 10 katına çıkmakta olup bu akışın derişim değerleri şöyledir (örneğin visbreykerden sonra su contasının analizi):

- KOİ: 500 – 10 000 mg/l;
- H₂S: 10 – 1 000 mg/l;
- NH₃: 000 – 1 000 mg/l.

3.16 İzomerleştirme

Bu prosesten kaynaklanan temel çevresel sorunlar, enerji tüketiminden ayrı olarak, katalizör yükseltgenmesi ve yan etkilerin azaltılmasıdır.

Tüketim

Toplam enerji ihtiyacı, temel olarak konfigürasyona (geri dönüştürme işleminin enerji ihtiyacı, açık devredekinden 2 - 2,5 kat daha yüksektir) ve n- grubunu izo-parafinlerden ayırmaya yarayan ünitelere, soğurma/ayırıştırma prosesine veya izoheksan giderme sütununa bağlıdır. İzomerleştirme prosesleri, kok artıklarını en aza indirmek için bir hidrojen atmosferi gerektirmektedir. İzomerleştirme için yan hizmet gereksinimleri tasarım seçeneklerine bağlı olarak çok değişir. İzomerleştirme için yan hizmet gereksinimlerinin bir örneği Tablo 3.71'de gösterilmiştir:

Tablo 3.71: İzomerleştirme proseslerindeki elektrik gereksinimleri

Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT=10 °C)
20– 30	300– 600	10– 15

Katalizörün kullanım ömrü, ünitenin çalışmasına bağlı olarak iki ila on yıl arasında değişmektedir. Klorla yükseltgenmiş katalizör ve klorlu alumina içeren platin, yüksek katalizör aktivitesini sürdürmek ve katalizörün etkisini kaybetmesini ve olası korozyon sorunlarını önlemek için çok küçük miktarlarda organik klor ilave edilmesini gerektirir. Kullanılan katalizör türleri hakkında daha fazla bilgi için 2.16'ya bakınız.

Tablo 3.72'de günde 600 tonluk bir besleme hızında adsorpsiyon prosesinin yan gereksinimleri ve kimyasal gereksinimleri gösterilmektedir

Tablo 3.72: Bir adsorpsiyon prosesinin elektrik gereksinimleri ve kimyasal ihtiyaçları

Bir adsorpsiyon prosesinin elektrik gereksinimleri ve kimyasal ihtiyaçları	
Tüketilen yakıt (%90 fırın verimliliği), MW	9
Su (ΔT = 17 °C), m ³ /gün	2 159
Enerji, kWh	1 455
10,5 kg/cm ² 'de doymuş su buharı, kg/s	2,8
Hidrojen tüketimi, Nm ³ /gün	17,7
Soda tüketimi (kg)	8,4
Hidrojen klorür (kg)	6
Katalizör tüketimi (kg)	0,12
Kaynak: [175, Meyers 1997], [241, O. G. Journal 2000]	

Emisyonlar

Hava emisyonları

Havaya salınan emisyonlar, proses ısıtıcılarından, (bazı tasarımlarda kullanılır) havalandırma deliklerinden ve kaçak emisyonlardan kaynaklanabilmektedir. Diğer emisyonlar ise HCl emisyonları (muhtemelen katalizör aktivitesini artırmak için organik klorla eklenen organik klorun hafif uçlarında), havalandırma deliklerinden kaynaklanan emisyonlar ve kaçak emisyonlar, taşıma silindirleri üzerindeki basınç tahliye ekipmanları, ayırıcılar ve geri akış tankı, kurutuculardan çıkan yenileme ünitesi havalandırma gazı, depolama ve elleçleme işlemleri, sızıntı (hidrokarbonlar) emisyonlarıdır. Hidrojen sistemindeki basınç tahliyesinden dolayı hidrojen salınımları oluşabilecektir. Bununla birlikte, ürün stabilizasyonu az miktarda LPG (i-C4 açısından zengin C3+C4,) ve stabilizör hava alma gazı (H2+C1+C2) oluşturacaktır.

Stabilizör hava alma gazı ürünleri genellikle yakıt olarak kullanılmaktadır. Klor alümin katalizör izomerleştirme tasarımında Yakıt gazı is normalde HCl'nin giderilmesi için kostikle arıtılmaktadır.

Proses atıksu

Suyun içine gerçekleşen olası salınımlar, geri akış silindiri kılıfı drenlerinden ve sızıntılardan kaynaklı hidrokarbonlar salınımlarıdır. Klorlu alümin izomerleştirme katalizörü tasarımı ile yıkama sisteminden tükenmiş sodyum hidroksit ile ek atık su üretilir. Bu tasarımda proses suyu klor tuzları, kostik yıkama H_2S ve NH_3 eserleri içerir ve yüksek pH'e sahiptir. Besleme kurutucusundan çıkan tuzlu su (nem giderici, susuz $CaCl_2$) çözünmüş $CaCl_2$ ve hidrokarbonlar içerir. Bu tuzlu suyun debisi nem içeriğine bağlıdır ve genellikle akışkan atık arıtma tesisine akaçlanır.

Üretilen kalıntı atıklar

Karasal alanlara doğru gerçekleşen olası salınımlar, sızıntılardan/kirlenmiş moleküler eleklerden ve katalizörlerden kaynaklanan hidrokarbon salınımlarıdır. Bu proseste oluşan atık kalsiyum klorür çamurudur (ya da diğer nem gidericilerdir). Bu proseslerde kullanılan katalizör normalde katalizör imalatçıları tarafından yenilenmektedir. Daha sonra kullanılan katalizörden saha dışında platin geri kazanımı gerçekleştirilmektedir. Besleme kurutma ajanı olarak moleküler elekler kullanılabilir. Debi ve derişim tesise spesifiktir ve harcanmış moleküler elekler yenilenemez katı atık olarak bertaraf edilmektedir.

3.17 Doğal gaz tesisleri

Tüketim

Bir doğal gaz santrali içindeki su ve enerji tüketimi Tablo 3.73'te gösterilmektedir.

Tablo 3.73: Doğal gaz santrallerindeki yan gereksinim tüketiminin bir örneği (Norveç)

Su ve enerji tüketimi	Mevcut tesis (Kårstø Tesisi)	Yeni fabrika (Nyhamna'da Ormen Lange Tesisi)(*)
Kapasite	88 milyon Nm ³ /gün zengin gaz 840 t/sa karasız Kondensat	70 milyon Nm ³ /gün ihraç gazı 8 400 Nm ³ /gün yoğunlaşku
Yakıt gazı	60 ton/ sa tam kapasitede	8 ton/ sa
Enerji (gaz enerjisi)	775 MW	2 x 42,1 MW kurulu
Su (buhar üretimi)	60 m ³ /saat	Uygulanamaz
Deniz suyu soğutması	44 000 Nm ³ / saat	14 400 Nm ³ / saat (Enerji akısı ~160 MW normal operasyonlar için)
(*) Norske Shell Norveç açık deniz Ormen Lange gaz sahasından gaz ve kondensat işlemek için Nyhamna'da bir gaz tesisi işletmektedir. Kaynak: [217, Statoil 2000] Güncellenmiş TWG NO 2010		

Emisyonlar

Havaya salınan emisyonlar

Doğal gaz işleme endüstrisinde önemli emisyon kaynakları kompresörler, kazanlar ve fırınlar, asitli gaz atıkları, sızdıran proses ekipmanlarından kaçak emisyonlar ve mevcutsa glikol dehidratör havalandırma akışlarıdır. Doğal gazın suyunu almak için kullanılan glikol solüsyonlarının rejenerasyonu çok çeşitli daha az toksik organiklerin yanı sıra önemli miktarlarda benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen salabilir.

Saptanan maddeler ve zarar verebilecek diğer maddeler için potansiyel salınma rotaları Tablo 3.74'te gösterilmiştir.

Gaz tatlılaştırma tesislerinden SO₂ emisyonları ancak amin prosesinden asitli atık gaz yakma bacasında yakılırsa veya yakılırsa ortaya çıkar. Çoğunlukla asitli atık gaz yakındaki sülfür geri kazanımında (bakınız Bölüm 4.23.5.2) veya sülfür asidi tesislerinde besleme stoku olarak kullanılır. Yakma yapıldığında endişe edilecek ana kirletici SO₂'dir. Neredeyse H₂S'nin SO₂'ye %100 dönüştürülmesi dahil çoğu tesis tüm atık gaz bileşenlerinin tamamen yakılması için dumansız gaz yakma bacaları veya artık gaz yakıcılar kullanır. Bu cihazlardan parçacık madde dumanı veya hidrokarbon bakımından çok az sonuç çıkar ve gaz sıcaklığı genelde 650 °C'yi aşmadığı için önemli miktarda nitrojen oksit oluşmaz. Dumansız gaz yakma bacaları veya yakma üniteleri olan gaz tatlılaştırma tesisleri için emisyon faktörleri Tablo 3.75'te sunulmuştur. Faktörler 1000 metre küp başına kilogram biriminde ifade edilmiştir. Amin tipi dışında tatlandırma prosesleri için emisyon verileri çok azdır ancak sülfür kütle dengesi sülfür dioksit (SO₂) için doğru tahminler verecektir.

Tablo 3.74: Sıklıkla doğal gaz prosesleriyle ilişkili olarak ortama yapılan salınımlar

Proses türü	H ₂ S	SO ₂	NO _x	CO, CO ₂	Organik bileşikler	Yağlı sular	N ₂	Tükenmiş katalizörler/adsorbantlar	Kum/korozyon ürünleri	Asitler/alkaliler/tuzlar vs.
Kıyı üstü alıcı	A(*)				AW	W			L	
Gaz arıtma Prosesler	A(*)		A	A	AW	W		L		L
Asitli Gaz prosesi	A(*)	A(*)	A	A	AW	W		L		
Nitrojen Giderimi	A(*)				A		A			
Hidrokarbon Giderimi					AW	W				
Gaz Sıkıştırma			A	A	A					
Yoğuşturucu arıtma			A	A	AW			L		W
Saha suyu arıtma					W	W				
Gaz yakma bacaları/menfezler	A(*)	A(*)	A	A	A					
Gaz depolama alanları	A	A	A	A	AW	W		L		

(*) Eğer acı gaz işleniyorsa. NB: A: hava, W: su, L: kara
Kaynak: [173, HMIP UK 1997]

Tablo 3.75: Gaz tatlandırma ünitelerinin emisyon faktörleri

Amin prosesi	kg/10 ³ Nm ³ işlenmiş gaz	Yorumlar
Parçacık maddeler	Önemsiz	
SO _x (SO ₂ olarak)	26,98	Asit gazı akışı içindeki H ₂ S'nin %100'ünün gaz yakma bacasında ya da yama ünitesindeki yakma sırasında SO ₂ 'ye dönüştüğü ve tatlandırma prosesinin besleme stokundaki H ₂ S'in tamamını giderdiğini varsayılmaktadır
	0,408(*) 0,272(*)	%0,75'lik bir emisyon oranı için %0,50'lik bir emisyon oranı için
CO	0,25(*)	
Hidrokarbonlar	-	Gaz yakma bacalarından ya da yakma ünitelerinden çıkan baca gazlarının ihmal edilebilir boyutlarda hidrokarbon emisyonlarına yol açması beklenmektedir.
NO _x	Önemsiz	

Kaynaklar: (*) [172, MRI 1997], [54, Gallauner ve ark.2009]

Suya emisyonlar

Doğal gaz santrallerinde üretilen rutin proses kökenli sıvı akışkan atık normalde temel olarak gazın ve beraberindeki kondensatın kurutulmasından ileri gelen formasyon suyundan kaynaklanmaktadır. Bu akışkan atık temel olarak glikol ya da metanol ünitelerinden çıkan yoğunlaşmış su buharı şeklinde oluşmakta olup glikol, metanol, alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, aminler ve merkaptanlar içerebilen bir dizi organik kirletici içermektedir. Ortamda bu kirleticilerin bulunması tipik olarak akışkan atığın son derece yüksek bir biyo-kimyasal ve kimyasal oksijen ihtiyacına sahip olmasına neden olmaktadır. Cıva içeren doğal gaz prosesi bu metali içeren atıksu oluşmasına neden olmaktadır.

Katı atık

Doğal gaz rafinajı görece olarak küçük miktarlarda proses atıklarına neden olmaktadır. Bunlar tipik olarak, harcanmış katalizörlerin, aktivatörlerin, korozyon inhibitörlerinin, soğurma ajanlarının, adsorbanların,

filtre kartuşlarının, ayırma ünitesi tozlarının vb. belirli aralıklarla bertaraf edilmesini içermekte olup bu maddeler eser miktarda hidrokarbonla kontamine olabilmektedir. Bazı doğal gaz kaynakları toplanarak (bu işlem sırasında harcanmış adsorban oluşur) güvenli bir biçimde bertaraf edilmesi gereken eser miktarlarda Hg içermektedir. Artırılan çamurun beher 1000 kg'ı başına, 12 kg metalik cıva oluşmaktadır. Hollanda'daki bazı doğal gaz santralleri bünyesindeki toplam çamur üretimi yılda ortalama olarak 250 ton olup yılda azami olarak 400 tondur. Bu değer yılda 3-5 ton cıvaya karşılık gelmektedir.

3.18 Polimerleştirme

Tüketim

Bu tepkimeler tipik olarak, fosforik asit katalizörünün bulunduğu ortamda yüksek basınç altında gerçekleşmektedir. Tipik olarak, ürünün tonu başına 1 ton polimer ya da 1.18 kg katalizör (fosforik asit +yardımcı madde) üretmek için 0.2 gr fosforik asit tüketilmektedir. Katalizörün ömrü, ünitenin büyüklüğüne ve çalışma koşullarına bağlı olarak normalde 3 ila 6 ayla sınırlıdır. Günde 25 ton polimerleştirilmiş benzin üretme kapasitesine sahip tipik bir ünite genellikle 12 ton katalizörle doldurulmaktadır.

Propen/bütendeki merkaptanları gidermek için önce kostik solüsyonu, bunun ardından hidrojen sülfidi gidermek için amin solüsyonu ve sonra da kostikleri ve aminleri gidermek için su kullanılmaktadır. Son olarak bir silika jel ya da moleküler elek kurutucusu içinde kurutma işlemi uygulanmaktadır.

Tablo 3.76 polimerleştirme prosesinin tipik yan gereksinim tüketimini göstermektedir.

Tablo 3.76: Polimerleştirme prosesindeki yan gereksinim tüketimi

Yan hizmetler	Tüketim	Birim
Elektrik enerjisi	20– 28	Ürünün kW/t
Buhar	0,7– 1,1	Ürünün t/t
Soğutma suyu	4,4– 6,0	Ürünün t/t
Kaynak: [175, Meyers 1997]		

Emisyonlar

Havaya salınan emisyonlar

Havaya salınan olası emisyonlar; basınç tahliyeleri, depolama ve elleçleme işlemleri, sızıntılar ile su ve suya yapılandeşarjlardan kaynaklı hidrokarbon emisyonları ve harcanmış katalizörlerin elleçlenmesi ve bertarafından ileri gelen katalizör tozu şeklindeki partikül madde emisyonlarıdır. Kostik yıkama işlemi sırasında sülfür dioksit ve H₂S oluşabilmektedir.

Proses atık su

Suya salınan olası emisyonlar; yıkama kulesinden, yoğunlaştırma ünitesinin drenlerinden ve sızıntılardan kaynaklı acı suyun artırılmasından çıkan hidrokarbon emisyonları ve katalizör tozlarının saçılmasından kaynaklı partikül madde emisyonlarıdır. Atıksu akışları, aminler ve merkaptanlar içeren kostik yıkama ve acı sudan oluşmaktadır. Daha önemli parametreler; H₂S, NH₃, kostik yıkama, merkaptanlar ve amonyak ve fosforik asitten kaynaklı düşük pH'dır (2 - 3).

Üretilen katı atıklar

Tipik olarak yeniden üretilmeyen, fosforik asit içeren harcanmış katalizör bazı durumlarda katı atık olarak bertaraf edilmektedir. Karasal alanlara doğru gerçekleşen olası salınımlar katı halde asit salınımlarını ve harcanmış katalizörlerden kaynaklı olarak hidrokarbon salınımlarını içermektedir. Tipik olarak, üretilen polimer benzinin tonu başına 0,4 gram kullanılmış silika bertaraf edilmektedir.

3.19 Birincil damıtma ünitesi

Tüketim

Standart bir uygulama olarak gerçekleştirilmekte olan yüksek seviyedeki ısı entegrasyonuna ve ısı geri kazanımına karşın, ham petrol damıtma üniteleri, işlenen ham petrolün toplam hacminin yüksek işlem sıcaklığı olan 350 °C'ye kadar ısıtılması gerekli olduğundan en yoğun enerji tüketen üniteler arasındadır. Bir rafinerinin genel enerji tüketiminde normalde bazı prosesler baskın bir rol oynamaktadır. Atmosferik ve vakumlu damıtma prosesleri, rafinerinin toplam enerji tüketimi içinde %35 – 40'lık bir paya sahipken hidro-arıtma prosesi ise yaklaşık olarak %18 – 20'lik bir enerji tüketiminden sorumludur [177, WRA 1999]. CDU'nun ardında gerçekleştirilen çeşitli proseslerde CDU'dan çıkan ürün akışlarında yüksek sıcaklıklardan yararlanılmaktadır. Bir yüksek vakum ünitesindeki yan-akışların sayısı, gerekli ürünlerinden sayısından ziyade farklı sıcaklıklarda üretilen su buharlarının ısı entegrasyonunu en üst seviyeye çıkaracak biçimde seçilmektedir. Atmosferik ve vakumlu damıtma ünitelerinin yan gereksinimleri Tablo 3.77'de gösterilmiştir.

Tablo 3.77: Atmosferik ve vakum damıtma ünitelerinin yan gereksinim tüketimi

Ünite türü	Yakıt (Mj/t)	Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT=17 °C)
Atmosferik	400– 680	4– 6	25– 30	4,0
Vakum	400– 800	1,5– 4,5	20– 60	3– 5

NB: Buhar püskürteçlerinin vakum pompalarıyla değiştirilmesi su buharı tüketimini ve atıksu üretimini azaltmakla birlikte elektrik tüketimini artıracaktır.
Kaynak: [168, VROM 1999], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001]

Emisyonlar

Hava emisyonları

Havaya salınması muhtemel emisyonların kaynakları şunlardır:

- Ham petrolü ısıtmak için fırınlardaki yakıtların yanmasından kaynaklanan baca gazları.
- Havai hat sütunları üzerindeki basınç tahliye valfleri; havai hat akümülatöründen yapılan tahliyelere borularla gaz yakma bacasına ve hava alma noktalarına aktarılmaktadır.
- Barometrik drenaj kuyuları ve havalandırma delikleri de dahil olmak üzere havai hat sistemlerinin yetersiz bir biçimde çevrelenmesi.
- Pompalar, kompresörler ve valfler üzerindeki salmastralar ve contalar.
- Proses ısıtıcılarındaki kok giderme delikleri. Fırındaki kok giderme işlemi sırasında (yılda bir ya da iki kez) işlemin sıcaklık ya da su buharı/hava enjeksiyonu anlamında gerektiği gibi denetlenmemesi halinde bazı kurum emisyonları oluşabilecektir.
- Ünite temizleme işlemleri sırasında yapılan hava tahliyeleri.
- Vakum damıtma sütunundaki yoğunlaştırıcıların üst kısmından çıkan bazı hafif gazlar. Belli bir miktardaki yoğunlaşmaz hafif hidrokarbon ve hidrojen sülfid yoğunlaştırıcı üzerinden geçerek sıcak bir kuyuya aktarılmakta ve bunun ardından da rafinerinin acı yakıt sistemine deşarj edilmekte ya da hidrojen sülfidin imha edilmesi için bir proses ısıtıcısına, gaz yakma bacasına ya da diğer denetim cihazlarına akaçlanmaktadır. Bu emisyonların miktarı ünitesinin büyüklüğüne, kullanılan besleme stokunun türüne ve soğutma suyu sıcaklığına bağlıdır. Vakumlu damıtmada barometrik yoğunlaştırıcıların kullanılması durumunda, önemli miktarlarda yağlı atıksu oluşabilecektir. Ayrıca fraksiyonlayıcılar da yağlı acı su oluşmaktadır. Vakumlu püskürteç grubunun yoğunlaştırma ünitesinden çıkan yoğunlaşmayan madde emisyonları, fırının tasarımına, ham petrolün türüne ve hammadde işleme verimine bağlı olarak 50 ila 200 kg/s arasında değişmektedir. Bunlar hidrokarbonlar ve H₂S'dir.
- Atmosferik ve vakumlu damıtma ünitelerinden kaynaklanan kaçak emisyonlar, yılda 8,7 Mt ham petrol işleme kapasitesine sahip bir rafineri için yılda 5 ila 190 ton civarındadır [155, API 1993].

Tablo 3.78 Avrupa'daki iki rafinerideki atmosferik ve vakumlu damıtma ünitelerinden kaynaklanan havaya salınan emisyonların bazı örnekleri verilmektedir. Bu tablolar fırınlardaki yakıtların yanmasından kaynaklanan emisyonları kapsamaktadır.

Tablo 3.78: Ham petrol ve vakum damıtma üniteleri tarafından oluşturulan havaya salınan emisyonların örnekleri

Kurulum	Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Verimlilik (t/yıl)	Üniteler	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Parçacık maddeler
CDU		8 500 000	mg/ m ³	35	100	100		5
TOPLAM Mittel	1 138,8	Ham petrol	t/yıl	35,2	100,4	100,4	220 927	5
Deutschland			kg/t Besleme	0,004	0,012	0,012	26	0,001
Vakum		4 500 000	mg/ m ³	35	100	100		5
Damıtma TOPLAM	639,5	Atm. Res.	t/yıl	19,8	56,6	56,6	182 252	2,8
Mittel			kg/t Besleme	0,004	0,013	0,013	41	0,001
Deutschland								

(¹) Ham gaz bir baca gazı desülfürizasyonunda artırılmıştır (Wellman Lord)
 NB: Veriler yıllık ortalama, %3 O₂, kuru şartlarla ilgilidir.
 TOTAL Mitteldeutschland rafinerisinden emisyonlar için sadece sınır değerleri verilmiştir. Yükler ve özgül emisyonlar hesaplanmıştır.
 Kaynak: [194, Winter 2000]

Proses atık su

Atmosferik damıtma ünitelerinde oluşan proses atıksuyu, işlenen ham petrolün tonu başına 0,08 - 0,75 m³ tondur. Bu atıksu; yağ, H₂S, askıda katı maddeler, klorürler, merkaptanlar, fenol, yüksek bir pH ve havai hat korozyon korumasında kullanılan amonyak ve kostik sodadan oluşmaktadır. Bu atıksu havai hat yoğunlaştırma ünitelerinde ve fraksiyonlayıcılarda oluşmakta olup sızıntılarla ve saçılmalarla kirli hale gelebilmektedir, Havai hat geri akış tankı (kırsal motorin kurutucusu kondansatörü), 10-200 mg/l'lik H₂S ve 10 - 300 mg/l'lik NH₃ derişimlerde, ham petrolde %0,5 su ve beslemede de +%1,5 oranında su buharı üretmektedir. Acı su normalde su soyma/arıtma bölümüne gönderilmektedir.

Atıksu (acı su) fırında ve vakum kulesindeki proses buhar enjeksiyonundan kaynaklı olarak vakumlu damıtma ünitelerinde üretilmektedir. Bu atıksu H₂S, NH₃ ve çözünmüş hidrokarbonlar içermektedir. Vakumlu damıtmada buhar enjeksiyonu ve barometrik yoğunlaştırucular kullanılması durumunda, aynı zamanda H₂S, NH₃ de içeren önemli miktarlarda yağlı atıksu üretililebilecektir (± 10 m³/sa).

Üretilen kalıntı atıklar

Sütunların temizlenmesinden kaynaklı olarak çamur oluşabilmektedir. Çamurun miktarı, benimsenen çamur giderme yöntemine, baz katı maddenin türüne ve işlenen ham petrolün su içeriğine bağlıdır. Yılda 8,7 Mt kapasiteli bir ham petrol ünitesinin katı atık üretim aralığı günde 6,3 ila 20 ton arasında değişmektedir.

3.20 Ürün arıtma

Tüketim

Gaz tatlandırma

Gazolin tatlandırma prosesinin yan hizmet gereksinimleri aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Tablo 3.79: Gazolin tatlandırma prosesinin tipik yan hizmet tüketimi

Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Kostik (kg/t)
1– 10	10– 25	0,02– 0,15
Kaynak: [204, Canales 2000], [168, VROM 1999], [175, Meyers 1997]		

Katalitik mum giderme

Katalitik mum giderme katalizörleri tipik olarak 6 ila 8 yıl arasında bir kullanım ömrüne sahiptir. Bu süre zarfında, katalizörler ihtiyaç duyuldukça yenilenirler. Yenileme işlemleri arasındaki tipik döngü süresi 2 ila 4 yıl arasında değişmektedir. Katalitik mum giderme prosesinin ya gereksinim ihtiyacı aşağıdaki tabloda özet halinde verilmiştir.

Tablo 3.80: Katalitik mum giderme ünitelerinin tipik yan gereksinim tüketimi

Günde 3500 ton akış beslemesi kapasitesi için gerekli yan gereksinimler	
Enerji, kWh	5 100
Su buharı (sadece izleme için)	Minimum
Soğutma suyu, m ³ / saat	80
Kondensat, m ³ / saat	4
Soğurulan yakıt, MW	23 084
Kaynak: [175, Meyers 1997]	

Emisyonlar

Hava emisyonları

Oksitleme-ekstraksiyon proseslerinden kaynaklı olarak havaya salınması muhtemel emisyonlar; hidrokarbonlar, sülfür bileşikler (ör: disülfidler) ve acı su drenlerinden çıkan nitrojen bileşikler, basınç tahliye valfleri, besleme tanklarındaki hava delikleri, , –başta havai hat sistemleri olmak üzere– pompalar ve valfler üzerindeki flanşlardan, salmastralardan ve contalardan kaynaklı saçılmalar ve sızıntılara bağlı emisyonlar ile kaçak emisyonlardır. Disülfid ayırma ünitesinden çıkan harcanmış hava emisyonları oluşabilecek olup bu harcanmış hava 400 ppm’den daha da disülfid içerebilmektedir ve normalde yakılmaktadır.

Proses atık su

Ürün arıtma proseslerinde çok fazla atıksu oluşmamaktadır. Suya dökülme ve sızıntılardan (hidrokarbonlar) ve soyma performansının yetersiz olmasından dolayı oluşan sülfür ve nitrojen bileşiklerinden kaynaklı olası suya salınan emisyonlar söz konusudur.

Üretilen kalıntı atıklar

Ekstraksiyon prosesinde, ayırma ünitesinden atık bir yağlı disülfid akışı çıkmaktadır. Rafinerilerin çoğu kendi harcadıkları kostiği yeniden üretebilmekte ise de bazı durumlarda, temel olarak kostik ön-yıkama işlemlerinden kaynaklı olarak aşırı miktarlarda oluşan harcanmış kostiğin bertaraf edilmesi zorunlu hale gelmektedir. Çoğu zaman bu kostik miktarı düşüktür ve rafinerilerdeki akışkan atık arıtma sisteminde arıtılabilmekte ya da yükleniciler tarafından harici yollarla bertaraf edilebilmekte veya başka yerlerde değerlendirilmektedir. Ekstraksiyon prosesine geri kazanılan disülfid ürün olarak pazarlanabilmekte ya da hidro-arıttıcıda veya yakma ünitesinde geri dönüştürülebilmektedir. Oluşan harcanmış kostik miktarı beslemenin tonu başına 0,05-1,0 kg arasında değişmekte olup sülfidler ve fenoller içermektedir. Harcanmış kostik solüsyonları içindeki organik bileşiklerin derişimi tipik olarak 50 g/l’den yüksektir.

Tablo 3.81: Katalitik mum giderme prosesinden tipik emisyon

Katalitik mum giderme prosesi		
Hava	Atık su	Katı atıklar
Yakıtla çalışan ısıtıcılardan kaynaklanan baca gazı. VOC katalizör yenileme/değiştirme işlemleri ve temizlik sırasındaki hava tahliyesinden kaynaklanabilmektedir.	yok	Karasal alanlara olası salınımlar harcanmış katalitik mum giderme katalizörünün bertaraf edilmesinden kaynaklanabilmektedir (yılda 50000 ton kapasiteli bir hidro-inceltme proses için yılda 50 ton). Sülfür ve karbon içeren harcanmış Ni-W katalizörleri alanında uzmanlaşmış saha dışında yerleşik yenileme şirketlerine gönderilmektedir. 2 - 3 yenilemeden sonra, katalizör bertaraf edilmekte ve metal geri kazanım işlemlerinden geçirilmektedir.

3.21 Rafineri malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi

Tüketim

Tanklar üzerindeki dengeleme hatları, çift contalar ve yüzer çatılar için enerji ya da proses malzemesi gerekli değildir. Bununla birlikte, bazı tanklar için (yüksek miktarda enerji tüketen) mikserlere ve ısıya ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca rafineri malzemelerinin elleçlenmesi işleminde de malzemeleri borular üzerinden hareket ettirerek aktaran pompalar için elektrik enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır.

Emisyonlar

Hava emisyonları

Havaya salınan emisyonlar ve daha spesifik olarak VOC emisyonları, rafineri malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi sırasında oluşan ana emisyonlardır. Depolanan hidrokarbon sıvıları depolama sırasında buharlaştığından ve sıvı seviyesinde değişikliklerin bir sonucu olarak hidrokarbon sıvılarının depolanmasından kaynaklı emisyonlar oluşabilmektedir. Depolama tankları, yüzer çatı aksamıyla teçhize edildiklerinde bile, petrol rafinerilerinde önemli seviyede VOC emisyonlarına neden olabilmektedir. Ayrıca, depolama sistemlerinde arızalı contalardan ya da tank bağlantı noktalarından kaçak emisyonlar oluşabilmektedir. Belli bir tanktan emisyon miktarı doğrudan depolanan ürünün buhar basıncına bağlı olacaktır. Petrol rafinerisi emisyonları üzerinde yapılan bir araştırmada, tanklardaki kayıpların büyük bölümünün, benzin depolama tankları üzerindeki tank contalarından kaynaklandığı tespit edilmiştir [161, USAEPA 1995]. O zamandan beri Avrupa'daki gazolin tanklarından emisyonlar petrolün depolanmasından kaynaklanan VOC emisyonlarının kontrolü hakkındaki Direktif 94/63 tarafından şart koşulan kontrol önlemlerinin kurulmasıyla önemli miktarda azalmıştır.

Depolamadan kaynaklı VOC emisyonları, toplam VOC emisyonlarının %40'ından fazlasını temsil etmektedir. Tanklardan kaynaklanan emisyonlar API tahmin yöntemleri kullanarak yaklaşık olarak hesaplanmıştır [100, API 2002]. Örnek olarak bu emisyonlar depolama sisteminden yılda 320 tona erişebilir. Bu rakam DIAL ölçümlerine göre yapılan hesaplamayla kıyaslandığında çok daha düşüktür: yılda 11 milyon ton işleme kapasitesine sahip bir rafineri için yılda 1900 ton [160, Janson 1999]. Bununla birlikte, API yöntemleri güncellenmiş olup depolamadan kaynaklı kayıplar kabul edilebilir bir kesinlikle hesaplanabilmektedir [202, Dekkers 2000]. A [186, Smithers 1995] DIAL yönteminin tek denemesi olarak ölçümlerin makul biçimde uzun bir süreyi kapsadığı CONCAWE tarafından yapılan bir araştırma [189, Smithers, 1995] test süreleri yeterince uzun tutulduğunda DIAL ile API hesaplama yöntemleri arasında iyi düzeyde bir uyum olduğunu göstermiştir. Bu durumda yıllık envanter değerleri sağlamak için tahmin metodu kabul edilebilirdir. API emisyon faktörü metodunun düşünülen tank için hiçbir teknik problemin meydana gelmediğini varsaymasını dikkate almak önemlidir.

DIAL ve SOF 20 yıldan fazla süredir kullanımda olmuştur; örneğin İsveç rafinerilerinde ve Fransa, Belçika, Hollanda ve ABD'de. Bu denetleme kampanyalarının hepsi emisyonlar için hesaplamalardan daha yüksek sonuçlar vermektedir. Başlangıçta İsveç'te fark 10-15'lik bir faktördü. Yıllar içinde faktör daha küçük hale gelmiştir ancak 2-5'lik bir faktör hala yaygındır (ayrıca bakınız Bölüm 3.26.1.3).

Atmosferik basınçta tanklara sıvıları aktarırken hem yüklemmeden önce tankta mevcut bulunan buharlar hem de yüklenen sıvının buharlaşmasından üretilenlerden oluşan alan tankın buhar fazı genellikle atmosfere yayılır. Ortamda VOC olmasından dolayı bu yükleme işlemlerinin çevre üzerinde bir etkisinin olduğu kabul edilmektedir. Harmanlamadan kaynaklı VOC emisyonları harmanlama tanklarından, valflerden, pompalardan ve karıştırma işlemlerinden ileri gelmektedir. Bu emisyonun miktarı sistemlerin tasarımına ve bakımına bağlıdır. Her ne kadar yük dubalarıyla yapılan yüklemeler tüm rafineriler için bir faktör olmasa da birçok tesis için önemli bir emisyon kaynağıdır. Amoco/USAEPA tarafından yapılan bir araştırmada tespit edilen en büyük VOC emisyonu kaynaklarından biri de yüzer tankerlerin yüklenmesinden kaynaklanan kaçak emisyonlar olmuştur. Yüksek bir kısmı basınçla ürünlerin yüklenmesi sırasında işlenen hammaddenin %0,05'inin havaya salınabildiği hesaplanmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi Direktif 94/63'ün etkisi kanalıyla Gazolinin mavnalara yüklenmesi dahil hava emisyonları Avrupa'da önemli oranda azalmıştır.

Hidrokarbon içeren malzemelerin yeraltı depolarında depolanmasından kaynaklı VOC emisyonları, birkaç yeraltı deposu arasında gazdan oluşan boşluklar bırakılarak önlenebilmektedir. Böylece bir yeraltı deposunun doldurulması sırasında nefes alan gazlar diğer yeraltı depolarına yönlendirilmektedir. Sadece bir yeraltı deposunun kullanılması durumunda nefes alan gazların havaya tahliye edilmesi zorunludur.

Belli bir ürün için yeraltı depolarından VOC emisyonları aynı kapasitede geleneksel havai tanktan (bir tank grubundan) genellikle biraz daha düşüktür ve depolamanın yıllık ortalama ısısı daha düşüktür (5 – 10 °C).

Atıksu

Sızıntı yapan flanşlar ve valfler yağmur suyunu kontamine olmasına neden olabilmektedir. Atıksu miktarı uygulanan bakımın niteliğine bağlıdır. Tank dibinde biriken sıvılar (temel olarak su ve yağ emülsiyonları) sürekli olarak birikmenin önlenmesi için düzenli aralıklarla boşaltılarak temizlenir. Bu atıksu tank ürünüyle kontamine olmaktadır. Tankların dip sularındaki yağ seviyesi 5g/l'ye varabilmektedir [159, WB 1998]. Bununla birlikte, suyun boşaltma hızı çok yüksek olursa, yağ suya karışabilmekte ve sudaki yağ ölçümünde yanlışlıkla daha yüksek bir değer okunmasına neden olabilmektedir.

Yeraltı depolama sistemlerine (yeraltı depoları) sızıntı yapabilen yeraltı sularının deponun dışına pompalanması ve atıksu arıtma sistemine yönlendirilmesi gereklidir. Bu suyun miktarı, kayaçların katılık derecesine ve kaya içindeki çatlakların beton enjeksiyonu ile ne kadar iyi kapatıldığına bağlıdır [199, Lameranta 2000]. Atıksuyun niteliği ise yeraltı deposunda depolanan ürüne (ya da ham petrole) bağlıdır. Tipik olarak bu atıksu emülsiyon halinde hidrokarbonlar ve depolanan sıvının suda çözünebilen bileşiklerini içermektedir. Yeraltı depolama sisteminde oluşan atıksuların bazı örnekleri Tablo 3.82'de verilmiştir.

Tablo 3.82: Yeraltı depolarının oluşturduğu atıksuyun örnekleri

Yeraltı deposu	Yeraltı deposunun hacmi (m ³)	Ürün	Çıkarılan sızıntı suyu (m ³ /yıl)	Yağ ayrıştırma sonrası deşarj edilen hidrokarbonların miktarı (kg/yıl)
A	40 000	Hafif akaryakıt	22 300	49
B	2x75 000	Ağır akaryakıt	25 800	104
C	50 000	Hafif akaryakıt	36 900	40
D	105 000	Hafif yoğuşuk	140	Uygulanamaz
E	52 000	Propan/ bütan	80	Uygulanamaz
F	150 000	Propan/ bütan	150	Uygulanamaz
G	430 000	Ağır akaryakıt	50 000	76
H	100 000	Araba yakıtı (dizel)	5 000	Uygulanamaz
I	100 000	Araba yakıtı (petrol)	3 000	Uygulanamaz

Kaynak: [199, Lameranta 2000]

Atıklar ve toprağın kirlenmesi

Yerüstündeki depolama tanklarının neden olduğu birincil yüzey altı (toprak ve zemin suyu) kontaminasyonunun oluşturduğu tehditler; muayenelerde tankların düzenli temizliği sırasında tank dip sularından çıkan çamurların bertarafını, tank suyu drenajı gibi işlemler sırasında tank ürünlerinde meydana gelen kayıpları ve tank ya da boru sistemindeki hatalar veya tankların kazayla aşırı derecede doldurulmasından kaynaklı olarak ürünün zemine sızmasını içerir. Temel olarak insan hatasından kaynaklı dökülme ve saçılmalar özellikle yükleme işlemleri sırasında toprağın kontamine olmasına neden olabilmektedir. Depolama tankı dip çamurları demir tozu, kil, kum, su, emülsiyon yağ ve mum, fenoller ve metaller (kurşunlu benzin depolama tanklarında kurşun) içermektedir. Tablo 3.83'te tank depolama tesislerinin yakınındaki kanalizasyon sisteminden alınan çamurların bazı analizleri gösterilmektedir. Bu analizler ilgili saha için benzersizdir ve ne tür kirlenmelerin meydana gelebileceğini göstermek için yeniden yapılmıştır.

Tablo 3.83: Depolama tanklarının yakınındaki dört farklı kanalizasyon sisteminden alınan çamurun bileşimi tanks

Tür	Tank sahasındaki kanalizasyon (iki farklı kaynak)		Gazolin tankı sahası kanalizasyonları	Damıtık tankı sahası kanalizasyonları
	Kaynak 1	Kaynak 2		
Katı maddeler	%92,7	%91,2	%81	%97,0
Petrol	%7,3	%8,8	%19	%3,0
Karbon	%26,9	%27,1	%44,9	%58
Hidrojen	%10,2	%15,1	%7,8	%7,3
Nitrojen	%1,2	<%0,6 (*)	%0,4	%0,6
Sülfür	64 441	70 034	58 222	13 514
Demir	25 000,0	174 024,0	62 222,0	105 326,0
Magnezyum	9 317,0	2 695,0	4 430,0	1 331,0
Sülfür	8 327,0	3 624,8	4 325,9	4 238,9
Alüminyum	4 193,0	3 969,0	8 148,0	3 180,0
Nitrat	2 290,4	10,8	91,9	8,9
Sodyum	1 180,0	772,0	770,0	445,0
Sülfat	1 037,3	165,5	19,3	39,7
Ksilen	746,9	<4,2(*)	1 121,5	4,0
Tolüen	478,3	<4,2(*)	794,1	4,0
Etilbenzen	158,4	<4,2(*)	106,8	4,0
Naftalin	130,4	27,6	-	25,8
Benzen	80,7	<4,2(*)	35,6	4,0
Fenol	71,4	129,5	-	69,6
Nikel	68,3	106,1	500,7	190,8
Kurşun	55,9	492,4	308,1	234,5
Krom	35,4	70,5	154,1	81,5
piren	30,0	<105,0(*)	-	39,0
Karbon	29	2,0	0,3	0,3
Vanadyum	27,0	72,0	49,0	25,0
Antimon	19,0	42,0	15,0	20,0
Fenoller	18,6	<105,1(*)	-	39,3
Flor	15,5	<105,1(*)	-	39,3
Benzo (a) Piren	<7,8(**)	<105,1(*)	-	39,3
Selenyum	7,0	<4,0(*)	4,3	5,0
Arsenik	5,0	16,1	14,5	15,9
Cıva	4,0	1,6	9,5	0,2
Siyanür	0,6	1,0	0,5	0,7
Kalsiyum	<0,3(*)	39 261,0	13 185,0	11 725,0
(*) Saptama limiti altında (**) Saptama limiti altında tahmini değer NB: Verilen rakamlar, aksi belirtilmediği sürece nemsiz ortam baz alınarak ölçülmüş olup tüm birimler mg/kg cinsinden ifade edilmiştir. Bu rakamların toplamı, bazı unsurların iki kez sayılmasından dolayı %100'e tamamlanmamaktadır. Kaynak: [156, MCG 1991]				

3.22 Visbreaking (Viskozite Azaltma) ve diğer termal çevrilmeler

3.22.1 Visbreyking

Tüketim

Tablo 3.84 bir vizbreyker için tipik yan gereksinim tüketimini göstermektedir.

Tablo 3.84: Visbreykırın elektrik tüketimi

Yan hizmet (ünite)	Tüketim aralığı
Yakıt (Mj/t)	400– 800
Elektrik (kWh/t)	10– 15
Tüketilen buhar (kg/t)	5– 30
Soğutma suyu (m ³ /t, $\Delta T=10\text{ }^{\circ}\text{C}$)	2– 10
NB: Verilen enerji tüketim, fırında parçalama içindir. Kaynaklar: [168 VROM 1999], [204, Canales 2000]	

Visbreyking prosesinin yakıt tüketimi işletme maliyetlerinin yaklaşık %80'ine karşılık gelmekte olup beslemedeki net yakıt tüketimi kütlece %1 - 1,5'tur. Emdirme visbreyking yakıt tüketimi ise yaklaşık %30 – 35 daha azdır.

Emisyonlar

Hava emisyonları

Visbreykingden kaynaklı olarak havaya salınan emisyonlar yakıtların proses ısıtıcılarında yanmasından, havalandırma deliklerinden doğan emisyonları ve kaçak emisyonları içermektedir. Fraksiyonlayıcıda bir acı su akışı oluşmaktadır. Oluşan gaz H₂S içermektedir ve ayrıca arıtılması gereklidir. Geri dönüş yoğunlaştırıcılardan çıkan acı sudan hidrojen sülfid ve merkaptanlar salınmaktadır. Geri akış silindirleri ve tanklarındaki basınç tahliyelerinden, depolama ve elleçleme işlemlerinden, saçılmalardan ve atıksu deşarjlarından hidrokarbon emisyonları oluşmaktadır. Yılda yaklaşık iki kez yapılan fırın kok giderme ve temizlik işlemlerinden partikül madde emisyonları oluşmaktadır.

Tablo 3.85 Avrupa'daki rafinerilerinde visbreyking proseslerinden havaya salınan emisyonlar gösterilmektedir.

Tablo 3.85: Visbreyking prosesleriyle oluşan havaya salınan emisyonlara örneği

Teçhizat	Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	İşleme verimi (Mt/yıl)	Üniteler	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Parçacık maddeler (*)
TOPLAM Rafineri Mittel- Deutschland	306,6	1,20	mg/ m ³	35	100	100		5
			t/yıl	13	50,6	1,4	59 480	0,3
			kg/t Besleme	0,011	0,042	0,001	50	0
TOTAL Mitteldeutschland rafinerisinden emisyon: sadece sınır değerler verilmiştir, yük ve spesifik emisyonlar hesaplanmıştır. NB: Veriler yıllık ortalama, %3 O ₂ , kuru şartlarla ilgilidir. (*) PM boyu hakkında bilgi bulunmamaktadır. Kaynak: [191, UBA Avusturya 1998]								

Proses atıksu

Fraksiyonlayıcı havai hat gazı kısmen yoğunlaşmakta ve havai hat tankında birikerek bir hidrokarbon gaz akışı, bir hidrokarbon sıvı akışı ve bir acı su akışı olmak üzere üç faza ayrılmaktadır. Acı su akışı arıtılmak üzere acı su soyma ünitesine gönderilir.

Visbreyking prosesinde acı su dreninde oluşan atıksuyun debisi, besleme stokunun tonu başına yaklaşık 56 litredir. Bu değer, besleme girdisi hacminin yüzde 1 ila 3'ünü temsil etmektedir.

Tablo 3.86 vizbreyker atık suyunun kompozisyon aralığını göstermektedir.

Tablo 3.86: Visbreykingde oluşan atıksuyun tipik bileşimi

Madde veya parametre	Konsantrasyon (mg/l)
PH	Yüksek
Serbest yağ	50– 100
KOİ	500 – 2 000
H ₂ S	10– 200
NH ₃ (N-Kj)	15– 50
Fenoller	5– 30
HCN	10– 300

Üretilen katı atıklar

Visbreyking prosesinde oluşan atıklar temizlik işlemlerinden ve prosesin dönüm noktalarından kaynaklanmaktadır. Atıklar yılda 5 milyon ton işleme kapasitesine bir rafineri için yılda 20 ila 25 tonluk bir hızda ve süresiz olarak oluşmaktadır. Atıklar %0 ila 30 oranında yağ/çamur içermektedir.

Aşağıdaki bölümler atık gaz, atıksu ve katı atık arıtması için kullanılan rafineri proseslerinden kaynaklanan emisyonları kapsamaktadır. Bu teknikler Bölüm 4 (Kısım 4.23 ve 4.25’de tanımlanmıştır). Bu proseslerin asıl amacı akışkan atık içindeki kirletici maddelerin derişimini azaltmaktır. Bu akışlardaki kirlilik yapıcı maddelerin yükleri ve derişimleri bu proseslerle bariz bir biçimde azaltılmakta olsa da bazı kirlilik yapıcı maddeler akışlarda kalmakta ve bazıları da oluşabilmektedir. Aşağıda birbirini izleyen 3 kısımda bu konular ele alınacaktır. Bir bütün olarak rafineriden kaynaklanan emisyonlar Bölüm 3.1’de kapsanmıştır.

3.22.2 Termal gaz yağı üniteleri (TGU)

Emisyonlar

Tablo 3.87 OMV Schwechat rafinerisindeki (Avusturya) bir Avrupa termal gaz yağı ünitesinden havaya emisyonları göstermektedir.

Tablo 3.87: Bir Avrupa tesisinde termal gaz yağı ünitesinin emisyon örneği

Teçhizat	Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Yıllık kapasite (ton/yıl)	Üniteler	SO ₂	NO _x	CO	PM
TGU OMV Schwechat	450,1	730 000	mg/ m ³	0	27– 38	2– 16	1
			t/yıl	<0,1	41,7	9,3	1,3
Tüm veriler %15 O ₂ ’de 2009’dan aylık ortalamalardır.							

3.23 Atık gaz arıtma tekniklerinden emisyonlar

Bu bölüm CO, CO₂, NO_x, parçacık maddeler, sülfür bileşikleri ve VOC'lar için boru sonu veya azaltma tekniklerini ve hava kirleticileri, koku ve gürültüyü azaltmak için birleşmiş teknikleri kapsamaktadır.

3.23.1 Acı gaz arıtmalar

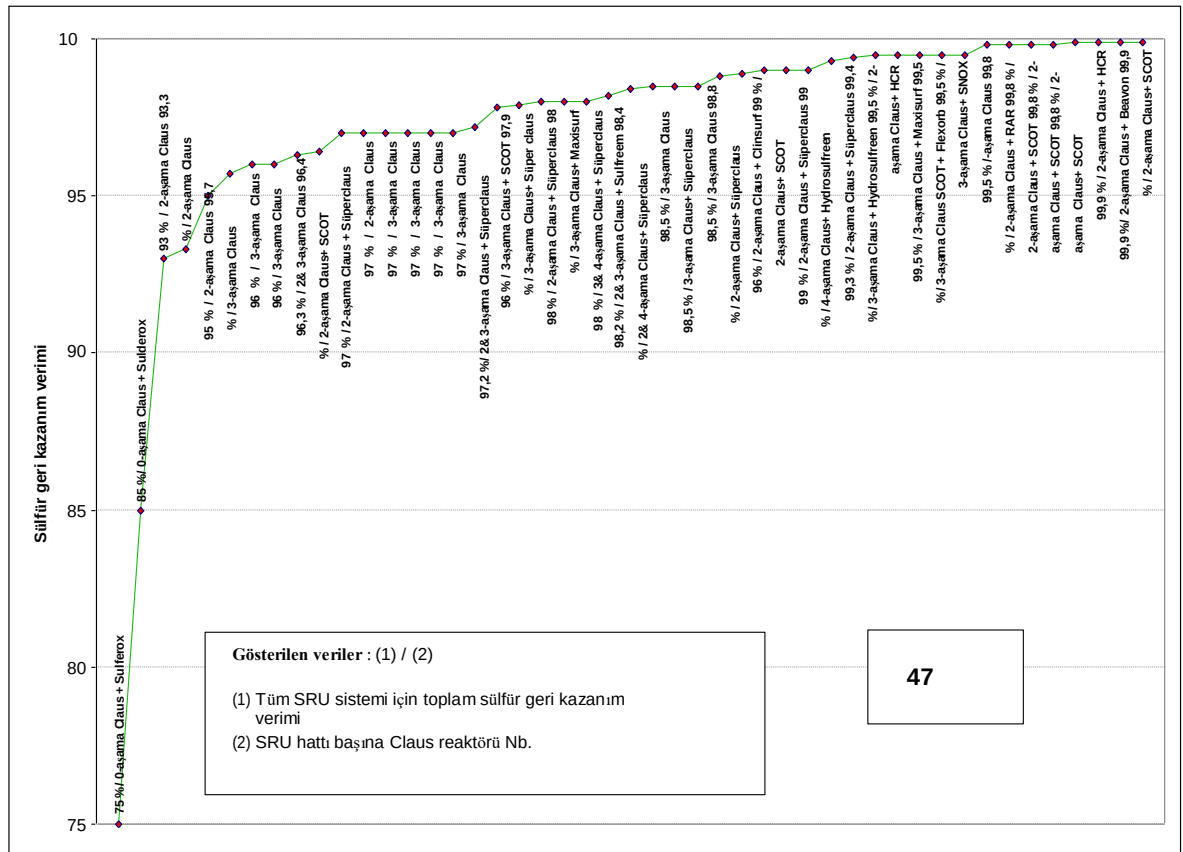
Acı gaz, yakıt gazını rafinerinin ısıtma fırınlarında yakıt olarak kullanılabilir biçimde ayrıştıran rafineri acı gaz arıtma sistemine gönderilmektedir. Amin arıtma ünitesinin kapsadığı alan, ortamda dikkatsizlik eseri meydana gelebilecek sızıntılardan dolayı H₂S bulunması durumunda sağlık riskleri oluşturacaktır.

3.23.2 Sülfür geri kazanım üniteleri (SRU)

1995 yılında, SRU ünitesinde geri kazanılan sülfürün ortalama yüzdesi, ham petrolle birlikte rafineriye giriş yapan sülfürün yüzde 42,6'sı seviyesinde gerçekleşmiştir. Bu belgenin incelenmesi için kurulan Teknik Çalışma Grubu (TWG) tarafından 50 Avrupa tesisinden toplanan verilerden 2007- 2008 dönemi için bu yüzde %44,7 (50. Yüzde) olarak tahmin edilebilir. Ancak bu ortalama değer %10,7'den %79,9'a (5. ve 95. Yüzde) oldukça çok çeşitli tesis performansını gizlemektedir.

Sülfür geri kazanım ünitelerinde sülfür geri kazanımı detaylı olarak Bölüm 4.23.5'te anlatılmıştır. Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'de Bölüm 3.1.2.4'de gösterildiği gibi, SRU'dan yakıt gazı hacmi bir rafineri tarafından yayılan toplam baca gazı hacminin sadece yaklaşık %1,5'ini temsil etse bile rafinerilerden SO₂ emisyonlarının yaklaşık %10-25'ini temsil ederler. .

47 Avrupa tesislik bir örnekte çalıştırılan SRU'nun sülfür geri kazanım verimi Şekil 3.36'da gösterilmiştir. Değerler mevcut arıtma hatlarının hepsinde elde edilen kullanım faktörü dahil toplam SRU performansını yansıtmaktadır. SRU'nun kurulmuş temeli %98,5 civarında bir ortalama değer (50. Yüzde) ile %93'ten %99,99'a değişen bir geri kazanımı vardır.



Şekil 3.36: 47 Avrupa yeri örneğinde çalıştırılan SRU'ların sülfür geri kazanım verimi aralığı

SRU hakkında anket verilerinden SO₂ emisyonları 50 ila 52 000 mg/Nm³ arasında değişmektedir. Bu ünitelerden emisyonlar tipik olarak biraz H₂S, SO_x ve NO_x içermektedir. Bunlar ayrıca H₂S, NH₃, aminler ve Stretford solüsyonu içeren proses atık suyu üretmektedir. Kalıntı atıklar tükenmiş katalizörlerdir. Bir sonraki tablo Avrupa rafinerilerinden emisyon örneklerini göstermektedir.

Tablo 3.88: Sülfür geri kazanımı üniteleri tarafından oluşan havaya salınan emisyonların örnekleri

Teçhizat	Yakıt tüketimi (GWh/yıl)	Verimlilik (t/yıl)	Üniteler	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	Parçacık maddeler (*)
SRU	131,4	90 000 Sülfür	mg/ m ³	4 322	200	100		50
TOPLAM			t/yıl	1 125,6	52,1	26,0	25 492	13
Mittel-			kg/t					
Deutschland			Besleme	12,5	0,58	0,29	283,2	0,15

NB: Veriler yıllık ortalama, %3 O₂, kuru şartlarla ilgilidir. Mitteldeutschland rafinerisi için sadece sınır değerler verilmiştir. Yükler ve özgül emisyonlar hesaplanmıştır.
(*) PM boyu hakkında bilgi bulunmamaktadır.

3.23.3 Gaz yakma bacası

Bacada gaz yakma hem havaya emisyon kaynağıdır hem de değerli ürünleri yakma potansiyeline sahiptir. Bu nedenle hem çevre hem de enerji verimliliği sebepleriyle kullanımı sınırlı olmalıdır ve gaz yakma bacasının gazı olabildiğince azaltılmalıdır. Genellikle planlanmamış devreden çıkarmalar veya acil durumlarla sınırlıdır. Daha fazla bilgi CWW MET-Ref'te bulunmaktadır [6, COM 2003].

Tüketim

Gaz yakma bacası sistemlerinde kullanılan başlıca yan gereksinimler gaz yakma bacası ısıtıcılarının arıtılması için rafineri yakıt gazı ya da nitrojen, pilot kazanlar için yakıt gazı ve ısıtma amaçlı buhardır. Bununla birlikte, bu yan gereksinimlerin tüketimi normal işletme koşullarında son derece düşüktür.

Emisyonlar

Bacada gaz yakma faaliyeti rafineri yönetimi optimizasyonu için gerçek zamanlı fırsata göre değişir. Olaylar, devreden çıkarmalar veya önemli bakım dönemlerinde büyük değerlere yol açabilir. Bir örnek olarak aşağıdakiler önceki yedi yıla kıyasla 2007’de yeni bir teknolojinin kurulması için önemli bir bakım dönemiyle karşılaşan bir Alman rafinerisi için yıllık gaz yakma çıktısının değişimini vermektedir.

Tablo 3.89: Yıllık bakım programına göre tutuşturma faaliyetinin değişimi

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Ham petrol girdisi (Mt/yıl)	3,08	3,42	3,40	3,43	3,53	3,41	3,35	2,53
Gaz yakma bacası çıktısı (t/yıl)	704	201	560	1 003	390	753	165	6 155
Gaz yakma bacası kullanım oranı (‰)	0,23	0,06	0,16	0,29	0,11	0,22	0,05	2,43

Kaynak [28, Tebert et al.2009]

İsveç’ten iki rafineriden başka bir örnek aşağıdaki bacada gaz yakma oranlarını vermektedir.

Tablo 3.90: İsveç’teki iki rafinerinin tutuşturma oranının örneği

	Gaz yakma bacası kullanım oranı (‰)	
	2008	2009
Preem Gothenburg rafinerisi	0,6	0,6
Preem Lysekil rafinerisi	0,8	1,0

Gaz yakma bacaları en az CO, CO₂, SO₂ ve NO_x yayar. Özel şartlar altında bacada gaz yakmak kurum oluşumu ve VOC emisyonlarına yol açar. Küçük miktarlarda hidrokarbonlar da (örneğin PAH) salınabilir. [86, SFT 2009]’e dayalı olarak, diğer kaynaklarla kıyasla kurum oluşumu ve PAH’nın küçük emisyonları arasında açık bir bağlantı vardır. Esasen gerekli oluşum şartlarının olmamasından dolayı bacada gaz yakmaktan dioksin emisyonlarının olmadığı düşünülmekteydi. PCB emisyonları şartları pek mümkün görülmemekteydi.

Kompozisyon gaz yakma bacası gazı, gaz yakma oranı, gaz yakma bacası sistemi, rüzgar ve baca ucundaki yanma verimi dahil birkaç faktöre bağlıdır. Gaz yakma bacaları rafineri emisyonlarının çok önemli bir nokta kaynağıdır. Bazı tesisler hala çok eski daha az etkili atık gaz yakma bacaları kullanmaktadır. Bu gaz yakma bacaları genellikle tam yanma için gerekenden (minimum 850 °C) daha düşük ısılarda yandığı için H₂S’nin yanı sıra hidrokarbon ve parçacık maddelerin daha büyük emisyonları meydana gelebilir. Bazı yakma bacalarından gürültünün iki bileşeni vardır: akış gürültüsü ve yanma gürültüsü. Akış gürültüsü gaz yakma bacası gazı baca ucundan yüksek hızda dışarı akarken oluşur. Gaz yakma bacası gazı miktarı ne kadar çok olursa gürültü o kadar çoktur. Yanma gürültüsü yanma bölgesinde oluşur. Enerji devri hızlı olduğunda kısa yoğun bir alev ve düşük hacimde daha fazla gürültü çıkarır.

3.24 Atıksu arıtma tekniklerinden emisyonlar

Petrol arıtma endüstrisinde yüksek hacimlerde atıksu salınmaktadır. Atıksu arıtma tesisleri yüzey suyu kirlenmesinin kontrol altına alınmasında ileri çevre koruma sistemleriyle donatılmışlardır. Ancak bu arıtma tam olmadığından sonuçtaki deşarj hala alan çevreyi kirlitebilecek kirlleticiler içerir. Ayrıca arıtma sırasında kirleticilerin bir kısmı buharlaşır ve uygulanan arıtma türüne bağlı olarak önemli olabilecek hava emisyonlarına yol açar. Arıtma proseslerinin giriş sıvısına katkıda bulunanlar tuz giderme üniteleri, depolama tankı drenaj sistemleri, slop sistemi ve doğrudan su-ürün teması olan diğer proseslerdir.

Proses akışkan atık hacmi, (açık devre soğutma suyu hariç) deşarj edilen proses akışkan atık hacmiyle kıyaslanabilir düzeydedir. Tesisin yüzey alanında bulunan yağmur suları, ham petrolden ayrıştırılan su, balast suyu vb. de dahil olmak üzere akışkan atık sistemine giden diğer su kaynakları mevcut olduğundan, bu değerler birbiriyle ilişkili olsalar da aynı değildir. Ayrıca biraz su buharlaşmada tükenecek veya kimyasal reaksiyonlarda kullanılacaktır vs. Genel bir eğilim olarak daha karışık rafineri şemaları, ürün özellikleri ve seçeneklerden (örneğin daha fazla gaz yağı ve daha az gazolin) dolayı rafineriler kapasitelerine göre giderek daha az ham petrol veya ham madde işlemektedir. Bu nedenle ham maddenin tonu başına atık su hacmi rafineride yapılan operasyonlara da bağlıdır.

Tablo 3.91 ayrı atık su arıtma tesisi olan 41 Avrupa rafinerisinden TWG'nin kullanımına sunulan su deşarj hacimleri hakkındaki verileri göstermektedir. Burada gösterilen veriler salınan atık sudan alınmışken Tablo 3.3'tekiler tüketim suyundandır.

Tablo 3.91: 41 Avrupa rafinerisinden atık su hacmi hakkında özet veriler

Atık su Tip	Deşarj edilen hacim	Birim	Aralık (5. - 95. Yüzde)	Ortalama (50. yüzde)
Prosesten atık su (*)	Yıllık olarak	Milyon m ³ /yıl	0,55– 10	2,58
	Spesifik	m ³ /t	0,11– 1,57	0,38
Soğutmadan atık su (*)	Yıllık olarak	Milyon m ³ /yıl	0– 212	0,9
	Spesifik	m ³ /t	0– 58	0,08
Potansiyel olarak kirlenmiş yağmur suyu	Yıllık olarak	Milyon m ³ /yıl	0,09– 2,3	0,48
	Spesifik	m ³ /t	0,02– 0,2	0,08
Toplam atık su	Yıllık olarak	Milyon m ³ /yıl	0,54– 65	2,9
	Spesifik	m ³ /t	0,15– 11,68	0,44

(*) Prosesten atık su: Prosesten olan atık su yıllık salınım raporu
Kaynaklar: [TWG tesis anketi]; 2006, 2007 veya 2008 için bildirilen yıllık ortalama - Özel AAT

Emisyonlar

Hava emisyonları

- Atıksu arıtma tesislerinden havaya salınan emisyonlar, yüzeyleri havaya maruz kalan çok sayıda tanklardan, havuzlardan ve kanalizasyon sistemlerine ait drenlerdeki buharlaşmadan kaynaklanmaktadır (hidrokarbonlar, benzen, H₂S, NH₃, merkaptanlar). Bir rafinerideki kanalizasyon sistemi ve atıksu arıtma sistemi, özellikle açık drenlerden ve yağ ayrıştırma ünitelerinden kaynaklı olmak üzere rahatsız edici koku kaynağı olabilmektedir. Ayrıca, flotasyon üniteleri ve biyolojik arıtma ünitesindeki hava soyma işlemi sırasında da VOC emisyonları oluşabilmektedir. Atıksu sistemlerinden kaynaklanan HC emisyonları, yağla kontamine olmuş arıtılmamış su tankının (API ayırma ünitesi) dışarı bakan yüzey alanından ve aşağıdaki ampirik yağ buharlaşma faktöründen hesaplanabilmektedir [167, VDI 2000]:
- Açık yağ ayırma ünitesi için saatte 20 g/m²
- Kapalı yağ ayırma ünitesi için saatte 2 g/m²
- Flotasyon için saatte 2 g/m²
- Biyolojik arıtma işlemleri için saatte 0,2 g/m²

Litchfield korelasyonu gibi emisyonu hesaplamak için başka metotlar bulunmaktadır. [275, Litchfield 1971].

Suya emisyonlar

Suya salınan olası emisyonlar arıtma sonrası akışkan atık içinde mevcut olan artık maddelerden oluşmaktadır. Rafinerinin türüne ve arıtma verimine bağlı olarak, bu emisyonlar hidrokarbonları (çözülmüş ve asıltı halde), organik bileşikler (özellikle fenoller), sülfür bileşiklerini (özellikle sülfidler), amonyak/amonyaklı bileşikler ve bunların arıtma sonrası türevlerini de kapsar. Anket verilerine dayalı atık su arıtılmasından akış aşağı olan atıksu kompozisyonu hakkında daha fazla bilgi (1008) Bölüm 3.1.3'te kapsanmıştır.

Üretilen katı atıklar

Araştırmada bildirilen sınırlı bilgiler (üç ünite için [166, CONCAWE 1999]) 600 m³/saatlik bir ham madde için yılda 2400 ton kadar yıllık bir çamur üretimini göstermiştir. 600 m³/saat çalışan bir ünite için endüklenen havalı yüzdürme yılda 600 ton üretir.

Rafineri atık su toplama ve ön arıtma sistemleri hidrokarbonlarla doğrudan temasta olan önemli miktarlarda katı atık üretir:

- Çökelebilen katı maddeler (spesifik yer çekimi sudan daha büyük) toplama ve primer arıtma sistemlerinde atık sudan ayrılabilir. Toplama sistemi üretim alanlarının yanı sıra rafineri faaliyetinden etkilenen diğer alanlara hizmet eden bireysel dren sistemine sahip olabilir ve yağmur suyunun en yüksek akışını tutmak ve yönetmek için havuz ve/veya tank sistemleri içerebilir.
- Askıda katı maddeler (spesifik yer çekimi sudan daha büyük veya eşit) gaz yüzdürme veya kumla filtreleme proseslerinde ayrılabilir ve çıkartılabilir. İkincil biyolojik arıtma prosesleri önemli miktarda çözünür maddeler biyoreaktörlerde yeni biyokütleyle özümsetilirken sürekli prosesten alınması gereken fazla biyo-katı atık üretebilir.

Tablo 3.92 atıksu arıtma tesislerinde üretilen farklı çamurların kompozisyonunu göstermektedir.

Tablo 3.92: Rafineri çamurlarının analiz örnekleri

Tür	API ayırıcı	Aktif çamur	Çökeltme havuzu tesisi
Katı maddeler	%90,4	%94,3	%99,7
Petrol	%9,6	%5,7	%0,3
Karbon	%25,8	%13,1	%1,7
Hidrojen	%13,1	%51,8	%6,3
Nitrojen	%0,6 (*)	%1,7	%0,5
Sülfür	40 733	9 479,0	4 214,0
Karbon	%0,3	%0,2	%0,1
Demir	48 269,0	10 900,0	7 131,0
Alüminyum	43 177,0	2 322,0	4 878,0
Kalsiyum	11 609,0	4 692,0	8 104,0
Sülfat	6 180,2	2 165,9	103,7
Magnezyum	4 878,0	1 351,0	1 767,0
Sodyum	1 711,0	3 981,0	3 971,0
Ksilen	469,5	9,5	3,2
Naftalin	288,2	46,9	16,0
Kurşun	279,0	49,3	15,2
Fenol	265,0	46,9	16,0
Nikel	252,5	37,9	8,8
Nitrat	228,1	2 066,4	194,5
Tolüen	138,5	9,5	32
Stiren	134,4	47	16,0
Vanadyum	99,0	18,0	24,0
Etilbenzen	82,5	9,5	3,2
Krom	80,0	8,1	11,2
Flor	59,1	46,9	16,0
Antimon	49,0	14,0	5,0
Benzo (a) Piren	42,6	46,9	16,0
Fenol	40,3	46,9	16,0
Selenyum	35,4	26,0	9,0
Benzen	13,2	9,5	3,2
Sülfat	12,2	2 767,8	285,3
Arsenik	6,5	15,2	5,2
Cıva	3,0	1,0	0,0
Siyanür	1,0	7,0	0,7
(*) Saptama limiti altında NB: Bu rakamların toplamı, bazı unsurların iki kez sayılmasından dolayı %100'e tamamlanmamaktadır. Verilen rakamlar, aksi belirtilmediği sürece nemsiz ortam baz alınarak ölçülmüş olup tüm birimler mg/kg cinsinden ifade edilmiştir. Kaynak: [156, MCG 1991]			

3.25 Atık üretimi

Rafineri atıklarıyla ilgili önemli sorunlardan biri de ülkeler arasında hala çok sayıda birbirinden farklı tanımının yapılması olup bu durum atıkların karşılaştırılmasını güçleştirmektedir.

Çamurlar

Oluşan çamurun miktarı proseslerin türüne ve yakma ünitesinin kullanılabilirliğine bağlıdır. Ortalama olarak, katı atık oluşma hızı normalde işlenen ham petrolün %0,5'inden daha az olsa da bazı rafinerilerde %0,3'ün de altındadır. Yıllık çamur oluşumu (1993 yılında) yılda 1250 kt olarak gerçekleşmiş olup bu değer rafineri girdisinin yaklaşık olarak %0,2'sine karşılık gelmektedir.

1993 yılında, CONCAWE tarafından Batı Avrupa'daki rafinerilerdeki atıklarla ilgili bir araştırma yapılmıştır [157, CONCAWE 1995]. Bu çalışmada 89 rafineri kaynaklarının toplamından oluşan çamurun bir milyon ton olduğunu bildirmiştir. Bu, her rafineride ortalama olarak yılda 11000 ton çamur üretildiği anlamına gelmektedir. Bu rakam söz konusu rafineriler tarafından işlenen ham petrolün %0,20'lik bir kısmına karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, Avrupa'daki rafinerilerde %2,5 ila %0,02'lik bir farklılık olduğu tespit edilmiş olup bu değerler rafinerinin türünden bağımsızdır. Milyon tonluk bu atıklarının %45'i çamur, %20'si diğer rafinaj atıkları ve geri kalanı da rafinaj kaynaklı olmayan atıklardır. Çamurlar stabilizasyon proseslerinden (arıtma işlemleri sonrası oluşan toplam çamurun %4,7'si), atıksu çamurlarından (%39,8) ve arıtma uygulanmamış çamurlardan (%55,5) oluşmaktadır.

Araştırmaya yanıt veren Avrupa'daki 89 rafineri tarafından 1993 yılında üretilen ve rafinaj prosesine özgü olan, tanımlanmış diğer rafinaj atıklarının toplam miktarı (ör: harcanmış katalizörler, tanklarda biriken kazan taşları, kontamine toprak vb.) 20,1983 ton olarak gerçekleşmiştir (bu rakam rafinerinin toplam hammadde girdisinin kütlece %0,04'üne karşılık gelmektedir. AB+ ülkelerindeki 16 rafineriden elde edilen veriler spesifik atık üretiminin, ham petrolün Mtonu başına 133 ila 4200 ton arasında değiştiğini göstermektedir. Tablo 3.93 rafinerilerde 2007 ve 2009 için atık rotası istatistiklerini göstermektedir.

Tablo 3.93: 2007 ve 2009'da rafineri sektöründe atık rotaları ve nakilleri

Atık ve nakliye türü	Rotalar	2007		2009	
		Ton	Tesis sayısı	Ton	Tesis sayısı
Ülkede tehlikeli atık	Tasfiye	294 000	103	405 000	105
	Geri kazanım	306 000	98	372 000	103
Ülke dışında tehlikeli atık	Tasfiye	3 000	5	4 000	3
	Geri kazanım	34 000	30	19 000	23
Toplam tehlikeli atık		637 000	-	800 000	-
Tehlikeli olmayan atık	Tasfiye	372 000	60	262 000	59
	Geri kazanım	538 00	61	500 000	64
Toplam tehlikeli olmayan atık		900 000	-	762 000	-

Kaynaklar: E-PRTR ve CONCAWE

Tükenmiş katalizör

Hidro-işleme katışkıların giderilmesi ve yağın daha kullanışlı ürünlere dönüştürülmesi için katalizörlerin kullanılmasını gerektirmektedir. Kullanılan katalizörler temel olarak, bir alümina taşıyıcı üzerindeki nikel oksitlerden, kobalttan ve molibdenden oluşmaktadır. Hidro-işleme prosesleri sırasında katalizörler sülfür, vanadyum ve kokla yüklenmektedir. Katalizörlerin gözenekliliği ve aktifliği azalmakta olup bu durum nihayetinde reaktörlerdeki katalizörün değiştirilmesini gerektirmektedir. Sonuç olarak katalizörler zamanla tükenmektedir ve mutlaka yenilenmeleri gerekmektedir.

Co/Mo katalizörleri hidrosülfürizasyon, hidro-parçalama ve hidro-arıtma için kullanılmaktadır. Yılda 5 Mt'luk kapasiteye sahip bir rafineride harcanan katalizör miktarı yılda 50 ila 200 ton arasında değişmektedir.

Ni/Mo katalizörleri tipik olarak hidro-ısıtıcılarda ve hidro-parçalama ünitelerinde kullanılmaktadır. Yılda 5 Mt'luk kapasiteye sahip bir rafineride harcanan Ni/Mo katalizörü miktarı yılda 20 - 100 ton arasındadır.

Ni/W katalizörleri yağlama yağı hidro-bitirme prosesinde kullanılmaktadır. Bu kategori yüksek Tungsten içeriğinden (kütlece %24) dolayı bertaraf sınırlamalarına tabidir. Yıllık kapasitesi 50000 ton olan bir yağlama yağı tesisinde bu katalizörden 50 ton atık oluşabilmektedir.

Aynı zamanda ağır yağ ve artık parçalama harcanmış katalizörlerini (RCC) de içermekte olan FCC harcanmış katalizörler rafinerilerdeki en büyük katalizör atığı kategorisini temsil eder (dünya genelindeki üretimi yılda yaklaşık 0,5 Mtondur). Yıllık kapasitesi 1 Mton olan bir FCC ünitesinde bir ESP tesis edilmiş olduğunda, yıllık bazda, ağırlık olarak FCC tozları içeren 400 - 500 ton atık oluşmaktadır. Bir RCC ünitesinde bu rakam, harcanmış katalizör rejeneratörden çekilmekte olduğundan, besleme bağı olarak 5-10 kat daha yüksek olabilmektedir.

Düzeltilici ve İzomerleştirme katalizörleri münhasıran yeni katalizör tedarikçileri tarafından yeniden işlenmektedir. Katalizörde son derece pahalı bir soy metal olan Pt kullanılmakta olduğundan bu proseslerin uygulanmaya başlanmasından itibaren yenileme sözleşmeleri akdedilmektedir. Tipik ortalama miktarlar yıllık kapasitesi 5 Mt olan bir rafineri için yılda 20 ila 25 ton arasında değişmektedir. Gerektiğinde bu pahalı HDS katalizörlerini korumak ve kullanım ömürlerini uzatmak için katalizör koruyucu yataklar kullanılmaktadır.

Hidrodemetalizasyon katalizörleri tipik olarak yüksek vanadyum içeriğine (%10 - 20) sahiptir ve eskiden silika bazlı olarak imale edilirlerken şu an itibarıyla alümina bazlı olarak üretilmektedir. Yıllık yenileme miktarı besleme kalitesine bağlı olarak 500 - 1000 ton civarındadır (Hycon (Shell Pernis NL)).

H2 ünitelerindeki Zn içeren yataklar tipik olarak ZnS cevherlerinin işlendiği Zn endüstrisine geri dönüştürülmektedir. Miktarı yılda yaklaşık 50 tondur.

Hidrodesülfürizasyon, Hidro-antma ve Hidro-parçalamada dünya genelindeki üretim (ve dolayısıyla da harcanmış katalizör üretimi) son 10 yılda belirgin bir seviyede artmış olup yılda 100 kton olduğu tahmin edilmektedir (1998). Aynı zamanda rejenerasyon kapasitesi 125 kt/yıl olarak tahmin edilmiştir. Bu kategorideki harcanmış katalizörlerin %5 - 10'unu hala katı atık gömme sahalarında bertaraf edilmektedir.

Tablo 3.94: W/w % olarak çeşitli kaynaklardan tükenmiş katalizörlerin kompozisyonu

Proses	S	C	Mo	V	Ni	Co	Al	Diğerleri
FCC, RCC	<1	<1		4 - 8 000(*)	2 - 3 000(*)		30	
Reformasyon ve İzomerleştirme							30	0,5 Pt, Pa, Rh
Hidro-işleme	6- 16	10- 30	4- 8	2- 12	1- 2	1- 2	20- 30	
Claus tesisi	5	5	4- 8		2- 3		20- 30	
Hidro-finisaj	5	1- 2			2- 4		30	24 W
Hidrojenleme	5- 15						0	30 Zn
Hidro-demetalizasyon	5- 15	10- 30		10- 20	2- 5		30	
(*) ppm'de								

3.26 Denetleme

Federal ve ulusal seviyelerde yetkili makamlar tarafından yayınlanmış denetleme (MON) hakkında belli bir belge [46, COM 2003] ve büyüyen bir literatür serisi vardır (örneğin İngiltere’de HMIP Teknik Rehberlik Notları). Bu belgeler teori, metodoloji ve ilgili teknikler hakkında bilgi içermektedir. Örnekleme, analiz ve denetleme gereksinimlerinin tipinin gereksinimleri ve sıklığının tesise ve/veya prosese özel olduğu düşünülmelidir. Atık akışlarının beklenen hacim ve kompozisyonu düşüncesinden etkilenmişlerdir ve izinlere dahil edilmiştir. MON belgesi ayrıca izni hazırlayanlara uyumluluk değerlendirmesi ve çevresel raporlama hakkında rehberlik sağlar ve denetleme verilerinin tüm Avrupa’da kıyaslanabilir ve güvenilir olmasını teşvik eder. Avrupa’da denetlenmiş verilerin kıyaslanabilir olmasını mümkün kılmak için farklı denetleme standartları ve örnek olarak kullanılan başvuru şartlarına dikkat edilmelidir. Güncel denetleme metodlarının saptama sınırları, örneğin suya emisyon için detaylar MON belgesinde bulunmaktadır.

Bu bölüm rafinerilerdeki akışların denetlenme kapsamı ve sıklığı (sürekli ya da aralıklı) hakkında öneri sunmayı amaçlamaktadır. Denetleme işlemi, aksine mutabakat olmadığı hallerde hizmete alma, devreye alma, normal işletim ve devreden çıkarma sırasında yerine getirilmelidir.

İzleme sistemi yeterli işleme ve emisyon denetimine olanak vermelidir. Bir rafineride denetleme sistemi genellikle aşağıdakileri içerir:

- Kirlletici madde derişimlerinde yüksek sevide değışim olduğu durumlarda yüksek hacimli akışların sürekli olarak izlenmesi
- Yüksek kaliteli emisyon faktörlerine dayanan düğüş değışkenlik ve hesaplama ile akışlar için emisyonla ilgili parametrelerin periyodik olarak izlenmesi veya kullanımı;
- Ölçüm ekipmanlarının düzenli olarak kalibre edilmesi
- Eşzamanlı karşılaştırmalı ölçümlerin düzenli aralıklarla doğrulanması.

Herhangi bir tesisat (ör: bir rafineri) tarafından üretilen emisyonlar hakkında iyi bir fikir edinebilmek için emisyonların nicel olarak ölçülmesi gereklidir. Bu işlem, rafinerilere ve izinlerin düzenlenmesinden sorumlu kurumlara belirli kirlilik yapıcı maddeleri azaltmada daha ekonomik olabilecek işlemler hakkında bilgi sahibi olma olanağı verecektir. Tipik olarak yüksek derişimlerdeki yüksek emisyonların azaltılması düşük derişimlerdeki düşük emisyonların azaltılmasından daha ucuza mal olmaktadır. Bunun bir sonucu olarak, her bir rafineri için emisyonların nicel olarak ölçülmesi tüm çevresel değerlendirmelerde ilk başlama noktasıdır. Bu nicel ölçüm diğer çıktı verileri (ör: ürünler) de göz önüne alınarak tam bir kütle dengesi içerebilecektir.

3.26.1 Havaya emisyonların denetimi

SO₂, NO_x, partikül maddeler ve CO rafinerilerde genellikle sürekli olarak (çevrim-içi ya da tahmini) izlenmektedir. Yükün (ton cinsinden yıllık kirlletici madde) hesaplanması ya da kabarcık konseptinin uygulanması için hacimlerin de kayıt altına alınması gereklidir. Tablo 3.95 temel hava kirlletici maddelerin bir rafineride tipik bir biçimde izlendiği yerler gösterilmektedir.

Tablo 3.95: Petrol rafinerilerinde en yaygın havaya emisyon denetlemesinin örnekleri

Parametre	Denetlemenin örneği	Normal olarak ölçüldüğü konum
Sülfür dioksit	Eğer P>30 MW sürekli (doğal gaz haricinde) Eğer P >20 MW ise sürekli ve sülfür giderme ünitesi (başka yerde günlük tahmin) veya P >100 MW	FCC ünitesi rejeneratörleri Sülfür geri kazanım üniteleri (yani artık gaz yakma ünitelerinden) Acı gaz veya sıvı yakıtları yakmak için kullanılan yakma üniteleri veya fırınlar Bitüm üretme üniteleri Gazlaştırma üniteleri Koklaştırma prosesleri
Nitrojenin oksitleri	Eğer P>30 MW sürekli (doğal gaz haricinde) Eğer P >20 MW ise sürekli ve azaltma ünitesi Veya P >100 MW	Yakma prosesleri FCC ünitesi rejeneratörleri Gazlaştırma üniteleri Koklaştırma prosesleri
Karbon monoksit	Eğer P >10 MW sürekli Eğer P >50 MW sürekli	FCC ünitesi rejeneratörleri (CO salınımı büyükse kısmi yanma türü üniteleri için) Yakma prosesleri
Parçacık madde	Eğer 10 MW ise katı ve sıvı yakıtlar için sürekli Doğal gaz veya RFG için ilgisiz (Örnekler Avusturya'dan) Eğer P >50 MW ise sürekli (Örnekler Fransa'dan - P MW th olarak ifade edilmiştir)	Akaryakıt kullanan yakma prosesleri FCC ünitesi rejeneratörleri Koklaştırma prosesleri ve petrol koku kalsinatörleri ve soğutucuları Gazlaştırma üniteleri Katalizör rejenerasyonu (örnek reformasyon)

Yaygın olarak izlenen havaya diğer yaygın emisyon bileşenleri aşağıdakilerdir:

- Karbon dioksit
- Nitrojenli oksit
- Uçucu organik bileşikler (VOC)
- Ağır metaller
- Hidrojen florit
- Halid bileşikler
- Amonyak (NH₃)
- Hidrokarbonlar (yanmamış hidrokarbonlar olarak, UHC)
- Dioksinler ve/veya POPlar

Aşağıdaki bölümler Avrupa rafinerilerinde bulunan denetleme uygulamalarını içerir.

3.26.1.1 Sülfür izleme

İşletmecilerin yürütecekleri izleme faaliyetleri kapsamında uygun süreler boyunca sahadaki sülfür dengelerini hesaplaması beklenebilir. Bu süre işletme koşullarına göre (ör: besleme stokunun ne sıklıkta değiştirildiğine) değişebilecek olsa da tipik olarak üç aydır. SO_x içinse, yanma proseslerinden yayılan SO_x'in miktarı yakılan yakıtın analiz edilmesiyle hesaplanabilecektir. Bazı ülkelerde (örneğin Fransa) sülfür dengesi işletmeci tarafından günlük olarak belirlenir ve aylık olarak yetkili makamlara gönderilir.

3.26.1.2 Yakma işlemlerinden emisyonlar

Emisyonların denetlenmesi raporlanabilmeleri için veya yanma prosesini veya azaltma tesisini kontrol edebilmek için standart şartlar altında baca gazındaki denetim altındaki maddelerin konsantrasyonunu saptamak için yapılır.

Elektrik üretimi veya gaz sıkıştırma için kullanılan gaz türbinlerinden gazlı salınımlar da tipik olarak izlenir.

Emisyon konsantrasyonlarını kütle salınımlarıyla ilişkilendirmek için gaz akışını doğrudan ölçüm veya başka yollarla saptamak gerekli olacaktır. Ayrıca ölçümleri başvuru şartlarıyla ilişkilendirmek için sıcaklıkların da saptanması gerekecektir. Oksijen ve su buharı içeriğinin saptanması da gerekebilir. Kullanılan madde türü ve teknikler için gerekli izleme ve ortalama alma sürelerin de raporlanması gereklidir.

3.26.1.3 Difüze VOC denetimi

Difüze VOC emisyonları gaz veya sıvı uçucu organik bileşiklerin çevre (atmosfer, normal işletme şartları altında) ile doğrudan temasından ortaya çıkan emisyonlardır. Bunlar aşağıdakilerin sonucunda olabilir:

- Ekipmanın yapısal tasarımı (örneğin kapalı olmayan yağ/ su seperatörleri);
- Çalışma şartları (örneğin yükleme sırasında sabit çatılı bir tankın toplanmamış hava açıklığı);
- Bir ekipman parçasından zamanla istenmeyen bir sıklık kaybı ve sonucundaki sızıntının sebep olduğu kaçak emisyonlar. Kaçak emisyonlar difüze emisyonların bir alt grubudur.

Rafinerilerden VOC emisyonları esasen difüze emisyonlardan gelir. Dört ana difüze emisyon kaynağı saptanabilir.

- Valflar, flanşlar, pompalar, güvenlik valfları, vs gibi sızdıran ekipmandan proses alanına emisyonlar. Bunlar toplam rafineri VOC emisyonlarının genellikle %20-50'sidir. Örneğin ekipmanın sıkıştırılmasının kötü yapılmasından dolayı devreye sokma operasyonlarından sonra da emisyonlar yüksek olabilir.
- Ham petrol ve ürün depolanması. Devam eden depolama ve tanktan sıvı çekilmesi sırasında meydana gelen buharlaşma kayıplarından dolayı harici ve dahili yüzer çatılı tanklar emisyon kaynaklarıdır. Sabit çatılı tanklardan emisyonlar operasyonlar sırasında tahliyeden dolayı veya ortam sıcaklığında değişikliklerden dolayı solunumdan dolayıdır. Yüzer çatılı tanklardan emisyonlar contalardan ve çatı donanımından kayıplardan meydana gelir. Tipik olarak rafineri emisyonlarının %20-40'ını temsil ederler.
- Karayolu tankerleri, demiryolu tank vagonları, mavnalar ve deniz araçları dahil yükleme ve boşaltma tesisleri. Tesis emisyonlarının %5-10'una karşılık gelirler.
- VOC'ların yavaş salınımının tüm su/ hava arayüzlerinde olabileceği atık su arıtma tesisleri Uygulanan VOC azaltma tekniklerine bağlı olarak WWRP'ler genellikle toplam tesis emisyonlarının %5-20'unu üretir.

Saptama/ sayısallaştırma için mevcut metotların özeti

İlgili uygulama alanı ve ölçeğiyle mevcut ana metotlar Tablo 3.96'da gösterilmiştir. Tüm bu metotların etkili bir denetleme programı oluşturmak için tamamlayıcı olduğu ve potansiyel olarak faydalı olduğu söylenmelidir. Bazıları nokta kaynakların saptanması ve/veya sayısallaştırılması için uygunken diğerleri alan kaynakları ve birim ölçeğine veya tesis ölçeğinde küresel emisyonlara adanmıştır. Ayrıca bu metotların her biri VOC türlerinin farklı kapsamalarının denetlenmesini mümkün kılar; bu da Tablo 3.97'de görülebilir.

Bir yandan emisyon faktörleri ve algoritmalara dayalı hesaplama metotlarının güvenilir olmadığı ve özellikle tank çiftlikleri, koklaştırıcılar ve gaz yakma bacaları için önemli ölçüde eksik değerlendirilmiş sonuçlar verdiğinin bildirildiği vurgulanmalıdır [50, White.2008], [51, Chambers et al.2006].

Diğer yandan bir CONCAWE raporu [62, CONCAWE 2008] difüze kaynaklardan emisyonlardaki geçici değişikliklerden dolayı yıllık olanları değerlendirmek için kısa vadeli değerler kullanmanın getirdiği potansiyel hataları vurgulamıştır. Kapsamlı testlerden bazı tahmin algoritmaları (örneğin depolama) çıkartılmış ve özellikle uzun vadeli tahminler sağlaması için tasarlanmıştır. Ancak bu hesaplama metotları ortalama bir durumu temsil eder ve

beklenmeyen emisyon nedenlerini (örneğin kusurlu contalar, kirlenmiş soğutma suyu) dikkate almaz. Ayrıca rafinerilerin bu bilinmeyen emisyon kaynakları hakkında bilgi elde etmek için ölçümler yapması gereklidir.

Tablo 3.96: VOC saptama ve ölçme için ana mevcut metotlara genel bakış

Difüze VOC kaynağı türü	Hesaplamalar		Ölçümler				
	Emisyon faktörleri ve/veya algoritmaları	Spesifik modellendirme (örneğin ABD TANKLAR, ‘Koklama’ ve ilişkili eğrileri (EN 15446:2008)	Optik gaz görüntüleme	Solar Okültasyon Akışı (SOF)	Diferansiyel adsorbsiyon (LIDAR - DIAL)	Akış odası	
Küçük bireysel ekipman (Pompalar, valflar, flanşlar, vs.)	Q		D/Q	D ⁽¹⁾			
Depolama tankları.	Q ⁽³⁾	Q		D ⁽¹⁾	D/Q ⁽²⁾	D/Q ⁽²⁾	
Yükleme/ boşaltma tesisleri	Q			D ⁽¹⁾	D/Q	D/Q	
Su arıtma tesisleri	Q	Q			D/Q ⁽²⁾	D/Q ⁽²⁾	
Tam ölçek ünite/ Tüm tesis	Q ⁽⁴⁾				D/Q	D/Q	

NB: D = saptama Q= sayısallaştırma

(1) Kütle akış oranıyla ilgili saptamanın eksiksizliğinin onaylanması gereklidir.

(2) Tesisin kalanından ayrılacak bireysel sislenme üretiliyorsa ve ölçüm sırasında emisyon meydana geliyorsa aktif alan kaynakları saptanabilir.

(3) Algoritmalar yıllık emisyon sayısallaştırması için tasarlanmıştır.

(4) Emisyon faktörleri ve algoritmaları olası emisyon kaynakları ve işletme koşullarının (örneğin ısı eşanjörleri, kusurlu yüzer çatı contaları, erişilemeyen sızdıran ekipman) tüm grubunu tahmin edemez.

Tablo 3.97: Uygulanan ölçüm metoduna göre VOC türlerine genel bakış

VOC türü	Ölçümler				
	'Koklama' ve ilişkili eğrileri (EN 15446:2008)	Optik gaz görüntüleme (OGI)	Solar Okültasyon Akışı (SOF)	Diferansiyel adsorbsiyon (LIDAR - DIAL)	Akış odası
Alkanlar	Y	Y	Y	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Alkenler	Y	Y	Y	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Aromatikler	Y	Kötü ⁽³⁾	N	Y ⁽²⁾	Y ⁽⁴⁾
Döngüsel hidrokarbonlar	Y	Y	Y	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Metan	Y	Y	N	Y ⁽¹⁾	Y ⁽⁴⁾
Toplam VOC	Y	Y	Y	Y	Y
(1) IR ışığı baz alındığında. (2) UV ışığı baz alındığında. (3) Pasif sistemler dayandığında hafif aromatiklerde kötü (2009 verileri) (4) Türleştirme örnekleri için GC/MS kullanılması ile					

Kullanılan çoğu ölçme tekniklerinin tanımı, ana özellikleri ve sınırlamaları

Bu bölüm difüze VOC emisyonlarının izlenmesi için en yaygın olarak kullanılan ve esas ölçüme dayalı olan dört izleme tekniğinin kısa bir tanımını vermektedir. Özel avantajları ve sakıncalarının kıyaslaması ile ilgili maliyetleri, saptama limitleri Tablo 3.99'da özetlenmiştir. Hesaplama metotları ölçüm olarak düşünülemez ve bu bölümde anlatılmayacaktır.

Metot EN 15446:2008: geleneksel VOC 'koklama'

Bu metot başlangıçta tamir edilecek sızdıran ekipmanın saptanması ve sınıflandırılması için bir LDAR programının (bakınız Bölüm 4.23.6.1) uygulanmasına destek olarak geliştirilmiştir. İlk adım ekipmana yakın atmosferik VOC konsantrasyonunu ölçen elde tutulan COC analizörlerini kullanarak elde edilen saptamadır ('koklama'). Şekil 3.37'de gösterilmiştir. En sık kullanılan ölçüm teknikleri 10 – 100 000 ppmv aralığında çalışmak için kalibre edilmiş alev iyonizasyonu (FID) ve fotiyonizasyon (PID)'dir. Kontrol çubuğu referans gaza kıyasla ölçülen esas VOC karışımına duyarlılığı dikkate alan bir 'tepki faktörü' ve bir konsantrasyon adımı değişikliğinin %90'ını kaydetmek için gerekli zaman olarak tanımlanan bir 'tepki süresi' ile karakterizedir. Her iki faktör de sonuçları etkiler ve EN 15446 standartlarına göre optimize edilmesi gerekir.



Şekil 3.37: Sızma konsantrasyonu ölçümü



Şekil 3.38: Sızdıran bir valfin torbalanması

Kütle akışı sayısallaştırması için standart metot tarafından önerilen ikinci adım Şekil 3.38'de gösterildiği gibi kaynak bileşenini torbalamaktan oluşur. Torbalama bu metodun kaynak emisyonunun doğrudan ölçülmesine imkan veren tek adımıdır. Ancak torbalama çok külfetli bir operasyon olduğundan ve her zaman mümkün olmadığından benzer bileşenlerde yapılmış hem sızıntı konsantrasyonlarının (Adım 1) hem de kütle akışının (Adım 2) yeterince çok sayıda önceki ölçümlerinden elde edilmiş istatistiksel sonuçlardan matematiksel ilişki eğrileri çıkartılabilir. Çok az rafineri kendi bileşik gruplarına karşılık gelen, ilgili VOC sızdırma karışımları ve konsantrasyon ölçüm becerileri ve gerçek uygulamaların böyle bir ilişki eğrisini geliştirmiştir. Alternatif olarak 1950'ler – 1980'ler ve 1990'larda ABD tesislerinde yapılmış kapsamlı ölçüm kampanyalarına dayanan literatürden jenerik eğriler kullanılır.

Optik gaz görüntüleme tekniği (OGI)

Optik görüntüleme ilgili bileşenin normal görüntüsüyle birlikte bir video teybinde 'duman' olarak görüneceği biçimde gaz sızıntılarının gerçek zamanlı görselleştirilmelerini mümkün kılan elle tutulan küçük hafif kameralar kullanır. Bu metot esasen örneğin proses bileşenleri, depolama tankı donanımları, boru hattı flanşları veya açıklıklarındaki önemli VOC sızıntılarını kolayca ve çabuk bulmak için kullanılır. En yeni ticari OGI kameraları bu iki kategoriden birine girer.

- Görüntünün bileşenin üstüne ve çevresine yansıyan geri saçılan IR lazer ışığı ile oluştuğu *aktif sistem*. Lazer dalga boyu ilgili VOC tarafından emilecek şekilde optimize edilir.
- Ekipman ve çevresinin doğal IR radyasyonuna dayanan *pasif sistem*. VOC görüntüsünün kontrastı sis IR emilimine ve sis ve arka planı arasındaki ısı ışıınımı farkına dayalıdır. Bir optik filtre VOC'un yapısına göre optimal IR dalga boyunu seçer.

Saptama limitleri görselleştirme için minimum termal gradyanla ilişkilidir ve gazın sıcaklığı, kaynaktan mesafe ve rüzgar hızına bağlı olacaktır. Bunlar, 'koklama' ile elde edilenlerden daha yüksek olsa bile OGI teknolojisi ana kaçak emisyon kaynaklarını daha etkin olarak saptayabilir.

Kütle emisyon oranı hala doğrudan sayısallaştırılmamıştır. Gerçek bir ünite de aynı bileşen grubu üzerinde EN15446 sayısallaştırması ile kıyaslamaya dayalı uygun OGI emisyon faktörlerini önermek ve doğrulamak için özel çalışma yapılmaktadır. Ayrıca ABD API de OGI sızıntı/ sızıntı yok faktörlerini geliştirmiştir.



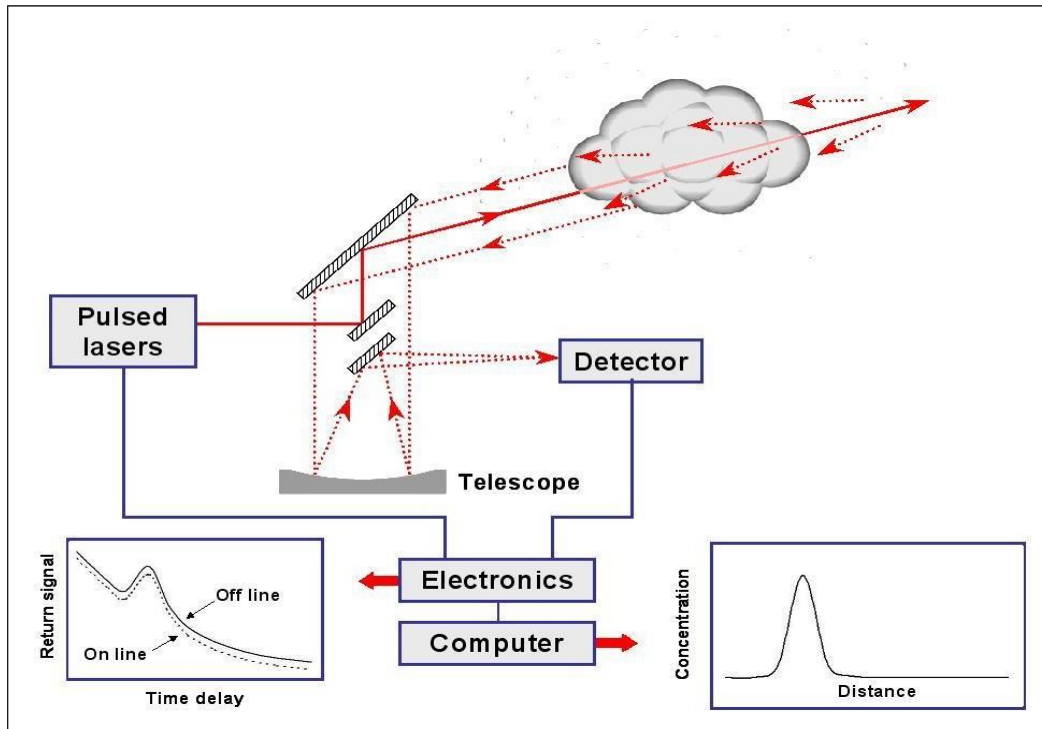
Şekil 3.39: Bir OGI video kamerası



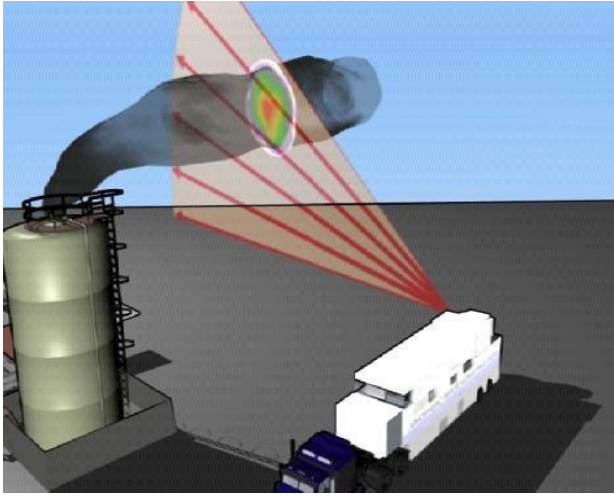
Şekil 3.40: Gaz sızıntısının tipik görselleştirilmesi

Diferansiyel adsorbsiyon lidarı (- DIAL)

DIAL radyo dalgası bazlı RADAR'ın optik analogu olan diferansiyel adsorpsiyon LİDAR'ını (ışık tespiti ve ölçümü) kullanan lazer bazlı bir tekniktir. Şekil 3.41'de gösterildiği gibi, teknik atmosferik aerosollar tarafından lazer ışını darbelerinin geri saçılması ve bir teleskopla toplanan geri dönmüş ışığın spektral özelliklerinin analizine güvenir. Mevcut her molekül tipik bir ışığı emecek ve geri yayacaktır, geri dönen ışın DIAL kaynağı ve yansıyan parçacık madde arasında bulunan çoğu molekülün konsantrasyonunun optik imzası olarak hareket eder. Zamana göre hızla geri dönen ışık darbesini örnekleyerek ışık darbesinin her örneğinin ne kadar gittiğini saptamak ve bu şekilde optimum şartlarda birkaç metrelik bir kesinlikle yerini bulmak mümkündür.



Şekil 3.41: DIAL prosesinin şeması



Lazer ışını ve optik alma sistemi atmosferik VOC sisiyle kesişen bir düzlemi kapsamak için döndürülür. Bunun sonucu konsantrasyonun entegre edilebileceği iki boyutlu bir haritadır. Şekil 3.42’de gösterilmiştir.

Kütle emisyonu akışı elde etmek için sis bölümü içindeki konsantrasyon verileri ölçüm düzlemine dikey olarak bildirilen rüzgar hızı ile çarpılmalıdır.

Rüzgar verilerinin bulunabilirliği ve temsil edici olması sayısalştırma belirsizliklerini azaltmak için gereklidir.

Çeşitli yayılmış VOC’lar ve diğer ilgilenilen bileşikler için tipik duyarlılıklar ve maksimum mesafe aralıkları Tablo 3.98’de verilmiştir. Duyarlılıklar 50 m genişlikte bir sis için 200 m aralığında geçerlidir.

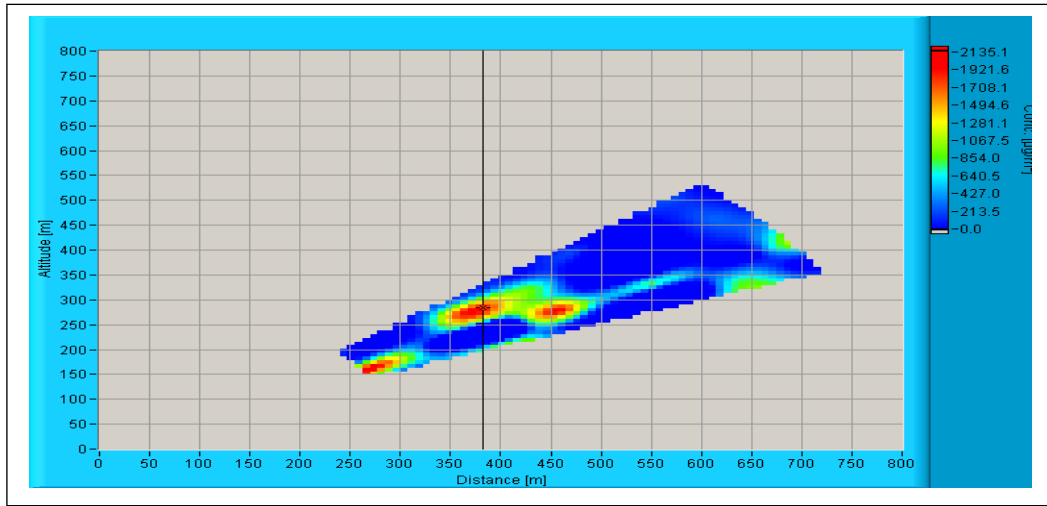
Tablo 3.98: Çeşitli yayılan bileşikler için DIAL duyarlılığı ve azami mesafe

Kızılötesi DIAL sistemi			UV/ Görülür DIAL sistemi		
Tür	Duyarlılık (ppb)	Maksimum aralık	Tür	Duyarlılık	Maksimum aralık
Metan	50	1 km	Benzen	10	800 m
Asetilen	40	800 m	Tolüen	10	800 m
Etilen	10	800 m	Ksilenler	20	500 m
Etan	20	800 m	NO	5	500 m
Yüksek alkanlar	40	800 m	NO ₂	10	500 m
HCl	20	1 km	SO ₂	10	3 km
N ₂ O	100	800 m	Ozon	5	2 km
Metanol	200	500 m	Cıva	0,5	3 km

Çeşitli alan doğrulama ölçümleri yapılmıştır ve aşağıdaki sonuçları vermiştir:

- Kalibre edilen (10 kg/sa) metan kaynağından rüzgar yönünde tekrar edilen DIAL ölçümleri yayılan değer % +/-10 dahilinde aynı çıktı;
- Bir kimyasal tesis içindeki bir pompalanmış emme tüpü örnekleyici dizisiyle kıyaslama alifatik hidrokarbonların DIAL ölçümleriyle % +/- 12 dahilinde ve tolüende % +/- 15 dahilinde aynı çıktı;
- DIAL ve standart nokta örnekleme metoduyla yapılan petrokimyasal depolama tesisindeki VOC emisyon ölçümleri % +/-8 dahilinde aynı çıktı
- Atık gaz yakma ünitesinden (340 kg/sa) SO₂ sisi % -11 dahilinde aynı çıktı;
- gaz türbini enerji santralinden (66 kg/sa) NO sisi % +1 dahilinde aynı çıktı;

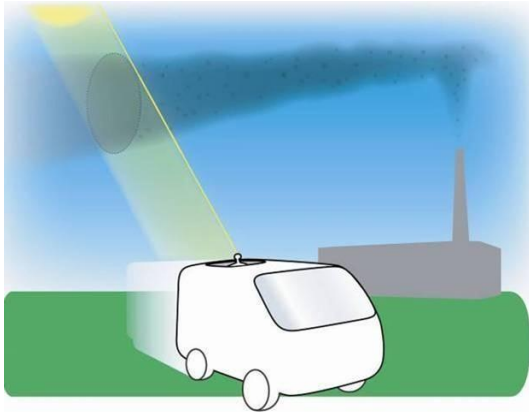
Ancak endüstriyel saha şartlarındaki genel belirsizlik çoğu rüzgar hızı değerlendirmelerinden olan %30-50 civarındadır. Bu belirsizlikte bir azalma DIAL taraması düzeyinde çeşitli yüksekliklerde veya yakınında rüzgar ölçümleri yaparak mümkün olabilir. Tüm kısa vadeli ölçüm tekniklerinde olduğu gibi envanter amacıyla yıllık emisyonlar için değer sağlamak için kestirimler daha fazla hata potansiyeli getirmektedir, özellikle de rafineri VOC kaynaklarının çoğunluğu zamanla önemli emisyon değişikliklerine sahip olduğunda.



Şekil 3.42: DIAL ölçüm sistemi ile elde edilen tipik DIAL konsantrasyon haritası

Solar Okültasyon Akışı (SOF)

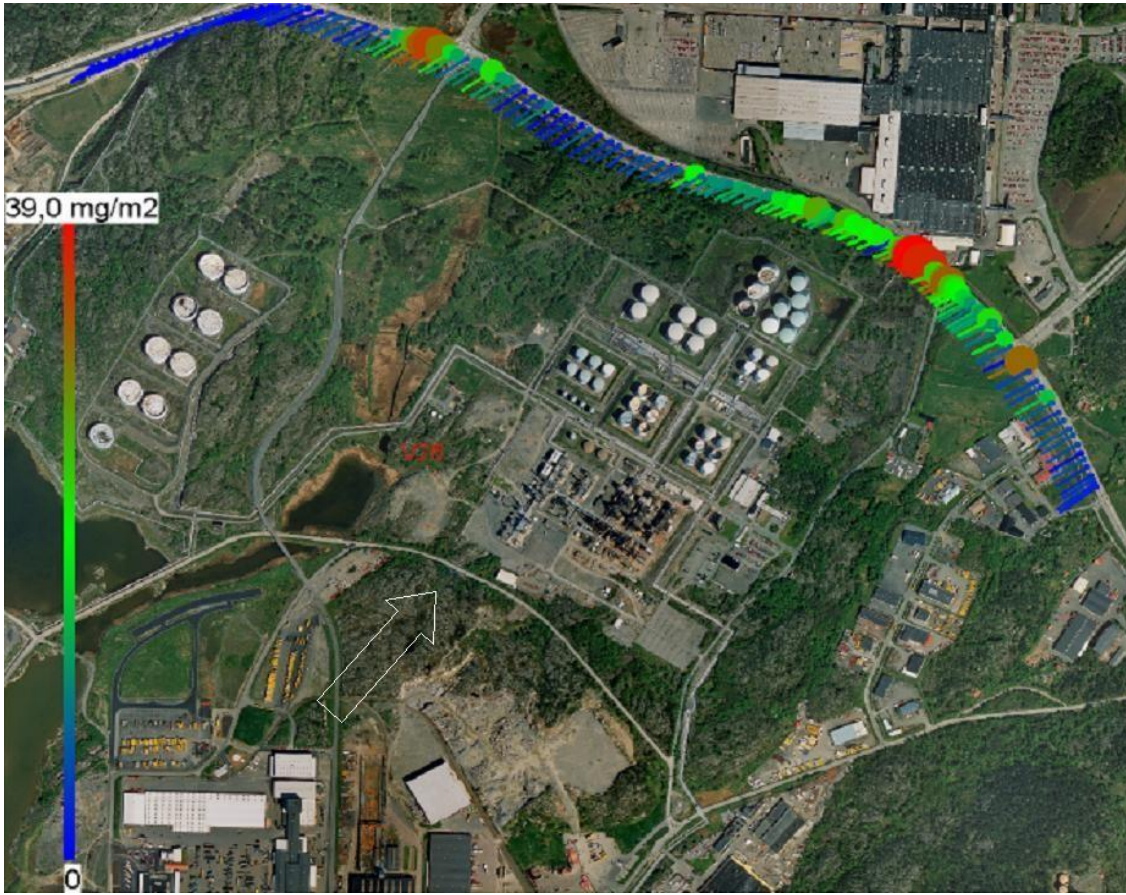
Teknik rüzgar yönüyle kesişen ve VOC sislerinden geçen belli bir coğrafik yol boyunca geniş bantlı IR veya UV/ Görülür güneş ışığı spektrumlarının kaydedilmesi ve spektrometrik Fourier Dönüşüm analizine dayanmaktadır.



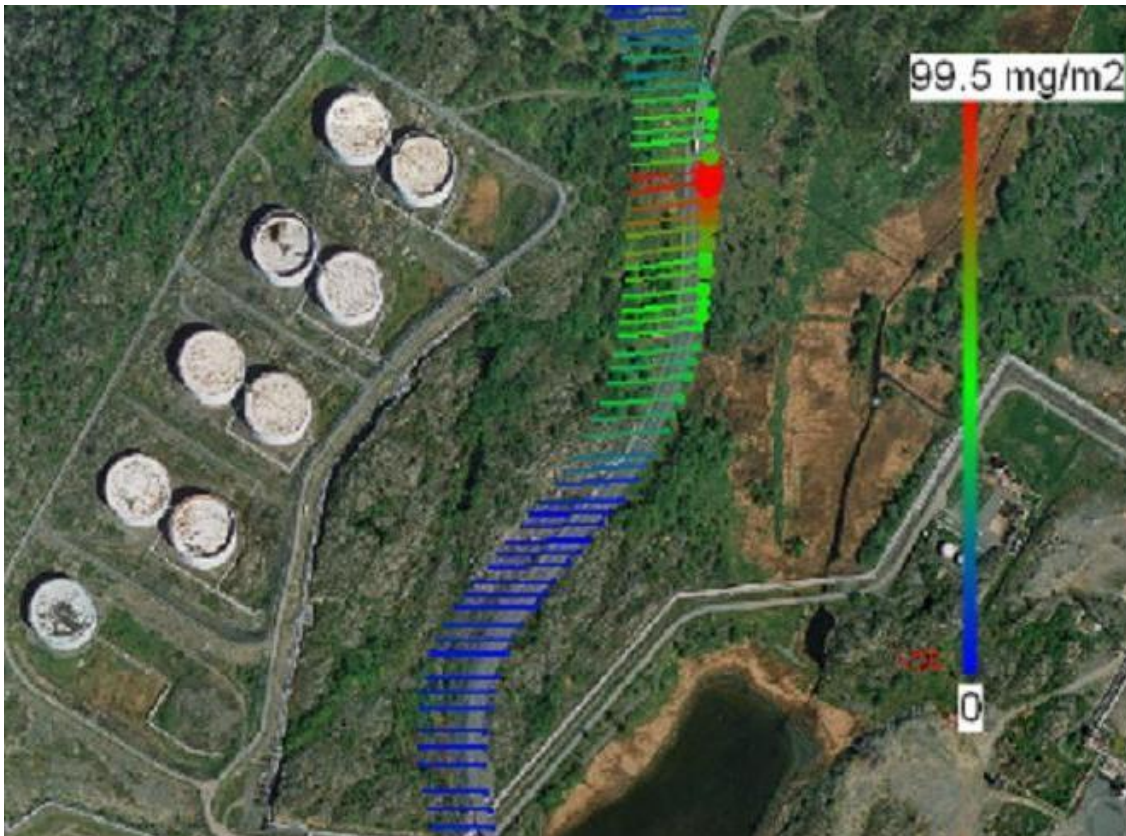
Sistem konumuna bağlı olmaksızın güneş ışığını spektrometreye yansıtan bir solar izleyici ayna ile devamlı olarak yönlendirilir. GPS koordinatlarıyla saptanan kısa mesafeli dilimlerde mg/m^2 'deki yolla entegre konsantrasyonlar güneş ve sistem arasında bulunan çeşitli türler için hesaplanır. Sonuçlar tüm ölçüm yolu için yayılım olana ana alanlar ve ilgili konsantrasyonların genel şeklini veren aynı haritada toplanabilir. Şekil 3.43'te gösterilmiştir.

Spektral geri alma tüm hedef türler için ancak aynı zamanda H_2O ve CO_2 gibi araya giren türler için de literatürden laboratuvarda kaydedilen kalibrasyon spektrumları ölçülen asıl spektrumlara uydurulduğu çok değişkenli analize dayalıdır. Rafineri VOC'larının ana parçasına (kütle olarak) karşılık gelen alkanlar toplanır ancak ortak C-H bağlantısı titreşimine dayanan spektral örtüşmeden dolayı kolayca ayırt edilemez. Aksine bireysel olefinler iyi bir belirginlikle ölçülebilir. Aromatikler doğrudan ölçülemez. İhtiyaç durumunda hedef kaynaktan rüzgar yönünde çeşitli konumlarda kutu örnekleri alınır ve sonuçtaki kütle dağılımı orantılı olarak sisteki eksik konsantrasyonların hesaplanması için kullanılır.

Endüstriyel saha şartlarında sayısallaştırma için genel belirsizliğin [32, Mellqvist et al.2008] %35-40 olduğu değerlendirilmiştir. Bunun çoğu rüzgar (hız ve yön) değerlendirmesi belirsizliği ve geri alma belirsizliğinden (sis kesitinin çıkarılması sırasında geri alınan toplam sütunlar üzerinde enstrümantasyon ve gri alma sabitliğinin birlikte etkisi) kaynaklanır.



Şekil 3.43: SOF ile ölçülen şekilde bir petrol rafinerisinden alkan emisyonlarının genel şekli (beyaz ok rüzgar yönünü göstermektedir)



Şekil 3.44: SOF kullanarak bir rafineri tankındaki yüksek sızıntı depolarının saptanması

Tablo 3.99: Difüze VOC ölçüm tekniklerinin performans, maliyet, avantaj ve sakıncalarına genel bakış

	Saptama limiti	Gösterge maliyetler (EURO)	Avantajlar	Sakıncalar
EN 15446	Sızıntı kaynağında 10 ppm İlişkili kütle akışı için <10 mg/saat Rüzgarla artmakta	Karmaşıklığa bağlı olarak bir detektör için 5000 - 25 000 Kampanya başına 60 000 (2 000) 30000 bileşenli bir yer için Karmaşık bir rafineride mini 6 aylık bir kampanya için 60 000	Düşük saptama limiti Düşük enstrümantasyon maliyeti Tehlikeli/ tıkanmış olanlarda uygulanabilir	Difüze alan kaynaklarında uygulanamaz Doğrudan kütle akışı ölçümü mümkün değil. Ölçülen konsantrasyon üzerinde düşük çoğaltılabilme (standart sapma %50) ve tekrarlanabilirlik (standart sapma %35) Dolaylı kütle akışı hesaplamalarında düşük çoğaltılabilme (standart sapma %40) ve tekrarlanabilirlik (standart sapma %25) Yüksek insan gücü gereksinimi ve işletim maliyeti (araştırmacı başına gün başına 500 bileşen) Sadece merdivenle erişilebilen (tipik olarak %80) bileşenlerde tamamen uygulanabilir.
OGI	0,4 – 60 g/h (<35mK 30 °C'de) Operasyonel şartlara bağlı olarak 3 000 – 10 10 ppm	70 000 – 110 000 bir kamera için	Yüksek hareketlilik Düşük insan gücü gereksinimi (sürveyör başına gün başına 5000 bileşen) Uzak ve erişilemez büyük sızıntı saptama dahil büyük izleme kapsamı Operatörler için sınırlı eğitim gereklidir.	Aktif sistem için arka plan yüzeyi bulunması gereklidir Duyarlılık gerçek termal gradyanlarla ilişkilidir: OGI tekdüze sıcaklık şartlarında daha az etkilidir Patlayıcı atmosferlerde uygulanamaz ancak çalışma planlarına izin altında kullanılabilir; Yağmur ve siste uygulanamaz.
DIAL	50 m genişlikte bir sis için 200 m'de 10 -50 ppbv Toz ve su buharı sisleri içinden artan	Tek bir 1-2 haftalık kampanya veri işleme ve rapor dahil 30 000 - 100 000 civarında mal olur. Cihaz yatırımı >0,2 milyon	İyi bilinen Açık yol 'tek uçlu' sistem güneş yönünden bağımsız Gün ve gece Önemli alan kaynağının yeri yatay düzlem tarama ile saptanabilir (örneğin tank çiftliği) Kalibre edilmiş gaz karışımları kullanarak olası 'boş alan' yerinde kalibrasyon	Sınırlı ticari bulunurluk Lojistik (12 m uzunlukta 7 ila 12 ton kamyon) Ağır yağmur ve sis uygun değil Bireysel nokta kaynakların kesin konumu yok Kütle akış hesaplarının (rüzgar) belirsizliği 'Şipşak' ölçüm: geçici değişiklikler dikkate alınarak tekrar edilmelidir (örneğin tank çiftlikleri) Akış yukarı tarama olmadan (zaman ve lojistik sınırlamalar) Rüzgara karşı kaynaklar aynı zamanda saptanamaz.
SOF	0,5 – 1 mg/m ² 1 kg/sa 50 m mesafeden saptanabilir	Tek bir 2 haftalık kampanya veri işleme ve raporlama dahil 60 00 civarında mal olur Cihaz yatırımı >0,2 milyon	Yeni ama iyi bilinen Tüm tesis tahminlerine iyi adapte olmuş Önemli alan kaynaklarının yeri saptanabilir Kıyaslamayla olumlu meteorolojik şartlarda DIAL'a göre daha basit, çabuk ve ucuz	Sınırlı ticari bulunurluk Sadece gündüz ve güneşli şartlarda Bireysel nokta kaynakların kesin konumu yok Alkan türleri için aralığı çözülmüş veri yok Aromatikler için doğrudan ölçüm yok Kütle akışı hesaplarının belirsizliği (rüzgar + bilinmeyen VOC sisi yüksekliği) DIAL için 'şipşak' ölçüm ve rüzgara karşı kaynaklar

Mevcut ölçüm teknikleri kullanarak tesis ölçeğinde VOC denetleme ve sayısallaştırma

Geleneksel metotların verdiği sonuçlarla (örneğin tank çiftlikleri için TANKS emisyon faktörleri, üretim üniteleri için ilişki eğrileri ile EN 15446 nokta ölçümü) DIAL ve son zamanlarda SOF uzun menzilli taramayı kıyaslamak için 1990'lerden beri ABD ve Avrupa'da birkaç araştırma yapıldı. Genellikle ikinciyile elde edilen sonuçların daha yüksek olduğu görüldü (genellikle 2-5 katı ve bazen daha fazla). Sebepler genellikle aşağıdakilere bağlandı:

- DIAL ve SOF ile elde edilen sonuçlar kısa vadeli ölçümlerden kestirilmiştir ve geleneksel metotlarla yapılan yıllık envanter emisyon tahminleriyle kıyaslanmıştır:
- Geleneksel metotlarla dikkate alınmamış büyük eksik kaynaklar (örneğin bir tank çiftliğinde gazolin karıştırıcıları, soğutma kuleleri, basınçlı proses ünitelerinin uzak bölümlerinde yer alan bilinmeyen sızıntılar, tank temizleme çalışmaları);
- Bazı kilit emisyon faktörleri (örneğin gaz yakma bacaları, ham petrol tankları, gaz yağı tankları, sıcak ağır akaryakıt tankları) ve VOC karışımlarının ortalama kütle kompozisyonu (tanklardan buharlaşan ağır alkanlar) hakkındaki varsayımlarını ciddiye almamak

Ancak birkaç saatlik tipik ölçüm süresiyle kıyasla uzun süreklili bir süre (dört gün) için DIAL'ın kullanıldığı kapsamlı bir araştırma iyi bakım görmüş tankları olan yeni bir tank çiftliğinde DIAL tahminleri ve TANKS kullanılarak yapılan hesaplamalar arasında bir uyum olduğunu göstermiştir.

İsveç'te sınırlı sürelerde (haftalar) SOF ve DIAL ile yapılan ölçümlerin sonuçları yıllar boyunca çok tutarlı olmuştur.

Modern kaçak VOC izleme daha fazla kapsamlı tarama metotları ve gerçek ölçümlere dayanmalıdır. Ayrıca kısa ve uzun erimli optik ve havadan uzaktan tekniklerin getirdiği özel fırsatlarla birlikte bileşen boyutunda geleneksel metotlardaki son gelişmelerden de faydalanabilir.

Rafinerilerden toplam VOC difüze emisyonlarının tesis seviyesindeki denetimi aşağıda açıklanan tamamlayıcı tüm teknikleri kullanarak iyi dengelenmiş bir yaklaşımdan türetilmelidir ve bu, çoğunlukla aşağıdaki adımları kullanarak yapılabilir.

- Sızdıran bileşenlerden kaçak emisyonlar kilit ekipmanın torbalanmasından tesis seviyesinde daha iyi bulunmuş ilişki eğrileriyle veya bu bulunmadığında belli bileşen tipleri için geliştirilmiş ilişki eğrileriyle (örneğin ABD EPA tarafından) ilişkili koklama metotlarını kullanarak titiz bir LDAR programının uygulanması ile değerlendirilebilir. Erişilemeyen kaynaklar bu faktörler kullanılarak EN 15446'da anlatıldığı gibi dikkate alınır.
- Özellikle uzak alanlarda önemli sızdıran bileşenlerin daha kolay ve çabuk saptanması için 'akıllı' LDAR programları dahilinde OGI kameraları getirilerek LDAR önceliklendirmesi ve odaklanmasına imkan vermelidir. Bu, LDAR veya DIAL/ SOF tekniğiyle saptanamayan depolama tankı çatı contaları ve donanımlarından sızıntıların saptanmasını kapsar.
- Hala emisyon faktörlerinden tahmin edilen alan kaynaklarından (örneğin tank çiftlikleri, AAT'ler) kalıcı veya kronik emisyonlar nokta örnekleyiciler (örneğin pompalanmış sorbent tüpleri) veya zaman ilişkisi izleyiciler (TCT) kullanarak gerçek fiziksel ölçümlerle düzenli olarak doğrulanmalıdır.
- Zaman içinde eğilim değerlendirmesinin sonuçlarını kullanan, süregiden LDAR programını karşılaştıran ve güncelleyen SOF ve/veya DIAL kampanyaları gibi tamamlayıcı metotların uygun bir kombinasyonu ile yapılan tesis emisyonlarının düzenli tam taraması ve sayısallaştırılması.

Başvuru literatürü

[32, Mellqvist ve ark.2008], [50, White.2008], [51, Chambers ve ark.2006], [59, TOTAL - Béraud-Dufour, P 2009], [60, ENI - A. Selvaggi 2009], [61, INERIS 2009], [62, CONCAWE 2008]

3.26.1.4 Koku denetimi

Koku potansiyel olarak büyük miktarda kimyasal madde ve bileşiklerin emisyonu ile ilişkilidir. Petrol ve gaz rafinajında bunların aşağıdakiler olması mümkündür:

- **Sülfür** bileşikleri (örneğin hidrojen sülfür, merkaptanlar, sülfidler, disülfidler);
- **Nitrojen** bileşikleri (örneğin amonyak, aminler);
- **Hidrokarbonlar** (örneğin aromatikler).

Bir rafinaj tesisinin çevresindeki koku algısı ve sonuçta bununla ilişkili sıkıntı ve bu sıkıntıyı önleme veya azaltma olasılığı aşağıda vurgulanan çeşitli parametrelere bağlı olacaktır:

- Farklı kaynak ve maddelerin sayısı: farklı maddelerin kombinasyonu sonucundaki koku aynı konsantrasyonda ayrı olarak yayılan maddelerin kokusundan daha büyük bir sıkıntı olarak algılanabilir. Ayrıca başka maddelerle kombinasyon halinde tek bir maddenin karakteristik kokusu tanımayacak şekilde değişebilir.
- Yayılan maddelerin kokusal eşiği: aynı konsantrasyonda (veya kaynaktan mesafede) bazı maddeler diğerleri kaybolduğundan güçlü olarak algılanacaktır. Bir karışım durumunda birleşmiş koku her bileşenin konsantrasyonu kendi eşiğinin altına düşene kadar karışım seyrelirken değişecektir.
- Maruz kalan kişilerin bireysel kokusal kabiliyeti ve subjektif reaksiyonu: bunlara fiziksel duyarlılığın yanı sıra kişisel tercihleri etkileyen psiko-sosyolojik faktörlere bağlı olarak kokular kabul edilebilir veya kabul edilemez olarak görülebilir. Aynı kişi için madde seyreltiğinde koku hoş olurken konsantre olduğunda itici olabilir.

Genel olarak insan burnu petrolün tipik olarak ve daha az derecede gaz rafinaj faaliyetlerinin yaydığı belli maddeler veya bileşiklere çok duyarlıdır. Tablo 3.100 farklı kaynaklara göre seçilmiş değerleri vermektedir. Bu maddelerin çoğunun ve özellikle sülfür bileşiklerinin genellikle çok fena veya sert olarak algılanan kokular ürettiği kaydedilmelidir.

Tablo 3.100: Rafine etme faaliyetlerinde tipik olan bazı maddeler ve bileşiklerin koku eşikleri

Maddeler veya bileşikler		Koku eşikleri	
		Bildirilen aralıklar ⁽¹⁾ (ppm ağırlık)	Tipik ⁽²⁾ (mg/m ³)
Metilmerkaptan	CH ₃ SH	0,000 07— 0,004	0,002 1
Etilmerkaptan	C ₂ H ₅ SH	0,000 008 7 – 0,002	0,002 77
Hidrojen sülfid	H ₂ S	0,000 41— 0,002	0,025 3
Dimetilsülfid	(CH ₃) ₂ S	0,002 2— 0,3	0,005 8
Dietilsülfid	(C ₂ H ₅) ₂ S	0,002— 0,4	0,001 46
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	0,033	0,153
Dietilamin	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0,048	0,567
Benzen	C ₆ H ₆	1,5— 4,7	11,8
Etilbenzen	C ₆ H ₅ (C ₂ H ₅)	0,17— 2,3	7,3
Tolüen	C ₆ H ₆ (CH ₃)	0,33— 50	5,95
o -, m-, p-Ksilen	C ₆ H ₆ (CH ₃) ₂	0,08— 3,7	1,43— 3,77
Daha hafif alkanlar (C ₂ H ₆ dan C ₄ H ₁₀ ya)		>50	>500
Orta seviye alkanlar (C ₅ H ₁₂ dan C ₈ H ₁₈ ya)		>2	>30
Daha ağır alkanlar (C ₉ H ₂₀ 'den itibaren)		<2	<6
⁽¹⁾ [40, Nagata Y 1990], [42, Devos ve ark.1990]			
⁽²⁾ [41, ADEME 2005]			

Rafineriler çevre yönetim sistemlerinin iyi saptanmış bir parçası olarak bir koku yönetim planına sahip olmalıdır (bakınız Bölüm 4.15.1.1). Koku yönetim planı aşağıdaki unsurlardan hepsini içermelidir:

- Bir koku yönetim stratejisi;
- Koku denetimi yapmak için protokoller;
- Saptanmış koku olaylarına müdahale için bir protokol;
- Kokuyu karakterize etmek ve bu kokularla ilişkili ortadan kaldırma ve/veya azaltma önlemleri uygulamak için tesisteki kokuların yerini, yapısını, emisyonunu ve dağılımını saptamak için tasarlanmış bir koku önleme ve ortadan kaldırma planı;
- Bu program içinde yapılacak tüm faaliyetler için bir uygulama çizelgesi;
- Planın sonuçlarını yönetime düzenli olarak bildirmek için raporlama prosedürleri;
- Planı düzenli olarak güncelleme için bir inceleme programı.

Kokulu bileşikler genellikle VOC'lar ve sülfür ve nitrojen bileşikleri olduğu için Bölüm 4.23'te, açıklanmış olan çeşitli önleme, azaltma teknikleri özellikle kaçak emisyonlara uygulandığında koku kirliliğini önler ve sınırlandırır. Ayrıca ana koku yönetimi ve arıtma tekniklerine genel bir bakış CWW MET-Ref'te bulunmaktadır [6, COM 2003].

Aşağıdaki bölümler petrol rafinaj sektöründe en uygun olabilecek özel tekniklere odaklanmaktadır.

3.26.1.4.1 İnsan denetçilerle dinamik olfaktometri

Tanım

Koku konsantrasyonu eğitilmiş insan denetçiler ve panelistlerin bir heyeti tarafından saptanır. Koku konsantrasyonu Avrupa standardı EN 13725-2003'e göre ölçülür. Bu ölçüm metodunun temeli ilgili kokulu madde hakkında ön bilgiden bağımsız olarak kokunun kişinin koku eşiği aşılmışsa bir kişi tarafından saptanabileceğidir.

Kokulu maddelerin gaz örnekleri örneğin toplanması için kullanılan pompalama sistemi ile kirlenmesini önlemek için özel torbalar kullanılarak yerinden toplanır. Koku konsantrasyonu olfaktometri ile saptanır, yani seçilmiş ve taranmış insan deneklerden oluşan bir heyete örneği sunarak, konsantrasyonu %50 saptama eşiğinde (yani koku test heyetinin %50'si tarafından zar zor algılanabildiğinde) seyreltme faktörünü saptamak için örneği kokudan arınmış gazla seyrelterek değiştirerek. Koku konsantrasyonunun sayısal değeri koku eşiğine ulaşmak için gerekli seyreltme faktörüne eşittir. Birimi Avrupa Koku Birimidir (oue). Bu nedenle koku eşiğindeki koku konsantrasyonu 1 oue'dir.

Heyetin üyesi olan kişiler örneğin koku algısına duyarlılıkları gibi belli gereksinimleri karşılamalıdır. Bu gereksinimi doğrulamak için kullanılan ana heyet kalibrasyon gazı n-Butanoldur. Gereken kesinlik seviyesini sağlamak için koku konsantrasyonu altı ila sekiz üyeden oluşan bir heyet tarafından saptanır. Heyet üyelerini ortam çevresindeki kokulardan ayrı tutmak için laboratuvar iyi havalandırılmış olmalıdır. Örnekler örnek alımından sonraki 24 saat içinde analiz edilmelidir.

Elde edilen çevre faydaları

Bu metot iyi konulmuş bir koku yönetim planı (OMP) için gerekli girdiyi sağlar.

Çapraz-medya etkileri

Yok

Operasyonel veriler

Veri ibraz edilmemiştir.

Uygulanabilirlik

Teknik hem yeni hem mevcut tesislerde tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

Bir analiz için bildirilen maliyet 300-400 EURO aralığındadır. Heyet üyesi eğitimi dahil tam araştırmanın maliyeti 50 000 EURO civarındadır (İspanya'da rafineri).

Uygulamadaki itici güç

Bu teknik koku sıkıntısı sorun olduğunda veya endüstriyel tesisin yakınlarında şikayetler olduğunda kullanılır.

Örnek fabrikalar

Bu tekniğin çeşitli kamu ve endüstriyel faaliyetlerde (örneğin belediye atık su arıtma tesisleri, atık bertarafı, hayvan yan ürünleri üretimi) başarıyla kullanıldığı bildirilmiştir

Başvuru literatürü

[41, ADEME 2005], [43, INERIS 2009].

3.26.1.4.2 Bölge sakinleri komitesi tarafından koku denetimleri

Tanım

Koku sıkıntısı algılanan sıkıntıyı değerlendirmek için farklı anket teknikleri kullanılarak bir bölge sakini komitesi tarafından değerlendirilir. Anketler düzenli olarak doldurulur ancak sadece gönüllü olarak. Cevaplar asıl emisyon kaynakları ve anlatılan sıkıntı arasındaki bağlantıyı bulmak için meteorolojik şartlarla ilişkilendirilir.

Temel veya bir ön adımda cevap verenlerin çok puanlık bir ölçekte koku algısını, kaliteyi ve sıkıntı seviyesini değerlendirmesi istenir. Örnek olarak geleneksel bir beş puanlık ölçek aşağıdaki derecelendirmeleri içerebilir:

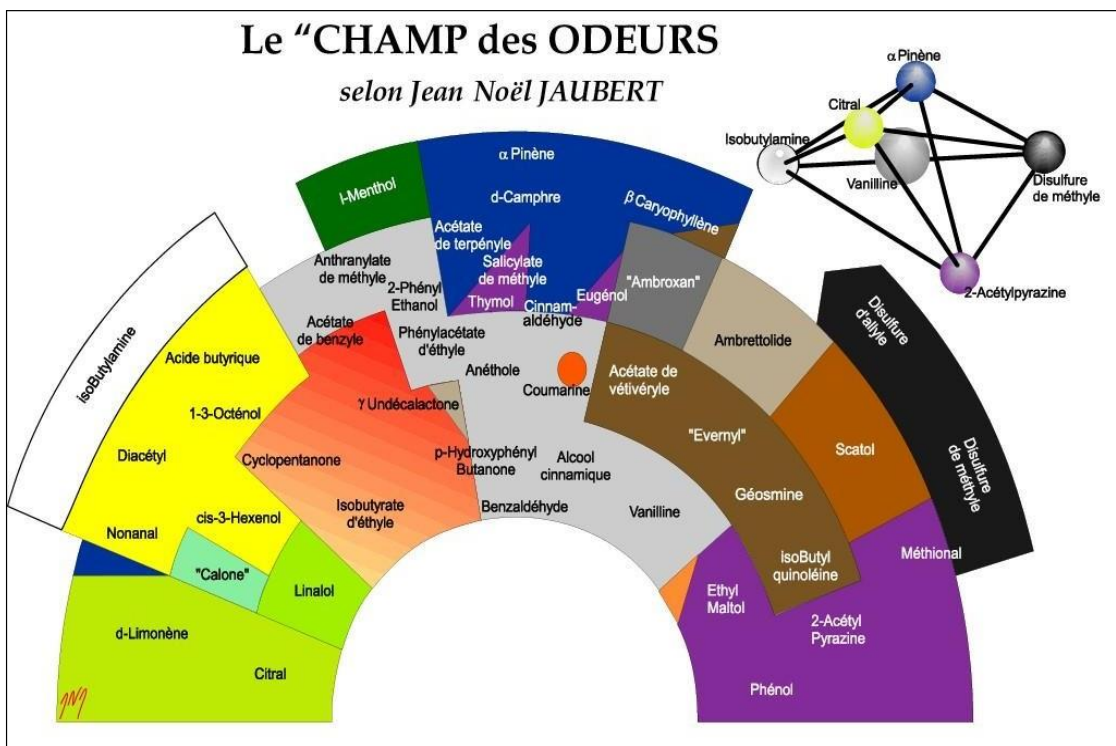
‘Kesinlikle rahatsız edici değil’, ‘biraz rahatsız edici’, ‘rahatsız edici’, ‘çok rahatsız edici’, ‘aşırı rahatsız edici’.

İkinci bir adım olarak özel eğitimden sonra bölge sakinleri baskınlıklarına göre organize edilmiş (örneğin amin, kükürtlü, pirazin) kokulu molekül koleksiyonundan tesisin koklama tanımlamasını da oluşturabilir. Bunlardan ‘Le Champ des Odeurs®’ (IAP Sentic tarafından geliştirilmiş) olarak adlandırılan bir tanesi Fransa’daki Sen halisindeki endüstriyel alanda 1998’den beri kullanılmaktadır [47, AIR NORMAND 2006]. Alan koku profilleri aşağıdaki gibi dağıtılmış bireysel başvuru kokularına göre saptanır, bakınız Şekil 3.45.

Bir araştırma yapılması istatistiksel bir analiz yapmak için yeterli cevap veren olmasını gerektirir. Temsili örnekleme gözlemleri (uzayda ve zamanda) nüfus yoğunluğu ve hakim rüzgarın yönü ve hızını dikkate alarak elde edilir. Teorik etki mesafesi (koku yayılım modellemesiyle belirlenen) de örnekleme doğrulaması için kullanılabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Bu teknik koku sıkıntısının meydana geldiği şartları daha iyi bilmeye ve anlamaya imkan verir. Sonuçlar koku sıkıntısını azaltmak için tesis konfigürasyonunu ve operasyonlarını ayarlamak için kullanılabilir ve koklama etkilerini sınırlamak için değerlendirilmesi gereken parametreler saptanabilir. Bölge sakinlerine tavsiyeler önerilebilir ve dağıtılabilir; örneğin karakteristik meteorolojik şartlar altında kaçınılacak özel uygulamalar ve Bir sıkıntı olarak saptanan ve yeni uyarlanmış önleme tedbirleri veya azaltma teknikleri gerektiren ana kaynaklar. Bu, potansiyel olarak kokuya maruz kalan yerel topluluğun hazırlıklı olması, katılımı ve tepkisini iyileştirir.



Şekil 3.45: Koku profili belirlenmesi için metodolojide kullanılan başvurular

Ayrıca teknik önceki denetleme kampanyalarında yapılan koku azaltma faaliyetlerinin etkinliğini ve verimliliğini kontrol etmekte kilit bir rol oynayabilir. Örneğin Port-Jérôme’da (2006) ExxonMobil rafinerisi civarında yapılan en son koklama profili ilk kampanyalarla (1998) kıyasla %20 koku azalması saptayarak bölge sakinlerinin kendi başına bu dönemde rafineri

ve yakındaki tesisler tarafından uygulanan koku azaltma eylem planlarından elde edilen sonuçların açık bir sayısallaştırılmasını yapmalarına imkan verdi.

Çapraz-medya etkileri

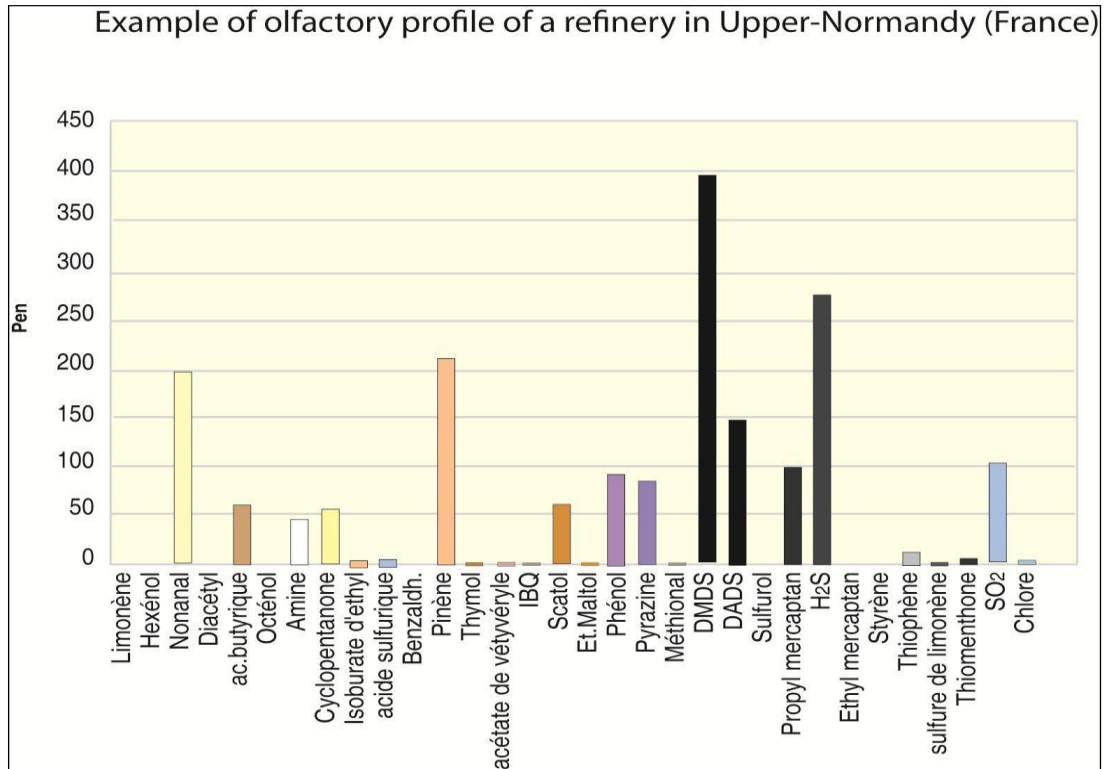
Bu teknikle ilişkili hiçbir çapraz medya etkisi yoktur.

Operasyonel veriler

Araştırma kampanyaları oldukça çok zaman (altı ay ila bir yıl) sürebilir ve sayısız gözlem ve mekansal bazda uygun şekilde örnekleme için yeterli bölge sakini gerektirebilir. Sonuç olarak aşağıdakileri sağlamak için yönlendirme kaynakları düzene sokulmalıdır:

- İlgili istatistiksel analizi yapmak için yeterli gönüllü;
- Birkaç aydan bir yıla kadar sürecek minimum bir dönem sırasında muhatapların motivasyonu ve ideal olarak aynı komiteyi birbiri ardından birkaç kampanyada tutmak için daha da uzun bir süre;
- Tüm verilerin dikkatli çapraz analizi.

Port-Jérôme'deki (Rouen, Fransa) ExxonMobil rafinerisinde özel koku saptama ve tesis tanımlaması için bölge sakinlerinin tipik eğitimi dört ila beş ay içinde 72 saat sürdü. Rafineri kadrosundan 12 dahili 'burun' ile birlikte çevrede yaşayan 30 harici gönüllü 'burunu' kapsadı. Rafinerinin koku profili Şekil 3.46'da gösterilen şekilde saptandı.



Şekil 3.46: Port-Jérôme (Fransa)'daki ExxonMobil rafinerisinin koklama profili

Tamamlayıcı metotlar (özellikle Bölüm 3.26.1.4.1'de anlatılan dinamik olfaktometri gibi) sıkıttıdan sorumlu olan koku kaynaklarını saptamak için algılanan kokuyu nitelendirmek ve anlatmak için kullanılabilir. Bu tekniği uygulamak gönüllüler için bir eğitim programı oluşturmayı ve düzenli bilgilendirmeleri içerir.

Uygulanabilirlik

Teknik hem yeni hem mevcut tesislerde tamamen uygulanabilir. Bir örnek olarak 60'dan fazla endüstriyel şirket şimdiye kadar koklama tanımlamasını belirlemek üzere ve Seine halici endüstriyel bölgesinde koku etkilerinin düzenli olarak izlenmesini sağlayacak.

Ekonomi

Gönüllülerin bulunması, anketlerin yönetimi (posta ile, İnternet veya telefonla), doldurulan anketlerin analizi ve bölge sakinleri ve diğer paydaşlara sonuçların sunumu için olan toplantının yönetimi dahil (özel koku saptama eğitimleri hariç) koku anketi için teknik 6 aylık bir araştırma için 20 000 - 30 000 EURO aralığındadır.

Bunların hepsi dışarıdan bir danışmanlık şirketi tarafından idare edilebilir. Gereken ekipman genellikle 10 000 EURO maliyetle bir PC, istatistik yazılımı ve bir meteoroloji istasyonunu kapsar.

Uygulamadaki itici güç

Bu teknik iyi yapılmış bir koku yönetim planı (OMP) için gerekli girdiyi sağlamak için koku sıkıntısı ağır bir sorun olduğunda kuruluşlarda kullanılır. Şikayetleri çözmek ve işletici ve bölge sakinleri arasında yapıcı bir ilişki geliştirmek ve sürdürmekte yardımcı olur.

Örnek fabrikalar

Tekniğin Fransa'da özellikle petrol ve petrokimyasal tesislerinin çalıştığı birkaç endüstriyel alanda kullanıldığı bildirilmiştir.

Başvuru literatürü

[44, INERIS 2009], [47, AIR NORMAND 2006], [49, ExxonMobil 2009]

3.26.2 Suya salınımların izlenmesi

Suya salınan emisyonların sürekli izlenmesi ve debiyle orantılı örnekleme yapılması her zaman tercih edilebilir bir yöntem olsa da, düşük debiler (saniyede 1 litreden daha az) için sabit aralıklı ya da süreli orantısız örnekleme yönteminin kullanılması da mümkündür.

Debi, pH, sıcaklık, TOC (KOİ/BOİ yerine) ile ilgili olarak kontrollü sulara ve kanalizasyon sistemlerine salınan proses akışkan atıkları yaygın bir biçimde izlenmektedir. Alınan numuneler ayrıca, KOİ, BOİ, hidrokarbon, yağ, amonyaklı ve toplam nitrojen, askıda katı maddeler, fenoller, sülfidler, çözünmüş oksijen, fosfanatlar, nitratlar, nitritler, metaller (tipik olarak Cd, Hg, Cr, Ni, Zn, Cu, As) gibi uygun diğer parametreler için de izlenmektedir. Ölçüm sıklığı risk değerlendirmesine ve yerel koşullara bağlı olarak genellikle günlük, haftalık ya da aylıktır.

Rafinerilerden atık su deşarjı denetimindeki bir problem analitik metotla ilgilidir. Örneğin petrol karbonhidratları (yağ) analizi için açık bir kıyaslamayı engelleyen tamamen farklı sonuçlar veren birçok farklı metot (örneğin GC-MS, IR bir dalga boyu, IR iki dalga boyu, gravimetrik) vardır. Analitik metotları birleştirilmesi veya tercih edilen standart bir metoda kalibrasyon bu sorunu engelleyebilir.

3.26.3 Katı atıkların izlenmesi

Oluşan atıkların miktarı ve bileşimi (belirtilen maddeler dahil) tipik olarak kayıt altına alınmaktadır. Buna ek olarak, işletmeciler, salınımların elleçlenmesini, atılmasını ve uygun bir biçimde bertaraf edilmesini açıklayan ve atıkların nasıl biriktirileceğine ve atık depolama işlemlerin nasıl denetleneceğine ilişkin talimatlar içeren yazılı prosedürleri izlemektedir. Atıkların analiz sıklığı sahaya ve/veya prosese spesifiktir.

3.26.4 Toprak ve yeraltı suyu izlemesi

Yeraltı suyu önemli bir kaynaktır ve bozulma ve kirlenmeden korunur. Avrupa’da Su Çerçeve Direktifi (su politikası alanında Topluluk eylemi için çerçeveyi getiren 2000/60/CE) ve kardeş Direktif (yeraltı suyunun kirlenme ve bozulmaya karşı korunması hakkında 2006/118/CE) kanalıyla yer altı suyunun korunması ele alınır.

Yeraltı suyu kirleticiler için önemli bir taşıma yolu olduğu için kirlenmenin kaynağı olabilecek endüstriyel tesisler çevresinde bir yeraltı suyu denetleme ağı uygulanması gereklidir. Bu nedenle bu çevre alanının korunması yeraltı suyu kirlenmesine yol açabilecek dökülmelerin önlenmesi ve öngörülmeleyen olayları ele almak için bir müdahale planını içeren konunun çevre yönetim planına birleştirilmiştir.

Ayrıca düzenli olarak yeraltı suyu kalitesi ve miktarı hakkında veri toplanması dikkat edilmeyen kazalar veya kronik kirlilik durumunda uyarı olarak yardımcı olur ve gerekirse düzeltici kontrol önlemlerine imkan verir. Ek olarak tesisin sınırlarına ulaşmadan önce veya komşu tesislerden tesise girmeden önce yeraltı suyu kirlenmesini uyarmak için tesisin sınırları içinde bir yeraltı suyu izleme sistemi kurmak normal uygulama olarak görülür. Toprak ve yeraltı suyu izlemenin bir örneği aşağıda Ek 8.5’te verilmiştir.

4 MET'İN BELİRLENMESİNDE GÖZ ÖNÜNE ALINACAK TEKNİKLER

Bu bölüm bu belgenin kapsamı içindeki faaliyetlerde yüksek seviyede çevre koruması elde etme potansiyeli olduğu düşünülen teknikler (veya bunların kombinasyonu) ve ilgili denetimi açıklamaktadır. Anlatılan teknikler hem kullanılan teknolojiyi hem de tesislerin tasarlandığı, yapıldığı, sürdürüldüğü, işletildiği ve hizmetten çıkartıldığı şekli içerecektir.

Çevre yönetim sistemleri, prosesle birleşmiş teknikleri ve boru çıkışı önlemleri kapsamaktadır. Kullanım ve yeniden kullanımı optimize ederek ham madde tüketimi, su ve enerji tüketiminin azaltılmasının yanı sıra atığın en aza indirilmesi ve geri dönüşümü dahil atık önleme ve yönetimi de göz önüne alınmıştır. Anlatılan teknikler ıslah önlemlerinin yanı sıra kazaların çevreye sonuçlarını önlemek veya sınırlamak için önlemleri de kapsar. Normalden başka işletim şartları (çalışmaya başlama ve kapatma operasyonları, sızıntılar, arızalar, anlık kesinti ve operasyonların nihai bitişi gibi) altında emisyonları önlemek veya azaltmak için alınan önlemleri de içerir.

Direktifin Ek III'ü MET'i belirlemek için birkaç kriteri listeler ve bu bölümdeki bilgiler bu düşünceleri ele alacaktır. Her teknik hakkında bilgiyi özetlemek, tekniklerin kıyaslamasına imkan vermek ve Direktifteki MET'in tanımına karşı değerlendirmek için olabildiğinden Tablo 4.1'deki standart yapı kullanılmıştır.

Bu bölüm sektörde uygulanabilecek tekniklerin tam bir listesini sağlamamaktadır. Bireysel bir tesis için MET'in belirlenmesinde düşünülebilecek başka teknikler olabilir veya geliştirilebilir.

Tablo 4.1: Bu bölümde anlatılan her teknik için açıklaman

Bölüm içindeki başlıklar
Tanım
Teknik tanım
Elde edilen çevre faydaları
Çevre performansı ve operasyonel veriler
Çapraz-medya etkileri
Uygulanabilirlikle ilgili teknik düşünceler
Ekonomi
Uygulamadaki itici güç
Örnek fabrikalar
Başvuru literatürü

Bu bölüm rafineri sektöründeki mevcut en iyi tekniklerin belirlenmesi için ana arka plan bilgileri olarak görülmelidir (Bölüm 5) Genellikle kullanılmaz olmuş olarak görülen teknikler dahil edilmemiştir. Ayrıca bu bölüm rafineri sektöründe uygulanan ve Bölüm 2'de anlatılan tüm teknikleri içermez. Sadece iyi çevre performansı olan teknikler buraya dahil edilmiştir.

Üretim, önleme, kontrol, en aza indirme ve geri dönüştürme prosedürleri/ teknikleri bu bölümde ele alınmıştır. Bu teknikler/ prosedürler diğerlerinden daha az kirleten üretim teknikleri kullanmak, çalışma şartlarını değiştirme, materyal girdilerini azaltma, prosesleri yan ürünleri yeniden kullanmak için yeniden yapılandırma, yönetim uygulamalarını iyileştirme veya toksik kimyasalların yerine başkalarını koyma gibi bir çok şekilde yürütülebilir.

Bu bölüm genel olarak endüstri içinde ve özellikle rafineri endüstrisinde uygulanan bazı genel ve özel kirlilik önleme ve kontrol ilerlemeleri hakkında bilgi sağlamaktadır.

Daha önceki 2. ve 3. Bölümlerde olduğu gibi, bu bölümün her bir kısmı bir rafineri prosesini ya da faaliyetini ele almakta olup MET'in belirlenmesinde dikkate alınması gerekli görülen proses ve azaltma tekniklerini içermektedir. Eğer bir proses/ aktivite için farklı teknikler geçerliyse bunlar ilgili proses aktivitesi bölümünde ele alınmıştır. Bu bölümdeki 4.2'den to 4.22'ye kadar olan bölümler aynı şekilde yapılandırılmıştır. Bu bölümlerin her biri ilk olarak bahsedilen proses/ aktivite bölümü için geçerli kirlilik önleme primer tekniklerini ve ikinci olarak proses/ aktivite için olan emisyonları azaltmak için geçerli olabilecek boru sonu (EOP) tekniklerini kapsamaktadır. EOP teknikleri geçerli tekniklerin sırasına açıklık getirmek için medya/ kirletici kategorilerine ayrılmıştır. Bazı durumlarda kullanılacak EOP teknikleri çoktur.

Bu bölümün sonunda atık gaz, atık su ve atık yönetimine uygulanan EOP tekniklerini içeren üç bölüm vardır. Bu bölümler bazı başka EOP proseslerinin yanı sıra birden fazla rafineri prosesi/ aktivitesinde uygulanabilecek EOP tekniklerinin tanımlarını içerir. Sonuç olarak bu bölümde görülebilecek EOP teknikleri Bölüm 4.23, 4.24 ve 4.25'e dahil edilmiştir ve aktiviteler/ prosesler bölümüne dahil edilmemiştir.

4.1 Genel Bakış

Tablo 4.2 anlatılan her rafineri aktivitesi veya proses için belgede ele alınan teknik sayısını vermektedir. Bu teknikler dört kategoriye bölünmüştür. Bu tabloya dahil edilen sayılar gösterge değildir ve alt bölümlerin basit bir anlatımı değildir. Görüleceği gibi bazı alt bölümler birden fazla teknik içerir. Bu tabla sadece hangi aktiviteler/ proseslerin çevre bakış açısından (örneğin enerji sistemleri, depolama ve elleçleme, entegre yönetim, katalitik parçalama, koklaştırma) daha önemli olduğu hakkında bir ilk gösterge olarak belgenin her bölümünde ele alınan teknik sayısına bir genel bakış vermeyi amaçlamaktadır.

Tablo 4.2: Bölüm 4’te ele alınan teknik sayısı (veya teknik ailesi)

Bölüm kısmı	Aktivite/ proses	Aşağıdakilere uygulanan teknik sayısı		Toplam
		Üretim ve önleme	Boru sonu	
2	Alkilasyon	3	-	3
3	Baz yağı üretimi	8	2	10
4	Bitüm üretimi	2	5	7
5	Katalitik parçalama	6	11	17
6	Katalitik reformasyon	1	3	4
7	Koklaştırma prosesleri	21	12	33
8	Soğutma sistemleri	3	-	3
9	Tuz giderme	13	4	17
10	Enerji sistemi	57	8	65
11	Eterleşme	3	-	3
12	Gaz ayrıştırma prosesleri	2	-	2
13	Hidrojen-tüketen prosesler	4	-	4
14	Hidrojen üretimi	4	-	4
15	Entegre rafineri yönetimi	13	-	13
16	İzomerleştirme	2	-	2
17	Doğal gaz tesisleri	15	6	21
18	Polimerleştirme	3	-	3
19	Primer damıtma ünitesi	21	2	23
20	Ürün arıtma	4	-	4
21	Rafineri malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi	21	-	21
22	(Viskozite Azaltma) Visbreaking ve diğer termal çevrilmeler	3	1	4
23	Atık gazı en aza indirme ve arıtma	5	22	27
24	Atık su arıtımı	8	17	25
25	Atık yönetimi	12	2	14
	TOPLAM	234	95	329

4.2 Alkilasyon

MET'in belirlenmesinde üç alkilasyon prosesi dikkate alınmıştır: hidroflorik asit (HF), sülfürik asit (H_2SO_4) ve katı asit prosesi. Üçüncü tekniğin hala yeni bir teknik olduğu düşünüldüğünden Bölüm 6'da anlatılmıştır.

4.2.1 Hidroflorik asit alkilasyon prosesi

Tanım

Bu prosenin kısa bir açıklanması Bölüm 2.2'de bulunabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Sülfürik asit prosesiyle kıyaslandığında HF alkilasyon prosesinin ana avantajları atık oluşumunu ve bertarafını en aza indiren HF rejenerasyonu ve enerji ve soğutmanın daha az tüketiminin yanı sıra daha düşük asit katalizörü tüketimidir.

Çapraz-medya etkileri

Akışkan atık gazları

HF'nin yoğunlaşmayan gaz akışından giderilmesi için alkali solüsyon (NaOH ya da KOH) kullanılarak gaz yıkama işlemi uygulanması gereklidir. Yoğunlaşmayan gaz akışının hidrojen florür içeriğini en aza indirmek için asit giderici nötrleştirici uygulanır. 1 mg HF/Nm³'ten daha az konsantrasyonlar elde edilebilir. Hava tahliye gazı rafinerinin yakıt gazı sistemine değil gaz yakma bacasına geçmelidir. Bunun için genellikle ayrılmış bir gaz yakma bacası/ baca tutulur ancak gazın kompozisyonuna bağlı olarak ayrılmamış bir gaz yakma bacası/ bacadan çıkarılabileceği bildirilmiştir (örneğin bir İspanyol rafinerisindeki çalışma). Bu proseste ayrıca kaçak emisyonlar da oluşmaktadır.

HF oldukça korozif bir madde olduğundan ve gerek sıvı gerekse de buhar halindeyken deriye, gözlere ve muköz membranlara yakıcı etkide bulunmasından dolayı son derece tehlikeli bir bileşiktir. Dolayısıyla, bu maddenin depolanması ve elleçlenmesinde ilgili tüm güvenlik kurallarına uyulması gerekir.

KF (ya da NaF) nötrleştirme prosesi sırasında oluşmaktadır. Harcanmış solüsyon depolanır ve bunun ardından da kireçle yenilenmesi gerekir. Yenilenen KOH geri dönüştürülür ancak NaOH tipik olarak geri dönüştürülmez. CaF_2 ise düzenli aralıklarla sistemden temizlenir ve sıklıkla bir çöp depolama sahasına gönderilerek bertaraf edilir. Ünitenin nötrleştirme havuzunda duman oluşabilecektir. Bu kokulu gazların yakın çevreye yayılmasını önlemek için, nötrleştirme havuzları sıkıca kapatılır ve çevreye rahatsızlık verebilecek maddelerin giderilmesi için bir gaz yıkama ünitesiyle teçhize edilir.

Su

HF alkilasyonu akışkan atıkları, rafineri akışkan atıkları içinde asit uzanımlarına neden olabilen atıklardandır ve nötrleştirme arıtma sistemi üzerinde çevrim-içi pH izleme gibi yüksek standartta bir denetim sistemi uygulanması gerekir. HD asiti içeren akışkan atık, kireç (CaO - $Ca(OH)_2$), $AlCl_3$ ya da $CaCl_2$ ile arıtılabileceği gibi bir çöktürme havuzunda ayrıştırılan, istenilen (çözünmez) CaF_2 or AlF_3 'ün elde edilmesi için bir KOH sisteminde dolaylı olarak nötreleştirilebilecektir. Yüzeyde yüzen likör su arıtma prosesine akmaktadır. KOH yeniden kullanılmak üzere yeniden üretililebilecektir. Bu arıtma işleminden sonra, yüzeyde oluşan süzüntü hala 10 – 40 ppm'lik F ve bir miktar hidrokarbon içeriyor olacaktır ve AAT ünitesine gönderilecektir. Sulu çözeltiden yeniden kullanılmak üzere KOH üretililebilecektir.

Atıklar

HF prosesi aynı zamanda katran (polimerik malzeme) da oluşmaktadır, ancak bu katranlar esas itibarıyla HF içermemektedir. HF-içeren katranlar (kireç ya da alümina ile) nötrleştirilmekte ve sahip olduğu keskin koku nedeniyle yakılarak ya da bir akaryakıt bileşimiyle karıştırılarak bertaraf edilmektedir. Bununla birlikte, gelişen teknoloji ve dahili asit yenileme gibi özel uygulama teknikleri bu sıvı atık akışını önemli miktarda gidermektedir.

Sistemin gerektiği gibi çalıştırılmaması (asitin aşırı soğuk olması, asit çöktürme seviyesinin yanlış ayarlanması, reaktör basıncının gerekenden düşük olması, asit geri dönüştürme hızının aşırı derecede yüksek olması, düşük i-bütan ya da asit derişimi, yüksek reaktör sıcaklığı ve yanlış karıştırma) oluşan atık miktarını artırmaktadır.

Operasyonel veriler

HF'nin olası korozyon ve toksik özelliklerine karşı, özel mühendislik tasarımı ve özel imalat malzemeleri, ileri proses denetimi ve sıkı güvenlik tedbirleri, kişisel koruma ekipmanları ve bakım uygulanması gereklidir. Bu tedbirler şunları içerecektir:

- Pompalar ve valf gövdeleri gibi asit içeren ekipmanlar üzerinde özel sızdırmazlık elemanlarının tespit edilmesi;
- Asitli alanlara giden personel tarafından giyilecek olan özel güvenlik elbiseleri;
- Operatörün kapsamlı bir eğitimden geçirilmesi;
- HD buharından oluşan bulutların kaza eseri yayılmasını önlemek ya da bu tür bir emisyonun etkilerini azaltmak için bu tür bir sistemin tasarımına özel üniteler dahil edilmelidir (ör: su püskürtmeli fıskiye (yağmurlama) sistemleri, asit envanterinin azaltılması, HF tespit sistemleri, yalıtım valfleri, hızlı asit aktarma sistemleri). Sızıntı tespiti için, sürekli hava analizörlerine ve görüntülü denetlemeye alternatif olarak borular ve flanşlar üzerinde HF'ye duyarlı renklerin kullanılması uygun olacaktır. HF asitlerinin aerosol oluşumunun potasyum olarak azaltılması da katkı maddesi bazlı bir sistem kullanarak gösterilmiştir. Uzun süreli devreden çıkarmalarda drenaj sisteminden ve/veya havuzlardan koku yayılmaması için tesisin bakımı ve temizliği sırasında özel tedbirler alınmalıdır.

Herhangi bir kaza meydana gelmesi halinde buhar basıncını azaltmak ve HF'nin atmosfere salınma miktarını en alt düzeye indirmek için (katkı maddelerinin kullanılması gibi) yukarıda söz edilen geliştirmeler halihazırda test edilmiştir. Bunun kötü yanı şudur ki katkı maddelerinin elleçlenmesi ve geri dönüştürülmesi prosesin karmaşıklık derecesini artırmaktadır.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir

Ekonomi

Tablo 4.3 HF alkilasyonu için yatırım ve üretim maliyetinin özetini göstermektedir. Bertaraf maliyetleri dahil edilmemiştir.

Tablo 4.3: HF alkilasyon ünitesi için yatırım ve çalıştırma maliyeti örnekleri

Maliyetler	Tahmini monte edilmiş maliyet (3. Çeyrek 1995)	Yeni HF tesisi (1999)
Yatırım maliyeti		
Kapasite (kt alkali/ yıl)	348	160
Yatırım Maliyetler (EURO milyon)	25,6	35
İşletim maliyeti (EURO/ ton alkali)		
İşçilik	0,016	
Yan hizmetler	0,066	
Kimyasal tüketimi, laboratuvar ödeneği, Bakım, vergiler ve sigorta	0,056	
Toplam doğrudan işletim maliyetleri	0,138	

Uygulamadaki itici güç

Alkilasyon ünitesi benzinin oktanını artırmak için kullanılan bir rafineri prosesidir. Hfden dolayı güvenlik gereksinimleri bu proses için ana çevresel itici güçtür

Örnek fabrikalar

HF alkilasyonu çok yaygın olarak kullanılır.

Başvuru literatürü

[164, Noyes 1993], [175, Meyers 1997], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001]
[240, Hommeltoft 2000].

4.2.2 Sülfürik asit alkilasyon prosesi

Tanım

Prosesin kısa bir açıklanması Bölüm 2.2’de bulunabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Sülfürik asit, alkilasyon için alternatif bir proses olmakla birlikte, daha çok harcanmış asidin tesisin dışında geri dönüştürülmesini gerektirmesi gibi bir sakınca da barındırmaktadır. Bu prosesin verimliliği HF alkilasyonundan daha düşüktür ve daha çok soğutmaya ihtiyaç duyulmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Sülfürik asidin bir katalizör ürünü olarak kullanıldığı teknolojiler, yenilenmesi gereken çok büyük miktarlarda harcanmış asit (sülfürik ve sülfonik asitler) oluşmasına neden olmaktadır. Harcanmış ve taze asitlerin sülfürik asit yenileme ünitesinden getirilip götürülmesi bazı sorunlara neden olmakta ve rafinerileri, sülfürik asit yenileme ünitelerini alkilasyon ünitesinin yakınında kurmaya zorlamaktadır. Bazı durumlarda, yenileme ünitesindeki bu taşıma işlemi boru hattı vasıtasıyla gerçekleştirilmektedir. Ne var ki, sülfürik asitli alkilasyon teknolojisinde harcanmış asit sorununu ortadan kaldırmaya yönelik büyük bir yenilik hayata geçirilebilmiş değildir. Bu procesten kaynaklı kaçak emisyonlar HF alkilasyonuna benzer niteliktedir.

Asitle çözünebilir yağın geri dönüştürülerek prosese iade edilmesi gereklidir. Bu yağ asit fazına geçer ve asidin bir kısmı sürekli tasfiye edilmezse (tükenmiş asit) ve taze asitle değiştirilmezse ünite içindeki asidin kuvvetini seyreltir. Asitte çözünür yağ içeren tükenmiş tesis dışındaki asit asit rejenerasyon ünitesi kanalıyla tesisteki rejenerasyon prosesine gönderilir. H_2SO_4 prosesinden çıkan katranlar, bertarafta sorunlara neden olabilen sülfürik asit ve muhtelif sülfonik asitler içermektedir. Tükenmiş asitlere ek olarak bu proses, AAT ünitesine gönderilmeden önce nötrleştirilmesi gereken zımk, harcanmış asit, yenileme işleminden kaynaklı kostik solüsyonları gibi maddelere ve kaçak emisyonlara neden olmaktadır. AAT’deki BOI ve KOI gereksinimlerine bağlı olarak atık su akışları çözelmiş hidrokarbonları çıkartmak için bir nitrojen sıyrıcı gerektirebilir.

Operasyonel veriler

Bütülenlerden elde edilen ürünün kalitesi (birincil besleme stoğu), HF alkilasyonundakinden daha yüksektir. Eşdeğer kalitede bir ürün elde etmek için, HF alkilasyonunda sülfürik asit alkilasyonuna benzer seviyede bir enerji tüketimi gerekli olacaktır. Sülfürik asit HF’den daha az toksik olduğu ve salınırsa bir buhar bulutu oluşturmadığı için bu proses türünün genellikle daha güvenli olduğu düşünülür. Ancak risk seviyelerin asıl belirlenmesi tesise özeldir ve belirli bir risk değerlendirmesi metodolojisi içinde yapılmalıdır.

Tablo 4.4: H₂SO₄ alkilasyon için elektrik ve kimyasal tüketimi örneği

716 m ³ /gün kapasiteli alkilat ünitesine dayalı yan gereksinimler ve kimyasal tüketimi	
Enerji, kWh	1 779
Kompresör	1 235
Pompalar	303
Karıştırıcılar	240
Soğutma suyu, m ³ / saat ⁽¹⁾	835
Endüstriyel su, t/ gün	39
Buhar, kg/ sa	
3,45 barg	13
10,3 barg	3
Kimyasallar	
Taze asit, t/d ⁽²⁾	40
NaOH -15 Baume ⁽³⁾ , t/d	1,7
(1) Soğutma suyu besleme sıcaklığı 26 °C olup ortalama sıcaklık değişimi, ΔT 15 °C'dir	
(2) Besleme katışkılarının payını içermektedir	
(3) 15 'degrés Baumé' ≈10 % w/w.	

Giderilen sülfürik asitin, genellikle alkilasyon ünitesinin bir parçası olmayan ve normalde saha dışında yer alan bir sülfürik asit ünitesinde yeniden üretilmesi gereklidir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir Ekonomik bakış açısından bu alkilasyon prosesinin itici gücü çoğunlukla sülfürik asit için rejenerasyon tesisine yakınlıktır.

Ekonomi

Bazı veriler Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: H₂SO₄ alkilasyon için yatırım ve çalıştırma maliyetleri örnekleri

Kapasite	Tahmini maliyetler	Üniteler
290 kt/yıl	Materyal USD 12,0 milyon İşçilik USD 1,7 milyon	USA Gulf Coast, 1993 yılının 2. çeyreği. İşletim verileri bu üniteye karşılık gelmektedir.
28 300 m ³ /d	USD 14,49 milyon	
1 590 m ³ /d	USD 22 000 m ³ /gün başına.	USA Gulf Coast, 1998 yılının 4. çeyreği

Uygulamadaki itici güç

Alkilasyon ünitesi benzinin oktanını artırmak için kullanılan bir rafineri prosesidir.

Örnek fabrikalar

Sülfürik asit alkilasyonu yaygın olarak kullanılır.

Başvuru literatürü

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [240, Hommeltoft 2000].

4.2.3 Seçici hidrojenasyon veya izomerleştirme ile iyileştirilmiş besleme stoku

Tanım

Bu prosesler hakkında daha detaylı bilgi Bölüm 2.13, 4.13.4, 2.16 ve 4.16’da mevcuttur.

Elde edilen çevre faydaları

Neft yağının hidro-arıtması ya da izomerleştirilmesi (ör: bütadiyenin hidrojenasyonu, 1-bütanın 2-bütana izomerleştirilmesi) alkilasyon ünitelerinin asit kayıplarını azaltmasına ve bunun bir sonucu olarak atık oluşumunun azaltılmasına yardımcı olur. Sonuç olarak, kostik tüketiminin miktarı azalır. Asit ve kostik tüketimindeki azalma, farklı rafinerilerde geniş bir aralık içinde farklılık göstermekte olan beslemenin dien içeriğine bağlıdır.

Çapraz-medya etkileri

Bu tekniğin uygulanmasındaki sakıncalar yakıt/enerji tüketiminin artması, kaçak emisyonların artması ve bu proseslerde elleçlenerek kullanılan harcanmış katalizör miktarının artmasıdır. Bu prosesler hakkında daha detaylı bilgi Bölüm 4.13 ve 4.16’da mevcuttur.

Operasyonel veriler

Bu teknik hidrojene ihtiyaç duyar ve enerji tüketir.

Uygulanabilirlik

Bu tekniğin uygulanmasında hiçbir sınırlama yoktur.

Ekonomi

Bakınız Bölüm 4.13 ve 4.16.

Uygulamadaki itici güç

Yüksek oktanlı benzine ve ağır ham petrol çeşitlerinin daha hafif ürünlere dönüştürülmesine olan talebin artması nedeniyle endüstri genelinde alkilasyon beslemesinin kalitesinde görece bir düşüş olmuştur.

Örnek fabrikalar

Hiçbir bilgi sağlanmamıştır.

Başyuru literatürü

[164, Noyes 1993], [207, TWG 2001]

4.3 Baz yağı üretimi

Bölüm 2.3 'te belirtilmiş olduğu üzere, baz yağı üretiminde birkaç proses türü bulunmaktadır. Baz yağı üretimi asfalt ayırma ünitesini, aromatik ekstraksiyonunu, yüksek basınçlı hidrojenasyonu, mum gidermeyi, hidro-bitirme ve mum işleme proseslerini içermektedir. Bu proseslerin tümünü burada yer verilmiş olup çevreye yararlı prosesler de bu kısımda değerlendirilmiştir. Baz yağ üretiminde kullanılan solventlerin (örneğin furfural, NMP, MEK, MIBK) depolanmasında uygulanan teknikler ve ara ürünler de burada dahil edilmiştir.

4.3.1 Çoklu etkili ekstrasyon prosesi

Tanım

Baz yağlarının üretiminde kullanılan solvent bazlı prosesler, yüksek hacimlerde solventin proses içinde geri dönüştürme için ani damıtma ile geri kazanılmasının zorunlu olması nedeniyle enerji yoğun proseslerdir. Solventlerin buharlaştırılmasında kullanılan aşamaların sayısı bu proseslerin enerji maliyeti üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir ve Avrupa'daki yakın tarihli bazı sıvı SO₂ ekstraksiyonu ünitelerinde beş kadar buharlaştırma aşaması uygulanmıştır.

Elde edilen çevre faydaları

Isı verimliliği, başta asfalt ayırma ve aromatik ekstraksiyon üniteleri olmak üzere iki ve üç kat etkili konfigürasyon adı verilen yöntemin uygulanmasıyla artırılabilir (daha az su ve su buharı kullanımı). Üç kat etkili buharlaştırma yönteminin sağladığı enerji tasarrufu, iki kat etkili buharlaştırmaya kıyasla % 30-33 seviyesindedir.

Çapraz-medya etkileri

Özellikle olan yok.

Operasyonel veriler

Proseste ihtiyaç duyulan yan gereksinimler aşağıda ekonomi adlı bölümde sıralanmıştır. Üç kat etkili sistemlerin sağladığı tasarruf, sadece, rafinerilerin sıklıkla fazladan verim elde ettikleri düşük seviyeli ısı tarafında (çoğu zaman LP-akışlarında) gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, gerçek tasarruf yerel koşullara bağlıdır ve münferit her bir mahal için bir yeniden uyarılma/değişiklik yapıp yapılmayacağı değerlendirilmelidir.

Uygulanabilirlik

Çok kat etkili buharlaştırma yöntemi, itici güç olarak hem basınca hem de sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. Bazı durumlarda, iki kat etkiden üç kat etkiye geçmek için gerekli basınç ve sıcaklık artışı uygulanabilir değildir ve yağ içinde arta kalan daha büyük miktarlarda solventin buharlaştırma bölümünden çıkarak gaz soyma bölümüne geçmesinden dolayı daha yüksek emisyonlara ve enerji tüketimine yol açabilmektedir.

Üç kat etkili sistemler daha hassas olduklarından sadece yakıtsız besleme stokları (ör: mum) için kullanılmaktadır ve dolayısıyla da uygulama alanları sınırlıdır.

Ekonomi

Bir yatırım maliyeti (318 – 6 360 m³/gün kapasite aralığına dayanan) m³/gün başına 5000 - 18 900 USD civarındaydı (4. Çeyrek 1998, ABD Gulf). Tek, çift ve üçlü etkili seçenekler içim kıyaslamalı maliyetlerin bir örneği Tablo 4.6'da verilmiştir.

Solventlerin buharlaşması için kullanılan aşamaların sayısının bu proseslerin enerji maliyeti üzerinde önemli bir etkisi vardır. Avrupa'da bazı erken sıvı SO₂ ekstraksiyon ünitelerinde beş buharlaşma aşaması kadar fazla aşama kullanılmıştır. Çift etkili üniteler baskın buharlaşma prosesi türüdür ancak 1980'den beri çoğu yeni ünite enerji tüketiminin maliyetini azaltmak için üçlü etkili buharlaşma için tasarlanmıştır. Bazı mevcut üniteler dönüştürülmüştür. Isı verimliliği, başta asfalt ayırma ve aromatik ekstraksiyon üniteleri olmak üzere iki ve üç kat etkili konfigürasyon adı verilen yöntemin uygulanmasıyla artırılabilir (daha az su ve su buharı kullanımı).

Üç kat etkili sistemlerin sağladığı tasarruf, sadece, rafinerilerin sıklıkla fazladan verim elde ettikleri düşük seviyeli ısı tarafında (çoğu zaman LP-akışlarında) gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, gerçek tasarruf yerel koşullara bağlıdır ve münferit her bir mahall için bir yeniden uyarılma/değişiklik yapıp yapılmayacağı değerlendirilmelidir.

Tablo 4.6: Üç çoklu etkili asfalt ayırma seçeneği için enerji tasarrufuyla ilgili ekonomi

Maliyet türü	Tek etki	Çift etki	Üçlü etki
Dönüştürme yatırımı, USD (1)	0	1 300 000	1 900 000
Yıllık yan hizmet maliyeti, USD (2)			
Orta basınçta buhar, USD 8.1/t	91 100	91 100	91 100
Düşük basınçlı buhar USD 6,8/t	931 600	465 200	377 500
Enerji, USD 0,04/kWh	218 400	218 400	218 400
Soğutma suyu, USD 0,018/m ³	87 200	47 600	39 200
Yakıt, USD 1,92/net GJ	44 100	44 100	44 100
Toplam yıllık yan hizmet maliyetleri	1 372 400	866 400	770 300
Yıllık yan gereksinim azaltması	0	506 000	602 100
(1) Tahminlerde baz alınan tesis: Amerika Birleşik Devletleri Gulf Coast, 1995 yılının 3. çeyreği.			
(2) SRI International, Menlo Park, Calif tarafından verilen birim maliyete dayalıdır. Aralık 1994.			
NB: Düşük basınçlı sistemlerde büyük oranda tasarruf sağlandığı görülmüştür. Birçok rafineride, buharın fazlası atmosfere akaçlanarak tahliye edildiği için düşük basınçlı buharın “ücretsiz” olduğu kabul edilmektedir.			

Uygulamadaki itici güç

Çok kat etkili üniteye dönüşüm yan gereksinim maliyetini azaltmaktadır.

Örnek fabrikalar

Çoklu etkili ekstraksiyon yağlama yağı üretimi olan rafinerilerde kullanılan yaygın bir teknolojidir. Çift etkili üniteler hakim ekstraksiyon prosesi türüdür. 1950’Den 1975’e kadar yapılan üniteler çift etkiyi kullandı ve sadece birkaçı tek etkiyi kullandı. 1970’lerde enerji maliyeti hızla arttığından 1980’lerden beri yapılan yeni üniteler enerji tüketiminin maliyetini azaltmak için üçlü etkili buharlaşma için tasarlandı ve daha eski üniteler dönüştürüldü.

Başvuru literatürü

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [231, Sequeira 1998].

4.3.2 Solvent ekstrasyon ünitesinin dönüştürülmesi (Furfural veya Fenolden NMP'ye)

Tanım

Aromatik ekstraksiyonda kullanılan solvent türünün seçiminin prosesin enerji tüketimi üzerinde etkisi vardır. Ayrıca fenol ve sülfür dioksit gibi daha tehlikeli seçici solventler yerine furfural ve n-metil pirrolidon (NMP) gibi daha düşük ayak izli solventler kullanılabilir. Genel olarak kullanılan solventlerin ilgili özellikleri Tablo 4.7'de sunulmuştur.

Elde edilen çevre faydaları

Daha az kirliliğe neden olan solventlerin (ör: NMP ya da furfural) kullanılmasının bir sonucu olarak, rafinerinin akışkan atıklarındaki fenol ve sülfür dioksit emisyonları azaltılabilmektedir.

Fenole kıyasla NMP daha hızlı bir çökelme oranına ve daha düşük spesifik ısıya sahip olup solvent geri kazanımı için daha az enerji gerektirir. Furfurala kıyasla NMP termal ve kimyasal olarak daha kararlıdır, daha seçicidir, geri kazanım için daha az enerji gerektirir ve besleme hava giderici gereksinimden kaçınır. [133, EXXON 2012]

NMP'nin furfurala kıyasla sağladığı avantaj daha yüksek bir seçicilik sunması olup bu da daha yüksek bir damıtık verimi ve daha düşük bir solvent oranı sağlamakta ve böylece yaklaşık %30-40 seviyesinde daha düşük enerji tüketimi elde edilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Etkili solvent geri kazanım teknikleri uygulanarak sulu akışkan atıkların solventle kontaminasyonunun önlenmesine dikkat edilmelidir. Sulu akışkanlar bir dereceye kadar kontamine olmaktadır ve dolayısıyla atıksu tesisinin aktifleştirilmiş çamur ünitesinin işleyişini bozmamak için dikkatli olunmalıdır. AAT tesisinde NMP furfurala göre daha kolay indirgenmekte olsa da temiz furfuraldan daha koroziftir (beslemeye uygun şekilde ön arıtma yapılmadığında NMP koroziftir).

Operasyonel veriler

NMP ve furfural tekniklerinin performansı benzer seviyededir. Bakımı iyi yapılan ve iyi işletilen furfural ekstraksiyon üniteleri NMP üniteleri kadar iyi bir performans göstermektedir. Üniteler doğru bir biçimde çalıştırıldıklarında NMP'ye kıyasla benzer miktarlarda furfural gereklidir.

Tablo 4.7: Baz yağı üretimi için esasen kullanılan solventlerin bazılarının özellikleri

	Aromatik ekstraksiyonu			Solvent mumunun giderilmesi			
Kısa isim	NMP	FENOL	FURFURAL	Me	Di	MEK	MIBK
Kompozisyon	C ₅ H ₉ NO	C ₆ H ₆ O	C ₅ H ₄ O ₂	CH ₂ Cl ₂	C ₂ H ₄ Cl ₂	C ₄ H ₈ O	C ₆ H ₁₂ O
İsim	N-Metil-2-pirolidon	Fenol	Furfural	Diklorometan	1,2- Dikloroetan	Metil Etil keton	Metil izobutil keton
Cas numarası	872-50-4	108-95-2	98-01-1	75-09-2	107-06-2	78-93-3	108-10-1
Tehlike göstergesi							
Toksisite		R 32/24/25 Solunumla, ciltle temasla ve yutulursa toksik	R23/25 Solunumla ve yutulursa toksik				
Etkiler	R 36/37/38 Gözler, solunum sistemi ve cilt için tahriş edici	R 34 Yanmalara sebep olur	R 36/37/38 Gözler, solunum sistemi ve cilt için tahriş edici		R36/37/38 Gözler, solunum sistemi ve cilt için tahriş edici	R 36 Gözler için tahriş edici	R36/ 37 Gözler ve solunum sistemi için tahriş edici
Zararlılık		R 48/20/21/22 Zararlı: solunum, ciltle temas ve yutulursa uzun maruziyetle sağlığa ciddi zarar tehlikesi.	R 21 Ciltle temasta zararlı		R22 Yutulursa zararlı		R 20 Solunumla zararlı
Uzun süreli etkiler Mutajenik Kanserojen	R 61 Doğmamış çocuğa zarar verebilir	R68: Olası geri dönüşü bulunmayan etki riski	R40 Sınırlı Kanserogen etki kanıtı	R40 Sınırlı Kanserogen etki kanıtı	R45 Kansere sebep olabilir	R66, R67	R66
Kaynak: Avrupa Komisyonu [134, COM 2012]							

Uygulanabilirlik

Aşağıdakilerden dolayı fenolden NMP'ye geçerken solvent değişikliğinin uygulanabilirliği için bazı teknik sınırlamalar: NMP daha yüksek bir kaynama noktasına (22 °C'ye kadar), daha düşük bir erime noktasına (64 °C'ye kadar) sahiptir ve azeotropu bulunmamaktadır. Bu nedenlerle daha düşük kaynama noktalı baz yağlar (trafo yağı damıtıkları) üretirken tipik olarak furfural kullanılır.

Prosesin çalışma koşulları farklı olduğundan mevcut ünitelerin furfuraldan NMP'ye geçebilmesi için büyük modifikasyonlar gerekli olacaktır (solvent geri kazanım bölümünde gerekli sıcaklığa erişmek için sıcak yağlı ısı eşanjörlerinden yanmalı fırına geçiş).

Yine de NMP'nin daha düşük vizkozitesi belli bir boyda kule için daha yüksek verimlilik verir. Bu daha düşük yapım maliyeti ve azalmış enerji ve işletme maliyetleriyle sonuçlanır. Daha düşük arıtma oranlarıyla daha kararlı ve güvenilir tesis operasyonlarıyla artık yağ verimleri NMP ekstraksiyonu için ortalama %3 ila %5 daha yüksektir. Daha az toksik solventler kullanarak ve basitleştirilmiş solvent geri kazanımı ile daha güvenli operasyonlara imkan verir. NMP'ye bu dönüşüm hem parafin hem de naftenik besleme stoklarının ekstraksiyonuna uygulanabilir ve bu nedenle yağlama yağı stoklarının ekstraksiyonu için cazip bir çözümdür.

Ekonomi

Bir solventten daha avantajlı bir başkasına geçmenin maliyeti olay bazında değerlendirilmelidir. Bazı durumlarda kullanılan solventin değişmesi önemli bir fazladan maliyet getirmez. Diğer yandan SO₂ aromatik ekstraksiyondan başka herhangi bir solvante değişiklik tamamen yeni bir ünite gerektirir.

Önemli modifikasyonlar gerekeceğinden furfuraldan bir NMP prosesine geçmek ekonomik hesaplamalar gerektirir. Sonuç olarak iyileştirmenin maliyetine karşı enerji tasarrufu durum bazında tartılmalıdır. Furfuraldan NMP'ye geçilmesi büyük yatırım gerektirmekte olup buna, sınırlama olmaksızın, ekstraksiyon kulesi, fırınlar, metalürji vb. de dahildir.

Bir fenol ünitesini NMP ünitesine (çalışma günü başına 100 m³- fizibilite çalışması) dönüştürmenin maliyeti 4,15 milyon EURO (100 milyon CSZ) olarak tahmin edilmiştir. Başka tahminler bir fenol ünitesinden NMP ünitesine geçmenin yatırım maliyetinin tamamen yeni bir ünitenin %70'i civarında olduğunu göstermektedir.

Önemli baz yağ rafinaj proseslerin bir maliyet kıyaslaması Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8: Üç aromatik ekstraksiyon prosesi arasında temel maliyet kıyaslaması

Maliyetler	Furfural	NMP	Fenol
Solvent, nispi	1,0	2,3	0,60
Yatırım	Orta	Düşük	Yüksek
Bakım	Orta	Düşük	Yüksek
Enerji	Yüksek	Düşük	Orta

Uygulamadaki itici güç

Rafinerideki enerji tüketiminin (daha kolay solvent geri kazanımından dolayı %25-50 daha az solvent kaybı) ve fenol ve SO₂ emisyonlarının azalması.

Örnek fabrikalar

Furfural ve NMP solvent ekstraksiyonu prosesleri yaygın teknolojilerdir.

Başvuru literatürü

[133, EXXON 2012], [134, COM 2012], [135, Abdul-Halim A ve ark.2009],
[162, HMIP UK 1993], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998], [252, Ullmann's 2012].

4.3.3 Mum giderme ünitelerinden solvent geri kazanımı

Tanım

Prosesin hakkında bilgi Bölüm 2.3'te bulunabilir. Solventte mum giderme prosesine aşağıdaki önleyici teknikler uygulanabilir:

- İnert gazı dolaştırarak mum filtrelerinden dumanları inert gaz sistemine dahil etmek ve solvent dumanlarını prosesin bir kısmı olarak soğutarak geri kazanmak. Solventin fırınlarda yakılması en aza indirilir. Soğutmaya bir alternatif de solventlerin yağ içinde basınçlı soğurumdur (ör: yeni besleme veya bitmiş)
- Bu proses için kullanılan solventler propan ve metil etil ketonun (MEK) metil izobutil ketonla (MIBK) karışımlarını içermektedir. Tolüen (risk aşaması R63: doğmamış çocuğa olası zarar riski ile ilişkili) Veya klorlu hidrokarbonlardan (bu büyük aile insanlarda önemli toksisite ve çevrede yüksek kalıcılığı olan maddeleri içerir) kaçınılmalıdır. Bölüm 2.3'te anlatıldığı gibi kullanılan klorlu solventler 1.2 dikloroetan (DCE) ve diklorometanın (DCM) karışımları (DiMe) olabilir.
- Solvent geri kazanımı aşamasından çıkan solventle kirlenmiş suyu AAT'ye göndermek.
- Mumu giderilmiş yağ ve mumlardaki son solvent kalıntılarının soyulması için su buharı yerine inert gaz kullanılması. Klorlu solventler kullanıldığında bu prosedür tipik olarak uygulanmaktadır.

Mum işleme ünitelerinde iki sistem kullanılarak solvent geri kazanımı (örneğin DCE için) yapılır: biri yağı giderilmiş mum için ve diğeri yumuşak mum için. Her ikisi de ısıyla entegre flaş kazanlar ve vakum sıyrıcıdan oluşur. Mumu giderilmiş yağdan akışlar ve mum ürünü solvent izlerinin giderilmesi için sıyrılır. Prosesin bu adımı inert gaz sıyırma veya buharla sıyırmada yapılabilir.

MEK ve tolüen solvent mum giderme ünitelerinde sıyırma için inert gaz kullanılır. Solvent sudan arınmış ve çıkan kirli inert gaz akışından etkin şekilde kurtulmuş tutulabilir.

DiMe ünitelerinde yoğunlaşma aşamasıyla birleşmiş buharla sıyırma ürünlerden solventleri çıkarmak için yaygın olarak kullanılır. Solventi ayırmak için proses içinde su etkin biçimde artırılabilir. Daha sonra solvent geri kazanılır ve sistemde tutulur.

Elde edilen çevre faydaları

Solventli mum gidermede kullanılan solventlerin geri kazanımının en üst seviyeye çıkması ve atıksuyun toluen ya da klorlu hidrokarbonlarla kontaminasyonunun azaltılması. Solventli mum gidermede inert gaz soyma işleminin sağladığı faydalar; solvent rafinajı ünitelerindeki enerji ihtiyaçlarının azalması, mumu giderilmiş yağ veriminin artması, seyreltme oranlarının azalması, solvent kayıplarının azalması, mum giderme farklılıklarının azalması ve bakım masraflarının azalmasıdır.

Çapraz-medya etkileri

Büyük soğutma sistemleri kullanılmaktadır ve soğutucu madde kayıplarının en aza indirgenmesi gereklidir. Soğutma / basınç ve ısı için enerji tüketimi artar. Solvent mum giderme işleminde kullanılan solventlerin çoğu su mikroorganizmaları ve atıksu tesisleri için sorun teşkil ettiğinden, sulu atıkların solvent kontaminasyonundan kaçınmaya özen gösterilmelidir. Bu proses sırasında VOC emisyonları oluşabilmektedir.

Operasyonel veriler

Tablo 4.9 mum giderme solvent geri kazanma üniteleri için tipik yan hizmete özel tüketimler hakkında bazı verileri vermektedir.

Tablo 4.9: Mum giderme solvent geri kazanım üniteleri için tipik özgül elektrik tüketimi

m ³ besleme başına yan hizmet		Ünitede r
Yakıt	1 856	MJ
Elektrik	290	kW
Buhar	171	kg
Soğutma suyu ($\Delta T=25$ °C)	36	m ³
Solvent takviyesi	1,7	kg

Uygulanabilirlik

Yeni üniteler için genellikle uygulanabilir. Genellikle belli bir türde solvent için tasarlanmış olan kullanılan proseslerin özelliğinden dolayı mevcut üniteler fizibilite çalışması gerektirecektir.

Ekonomi

Yeni bir solvent geri kazanım ünitesi m³/ gün başına 66 000 USD'ye mal olur (44 000 m³/gün besleme oranı kapasitesine dayalı olarak, 1998 ABD Körfez Kıyısı). Rafinerilerde inert gaz sıyrmanın uygulanması hakkındaki veriler 9 -14 aylık geri dönüş zamanı göstermiştir.

Uygulamadaki itici güç

Mum gidermeden solvent geri kazanımı solvent kayıplarını azaltmak için yağlama yağı üretim proseslerinde solvent mum giderme üniteleri olan rafinerilerde kullanılabilir.

Örnek fabrikalar

Yağlama yağı üretimi olan birçok rafineri bu tür proseslere sahiptir. Son yıllarda furfural ekstraksiyon tesisleri NMP tesislerine dönüştürülmüştür.

Başvuru literatürü

[148, Irish EPA 1993], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998].

4.3.4 Balmumu yeniden işleme ünitesi**Tanım**

Hidro-bitirme ya da kil arıtma prosesleri mum işlemede kullanılabilmektedir.

Elde edilen çevre faydaları

Mum hidro-bitirme işlemi, kil arıtmayla karşılaştırıldığında işletme maliyetlerini azaltması ve atık üretimini düşürmesi gibi bazı avantajlar sunmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Hidro-işleme prosesi uygulandığında hidrojen gereklidir. Hidro-arıtma işlemleri enerji, hidrojen ve nikel, tungsten ve hatta platin gerektirmektedir. Tükenmiş kilin uygun şekilde bertaraf edilmesi gereklidir.

Operasyonel veriler

Hidrojen bitirme işleminden elde edilen verimler %100'e yaklaşırken kil arıtma ürün verimi ise mikro-kristalin mumları için %75 ila 90 aralığında değişmekte ve hafif parafin mumları içinse %97'ye çıkabilmektedir. Hidrojen tüketimi, üretilen mumun m³'ü başına 15 Nm³ civarındadır. Kil tüketimi mise ürünün tonu başına 2 ila 45 kg arasında değişmektedir.

Uygulanabilirlik

Hidro-bitirme özellikle hidrojenin mevcut olduğu hallerde tümüyle uygulanabilir bir yöntemdir. Bununla birlikte, bazı durumlarda hidro-bitirme prosesleri bazı oldukça özel ürün kalite standartlarına erişememektedir.

Ekonomi

Bir mum hidro-bitirme prosesi için gerekli yatırım maliyeti, yılda 20000 tonluk bir besleme kapasitesi için 1,4 2,3 milyon EURO'dur (basınç seviyesi ve boya bağlı olarak ortalama 3 500 - 5 700/bpd USD). [76, Hidrokarbon işleme 2011]

Uygulamadaki itici güç

Hidro-arıtma işlemi düşük işletme maliyeti sunmaktadır.

Örnek fabrikalar

Birçok örneği mevcuttur.

Başvuru literatürü

[76, Hidrokarbon işleme 2011], [207, TWG 2001], [231, Sequeira 1998].

4.3.5 Solventlerin depolanması ve karşılaştırılması

Depolama ve karşılaştırma teknikleri VOC azaltma programının bir bölümüdür (bakınız Bölüm 4.23.6.1).

4.3.6 Hidrojenasyon ünitelerinden sülfür arıtma

Tanım

Hidrojenasyon prosesleri H₂S üretmektedir. Bunun bir sonucu olarak H₂S içeren baca gazları bir sülfür geri kazanım ünitesinde geri kazanılmakta (bakınız Bölüm 4.23.5) ya da yakılmaktadır. Bu yeni yağlama yağı üniteleri giderek hidrojenasyon proseslerine dayanacağından zaman içinde daha ilişkili olacaktır.

Elde edilen çevre faydaları

Sülfür ve H₂S emisyonlarının azalması.

Çapraz-medya etkileri

H₂S'den amin geri kazanımı enerji ve kimyasal madde tüketimine neden olmaktadır. Sülfür geri kazanım üniteleri enerji tüketmektedir (bakınız Bölüm 4.23.5). Yakma işlemi yakıt gerektirmektedir.

Operasyonel veriler

Bakınız Bölüm 4.23.5.

Uygulanabilirlik

Müstakil yağlama yağı rafinerilerinde, bu prostesten kaynaklı olarak oluşan küçük miktarlardaki H₂S tipik olarak yakılmaktadır. Sülfür geri kazanımı, uzmanlaşmış rafinerilerde daha az yaygındır.

Ekonomi

Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 4.23.5. AB'deki rafinerilerden elde edilen veriler, günde 2 tondan fazla sülfür üretmekte olan müstakil yağlama yağı rafinerilerinde SRU ünitesinin uygulamaya geçirilmesinin maliyet-etkin olduğunu ortaya koymaktadır.

Uygulamadaki itici güç

Sülfür oksit ve H₂S emisyonlarının azalması.

Örnek fabrikalar

Avrupa'daki uzmanlaşmış rafinerilerin en az birinde, asit gazındaki sülfürün %99.1'inin geri kazanıldığı bir SRU ünitesi bulunmaktadır.

Başvuru literatürü

[174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001].

4.3.7 Aromatik ekstraksiyondan atıksu sıyırma

Aromatik ekstraksiyon atık suyuna uygulanabilecek sıyırma teknikleri Bölüm 4.24’de ele alınmıştır.

4.3.8 Enerji kullanımı ve entegrasyonu

Tanım

Bir grup enerji tasarrufu faaliyetleri baz yap üretim ünitelerinin tasarım, çalışma ve bakımına uygulanabilir (tüm rafinerinin entegre yaklaşımı için ayrıca Bölüm 4.15’e bakınız).

Tasarım: Hirojenasyon bazlı prosesleri seçmek normal olarak solvent bazlı olanlardan daha az enerji kullanımına yol açar. Konvansiyonel bir solvent-bazlı baz yağı yağlama kompleksi enerji yoğun bir birimdir. Ana sebepler aşağıdakilerdir:

- Solventleri buharlaştırmak, artıklardan geri kazanmak ve bazı akışları sistemden çekmek için gerekli ısı miktarının yüksek olması;
- Ürün akışlarını sıvı durumda tutmak için gereken enerji;
- Baz yağ akışlarının mumunu gidermek/ yağını gidermek için derin dondurma şartları.

Aromatik ekstrasyonu hidro-bitirme ile birleştirmek daha düşük enerji kullanımına yol açabilir.

Operasyonel: İleri proses kontrolü veya pinch analizi ünitenin kendi içinde ve rafinerideki diğer ünitelerle ısı entegrasyonunu elede etmeyi hedefler (bakınız Bölüm 4.15).

Genellikle bireysel enerji kaynağı olan () mevcut proses ünitelerini tek bir kaynaktan gelen ortak bir sıcak yağ sistemi ile tadil etmek tüm solvent geri kazanım ünitelerine ısı transferi için kullanılabilir. Baz yağ üretim üniteleri tek bir enerji sistemine sahip olunca baca gazlarına temizleme donatımı getirmek daha maliyet etkilidir. (Bakınız Bölüm 4.23.)

Elde edilen çevre faydaları

Birkaç bireysel fırına kıyasla tek bir enerjide akıllı, optimize edilmiş sistemden havaya azalmış SO_x, NO_x ve parçacık madde emisyonu.

Çapraz-medya etkileri

SO_x, NO_x ve parçacık maddenin azaltılması için farklı çapraz medya etkileri için bakınız Bölüm 4.23.

Operasyonel veriler

Atık gaz arıtmaları için bakınız Bölüm 4.23 . Çeşitli ünitelerin işletim maliyetleri için bakınız Bölüm 3.3 .

Uygulanabilirlik

Yeni üniteler için genellikle uygulanabilir. Yine de bu tekniğin mevcut tesislere uygulanması zordur.

Ekonomi

Bakınız Bölüm 4.23.

Uygulamadaki itici güç

Enerji sisteminden SO_x, NO_x , parçacık madde emisyonlarının azalması. Ana itici güç enerji verimliliğidir. Proses içindeki ısı entegrasyonu çok enerji ve maliyet etkili bir şekilde yapılabilir ve kararlı proses şartları sağlar.

Örnek fabrikalar

Bazı müstakil yağlama yağı rafinerisi bu kavramı uygulamıştır ve sıvı yakıtların yakılmasından gelen emisyonları azaltmak için ortak bir tek ısıtma kaynağına geçmiştir.

Başvuru literatürü

[207, TWG 2001].

4.3.9 Hidrojenerasyona dayalı katalitik prosesler

Tanım

Hidrojen dönüştürme teknolojisi istenmeyen bileşenleri doğrudan son ürüne dönüştürür. Baz yağlar geleneksel imalatla uygulanan 30 bardan daha yüksek basınçta (>100 bar) hidro-işlenir. Bu teknolojinin önemli derecede daha düşük operasyon maliyeti ancak önemli miktarda ilk yatırımı vardır. (Ayrıca bakınız Bölüm 2.3.)

Elde edilen çevre faydaları

Toksik solvent kullanımı yok ve böylece bu maddelerin havaya veya suya emisyonu yok. Makul enerji kullanımına karşılık havaya daha düşük emisyon. İstenmeyen bileşikler arıtılma veya tasfiye ihtiyacı ile ayrılmaz ve faydalı türlere dönüştürülür. Daha yeni prosesler daha geniş besleme stoku kullanımlarına imkan vermektedir.

Çapraz-medya etkileri

Daha fazla arıtma gerektirecek hidrojen akışları üretilir.

Operasyonel veriler

Bakınız Bölüm 2.3.

Uygulanabilirlik

Yeni tesislerde uygulanabilir veya mevcut tesislerde önemli yenileme gereklidir. Mevcut ünitelerden akış yukarı hidrojensasyon bazlı üniteler kurmak da hibrit yağlama yağı kompleksi yaratmak için mümkündür.

Ekonomi

Solvent bazlı proseslerden daha düşük yatırım ve işletim maliyetleri Bakınız Bölüm 2.3.

Uygulamadaki itici güç

Besleme stokuna daha az bağımlı (daha esnek), daha düşük yatırım maliyeti, daha basit işlem. Kanserojen olmayan neftenik baz yağlar üretmek için.

Örnek fabrikalar

MOL rafinerisi (HU).

Başvuru literatürü

[76, Hidrokarbon işleme 2011], [137, Szeitl ve ark.2008], [141, TWG FI 2012].

4.3.10 Daha düşük muhafaza kaybıyla geliştirilmiş solvent bazlı tesisler

Tanım

Tasarım ve optimizasyon özelliklerini birleştirmek havaya ve suya toksik solventler gibi kirleticilerin emisyonunu azaltır. Baz yağ üretiminde kullanılan solventler potansiyel olarak zararlıdır ve kontrol edilmeleri gerekir. Baz yağ proseslerinden havaya ve suya emisyonları önlemek ve azaltmak için işletmeciler aşağıdaki teknikleri kullanabilir:

- Solvent geri kazanımını içeren kapalı proses.

- Geri kazanım ünitesine yönlendirilmiş ayrı solvent kanalizasyonu: tesis konfigürasyonuna ve üretilen proses atık akışına bağlı olarak ayrı bir tesis solvent içeren akışları arıtmaya ayrılabilir. Geri kazanma veya yeniden işleme için bir proses konsantre solventi. Geri kazanılan su merkezi bir AAT'ye yönlendirilir veya başka yerde kullanılır.
- Tüm menfezlerin bir başlığa kanalize edilir: Özellikle %1 w/w solventten fazlasını içerdiğinde bakımdan önce hidrokarbon içeren ekipmanın drenajı ve havalandırılması için kapalı boru sistemlerinin kullanımı. İdeal olarak kontrolün bırakılması sırasında maruz kalma riskini en aza indirmek için kalıcı boru sistemi kullanılabilir.
- Örnekleme akışını prosese geri yönlendiren kapalı devre örnek sistemi.
- Yüksek solvent içerikli akışları işleyen hizmetler için uygun olduğu zamanlar salmastrasız pompalar veya manyetik çalışan pompalar. Aksi taktirde çift mekanik contalarla donatılmış pompalar kullanın.
- Kaçak emisyonu en aza indirmek ve flanş/ valfların tamirini ve bakımını sağlamak için ilgili üniteleri LDAR programına dahil edin (bakınız Bölüm 4.23.6.1).
- Yükselen subaplı elle çalışan veya kontrol valflarında sağlam paketleme materyali kullanın.

Elde edilen çevre faydaları

Toksik solventler gibi tehlikeli maddelerin suya ve havaya daha düşük emisyonu.

Çapraz-medya etkileri

Uygulanan boru sonu azaltma tekniklerinin bazılarının daha yüksek enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Bakınız Bölüm 2,3.

Uygulanabilirlik

Yeni kuruluşlarda ve önemli uyarlamadan geçebilecek mevcut kuruluşlarda uygulanabilir.

Ekonomi

Mevcut veri yok

Uygulamadaki itici güç

Daha yüksek kontrol ve geri kazanım derecesiyle solvent kullanımını azaltan ekonomik fayda.

Örnek fabrikalar

Bilgi yok

Başvuru literatürü

[138, Hsu ve ark.2006]

4.4 Bitüm üretimi

4.4.1 Bitüm ürünlerinin depolanması

Tanım

Bitüm normal olarak ısıtma düzenekli ve yalıtımlı uygun depolama tanklarında saklanmalıdır. Bitüm genellikle katı olarak idare edilmez. Bu tankın yüklenmesi ve boşaltılması tipik olarak şu şekilde yapılır: tank dolu haldeyken nitrojen tanktan dışarı akmayacaktır ve gazın bir kısmının atmosfere karışmasına izin verilerek basınç azaltılır; tank düşük bir hızda boşaltılırken az miktarda nitrojen tanka aktarılır; fakat boşaltma hızı yüksek olduğunda, mutlaka daha yüksek miktarlarda nitrojen kullanılmalıdır. Tank temizlik sistemleriyle teçhize edilmişse, tank mekanik olarak basit ve kolayca temizlenebilir. Depolama hakkında daha fazla bilgi Bölüm 2’de sağlanmıştır.

Elde edilen çevre faydaları

Bitüm tankları güvenlik nedenleriyle azot yastıklama düzeneğiyle ve basınç/vakum güvenlik valfiyle teçhize edilirler. Bu valfler şlam birikmesinden dolayı bakımdan geçirilmelidir. Bazı durumlarda bu valfler çıkartılır ve gazlı bir atık gaz arıtma planı kullanılır. Bir örnek olarak CEPESA Huelva’daki (İspanya) yeni üniteye (2010) bakınız.

Çapraz-medya etkileri

Hidrokarbonlar ve sülfür bileşikleri (başta havai sistemlerdeki sızıntılar olmak üzere) sızıntılardan ve basınç tahliye valflerinden kaynaklanabilmekte ve tankerin üst yükleme işlemlerindeki akaçlamadan dolayı aerosol-içeren sıvı damlacıkları şeklinde olabilmektedir.

Operasyonel veriler

Isıtma için elektrik, sıcak yağ ve düşük basınçlı su buharı kullanılabilir. Isı eşanjörü tankın içinde ya da dışında olabilecektir ve ısı eşanjörünün tankın dışında olması durumunda bitüm tankın içinde devridaim yapacaktır. Sıcaklık farklılığı, yüzey sıcaklığı ve koklaştırmadan dolayı çok yüksek olmayacaktır.

Uygulanabilirlik

Bitüm ürünlerinin depolanması, bitüm üretimi gerçekleştiren rafinerilerde yapılan bir işlemdir. Tipik olarak, yukarıda anılan önleyici teknikler uygulanmaktadır.

Ekonomi

Elde hazır bulunmuyor.

Uygulamadaki itici güç

Bitüm tankları güvenlik nedenleriyle azot yastıklama düzeneğiyle ve basınç/vakum güvenlik valfiyle teçhize edilmektedir.

Örnek fabrikalar

Avrupa’daki bazı fabrikalar burada bahsedilen tekniği kullanmaktadır. Huelva’da (İspanya) yeni bir ünite (2010) vardır.

Başvuru literatürü

[207, TWG 2001].

4.4.2 Havaya emisyonların kontrolü için teknikler

4.4.2.1 Gaz halindeki ateknikleraz halindeki a

Tanım

Oksitleyici atık gaz, yakmadan önce kirleticilerin giderilmesi için doğrudan doğruya su söndürme bölümüne gönderilmek yerine bir gaz yıkama ünitesine yönlendirilebilecektir. Çıkan gazlar yıkayıcıda yoğunlaşır ve çoğu hidrokarbonu ortadan kaldırılır. Su buharı (bazen tam yoğunlaşmadan sonra) yaklaşık 800 °C'lik sıcaklıkta yanmak için hava akışında bırakılır.

Elde edilen çevre faydaları

H₂S, SO₂, SO₃, CO, VOC, partikül madde, suman ve koku emisyonlarının azalması.

Çapraz-medya etkileri

Kontamine olan suyun artması. Gaz yıkama ünitesindeki su kirlidir ve tuz giderme ünitesinde yıkama suyu ve/veya biyolojik arıtma için yeniden kullanılmadan önce yağlardan ve katı maddelerden arındırılması gereklidir. Gaz yıkama ünitesinden çıkan acı su yeniden kullanılmadan ve/veya arıtılmadan önce bir acı su sıyırma ünitesine gönderilir ve burada sıyırılır.

Uygulanabilirlik

Bitüm püskürtme sistemlerindeki atık gazlar için tipik olarak uygulanabilir.

Örnek fabrikalar

Avrupa'daki birçok tesis, örneğin CEPESA Huelva'daki (İspanya son ünite (Biturox tasarım 2010) gaz halinde atık gaz arıtma programı kullanır.

Başvuru literatürü

[174, HMIP İngiltere 1995].

4.4.2.2 Yo174, HMIP İngiltere 1995]neğin CEPESA Huelva'daki (İspanya son ü

Tanım

Hidrokarbonlar ve sulu maddeler de dahil olmak üzere ayırma ünitesinden çıkan yoğunlaşmaz maddeler ve yoğunlaşmaz maddeler, gerektiğinde yardımcı yakıt kullanılarak bu iş için özel olarak tasarlanmış uygun yakma ünitelerinde ya da proses ısıtıcılarında yakılabilirler.

Oksitleyici havai slop yağı aynı zamanda çamur işleme prosesinde artırılabilen ya da rafinerinin slop yağı sisteminde geri dönüştürülebilmektedir.

Elde edilen çevre faydaları

Hafif yağ, su ve partikül madde emülsiyonunun azalması. Bir diğer çevresel fayda da diğer yöntemlerle arıtılması güç olan kötü kokulu yoğunlaşmaz maddelerin giderilmesidir.

Çapraz-medya etkileri

Gaz yıkama sırasında aerosoller tıkanmaya neden olabilmektedir. Su akışları kirlenebilir. İyi işletilen bir ünite, bitüm püskürtme yoğunlaşmazlarının yakılmasından kaynaklanan SO₂ ya da koku herhangi bir sorun teşkil etmeyecektir.

Operasyonel veriler

Yakma ünitesi en az 800 °C'lik bir sıcaklıkta çalıştırılmalı ve yanma odaları en az 0,5 saniyelik bir bekletme süresiyle işletilmelidir. Yanma odası çıkışındaki oksijen derişimi hacmen %3'ten daha büyük olmalıdır. Bu yakma ünitelerine düşük NO_x brülörleri monte edilebilmektedir.

Uygulanabilirlik

Bitüm dumanlarını gidermek için yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Yoğuşmaz maddeler ve/veya yoğuşuk maddeler proses ısıtıcılarında yakılabilmektedir. Yine de kokuya ya da diğer çevre sorunlarına neden olabilecek sülfür bileşiklerini ya da yanma ürünlerini gidermek için bu maddelerin artırılması ya da yıkanması gereklidir.

Uygulamadaki itici güç

Kokuların, çamurun ve yağlı atıkların azaltılması.

Örnek fabrikalar

Birçok bitüm oksitleyicisinde gaz ve sıvı atıkları elleçlemeye yarayan ilgili üniteler bulunmaktadır.

Başvuru literatürü

[174, HMIP UK 1995]

4.4.2.3 Bit74, HMIP UK 1995 jicisinde gaz ve sıvı atıkları elleçlemeye yarayan ilgili üniteler bulunmaktadır. iit

Tanım

VOC emisyonlarının ve kokuların önlenmesinde kullanılabilen teknikleri şunlardır:

- Bitümün depolanmasından kokulu gazların ve tank harmanlama/ doldurma operasyonlarının havalandırmasını bir yakma ünitesine yapmak;
- Kompakt yaş tip elektrostatik çöktürücülerin, tankerlerin tepeden yüklenmesi sırasında oluşan aerosollerin sıvı bileşenini gidermede kullanılmasının başarılı sonuçlar verdiği gösterilmiştir;
- Aktif karbon yenilenmesi adsorpsiyonu.

Elde edilen çevre faydaları

Sülfür bileşikleri, VOC ve partikül madde emisyonlarının, dumanın ve koku emisyonlarının azalması.

Çapraz-medya etkileri

Enerji tüketimi ve yaş ESP kullanılması halinde atık üretimi.

Operasyonel veriler

Bir temizleme ünitesinin atık gazında, 150 mg/Nm³lük bir toplam VOC kütle derişimi sağlanabilecektir. Bir temizleme ünitesinin atık gazında, toplam C olarak verilen 20 mg/Nm³lük bir toplam VOC kütle derişimi sağlanabilecektir (işletimde erişilebilen yarım saatlik ortalama değerler).

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir

Uygulamadaki itici güç

Emisyon ve şikayetlerin azaltılması.

Başvuru literatürü

[167, VDI 2000], [174, HMIP İngiltere 1995].

4.4.2.4 Sülfür dioksit azaltma ve sülfür geri kazanım üniteleri

Tanım

SO_x azaltma teknikleri ve SRU sülfür emisyonlarını azaltmaya yönelik tekniklerdir. Bunlar kapsamlı olarak Bölüm 4.23'te belgelenmiştir.

4.4.3 Atıksu ön arıtma teknikleri

Tanım

Atık gaz kondensat toplama tankında biriken oksitleme ünitesi atık buharın atık suyu akışkan atık arıtma tesislerine gönderilmeden önce bir acı su sıyırma ünitesine gönderilebilecektir. Bazı özel planlarda oksitleme ünitesinden su SWS için uygun değildir ve doğrudan AAT'ye gönderilir. Atıksu arıtma hakkında daha fazla bilgi Bölüm 2'de sağlanmıştır.

Elde edilen çevre faydaları

Sıyırma işlemi, rafinerinin merkezi atıksu sisteminin yükünü azaltmak suretiyle acı su içindeki H₂S, yağ, aromatik, uçucu PAH, sülfürik asit ve kokulu oksitleme ürünlerini (ketonlar, aldehytler, yağ asitleri) azaltmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Acı su sıyırma ünitesine giden yağın ve partikül madde yükünün artması.

Operasyonel veriler

Elde hazır bulunmuyor.

Uygulanabilirlik

Tipik olarak bitüm püskürtmeden atık suya uygulanır.

Ekonomi

Elde hazır bulunmuyor.

Uygulamadaki itici güç

Rafineri atık suyuna boşaltılan kirleticide azalma

Başvuru literatürü

[174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001].

4.4.4 Sıcak yağ sistemi

Tanım

Bitüm üretim üniteleri tek bir enerji sistemine sahip olunca baca gazlarına temizleme donatımı getirmek daha maliyet etkilidir. Daha fazla bilgi Bölüm 4.23 ve 4.3.8'de bulunmaktadır.

Depolama sırasında bitümü sıvı olarak tutmak için bobinleri ısıtarak yağ bir ortam olarak kullanan sıcak yağ sistemleri.

4.5 Katalitik parçalama

4.5.1 Katalitik parçalayıcıya beslenen hammaddenin hidro-arıtılması

Tanım

Katalitik parçalayıcıya beslemenin hidro-arıtılması akaryakıt ve atmosferik kalıntı hidro-arıtılması için olanlarla benzer şartlarda çalışır (Bakınız 2.13 ve 4.13). Artan sayıda rafineride esasen düşük sülfürlü gazolin ve dizel (<10 ppm) üretme amacıyla ve ağır kalıntı dönüştürme ve orta damıtık üretimini maksimuma çıkarmak için proses konfigürasyonunu optimize etmek için FCC ünitesinden akış yukarı hidro-artıma veya hidro-parçalama üniteleri eklenmektedir. Aynı zamanda bu ek arıtma FCC emisyonlarına da yardımcı olup SO₂ önemli derecede azaltılmasına yol açmaktadır. NO_x üzerinde de etkileri vardır ancak bunlar daha çok rejeneratör sıcaklığı ve yanma dinamiklerinden harekete geçer.

Elde edilen çevre faydaları

FCC besleme stoku hidro-arıtılması sülfür içeriğini <0,1 – 0,5 % w/w 'ye düşürebilir (besleme stokuna bağlı olarak). Bu sülfür içeriğinin %9 kadarının normal olarak rejeneratör baca gozunda yayıldığı düşünülüğünde rejeneratörden SO₂ emisyonları hidro-arıtmanın sonucu olarak %90 kadar azaltılabilir. Besleme stokuna bağlı olarak sonuçtaki baca gazı günlük ortalama konsantrasyonu 25 – 600 mg/Nm³ (%3 O₂) aralığında kalabilir. Bir rafineri %0,5 civarındaki sülfür içeriği dalgalanmalarıyla bağlantılı 600 mg/Nm³ 'ten fazla değerler bildirdi. Yıllık ortalama konsantrasyonun 89 mg/Nm³ (% 3 O₂) kadar düşüğe azaltılabileceği bildirilmiştir [54, Gallauner ve ark. 2009]

Nitrojen bileşiklerinde belli bir azalma eşdeğer bir NO_x azalmasına yol açmasa da (olduğunda besleme stokunda %70-80 nitrojenin azalmasından yaklaşık %50-60'lık NO_x azalması elde edilir) nitrojen bileşikleri de %75- 85 kadar azaltılabilir (kısmi yanma modu için daha küçük yüzde). Sonuçtaki baca gazı günlük ortalama konsantrasyonu yıllık ortalama konsantrasyon 71 mg/Nm³ (%3 O₂) kadar düşüken besleme stokuna bağlı olarak 50 – 180 mg/Nm³ (%3 O₂) aralığında kalır [54, Gallauner ve ark.2009].

Bu proses havaya metal emisyonlarını da (örneğin Ni, V) azaltarak katalitik parçalayıcı katalizörünün ömrünü uzatır.

Bu tekniğin başka bir faydası ürünlerde daha düşük merkaptan konsantrasyonudur. Bu, merkaptanın çıkarılması olan bir sonraki proses aşamasını etkileyebilir. Bu, kullanılan kostik ve suya emisyon miktarını azaltır.

Çapraz-medya etkileri

Çapraz ortam etkileri enerji tüketiminin artması ve bunun sonucunda da, Bölüm 3.14'te açıklanmış olduğu gibi temel olarak hidrojenden dolayı CO₂ emisyonlarının artmasıdır. Bir örnek olarak bir rafinerinin toplam enerji tüketimi bir hidro-parçalayıcı (3 Mt/ yıl) ve tamamlayıcı bir buhar metan reformasyonu yapan H₂ üretim tesisi (220 000 t/yıl) ekledikten sonra yaklaşık 2 ila 2,5 Gj/ton rafine edilmiş yükseldi.

Yine de hidro-arıtma genellikle ürün spesifikasyonlarına uyum için gereklidir, karşılık gelen çapraz medya etkilerini değerlendirmek mevcut olanları dikkate almayı gerektirir.

Bölüm 4.13'te değinilmiş olduğu gibi, hidro-arıtma prosesleri bertaraf edilmesi gereken katalizör oluşmasına neden olmakta ve acı su sıyırma ünitesi ve sülfür geri kazanım üniteleri için doğrudan sonuçları olan H₂S üretimini artırmaktadır (bu ünitelerin genişletilmesi ya da değiştirilmesi gerekebilir). Ek olarak FCC besleme stokundaki ağır metaller FCC'den hidro-arıtmacı katalizörüne geçecektir. Metal içeriğini azaltarak derin hidro-arıtma de ESP'nin azalan performansına yol açabilir (bakınız Bölüm 4.5.5.2).

Operasyonel veriler

Hidro-arıtma ile elde edilen sülfür çıkarma verimliliği katalitik parçalayıcı beslemesinin kaynama aralığına bağlıdır. Besleme ne kadar ağır olursa aynı sülfür çıkarma verimi için daha çok enerji gerekir. Farklı katalitik bölümler için kullanılan su 20-40 m³/sa acı su verir.

Hidro-arıtılan katalitik parçalayıcı beslemesi kısmı rafineri konfigürasyonu ve stratejisine bağlı olarak oldukça çok değişir. Birkaç besleme kaynağı aşağıdakileri içerir:

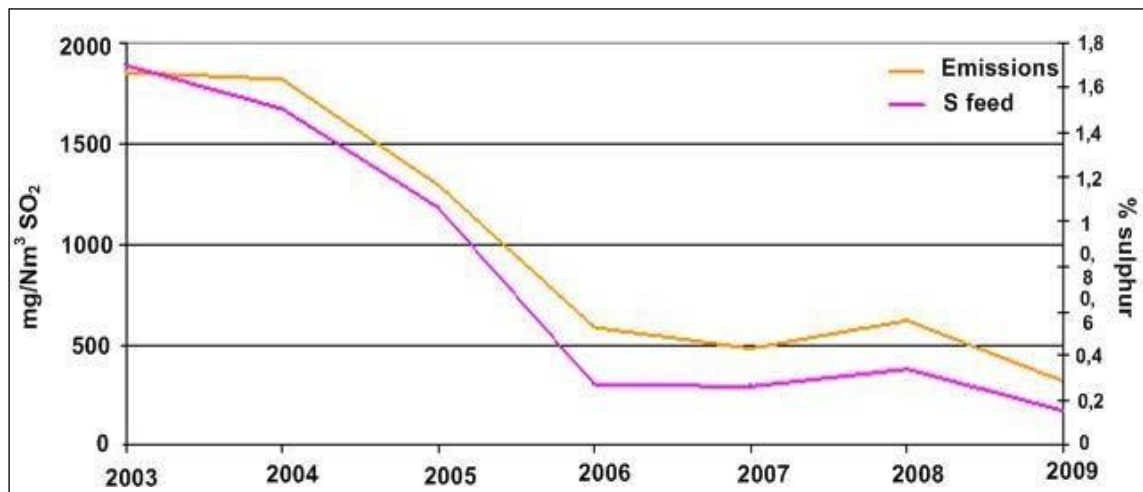
- Vakum gaz yağı fraksiyonu 375 – 560 °C (ana kaynak),
- Atmosferik damıtma fraksiyonu (>375 °C),
- İthal akışlar dahil başka akışlar

Besleme stokunun hidro-arıtılmasının parçalayıcının PM emisyonları üzerindeki etkisi de Tablo 3.38’de verilmiştir.

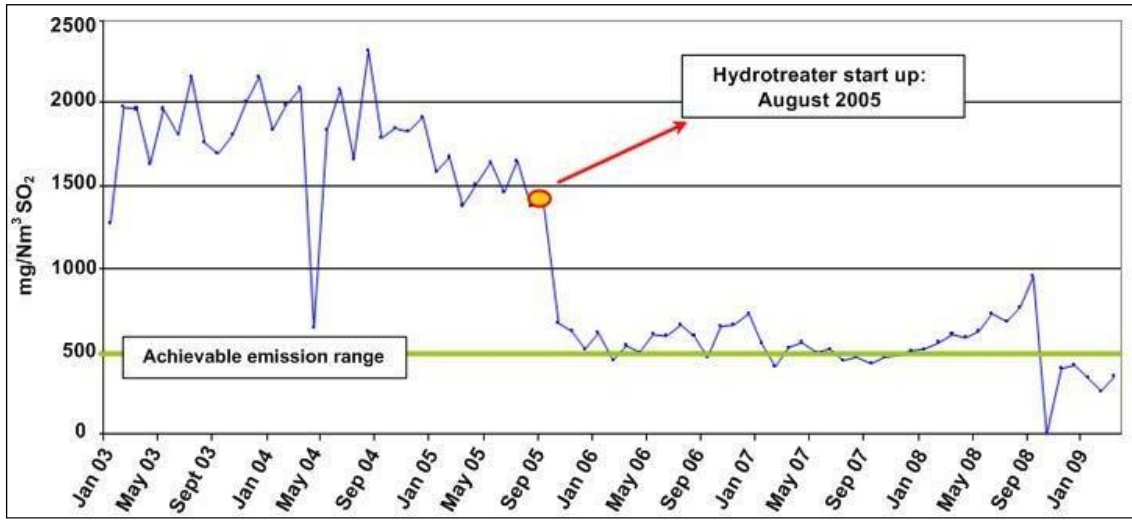
Aşağıdaki grafikler (aşağıda Şekil 4.1 ve Şekil 4.2) 2005’in ortalarında bir Avrupa rafinerisinde 1,5 Mt/yıl FCC ünitesinden akış yukarı yeni bir 1 Mt/yıl hidro-parçalama ünitesinin işletmeye alınmasından sonra elde edilen performansı göstermektedir. Besleme stokunda karşılık gelen ortalama sülfür %1,5- 1,7’den %0,25 - 0,35’e düşerken FCC ünitesinden ortalama emisyon 1650 ila 670 t/ yıllık (% -60) bir yıllık ortalamaya düştü. Bu özel uygulama için hidrojenin ilgili spesifik tüketimi hidro-arıtılmış besleme stokunun tonu başına 8-9 kg H₂ aralığındadır.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir. Bu proses, rafineride hidrojen, SWS ve SRU özellikleri mevcut olduğunda daha maliyet etkindir. Bu tekniğin uygulanması için ana itici güç yine de rafineri konfigürasyonlarının optimize edilmesidir.



Şekil 4.1: FCC beslemesi hidrojenleştirilmesinden sonra besleme S içeriği ve SO₂ emisyonlarının değişimi



Şekil 4.2: FCC beslemesi hidrojenleştirilmesinden sonra aylık ortalama SO₂ emisyonları

Ekonomi

Tablo 4.10 ve Tablo 4.11 FCC besleme stokunun hidrojenlenmesi ile ilgili maliyetlerin örneklerini vermektedir.

Tablo 4.10: Katalitik besleme hidrojenleme (tipik beslemeler atmosferik kalıntı ve vakum gaz yağdır)

Büyüklik/kapa site kton/yıl	Tipik sermaye /kurulum maliyeti (milyon EURO) Maliyetler, entegrasyon için mevcut tesise yapılacak ara bağlantıların maliyetini de içermektedir	İşletim maliyeti (EURO Milyon/yıl)
1 250	198	9
2 500	303	17
3 750	394	26
NB: Yukarıda verilen maliyetlerde yeterli boş alan ve kurulu bir SRU (sülfür geri kazanım ünitesi) ve acı su sıyırma kapasitesinin mevcut olduğu varsayılmıştır. Fazladan hidrojen üretimine ihtiyaç duyulduğunda, 2500 kt/yıllık bir FCCU beslemesi hidro-arıtma ünitesi ya da hidro-parçalama ünitesi için gerekli yeni bir hidrojen tesisinin maliyeti tipik olarak 60 - 75 milyon EURO aralığındadır. Maliyetler CONCAWE tarafından güncellenmiştir, 2010		
Kaynaklar: [163, FWE 1999], CONCAWE 2010		

Tablo 4.11: Bazı tipik konfigürasyonlara göre 1,5 Mt/yr FCC ünitesinin hidro-işlemesiyle ilgili maliyet aralıkları

Maliyet parametreleri	Damıtık besleme desülfürizasyonu	Artık besleme desülfürizasyonu	NOx'i azaltmak için gerekli besleme stoku hidro- arıtması
Prosesin kapasitesi	1,5 Mt/yıl	1,5 Mt/yıl	1,5 Mt/ yıl FCC ünitesi CO kazanı ile
Yatırım harcamaları (EURO milyon)	80 – 100 ⁽³⁾ 45 – 50 ^(1,2)	200 – 300 ^(2,3)	80– 100
İşletim harcamaları (EURO milyon/yıl)	4– 9	15 – 25 ⁽³⁾ 30 – 50 ²	4– 9
(1) H ₂ üretim ve ve H ₂ S elleçleme üniteleri hariç			
(2) [151, Sema, Sofres 1991]			
(3) [166, CONCAWE 1999].			

1,5 Mt/yıl bir FCC ünitesi besleme stokunun %56 hidro arıtmasının yeni bir örneği (anket 36) aşağıdaki maliyetleri vermektedir:

- Toplam yatırım (2005): Üç arıtma ünitesi (kümülatif kapasite 1,05 Mt/yık), FCC'nin gerekli adaptasyonu ve ilgili SRU ve asit su arıtma tesisi dahil 230 milyon EURO;
- Enerji maliyeti: Arıtılmış besleme stokunun 7,15EURO/t (2009);
- Yaklaşık hidrojen maliyeti (yıllık): 0,5 milyon (vade)+ tedarik edilen hidrojenin 1420 EURO/t, spesifik tüketim arıtılan besleme stokunun 8-9 kg H₂/t'u;
- Toplam işletim maliyeti (H₂ vade dahil) arıtılan besleme stokunun 7,75 EURO/t ve karşılık gelen spesifik maliyet kaçınılan SO₂'nin 6640 EURO/t'u.

Başka bir örnekte (anket 32) 3 Mt FCC besleme stokunun hidro arıtması için aşağıdaki veriler sağlanmıştır:

- SO₂ emisyonları arıtılan besleme stokunun 3,7 kg/t kadar azaltılmıştır;
- İlişkili tüketim seviyeleri arıtılan besleme stokunun tonu başına 9,6 kg H₂, 30,8 kWh elektrik ve 556 MJ yakıttır;
- Toplam işletim maliyeti arıtılan besleme stoku başına 19,3 EURO olarak tahmin edilmektedir ve karşılık gelen spesifik maliyet kaçınılan SO₂ 'nin 5200 EURO/t'udur.

Not: hidro-arıtmanın işletme maliyetleri de nihayetinde bu ana amaç olduğu için ürünün gelişmesinden kısmen etkilenmiş olmalıdır.

Uygulamadaki itici güç

Bu tekniğin uygulanması tipik olarak ürün spesifikasyonu güdümlüdür çünkü hidro-arıtılmış besleme stoku ile daha yüksek dönüşümler elde edilir. Önceden hidro-arıtma olmadan katalitik parçalayıcı ile üretilen ürünlerin çoğunluğu ürün spesifikasyonlarına uymak için daha fazla arıtma gerektirir. Ayrıca rejeneratörlerden baca gazı toplam rafineri SO_x/NO_x emisyonlarına önemli miktarda katkıda bulunur. Beslemenin sülfürünün giderilmesi veya hafif hidro-parçalama bu emisyonları azaltmak için bir seçenektir.

Örnek fabrikalar

Birçok örnek: TWG üyeleri tarafından rapor edilen 56 Avrupa tesisinden 16'sının bu tekniği kullandığı söylenmiştir.

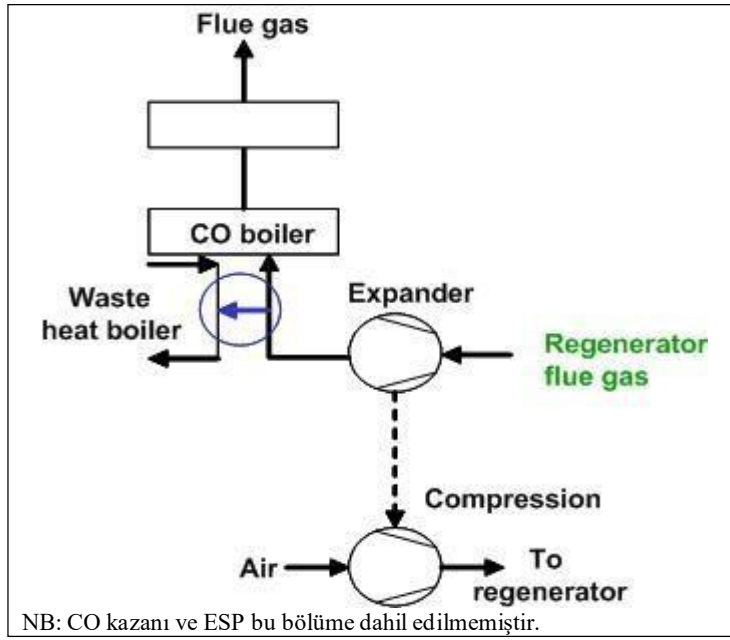
Başvuru literatürü

[220, IFP 2000], [166, CONCAWE 1999], [163, FWE 1999], [151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Avusturya1998], [221, İtalya 2000], [207, TWG 2001], [Anket n° 31, 32, 36, 39'a özel eklemeler], [270, CONCAWE 2012].

4.5.2 FCC rejeneratöründen çıkan baca gazı için uygulanan atık ısı kazanı ve genleştirici rejeneratör

Tanım

Rejeneratör baca gazının ısı geri kazanımı bir atık ısı kazanında ya da bir CO- kazanında gerçekleştirilmektedir. Reaktör buharının ısı geri kazanımı ise doymamış gaz ünitesiyle ısı entegrasyonu yapılarak ve ürün aşağı akışlarından ve pumparound akışlarından kaynaklanan atık ısıının üretilmesiyle ana fraksiyonlayıcıda gerçekleştirilmektedir. CO kazanında üretilen bu buharı normalde tüketilen su buharını dengelemektedir. Rejeneratörden çıkan baca gazı akışına bir genleştirici monte edilerek enerji verimliliği daha da artırılabilir. Şekil 4.3'te Şekil 4.1'de bir atık ısı kazanının basitleştirilmiş bir uygulama şeması verilmektedir.



Şekil 4.3: Bir katalitik parçalayıcının rejeneratör baca gazına uygulanan atık ısı brülörü ve ekspanderi

Elde edilen çevre faydaları

Atık ısı kazanı baca gazındaki ısıyı geri kazanmakta olup genişletirici ise rejeneratör için gerekli havanın sıkıştırılmasında kullanılan basıncın bir kısmını geri kazanabilmektedir. Genleştiricinin uygulandığı örnek bir tesiste, yılda 5 Mt kapasiteye sahip bir FCC tarafından üretilen baca gazından 15MWe tasarruf edilmiştir.

Çapraz-medya etkileri

Atık ısı kazanında (WHB) önemli miktarlarda katalizör tozu toplanmaktadır. Yeni WHB kazanlarında toplanan tozları kalıcı olarak gidermekte olan ünitelerde bulunurken (örneğin sonik kurum temizleyiciler) eski WHB kazanları ise normalde her vardiyada bir kez kurum üfleme yapmaktadır. CO kazanlarında ısıtma yüzeyi temizliği (veya kurum üfleme) sırasında PM emisyonları ve metal yaklaşık %50 kadar artabilir.

ESPlerin FCC'den akış aşağıya kurulduğu üç Alman rafinesinin örnekleri Tablo 4.12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12: Üç Alman rafinerisi için is üfleme etkilerinin örnekleri

Referans	Kapasite	Besleme	Mod	PM		Metaller ⁽²⁾ ⁽³⁾	
				Conc ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Akı (kg/sa)	Conc ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Akı (g/sa)
Rafineri 1	%82	Atmosferik artık, dönüştürülmemiş gaz yağı	Normal	11,7	1,07	0,091	8,4
			İs üfleme	18,7	1,71	0,140	12,9
Rafineri 2	%79	Atmosferik artık, ağır ve hafif mumlar	Normal	6,70	0,53	0,076	6,1
			İs üfleme	10,2	0,80	0,115	9,0
Rafineri 3	%79	Uygulama z	Normal	6,70	0,95	0,033	3,5
			İs üfleme	9,70	1,43	0,052	7,7

(1) Konsantrasyonlar sürekli emisyon izleme sistemine dayanan %3 O₂'de (kuru gaz) mg/Nm³ olarak ortalama değerlerdir (3*30 dakika)

(2) Metaller Ni, Cu, V'nin dahil olduğu Rafineri 1 hariç Ni'yi içerir.

(3) Metaller ulusal gereksinimlere göre kuvarz filtreler üzerine bırakılmış PM ögelerden belirlenmiştir.

Kaynak: TWG 2010

Operasyonel veriler

Rejenerasyon gazdan enerji geri kazanımı CO kazanının görevini azaltır ancak FCCden toplam daha yüksek enerji geri kazanımına katkıda bulunur.

Uygulanabilirlik

Rafinerilerdeki boş alan sınırlamalarından dolayı bu ekipmanın yeniden uyarlanması son derece güç olabilmektedir. Küçük ya da düşük basınçlı ünitelerde, genişleticilerin kullanımı ekonomik değildir.

Ekonomi

Rejeneratör gazı üzerinde genişletici uygulanması, yüksek sıcaklıkta ek partikül madde sistemlerine ihtiyaç duymaları nedeniyle masraflı olabilmektedir. Turbo genişleticiler ve atık ısı geri kazanım üniteleri büyük maliyet kalemleridir.

Uygulamadaki itici güç

Enerji geri kazanımı

Örnek fabrika(lar)

Rejeneratör baca gazında bir genişletici kullanarak enerji geri kazanımı tekniği sadece büyük ve yeni inşa edilmiş ünitelerde uygulanmaktadır.

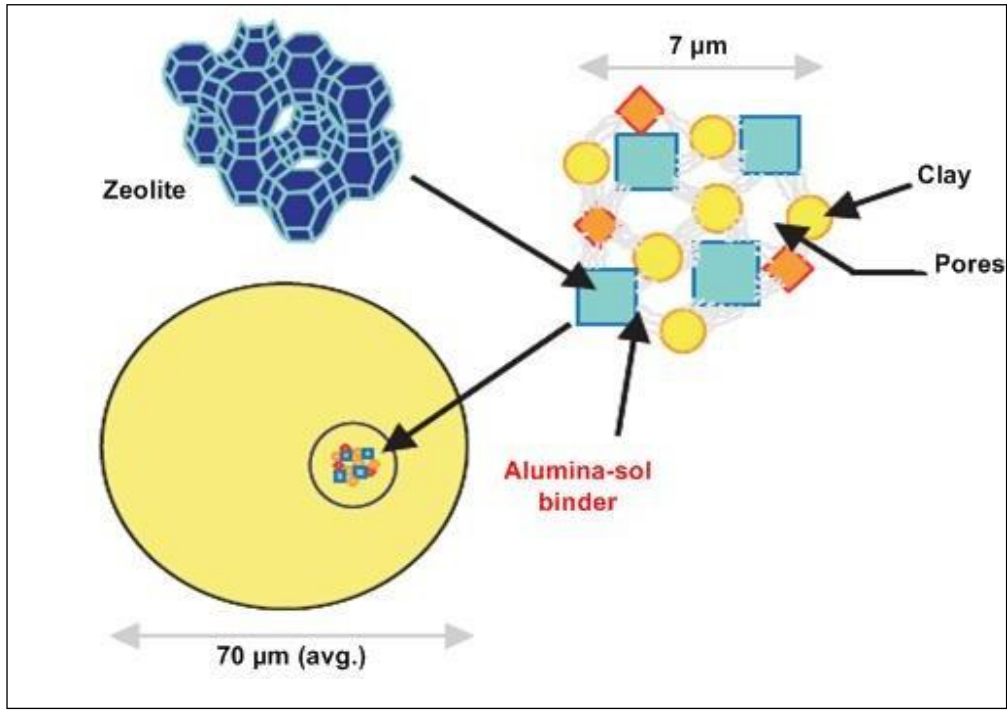
Başvuru literatürü

[172, MRI 1997], [207, TWG 2001], [263, TWG 2010].

4.5.3 Katalizör seçimi**Tanım**

Göz önünde bulundurularak teknikler şunlardır:

- Daha yüksek kalitede FCC katalizörü kullanımı. Katalizör atığı azaltılabilir ve yenileme oranı azaltılabilirken proses verimliliği ve metal dayanıklılığı (özellikle V ve Ni'ye) artırılabilir.
- Katalizör yenileme sıklığını azaltmak ve rejeneratörden kaynaklanan partikül madde emisyonunu düşürmek için yıpranmaya karşı dayanıklı bir katalizörün kullanılması. Emisyonadaki azalmalar hem taze katalizörden küçük parçacık madde emisyonlarında azalma hem de ünite operasyonları sırasında sürtünmeye katalizörün dayanmasının sonucudur. Bu katalizörler tipik olarak alümina bazlıdır (örneğin Al-sol binder teknolojisi) ve kullanımlarından kaynaklanan parçacık maddeler silika bazlı daha önceki katalizör neslinden daha serttir.



Şekil 4.4: FCC prosesi için düşük sürtünme katalizörün tipik yapısı

Elde edilen çevre faydaları

FCC prosesinde kullanılan katalizörün iyi bir biçimde seçilmesi:

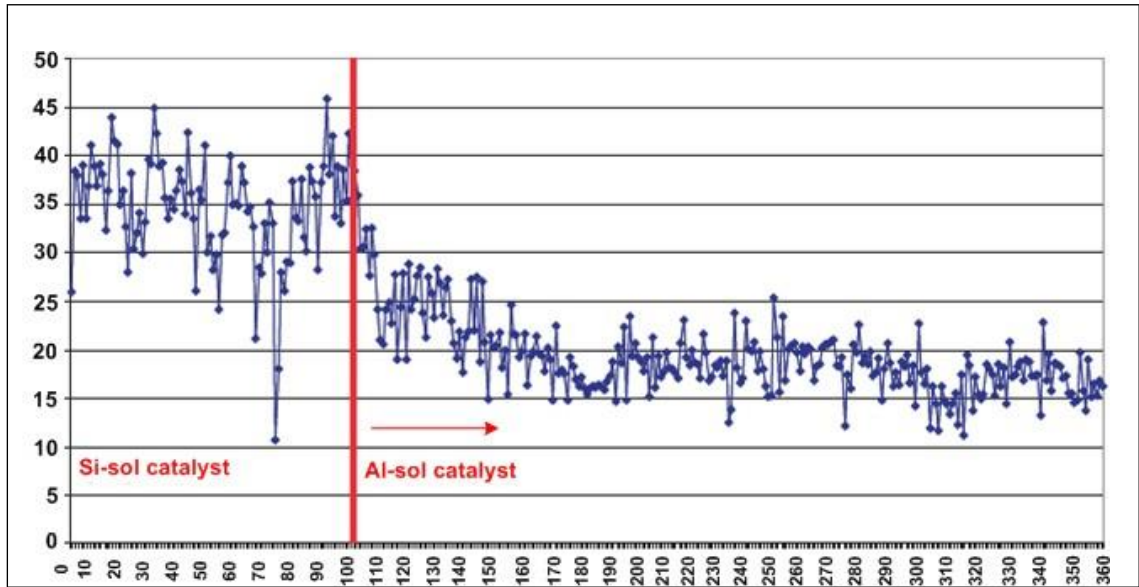
- FCC veriminin %20'ye kadar artırabilecek olup kok üretimi ve katalizör atığı azaltılabilecektir
- Katalizörün geri dönüştürülebilirliğini artırabilecektir
- Arıtma öncesinde baca gazının partikül madde içeriğini 300 mg/Nm³'e kadar düşürebilecektir.

Çapraz-medya etkileri

Özellikle olan yok.

Operasyonel veriler

Si-sol katalizörden Al-sol katalizöre geçişte 100 günlük bir denemeden alınan verilere dayanarak [24, Bruhin et al.2003], 50-100 günlük geçiş döneminden sonra katalizör PM emisyonlarını (sabit % O₂ olarak düşünülmüş) %50'ye kadar azaltabilir.



Şekil 4.5: 100 günden sonra düşük sürtünme katalizörün PM emisyonları (mg/Nm^3) üzerindeki etkisi

Uygulanabilirlik

Henüz optimize olmasa bile katalizörde bir değişiklik avantajlı görülmektedir. Ancak istisnai durumlarda FCC'nin performansı üzerinde olumsuz etkisi olabilir.

Ekonomi

Yatırım harcaması: yok

İşletim harcaması: önemsiz.

Uygulamadaki itici güç

Proses gereksinimleri ve en küçük boy PM emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

Avrupa'daki çoğu ünite katalizör seçimini optimize etmiştir.

Başvuru literatürü

[24, Bruhin ve ark.2003], [156, MCG 1991], [166, CONCAWE 1999].

4.5.4 Nitrojen oksit azaltma teknikleri

Bu bölüm FCC'lere uygulanabilecek NO_x azaltma tekniklerini içermektedir. Bunlardan çoğu çok spesifik olan ve genellikle çeşitli katalizörleri ve katkı maddelerini kullanarak veya iyileştirerek ve aşağıdaki FCC rejeneratörlerindeki üç ana nitrojen kaynağı üzerinde hareket ederek NO_x 'un azaltılmasını kapsar: beslemeden kaynaklanan koktaki nitrojen bileşikler, rejeneratöre alınan havadan nitrojen ve kısmi yakma üniteleri için CO kazanlarına yakma havasından nitrojen. Baca gazındaki NO_x ve fazla O_2 arasında güçlü bir ilişki gözlemlenmiştir ve rejeneratör yatağında O_2 'nin kötü dağılımı yerel ölçekteki NO_x oluşumunda büyük değişikliklerle sonuçlanabilir.

4.5.4.1 Seluşumunda büyük değışikliklerle**Tanım**

Bakınız Bölüm 4.23.3.3.

Elde edilen çevre faydaları

FCC uygulaması için kullanılan FCC tipine (CO kazanıyla birlikte tam veya kısmi yanma) ve kullanılan besleme türüne (daha ağır beslemeler daha yüksek NO_x emisyonu üretme eğilimindedir) bağılı olarak SCR'ye giriş NO_x emisyonları %3 O₂'de 200 ila 2000 2 000 mg/Nm³ değışebilir. Giriş derişimine bağılı olarak, NO_x emisyonları %85-90 oranında azalmakta ve NO_x çıkış derişimi de 30 - 250 mg/Nm³ %3 O₂'ye indirgenmektedir. Bir örnek olarak bu gibi azaltma etkinlikleri 1,65 Mt/yıl kapasiteli (hesaplama 0,7 10⁹ Nm³/yıl atık gaz akışı ile ortalama 450 mg/Nm³ giriş ve 50 mg/Nm³ çıkışa dayanmaktadır) bir katalitik parçalayıcıdan yılda 300 ton NO_x tasarrufa karşılık gelir.

Çoğu SCR sistemi SCR kuruluşunu paylaşan bir CO oksidasyon katalizörü ile akış yukarı bir bölüm içerir ve CO₂'yr %95 kadar CO dönüştürmesi elde eder. CO oksidasyon katalizörü ile donatılmamış SCR sistemlerinde CO NO ile reaksiyona girip moleküler nitrojen ürettiğinde küçük CO₂ dönüşümleri meydana gelir.

Çapraz-medya etkileri

Bakınız Bölüm 4.23.3.3. Özellikle FCC üniteleriyle ilgili olarak SCR uygulanması genleştirici türbinler kullanarak enerji geri kazanma potansiyelini azaltır çünkü rejeneratörün havai devresindeki basınç düşüşünü artırır ve ayrıca zaman içinde basınç düşüşünün artması eğilimindedir ve bu nedenle sabit basınç profilleri olan tesislerde türbin genleştiricisi için bulunan çalışma penceresini sınırlar. Bu, daha düşük termal verimliliğe yol açabilir.

Operasyonel veriler

Büyük ölçüde toza ve SO_x'e bağılı olarak FCC ünitelerinde çalıştırılan SCR'lerin katalizör performansının ve basınç düşüşünün zamanla azalması beklenir. Teorik olarak beklenen katalizör ömrü dört yıl kadardır ancak SCRden akış yukarı PM filtreleme etkinliği ve çalışma şartlarına bağılı olarak farklı olabilir. Aşağıdaki iki örnek bu konuyu gösterir.

- Bir Avrupa tesisinde yoğun kirlenme yaşanmış ve derinlemesine analiz edilmiştir: Şekil 4.6'da görüldüğü gibi bunun ana sebebi kötü dönüşümü telafi etmek için işletmecinin NH₃ enjeksiyon oranını teorik stoikometrinin %120'sine çıkarmasına sebep olan aşırı giriş havası gaz sıcaklığıdır (çoğu zaman 362°C'nin ve bazen 370 °C'nin üzerinde).
- Aksine Avrupa'da güncel örnekler altı ila yedi yıla ve hatta daha uzun beklenenin üzerinde ömürler göstermektedir. Özel bir durumda Preem Lysekil rafinerisinde (SE) 1994'te (dördüncüsü 2003'te kurulmuştu) kurulan ilk üç SCR katalizör katmanı 2010'da hala çalışmaktaydı. Son testlere dayanarak 140 000 ila 150 000 saatlik ömürler beklenmektedir.

Tasarım yüklerinin altında uygulanan SCR ve giriş gazının SCRden akış yukarıda dikkatle tozunun giderilmesi katalizör ömürlerinin artmasına yardımcı olur. SCRye giren baca gazının partikül boyu dağılımı ve parçacık madde yükü kirlenme (yüksek parçacık madde) ve/veya termoforetik kirlenme (küçük parçacık madde) potansiyeli olup olmadığını belirlemek için değerlendirilmelidir. Gerekliyse kurum üfleyiciler gibi parçacık madde azaltma ekipmanının kurulması gerekebilir. SCR için daha genel çalışma verileri Bölüm 4.23.3.3'te bulunabilir.

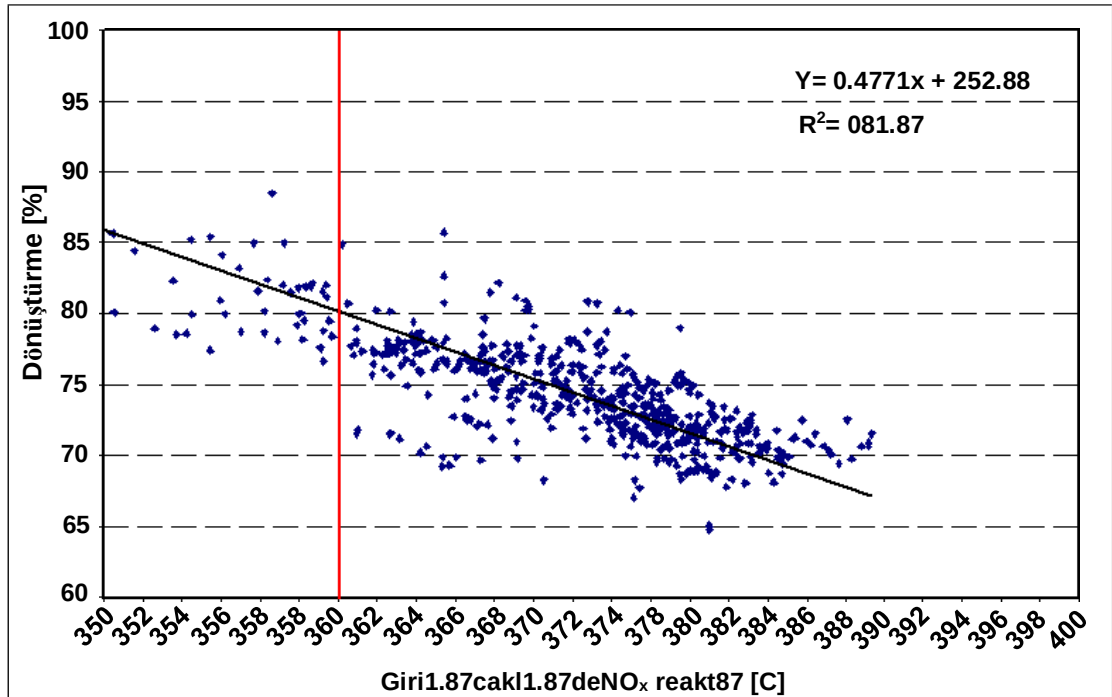
Tablo 4.13 SCR arıtma ile donatılmış bazı FCC ünitelerinden elde edilen sonuçları göstermektedir.

Tablo 4.13: Altı FCC ünitesi için SCR ile elde edilen şekilde rapor edilmiş performanslar

Veri grubu referansı [Anket]	Tip	Giriş	Çıkış	% NO _x Azaltma	Amonyak kayması	SCR kapanma sıklığı/ Başka bilgiler
CONCAWE 1 ⁽¹⁾ (²)	Yedek yanan kazan ile Tam yanma	36– 244	2– 26	%88	–	4 yıl
CONCAWE 2 ⁽¹⁾ (²)	Tam yanma ünitesi	25– 211	3– 13	%91	–	7 – 17 ay
CONCAWE 3 ⁽¹⁾ (²)	CO brülörü ile kısmi yanma	318	99	%85 (Çalışmanın sonunda <70 %)	–	4 yıl
[n° 27](³)	Tam yanma ünitesi	–	249,6	%79,1	–	– 1 351 t Kaçınılmış (2006)
ABD rafinerisi CITGO Lemont (IL)	Uygulanamaz	200 ppmv	<20 ppmv (⁴)	%90	–	İşletmeye alınması 2008 SCR'dan akış aşağı yaş gaz yıkayıcı
ABD rafinerisi SHELL Deer Park (TX)	Uygulanamaz	200 ppmv	<20 ppmv (⁴)	%90	Ölçülemez	İşletmeye alınması 2004 SCR'dan akış aşağı baza gazı sülfür giderici

- (1) Sürekli emisyon izleme sistemine dayanan günlük ortalama %3 O₂'de mg/Nm³ olarak (Kuru Gaz).
 (2) Ortalamalar mevcut tam veri grubundan 5.-95. Yüzde aralığından hesaplanmıştır.
 (3) Sürekli emisyon izleme sistemine dayanan yıllık ortalama %3 O₂'de mg/Nm³ olarak (Kuru Gaz).
 (4) Sürekli emisyon izleme sistemine dayanan %0 O₂'de ppmv olarak ifade edilen 365 günlük ortalama NO_x %3 O₂'de 32 mg/Nm³ civarındadır.

Kaynaklar: 1 – 3: CONCAWE; 27: TWG 2010 veri toplama; ABD rafinerileri: [140, Jensen-Holm ve ark.2010]



Şekil 4.6: Bir Avrupa FCC ünitesi için giriş sıcaklığının bir işlevi olarak SCR dönüşümü

Uygulanabilirlik

Sıcaklık penceresi geniş bir aralığı kapsadığından (300 - 400 °C), SCR FCC yeniden uyarlamaları için son derece esnek bir yapıya sahiptir. Ancak mevcut yedek yakılan kazanlar, CO kazanları ve atık ısı kazanlarının ısı ayarlamaları için değiştirilmesi gerekebilir.

Kurulum için önemli miktarda alan gereklidir. SCR uygulamaları genellikle yeni bir atık ısı kazanı (tam yanma) ve yoksa CO kazanı (kısmi yanma) gerektirir. Tercihen NO_x azaltma ünitesi atık ısı kazanına entegredir. SCR okside edici şartlarda çalıştığı için CO kazanından (kısmi yanma) akış yukarı kurulamaz.

SCR katalizörü baca gazı akışlarında bulunan parçacık maddeden potansiyel olarak kirlenebileceği için yeni SCR ünitesinden akış yukarıda ek filtreleme gerekebilir.

SNCR için amonyak dozajlama oranı üniteden yokuş aşağıda korozyon için potansiyel riskle sınırlanmıştır.

Ekonomi

Tablo 4.14'te FCC'lere SCR uygulanmasının ekonomik durumlarına örnekler verilmiştir.

Tablo 4.14: FCC ünitelerine uygulanan SCR'nin ekonomisi

FCC'nin boyu (Mt/yıl)	Verim (%)	Çıkış NO _x (mg/Nm ³)	İşletim maliyeti (EURO Milyon)	İşletme ve bakım maliyeti (EURO milyon/yıl)	Spesifik Alma maliyeti ⁽⁴⁾ (EURO/t NO _x Giderilmiş)
1,65	90	40	3,8 (SEK 33 Milyon) ⁽¹⁾ ⁽²⁾	0,24 (SEK ² Milyon) ⁽³⁾	2 103
1,5	85	120	6,3– 13	0,4– 0,8	2 023
1,5	85	37,5	1,2 – 3,6 ⁽⁵⁾	0,12– 0,48	2 042

(1) Orijinal para biriminde maliyet - Yapım 1994
(2) SCR reaktörü, amonyak depolama ve enjeksiyon üniteleri ile katalizörün ilk dolumu dahildir.
(3) Amonyak, su buharı katalizörün yenilenmesi de dahil olmak üzere işletim ve bakım masrafları
(4) CO kazanı dahil
(5) Tablo 4.15'te sunulan ile aynı ekonomik analizi kullanarak
(6) NB: Tüm maliyetler yeni SCR kurulumu için.

Ek olarak SCR ve SNCR kullanarak son maliyet verileri Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

Bir FCC ünitesindeki SCR'nin daha detaylı ekonomik değerlendirmesi Tablo 4.15'te gösterilmiştir.

Tablo 4.15: FCC tesisinden sonra Seçici katalitik redüksiyon (SCR) kurulması (ham gaz) için ana maliyet faktörleri FCC oluşmaktadır

Maliyet parametreleri	Miktar	EURO/ ünite	EURO/yıl
Çalışma saati (sa/ yıl)	8 000		
Yatırım Maliyetler (EURO milyon)	1,45		
Yıllık harcama için girdi faktörleri Yıl sayısı Faiz oranı (%)	15 6		
Faiz dahil yıllık geri ödeme (EURO/ yıl)	150 000		
Faiz dahil orantılı yatırım maliyetleri			150 000
Katalizör hacmi (m ³)	20		
Süre (yıl)	8		
Katalizörün yenilenmesi (m ³ /yıl)	2,5	EURO 15 000/ m ³	
Katalizörün ortalama yenilenmesi (EURO/ yıl)	36 300		
Katalizörler			36 300
Bakım + yıpranma (Yatırım maliyetleri %'si)	2		
Bakım + yıpranma (EURO/ yıl)	29 000		
Bakım + yıpranma			29 000
Basınç düşüşü (mbar)	8		
Yeniden ısıtma için enerji (MJ/sa)	0	EUR 3,6/Gj	0
Elektrik enerjisi (kWh/sa)	88	EURO 0,065/kWh	46 000
NH ₃ sıvı (kg/sa)	36,96	EURO 0,25/ kg	75 200
Toplam maliyetler			336 269
NB: Gerçek oksijen içeriğiyle ilgili olarak ve 200 mg NO _x /Nm ³ 'ün altında bir temiz gaz derişimi için 1000 mg/Nm ³ 'lük emisyon azaltmasının gerçekleştirildiği ve egzoz gazı hacminin 100000 Nm ³ /s olduğu bir rafinerideki rakamlardır . Giriş derişimi 200 - 2000 mg/Nm ³ @ %3O ₂ arasında değişebilmektedir NO _x 'in çıkış derişimi SCR ile 80 - 120 mg/Nm ³ 'e azaltılmaktadır			

Çeşitli tekniklerin maliyet kıyaslaması için Tablo 4.18'e bakınız.

CONCAWE 6/11 raporuna dayanarak 2/Mt/ yıllık bir ünite için maliyetler (2011) aşağıdaki gibidir (bakınız Ek 8.3):

- Sermaye maliyeti: EURO 50– 75 Milyon,
- Yıllık maliyet: EURO 6– 14 Milyon,
- Kirleticinin tonu başına maliyet: EURO 25 000 – 60 000/t NO_x.

SCR ile 57 500 bpd (3Mt/yıl) bir FCC'nin yeniden uyarlanması için ön değerlendirme aşağıdaki rakamları vermektedir (2007):

- Sermaye maliyeti: 15 milyon GBP (12,2 milyon EURO 2/07/2007'de),
- İşletme maliyeti: Yıl başına 0,54 milyon GBP (yıl 0,80 milyon EURO),
- Azaltılan NO_x'un tahmin edilen miktarı: 80 t/yıl (%50 tahmin edilen azaltma kazancı),
- Eşdeğer yıllık maliyet: Azaltılan NO_x'un r/yılı başına 34 079 GBP (50 442EURO) (15-yıl ömür varsayılmaktadır).

Uygulamadaki itici güç

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

Tüm dünyadaki FCClerde çalışan en az altı SCR ünitesi ve Avrupa'da iki tane: Preemraff Lysekil (İsveç) ve Shell, Pernis (Hollanda).

Başvuru literatürü

[17, Jeavons ve Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [172, MRI 1997], [191, UBA Avusturya 1998], [198, UKPIA 2000], [228 TWG 2000], [246, AL Group 2001], [Tesis anketi n°27, 39, 42].

4.5.4.2 Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR)**Tanım**

SNCR tekniğinin genel tanımını için bakınız Bölüm 4.23.3.2 .

Elde edilen çevre faydaları

FCC ünitelerinde bu teknik %30 ila %50'ye kadar NO_x azaltma seviyeleri elde etmiştir ve %70'e kadar (günlük olarak) NO_x azaltımı elde edebildiğini göstermiştir. Besleme stokunun nitrojen içeriğine bağlı olarak çıkış konsantrasyonları %3 O₂'de <100 – 200 mg/Nm³ kadar düşük olabilir.

Çapraz-medya etkileri

SNCR'nin genel çapraz medya etkileri için Bölüm 4.23.3.2'ye bakınız.

FCC ünitelerine SNCR uygulanması ile ilgili özel endişe yaratan bir konu potansiyel CO emisyonu artışıdır. SNCR çalışma ısısı aralığının düşük ucunda amonyak CO oksidasyonunu kısıtlayabilir ve düşük ısıdaki CO kazanlarından CO emisyonlarını artırabilir.

Operasyonel veriler

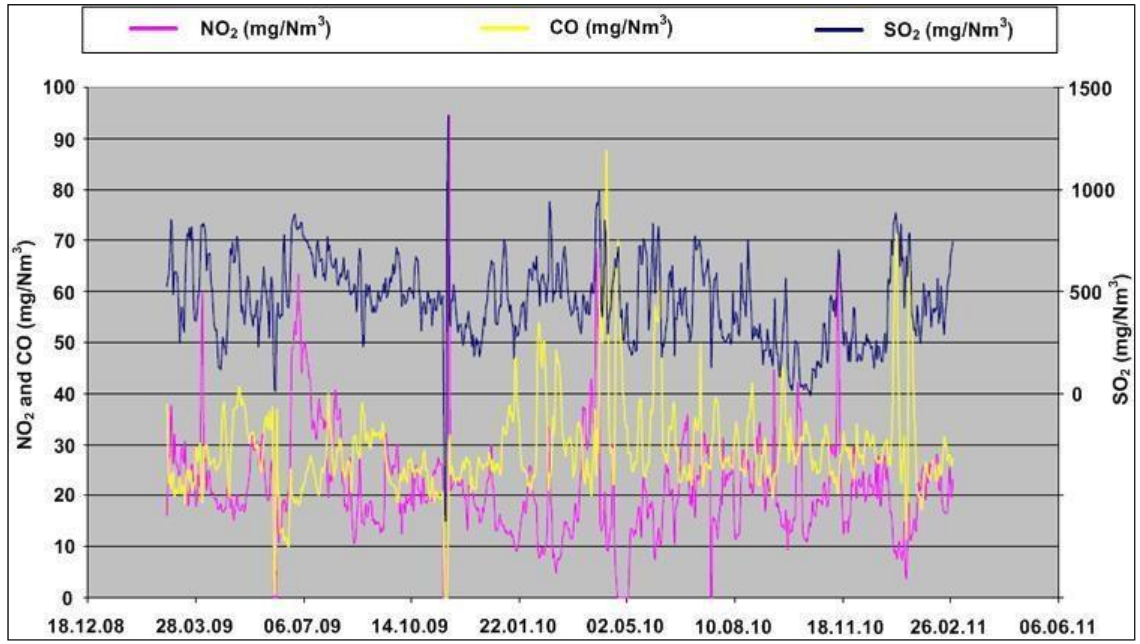
Tablo 4.16 SNCR arıtma ile donatılmış üç FCC ünitelerinden elde edilen sonuçları göstermektedir.

Tablo 4.16: Üç FCC ünitesi için SNCR ile elde edilen şekilde rapor edilmiş performanslar

Veri grubu referansı	Tip	Giriş	Çıkış	% NO _x Azaltma	Amonyak kayması	Yorumlar
CONCAWE 4	Tam yanma Yedek yakılmış kazan ile	123– 410	Uygulanamaz	23	<15	–
CONCAWE 5	Tam yanma Yedek yakılmış kazan ile	90– 530	50– 180	50	8	95. yüzde Azaltma: %81 (saatlik)
CONCAWE 6	CO kazanı ile Kısmi yanma	318	99	67	10	95. yüzde Azaltma: %78 (saatlik)
NB: Günlük ortalama emisyonlar %3 O ₂ 'de mg/Nm ³ olarak (Kuru Gaz). Veriler sürekli emisyon izleme sistemine dayanmaktadır. NOX AZALTMA %sinin giriş konsantrasyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir. Kaynak: CONCAWE 4/09						

Bir Alman rafineride bir FCC ünitesine kurulan SNCR hakkında uzun zaman süreci hakkında aşağıdaki veriler bildirilmiştir:

- Çıkış NO_x konsantrasyonu: <100 mg/Nm³ (üretimde ölçümler);
- Çıkış CO konsantrasyonu: < 90 mg/Nm³;
- Kısmi yanmada CO kazanı ile FCC ünitesi;
- FCC beslemesinin toplam nitrojen içeriği: yaklaşık 1200 ppm (periyodik besleme analizi ile saptanmış);
- Amonyum akışı: 300 l/sa (%8 – 10 konsantrasyon).



Şekil 4.7: Bir Alman rafinerisinde SNCR'li bir FCC ünitesinden havaya emisyonlar

Uygulanabilirlik

Gereken ısı aralığında kazanda yeterli kalma zamanına bağlı olarak SNCR CO kazanı olan kısmi yanma FCC'lerde ve yedek yakılan kazanı olan tam yanmalı FCC'lerde uygulanabilir. SNCR üniteleri kazanın devreden çıkartılmasında düzgün olarak çalışmaz.

Ayrıca SNCR rejeneratör havai hattına enjeksiyon için hidrojen ekleme kullanan yedek kazanı olmayan tam yanmalı FCCler için de uygulanabilir. Bu durumda uygulama başlangıç proses şartları dahil ünite özelliğini dikkate almalıdır.

Ekonomi

SCR ve SNCR için maliyet verileri Tablo 4.17'de sunulmuştur

Tablo 4.17: FCC ünitelerinde SCR ve SNCR'nin ekonomisi - 6 FCC ünitesinden örnekten maliyet etkinliği verileri

2006'Da temel durum 500 mg/Nm ³ NO _x					Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR)					Seçici katalitik redüksiyon (SCR)					
					Verim	ACC	Sabit OP		Değişken OP	Verim	ACC	Sabit OP		Değişken OP	
					%45	%7,4	%4 TEC/yıl		0,37 €/tFF	%85	%7,4	%4 TEC/yıl		0,18 €/tFF	
Biri m	Tasarı m besle mesi	Kullanım	Asıl besle me	Çıkış NO _x	Çıkış NO _x	NO _x Alınan Toz (Temelde n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temel den)	Yıllık hesaplanm ış Maliyet: Temelden SNCR'ye	Maliyet etkinliği Temelden SNCR'ye	Çıkış NO _x	NO _x Alınan Toz (Temelde n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Teme lden)	Yıllık hesaplanm ış Maliyet: Temelden SCR'ye	Maliyet etkinliği Temelden SCR'ye	Artan Maliyet-Verimlilik SNCR'd en SCR'ye
	kt/yıl	%	kt/yıl	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/t NO _x	mg/Nm ³	t/yıl	M€	k€/yıl	€/t NO _x	€/t NO _x
1	5 480	%97	5 319	500	275	299	22,9	4 577	15 297	75	565	114,4	13 986	24 745	35 374
2	4 081	%91	3 693	500	275	208	19,2	3 553	17 100	75	392	95,9	11 584	29 520	43 491
3	2 857	%88	2 506	500	275	141	15,5	2 692	19 100	75	266	77,4	9 268	34 813	52 490
4	1 388	%82	1 131	500	275	64	10,0	1 563	24 565	75	120	50,2	5 923	49 278	77 081
5	1 648	%99	1 625	500	275	91	11,1	1 870	20 459	75	173	55,6	6 631	38 411	58 607
6	1 927	%97	1 877	500	275	106	12,2	2 088	19 777	75	199	61,1	7 301	36 604	55 534
2006'Da temel durum 400 mg/Nm ³ NO _x					Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR)					Seçici katalitik redüksiyon (SCR)					
					Çıkış NO _x	NO _x Alınan Toz (Temelde n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temel den)	Yıllık hesaplanm ış Maliyet: Temelden SNCR'ye	Maliyet etkinliği Temelden SNCR'ye	Çıkış NO _x	NO _x Alınan Toz (Temelde n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Teme lden)	Yıllık hesaplanm ış Maliyet: Temelden SCR'ye	Maliyet etkinliği Temelden SCR'ye	Artan Maliyet-Verimlilik SNCR'den SCR
					mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/t NO _x	mg/Nm ³	t/yr	M€	k€/yıl	€/tNO _x	€/t NO _x
1	5 480	%97	5 319	400	220	239	22,9	4 577	19 121	60	452	114,4	13 986	30 931	44 218
2	4 081	%91	3 693	400	220	166	19,2	3 553	21 375	60	314	95,9	11 584	36 900	54 364
3	2 857	%88	2 506	400	220	113	15,5	2 692	23 875	60	213	77,4	9 268	43 516	65 612
4	1 388	%82	1 131	400	220	51	10,0	1 563	30 706	60	96	50,2	5 923	61 598	96 351
5	1 648	%99	1 625	400	220	73	11,1	1 870	25 574	60	138	55,6	6 631	48 014	73 259
6	1 927	%97	1 877	400	220	84	12,2	2 088	24 721	60	160	61,1	7 301	45 755	69 418

Kaynak: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Diğer NO_x azaltma teknikleri ile maliyet kıyaslaması için Tablo 4.18'e bakınız.

Uygulamadaki itici güç

Sınırlı alan gereksinimleriyle NO_x emisyonlarının azaltılması

Örnek fabrikalar

Birkaç uygulama bilinmektedir, örneğin Japonya'da

Başvuru literatürü

[17, Jeavons ve Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [105, EPA 2002],
[151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000].

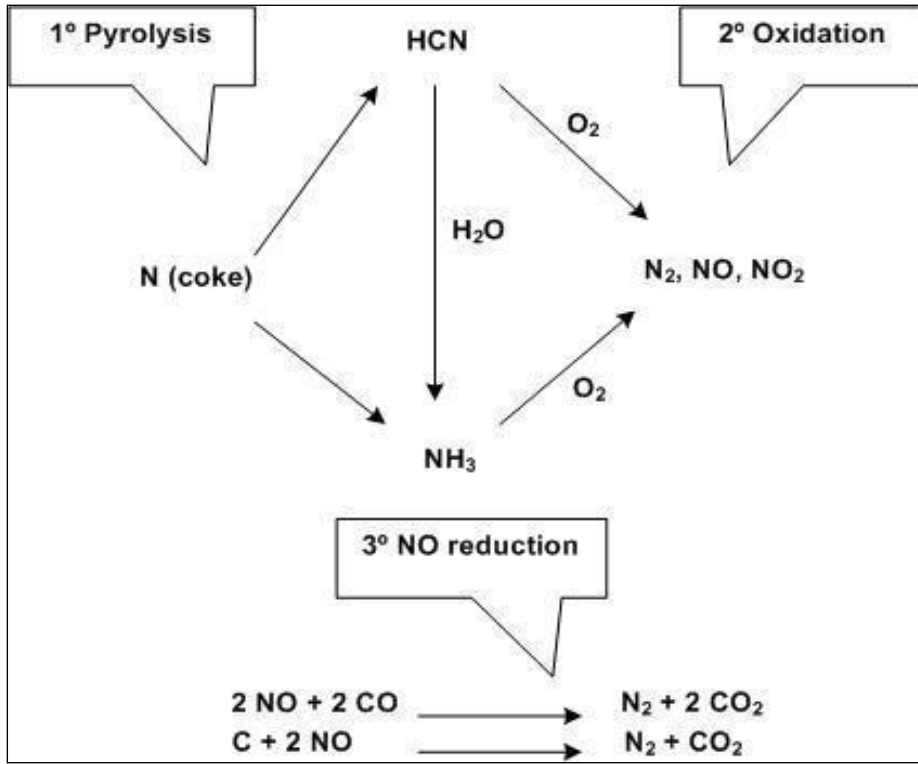
4.5.4.3 Düşük-NO_x CO oksidasyon destekleyiciler

Tanım

Rejeneratördeki yanma 750 °C'den daha az azaltılmış sıcaklıklarda olduğundan katalitik parçalamanın kendisinde N₂'nin termal oksidasyonundan varsa da çok az NO_x katkısı vardır. Aslında rejeneratör baca gazına salınan NO_x doğrudan besleme stokundaki nitrojenle bağlantılıdır. Besleme nitrojeni olmadığında NO_x oluşmaz ve Pt-bazlı CO destekleyicileri FCCden toplam emisyonu artırmaz. Katalitik parçalayıcı beslemesindeki nitrojenin neredeyse yarısı katalizöre bırakılan kokun bir parçası olarak reaktörden çıkar. Koktaki nitrojenin yaklaşık %80 ila %90'ı rejenerasyon sırasında doğrudan veya dolaylı olarak N₂'ye dönüşürken kalan nitrojen sonunda NO_x oluşturur. Bu nedenle nitrojen oksitler besleme stokunda getirilen nitrojenin %5_10'unu oluşturur.

Şekil 4.8'de gösterildiği gibi FCC rejeneratöründe NO_x oluşma kimyası karmaşıktır: koktaki nitrojen piroliz olur ve rejeneratörde ilk olarak HNC veya NH₃ olarak görülür. Eşzamanlı bir azalma gaz N₂'yi yeniden oluşturmak için NO ve mevcut CO arasında meydana gelirken bu ürünler N₂, NO ve NO₂'de okside olur.

Bu teknik sadece amaç koku olabildiğince tam ve etkin yakmak olan ve CO konsantrasyonunu düşüren ve HCN, HN₃ ve diğer azaltılmış NO₂ nitrojen ara ürünlerinin oksidasyonunu güçlendiren platin bazlı CO yanma destekleyicilerinin genellikle eklendiği tam yanma modunu ilgilendirir.



Şekil 4.8: FCC ünitelerinde NO_x üretiminin basitleştirilmiş kimyası

Bir ilk kontrol seçeneği ya ekleme oranını en aza indirerek ya da Pt-bazlı CO destekleyicisinin platin içeriğini azaltarak katalitik yataktaki platin yükünü azaltmaktır. Ancak art yakmanın kontrol altında tutulması gerektiğinden bu seçenek sınırlı olabilir.

Diğer bir alternatif düşük NO_x platin olmayan CO oksidasyon destekleyiciler kullanmaktır. Platin olmayan destekleyici seçici olarak sadece CO'nun yanmasını destekler ve NO_x ara ürünlerini içeren nitrojenin oksitlenmesini engeller. Platin olmayan destekleyicinin ekleme oranı rejeneratörün çalışma şartlarına ve fazla oksijen seviyesine bağlı olarak geleneksel platin içeren destekleyicinin iki katıdır. Bu nedenle platin olmayan destekleyicinin miktarı taze FCC katkı maddesi oranının %0,3 w/w'si civarındadır.

Elde edilen çevre faydaları

Yaklaşık %0,20'lik bir besleme stoku nitrojen içeriği için %3 O₂'de 40-140 mg/Nm³ 'lük (günlük ortalama) bir tipik akış aşağı akışkan NO_x konsantrasyonu bildirilmiştir. Kaçınılan NO_x miktarı üniteye katkı maddesi miktarına bağlıdır ancak çıkartma verimi tipik olarak %30 ve %50 arasındadır.

Düşük NO_x platin olmayan CO oksidasyon destekleyicilerini ve NO_x çıkarma katkı maddelerini (bakınız bölüm 4.5.8.4) birleştirirken veya iki işlevi birleştiren özel ürünler kullanırken eklenen miktara bağlı olarak %80'den fazla yapısal NO_x azaltma elde edilebilir.

Çapraz-medya etkileri

Özellikle olan yok.

Operasyonel veriler

Bakınız Bölüm 4.5.4.4.

Uygulanabilirlik

Zaten Pt bazlı CO destekleyici kullanan tam yanmalı FCC ünitelerinde düşük NO_x Pt-olmayan CO destekleyici NO_x azaltımı için bir seçenektir. Kısmi yanmalı FCC ünitelerde hiçbir şekilde bir seçenek değildir.

Katkı maddelerinin uygulanması FCC ünitesinin tasarımına özellikle bağlı değildir. Ancak maksimum fayda almak için rejeneratörde havanın doğru dağılımı gereklidir. Ünite performansında önemli bir bozulma veya katalizör yenileme oranında bir artış veya azalma bildirilmemiştir. Ayrıca ünitenin daha fazla NO_x üretmediğinden emin olmak için hem Pt bazlı hem de Pt olmayan destekleyicilerin dozajını optimize etmeye dikkat edilmelidir.

Ekonomi

Tablo 4.18, 28 000 bpd (1,6 Mt/yıl) FCC ünitesi için çeşitli kontrol yaklaşımları için bildirilen kaba maliyet tahminlerini vermektedir.

Tablo 4.18: Bir FCC ünitesi için diğer NO_x kontrol teknikleriyle katalitik katkı maddelerinin maliyet kıyaslaması ünitesi

Teknik	Beklenen verimlilik (%)	Kurulum maliyeti (2008) (USD milyon)	Operasyonel maliyet 2008 (USD milyon/yıl)	Spesifik çıkartma maliyeti (USD/ ton NO _x)
SCR	85	2,1– 6,3	0,21– 0,84	3 600
SNCR	60– 80	0,6– 2,6	0,09– 0,70	3 000
Düşük-NO _x destekleyici ⁽¹⁾	40– 70	–	0,32 - 1,76- (1)	1 200 – 3 600
Özgül NO _x Azaltma katkısı	30– 80	–	0,11– 0,22	2 400 – 3 600

(1) Pt-bazlı destekleyiciyle kıyaslanan artan maliyet.

Ek olarak SCR ve SNCR kullanmak için maliyet verilerinin detayları Tablo 4.17’de gösterilmiştir.

Böyle bir düşük NO_x CO destekleyici ile NO_x’u çıkarmanın maliyeti rejeneratör çalışma şartlarına ve destekleyicinin esas mekanik tasarımına bağlı olacaktır. Ortalama olarak maliyetin çıkarılan NO_x başına 1 EURO ile 5 EURO arasında değişeceği tahmin edilmiştir.

Uygulamadaki itici güç

Hiçbir sermaye harcaması gerekmezken NO_x’ta fark edilir bir azalma elde edilir.

Örnek fabrikalar

Birçok rafineri (sadece ABD’de 40 ünite civarında) katalizöre Pt-olmayan CO yanma destekleyicileri uygulamıştır. Metot ticari olarak iyi oturtulmuştur.

Başvuru literatürü

[23, Yaluri ve ark.2006], [26, Kramer ve ark.2009], [27, Vierheilig ve ark.2003], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [89, Galp 2011].

4.5.4.4 NO_x redüksiyonu için özel katkılar

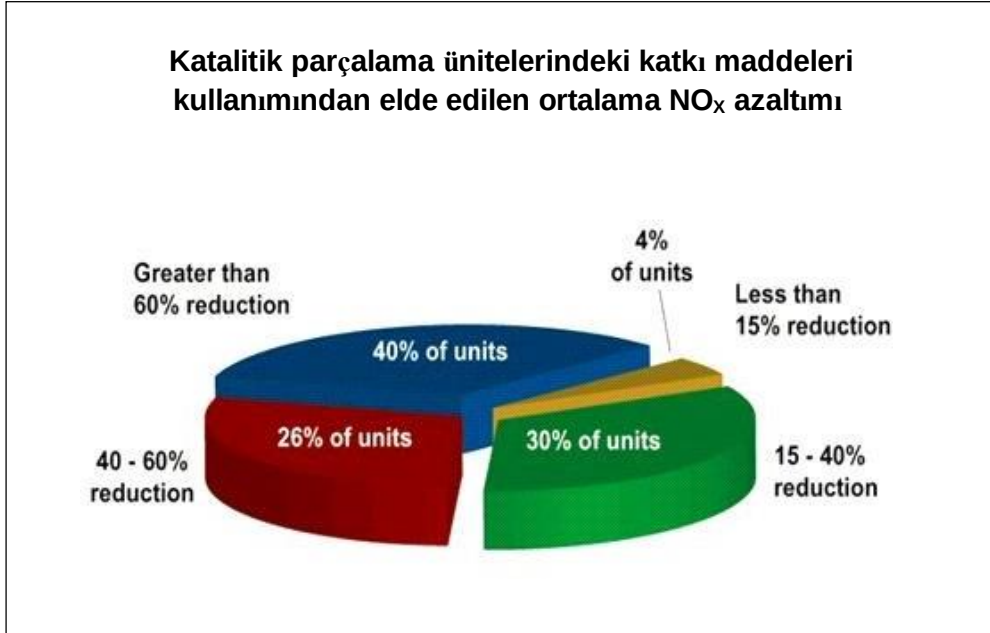
Tanım

Pt-olmayan düşük NO_x CO destekleyicilerini tamamlayıcı veya yerine geçen bir yaklaşım olarak bu teknik No’nun CO tarafından daha fazla azaltılmasını güçlendirmek için spesifik katalizör katkı maddeleri kullanmaktan oluşur. Bu katkı maddeleri rejeneratörde tutulan gazların özündeki konsantrasyon gradyanlarından yararlanır ve Şekil 4.8’de gösterildiği gibi üçüncü gruba ait olan kimyasal tepkimeleri katalize eder. Şimdiye kadar sadece tam yanma modunda etkili oldukları kanıtlanmıştır. Katkı maddeleri ünitenin operasyonel şartlarına bağlı olarak tek başına, geleneksel Pt-bazlı destekleyicilerle birlikte veya düşük NO_x CO destekleyicilerle birlikte kullanılabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Sonuçlar oldukça değişkendir ve ünite tasarımı (rejeneratör), besleme kalitesi (normal çalışma dalgalanmaları), katalizör seçimi ve elde edilebilir oksijen erişimine bağlıdır. Tek başına veya Pt-bazlı geleneksel bir CO destekleyici ile birlikte avantajlı şartlarda kullanıldığında NO_x emisyonlarında

%80'e kadar azalma bildirilmiştir. Ancak bu gibi azalma seviyeleri istisnaidir ve genellikle görülen tipik azalmalar %40 ila > %60 civarındadır. [141, TWG FI 2012]. Şekil 4.9, yaklaşık 30 uygulamadan (veriler bir DeNO_x katkı maddesi tedarikçisinden), katkı maddeleriyle elde edilen tipik azaltma aralığını göstermektedir.



Şekil 4.9: Katalitik parçalama ünitelerindeki katkı maddeleri kullanımından elde edilen NO_x azaltımı

Tablo 4.19'da gösterildiği gibi sonuçlar FCC rejeneratöründe azaltılacak ilk NO_x konsantrasyonuna da bağlıdır.

Tablo 4.19: ABD'de çalıştırılan tam yanan FCC ünitelerinde rapor edilen çeşitli NO_x katkı maddesi performansları US

Katkı maddesi türü (¹)	NG-A	NG-A	NG-B	NG-B	NG-B	NG-B	NG-B
FCC tasarımı	Model IV	Orto-akışı	UOP istif	UOP istif	HOC	Model III	UOP HE
Rejeneratör yatağı ısı (°C)	710	706	721	718	721	740	740
İlk NO _x konsantrasyonu (ppm) (³)	125	160	65	69	67	137	90
Nihai NO _x konsantrasyonu (ppm) (³)	30	63	47	45	44	57	45
NO _x azaltımı (%)	76	61	28	35	34	58	50
Katkı maddesi konsantrasyonu (²) (%)	5	5	1	1	1	0,5	1

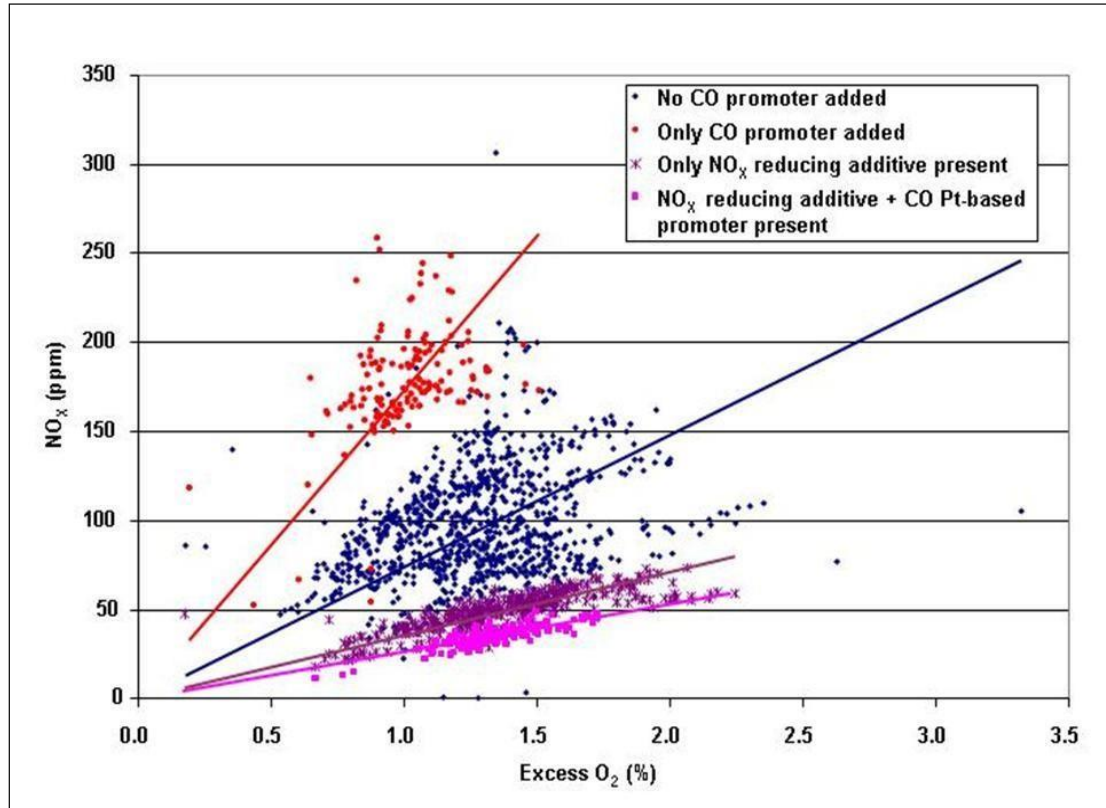
(1) Bu türler NO_x'u azaltmak için farklı kimyasal hareketlere dayanan iki farklı teknolojiye karşılık gelmektedir. Aynı tedarikçi tarafından geliştirilmişlerdir ve minimum 8 günlük gerçek bir çalıştırma denemesinden sonra seçilebilirler.

(2) Toplam katalizör eklemenin % olarak ifade edilmiştir.

(3) NB: %0 O₂'de NO_x'un 20 ppmv'si %3 O₂'de 32 mg/Nm³

Şekil 4.10 iki yıllık denemeler sırasında katalizör envanterinin %1'ini hiçbir zaman geçmeyen konsantrasyonlarda aralıklı olarak katılan NO_x azaltan katkı maddesi ile ABD'de çalıştırılan yüksek kapasiteli (110 000 varil/ gün – 6 Mt/yıl) tam yanmalı bir FCC ünitesinde elde edilen NO_x azaltımının daha fazla detayını vermektedir.

Bu özel durumda geleneksel bir Pt-bazlı CO destekleyicisi ile birlikte böyle bir katkı maddesi kullanıldığında NO_x azaltımının tek başına kullanıldığından daha fazla olduğu görülmüştür [27, Vierheilig et al.2003].



Şekil 4.10: Çeşitli katalizör katkı maddesi konfigürasyonlarında fazla O₂ nin bir işlemi olarak tam yanma FCC NO_x emisyonları

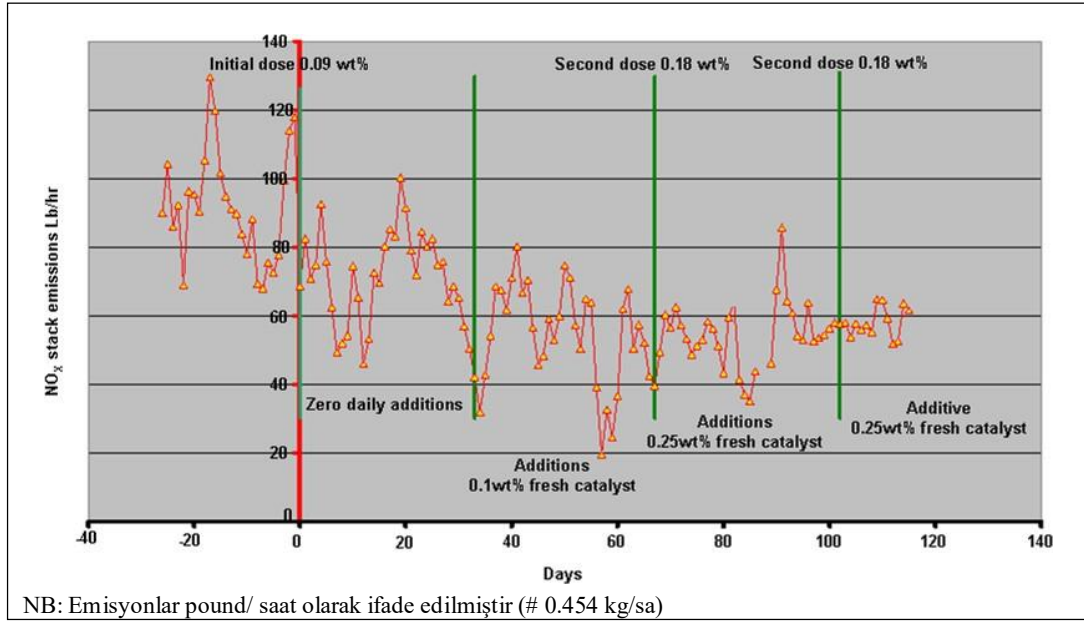
Şekil 4.11’de gösterildiği gibi düşük-NO_x CO destekleyici ile birlikte kullanıldığında ünite için seçilen ortak katkı maddesi oranlarına bağlı olarak artık NO_x seviyelerinde %40’a kadar azalma elde edilebilir. Ancak belli bir tesis için böyle bir katalizör karışımı CO destekleyici/ katkı maddesi ayarı dikkatle değerlendirilmeli ve vaka bazında test edilmelidir.

Çapraz-medya etkileri

Bakır bazlı NO_x-azaltma katkı maddeleri de hidrojen üretimini destekleyebilir ve gaz sıkıştırma kapasitesi sınırlarında çalıştırılan FCC üniteleri için zorluklar oluşturabilir.

Operasyonel veriler

Şekil 4.11 düşük-NO_x Pt-olmayan CO destekleyicisi ile ön arıtmadan sonra tam yanma modunda çalıştırılan büyük bir 4,5 milyon t/yıl FCC ünitesinde elde edilen sonuçların özetini vermektedir. Gösterildiği gibi NO_x azaltma katkı maddesi hem aylık bir kerelik dozlar kullanarak hem de taze katalizör yenileme akışına artan oranda devamlı ekleme ile katılmıştır. Üç aylık denemeden sonra NO_x emisyonları orijinal ortalamasının %40 aşağısında sabitlenme eğiliminde olmuştur.



Şekil 4.11: Tam yanma FCC ünitesindeki NO_x-azaltan katkı maddesi ile elde edilen performans

Pt-olmayan düşük-NO_x CO destekleyicisinin kullanımı 2010'un başlarında Portekiz'de bir rafineride denenmiştir. Test süresinin sonunda önceki yanma destekleyicisinin değiştirilmesinin 80 ppm (yaklaşık 130 mg/Nm³) NO_x konsantrasyonu ile baca gazındaki NO_x emisyonunda %80 azalmaya yol açtığı bildirilmiştir. Ayrıca emisyonların kararlı olduğu ve artık FCC beslemesindeki nitrojen seviyesine bağlı olmadığı da bildirilmiştir [89, Galp 2011].

Uygulanabilirlik

Bu tekniğin tam yanma modunda etkili oldukları kanıtlanmıştır.

Bu gibi katkı maddelerinin performansları doğal olarak tepkiyenlerden biri olarak mevcut CO konsantrasyonuna duyarlıdır. Bu nedenle düşük fazla oksijen şartları verimliliklerine faydalı olur.

Pt-bazlı geleneksel destekleyici kombinasyonu ile iyi sonuçlar elde edilse bile mantıklı yaklaşım düşük-NO_x CO destekleyiciler kullanarak NO_x üretimini olabildiğince çok kaynağında azaltmak ve daha sonra tamamlayıcı olarak katkı maddeleri kullanmaktır.

2008'e kadar üçü bakır bazlı olan dört ticari olarak bulunan NO_x azaltma katkı maddesi vardı.

Gaz sıkıştırma kapasitesinin sınırında çalıştırılan FCC üniteleri için uygulama katkı maddesinde varsa bakırın neden olduğu artan hidrojen üretimi ile sınırlı olabilir. Daha genel olarak teknik sayısız parametreye duyarlıdır ve bu nedenle NO_x azaltımını belirlemek için yeniden uyarlama ön testler gerektirir.

Ekonomi

Tablo 4.18 Bölüm 4.5.4.3'e bakınız. Tek başına kullanımlarına kıyasla bu tür katkı maddelerinin düşük-NO_x Pt-olmayan CO destekleyicilerle birlikte kullanılması seçeneği genellikle ekonomik olarak en doğru çözümdür çünkü NO_x azaltan katkı maddeleri taze katalizör değişiminin %0,5-2 oranlarında eklenirken CO destekleyiciler 5 10 kg/günlük çok daha düşük oranlarda eklenir.

Uygulamadaki itici güç

Hiç sermaye maliyeti olmadan veya çok az sermaye maliyetiyle NO_x emisyonlarının daha da azaltılması.

Örnek fabrikalar

Ekipman tedarikçilerine göre bu tekniğin ABD’de yaklaşık 20 rafineride halen kullanılmakta olduğu söylenmektedir. Avrupa’da da örneğin Portekiz’de bir rafineride kullanılmaktadır.

Başvuru literatürü

[24, Bruhin ve ark.2003], [26, Kramer ve ark.2009], [27, Vierheilig ve ark.2003], [30, Sawyer ve ark.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [141, TWG FI 2012].

4.5.4.5 D 141, TWG FI 2012] 2009]3]u tekniğin_x teknolojisi)**Tanım**

Bakınız Bölüm 4.23.3.1.

Elde edilen çevre faydaları

AB başvuru şartları altında çıkış konsantrasyonu 10 ppm’ye (14 mg/Nm³ NO_x AB başvuru şartları altında (0 °C, %3 O₂), %95 NO - %5 NO₂) azaltılmış olarak FCC ünitesinden NO_x emisyonlarının %85-95 azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

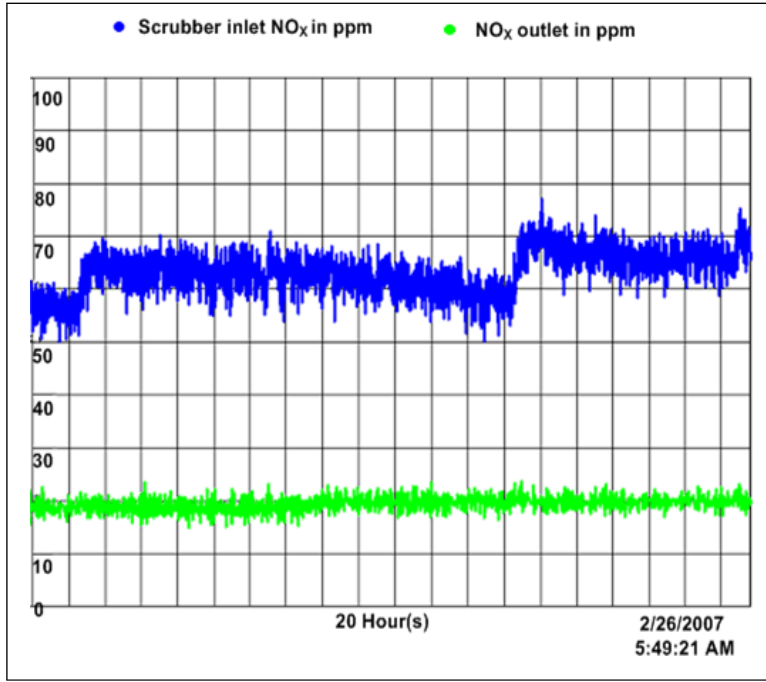
SNERT/LoTO_x prosesi en ideal olarak 150 °C’den yukarıda çalışır ve baca gazından ısı geri kazanımını mümkün kılarak operasyonel verimi sürdürmek için ısı girdisi gerektirir.

Yine de SNERT/LoTO_x uygun şekilde artırılması gereken atık su üreten yeni veya mevcut bir yıkama ünitesi ile ilişkilidir. Mevcut AAT’ye artan nitrat yükü nitratları kontrol etmekle ilişkili maliyetle birlikte dikkate alınmalıdır.

Nitrik asit üretilir ve yıkama bölümünde bir alkali ile nötrleştirilmesi gerekir. NO_x’u çözünebilir daha yüksek oksitlere okside etmek için ozon gerekir ve oksijen ve elektrik enerjisi tüketen ozon jeneratörü kullanarak yerinde üretilmelidir.

Operasyonel veriler

NO_x giderme performansı doğrudan ozon enjeksiyon oranıyla ve NO_x çıkış konsantrasyonu hedefiyle ilişkili gerçek zamanlı düzenlenmesiyle bağlantılıdır. Çıkış NO_x’u sistem kontrolöründe ayar noktasını değiştirerek ayarlanabilir. Şekil 4.12’de 20 ppm (27 mg/Nm³ NO_x) olan izin şartlarına uymak için ayar noktası ayarlanmıştır.



Şekil 4.12: Bir ABD (Teksas) rafinerisi FCC ünitesindeki ticari operasyonun ilk - 288

Uygulanabilirlik

FCC ünitesinde ilk gösteri testleri 2002’de yapılmıştır. 2007 ve 2009 arasında altısı ABD’de ve biri Brezilya’da işletilen yedi FCC ünitesinde düşük ısıli oksidasyon üniteleri uygulanmıştır. Bunlardan dördü mevcut yıkayıcılara yeniden uyarlanmış ve biri LoTO_x patenti çıkaran ekipman tedarikçisi tarafından orijinal olarak kurulmuştur. Yeniden uyarlama durumunda gerekli ek ozon enjeksiyonu ve tepkime aşamasını sağlamak için ayrı bir kulenin yapılması gerekebilir. Bacadan ozon kayması bu teknoloji ile ilişkili olacaktır. Ozon üretimi ve personel güvenliği ile ilişkili ek prosesler için uygun tasarımın dikkate alınması gerekir.

Uygulama ek atık su arıtımı ihtiyacıyla sınırlı olabilir. Ozon üretimi için sıvı oksijenin uygun tedariki de dikkate alınmalıdır. Tekniğin uygulanabilirliği önemli ölçüde alan bulunmasını da gerektirebilir.

Ekonomi

2005’te Colorado rafinerilerinde (ABD) iki FCC ünitesine bu teknolojinin uygulanması için potansiyel yatırım ve operasyonel maliyetler %85-90’lık bir ilişkili NO_x emisyonu azalımı var sayarak kaçınılacak NO_x’un tonu başına yılda 1900-2100 USD aralığında olarak tahmin edilmişti. Atık sudaki nitratların kontrolü ile ilişkili ek masrafların da dikkate alınması gerekecektir.

Uygulamadaki itici güç

LoTO_x prosesinin ana avantajları aşağıdakilerdir: NO_x seçiciliği, NO_x giderme performanslarının ayarlanabilirliği, FCC ünitesinin kimyasal prosesine ve çalışma şartlarına (baca gazındaki O₂ konsantrasyonu dahil) müdahale olmaması, baca gazı enerjisi geri kazanımı ile uyumluluk ve genel güvenilirlik ve mekanik kullanılabilirliğe etki etmeden ünite bozukluklarını ele alma kapasitesi.

Örnek fabrikalar

ABD Rafinerileri: BP (Texas City), Flint Hills (Corpus Christi), Lion Oil (El Dorado), Marathon (Texas City), Valero (Houston ve Texas City), Western Gaint (Gallup).

Başvuru literatürü

[17, Jeavons ve Francis 2008], [18, Confuorto 2007].

4.5.4.6 Proses optimizasyonu

Tanım

FCC çalışma şartları ve uygulamaları NO_x oluşumunu azaltmak için ayarlanabilir. Proses optimizasyon tekniklerinin bu grubu aşağıdakilerle sınırlı değildir:

- Baca gazındaki fazla oksijenin azaltılması,
- Rejeneratör yatağı ısısının düşürülmesi,
- Bulunan yerlerde CO kazanının hava kademelemesini çalıştırma (kısmi yanma modunda).

Elde edilen çevre faydaları

CO kazanının tasarımı ve çalışma şartlarına bağlı olarak (aşağıya bakınız).

Çevre performansı ve operasyonel veriler

Bir CO kazanında (FCC kısmi yanma modunda) hava kademeleyi çalıştırarak elde edilebilecek maksimum NO_x azaltımını belirlemek için bir Alman rafineri tesisinde birkaç deneme yapıldı. Üç hava besleme noktasında, 'brülör 1-3', '1 aşama' ve '2 aşama' (yanma sonrası) hava akışını değiştirerek FCC baca gazındaki NO_x içeriği 100 mg/Nm³'e kadar azaltılabilir. Bu, yanma havasını brülörlerden ikinci aşamaya geçirerek elde edildi.

Yaklaşık 375 mg/Nm³'lük ilk değerden başlayarak (ikinci aşamaya hava olmaksızın) baca gazındaki NO_x testin sonunda CO yanmasını veya brülörün yanma odası ısılarını olumsuz etkilemeden yaklaşık 270 – 290 mg/Nm³ 'e (ikinci aşamaya yaklaşık 14 000 Nm³/sa hava ile) azaltılabilir.

Sonuçlar bu özel konfigürasyon ve çalışma şartlarında (rejeneratör baca gazında %7,5 v/v CO, besleme nitrojen içeriği 300 – 400 mg/kg) ikincil önlemlerin kullanımı olmaksızın 350 mg NO_x/Nm³ 'lük bir ortalama emisyonun elde edilebileceğini önermektedir.

Çapraz-medya etkileri

Maksimum bir CO yanması elde etmek için en az % 2,0-2,2 v/v'lik bir O₂ fazlası gereklidir. Bu değer altında CO dönüştürmesi tam değildir ve yüksek CO salınımlarına yol açabilir.

Hava kademelendirme kullanmanın olumlu bir yan etkisi brülörlere havanın azaltılmasından dolayı fırın sıcaklıklarının artma eğiliminde olması ve bu nedenle yanma odasını sürdürmek için gereken ek yakmanın bir miktar azalabilmesi olabilir.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik düşünceler

Bazı denemelerden, elde edilen sonuçların CO kazanının tasarımına ve mevcut tesis konfigürasyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir. Olabilecek maksimum azalmanın vaka bazında belirlenmesi gerekecektir.

Ekonomi

Hiçbir yatırım gerekmediğinden ve sadece proseste ince ayar kullanıldığından çok sınırlı maliyet.

Uygulamadaki itici güç

CO ve NO_x emisyonlarının kontrolü

Örnek fabrikalar

Bir Alman rafineri tesisinde bazı denemeler yapılmıştır (bakınız yukarıdaki Çevre performansı ve operasyonel veriler). Bu denemeler rejeneratörde sabit bir CO içeriğinde tedarik edilen CO kazanı yanma havasının optimum dağıtımı kanalıyla DCC baza gazındaki olası maksimum NO_x azaltımını saptamak için yapılan hava kademelemeden oluşmaktadır.

Başvuru literatürü

[130, Reza Sadeghbeigi 2012], [142, TWG DE 2012].

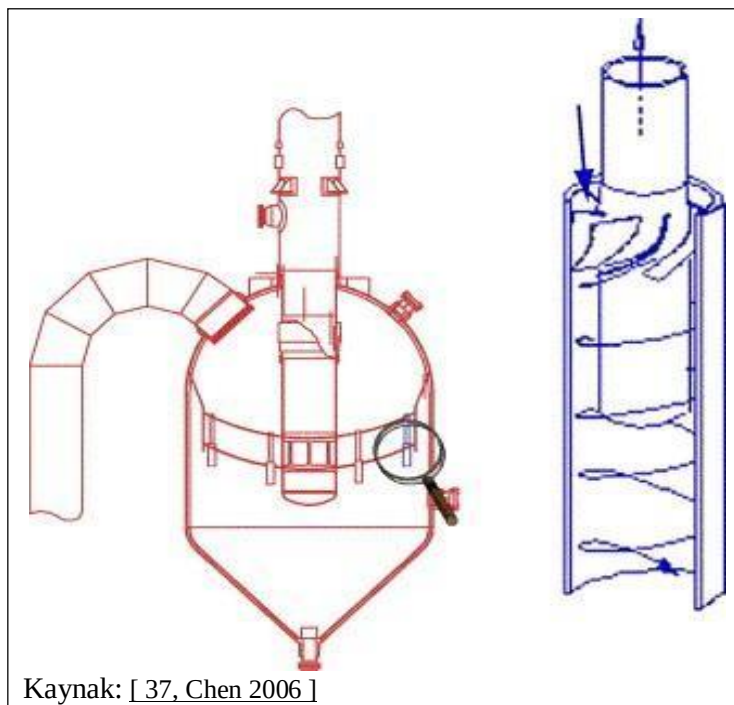
4.5.5 Parçacık madde azaltma teknikleri

Katalizörlerin seçiminin parçacık madde emisyonları üzerinde etkisi vardır ancak bu bölümde ele alınmayacaktır. Bu teknik katalizör değiştirmenin olası başka yönleriyle birlikte Bölüm 4.5.3'e dahil edilmiştir.

4.5.5.1 Üçünl edilmiştirçiminin parçacı

Tanım

Üçüncü aşama seperatörler (TSS) bir siklonik toplama cihazı veya FCC ünitesi içinde iki siklon aşamasını izleyerek kurulmuş sistemdir. Bir TSS'nin en yaygın konfigürasyonu birçok geleneksel siklonu içeren tek bir tanktan oluşur veya yeni, geliştirilmiş türbülans tüpü teknolojisi (örneğin Shell Global Solutions veya CycloFines™) olabilir TSS parçacık maddelerin temizlenmesi ve enerji verimliliğine yardımcı olarak yaygın bir seçimdir. Genleştirici ağız ömürleri birkaç haftayla sınırlı olduğundan FCC ünitesi rejeneratörü baca gazından enerji geri kazanımında ilk denemeler başarısız olmuştur. 10 mikron ve daha büyük partikül boylarının ağızlara özellikle zararlı olduğu bulunmuştur. Enerji geri kazanım genleştirici türbinlerini parçacık madde hasarından korumak için TSS getirilmiştir. Şekil 4.13'te gösterildiği gibi bu teknolojideki son gelişmeler hızlı dönen bir hareket getirmek ve daha kompakt bir tankta daha büyük hacimde baca gazını idare etmek için nispeten daha küçük çapta büyük sayıda aksiyal akımlı türbülans tüplerinin kullanımını tercih etmektedir. Yüksek hızda cihazlardır ve geri kazanılan katalizör toz tankına geri yollanır. Bazı durumlarda yeni bir filtreleme aşaması kullanılır ve o zaman dördüncü aşama olarak isimlendirilirler.



Şekil 4.13: Çok eksenli türbülans tüpü teknolojisi kullanan bir TSS'nin şeması

Elde edilen çevre faydaları

Gelişmiş bir TSS için ortalama performans çıkış konsantrasyonu giriş parçacık madde konsantrasyonu ve boy dağılımına bağlı olarak $<50 - 100 \text{ mg/Nm}^3$ 'tür. Siklonlara giriş hızları siklondan geçen ek ince parçacık üreten ek aşınmaya neden olan bölgede olduğu için daha düşük konsantrasyonlar elde edilemez.

Yukarıdaki faktörlere ve kullanılan teknoloji türüne bağlı olarak siklonlar genellikle 10-40 mikrondan daha büyük partikülleri almakta etkilidir. Son türbülans tüpü cihazlar yaklaşık 2,5 mikronluk %50'lik bir kesme noktasına imkan verir. Verimlilikler %30'dan >%90'a kadar değişebilir. 400 mg/Nm³ 'ün altındaki giriş konsantrasyonları için verimlilik >5 mikronluk bir ortalama (kütle ile) ile parçacık madde boyu dağılımı için ancak %75'i geçer.

Havadaki parçacık madde içeriğini azaltarak metal emisyonları da azaltılır.

Çapraz-medya etkileri

Bazı tehlikeli metalleri içeren geri kazanılmış katalizör ince parçacıkları tehlikeli endüstriyel atık olarak sınıflandırılmıştır ve havadan suya ve toprağa herhangi bir kirlilik aktarmadan kaçınmak için uygun şekilde ele alınmalı ve bertaraf edilmelidir.

Operasyonel veriler

Katalizör ince parçacığının alınması tipik olarak ünite başına 300-400 ton/yıldır. TSS baca gazında bir basınç düşüşü oluşturur. Birçok FCCde iyi performans ve güvenilirlik gösterilmiştir. Tablo 4.31 Avrupa FCC ünitesi örneğinde toz dahil devamlı izlemeden emisyon verilerini göstermektedir (bakınız Bölüm 4.5.7). Üçüncü aşama seperatör (TSS) ile donatılmış FCC üniteleri (ek cihaz yok) aylık bir ortalama olarak sadece 80-150 mg/Nm³ aralığında toz emisyonu rapor etmektedir.

Uygulanabilirlik

TSS herhangi bir FCC'ye uygulanabilir ancak performansları esasen rejeneratörün dahili siklonlarından akış aşağıda partikül konsantrasyonu ve katalizör ince parçacıklarının boy dağılımına bağlı olarak dikkate değer ölçüde değişecektir. Bu azaltma cihazları çoğunlukla ESP'ler gibi başka azaltma teknikleriyle birlikte kullanılır.

Ekonomi

Tablo 4.20 FCC'de kullanılan üçüncü aşama siklonlar için ekonomik verileri göstermektedir.

Tablo 4.20: FCClere uygulanan üçüncü aşama siklonlar için ekonomik veriler

FCC'nin boyu (Mt/ yıl)	Verim (%)	Akış aşağı parçacık madde konsantrasyonu (mg/Nm ³)	Yatırım (EURO milyon)	İşletim maliyeti (EURO milyon/ yıl)
1,5	30– 40	40– 250	1– 2,5	0,7
1,5	30– 90	60 – 150(1)	0,5– 1,5	0,1
1,2	75	50 – 100(2)	1,5– 2,5	
(1) İlk konsantrasyon: 450 mg/Nm ³ (300 – 600 mg/Nm ³ aralığı). (2) İlk konsantrasyon: 200 – 1 000 mg/Nm ³ . NB: İşletme maliyeti sadece doğrudan nakit işletme masraflarını içerir yani yatırımın amortismanını veya finansman giderlerini içermez. . Yatırım maliyeti yeni tesis kurulumu ile ilgilidir. Ekonomi üretilen atığın bertarafının maliyetini içermez.				

İnce katalizörler için bertarafın maliyeti nakliye dahil ton başına 120-300 EURO civarındadır.

Uygulamadaki itici güç

TSS parçacık madde emisyonunu kontrol eder ve ısı ve enerji geri kazanım üniteleri (örneğin genleştirici ağız) gibi akış aşağı ekipmanı korur

Örnek fabrikalar

Bu sistemlerle bir çok FCC ünitesi çalışmaktadır.

Başvuru literatürü

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [156, MCG 1991],
 [166, CONCAWE 1999], [221, İtalya 2000].

4.5.5.2 Elektrostatik çökelticiler (ESP'ler)**Tanım**

Elektrostatik çökelticinin temel prensiplerinin kısa bir açıklanması Bölüm 4.23'te bulunabilir.

Partikül direnirliği ESP'nin verimliliği için kilit bir faktördür. Katalitik parçalayıcı ünitesi baca gazı için kullanılan elektrostatik çökelticinin toplama etkinliğini iyileştirmek için partiküllerin direnirliğini düşürmek için genellikle aşağıdaki parametreler bildirilmiştir:

- Daha yüksek giriş sıcaklığı;
- Katalizörde metaller, nadir toprak veya karbonun daha yüksek konsantrasyonu;
- Nem içeriği;
- Amonyak enjeksiyonu.

Elde edilen çevre faydaları

Normal çalışma şartları altında sürekli izlemeye dayanarak günlük bir ortalama olarak elektrostatik çökeltici ile elde edilen tipik konsantrasyonlar genellikle $<20 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ tür.

Daha kısa ortalama dönemleri için bulunduğu saatlik bir ortalama olarak $<50 \text{ mg/Nm}^3$ 'lük FCC rejeneratörünün baca gazındaki toplam parçacık maddenin toplam değeri rapor edilir veya izinlere dahil edilir (örneğin Almanya, Operasyonel veriler altında). Parçacık maddenin azaltılmasının bir sonucu olarak metaller (Ni, Sb, V ve bunların bileşenleri 1 mg/Nm^3 'ten düşüğe azaltılabilir (Ni, Sb ve V toplam olarak verilmiş) ve bunun içinde kendi başına Ni ve bileşenleri $0,3 \text{ mg/Nm}^3$ 'ten aza düşürülebilir (Ni olarak verilmiş).

Tüm konsantrasyonlar sürekli çalışma ve CO kazanında kurum üfütme ile elde edilebilen yarım saatlik ortalama değerler olarak ifade edilmiştir.

Çapraz-medya etkileri

Rafineri geri kazanılan ve bertaraf edilmesi gereken ince parlikülatları (katalizör) yönetmek için fazladan tesise ihtiyaç duyabilir. ESP'deki yüksek voltaj rafineriye yeni bir güvenlik riski getirir ve elektrik ve bakım için işletme maliyetinin artışına yol açar. Bazı tesisatlar için ESP performansını geliştirmek için amonyak enjekte edilebilir (bir direnirlik zayıflatma maddesi olarak). Bu tesisatlar için ESP'den amonyak kayması sonucunda amonyak emisyonu olur. FCC devreye alma prosesi sırasında güvenlik endişeleri de ifade edilmiştir. Yanmamış hidrokarbonların ESP'nin kendisine hiçbir zaman girmesine izin vermemek için özel dikkat gösterilmelidir çünkü kıvılcımlanma ortamı bir patlamayla sonuçlanabilir. [31, BARPI 2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009].

Operasyonel veriler

FCC'de bir ESP ile parçacık madde azaltma verimliliği genellikle %90'dan çok fazladır. ESP çıkışında elde edilen esas konsantrasyon aralığı kalma zamanı (yani ESP boyu), parçacık maddenin özellikleri (yani katalizör), FCC çalışma modu, baca gazı ısı ve parçacık madde çıkarma cihazının ESP'den akış yukarı kurulup kurulmadığına bağlı olacaktır. Normal şartlarda çok düşük konsantrasyonlar ($<10 \text{ mg/Nm}^3$) elde etmek için 30 saniyeden daha çok bir kalma zamanı gerekli olacaktır. Partikül boyu da ESP verimliliğini etkileyebilir çünkü ESP elektrotlarını temizleme döngüsü (tıklama) sırasında ince parçacık madde daha kolayca yeniden sürüklenir.

Elektrostatik çökelticiler sisteme küçük bir basınç düşüşü ekler; daha yüksek basınç düşüşleri ESP'ye giriş ve çıkış kanal sisteminin sonucu olabilir. Bazı durumlarda zorlamalı çekiş veya çekiş fanının eklenmesi gerekebilir. Fazladan enerji tüketimi (elektrik) tipik olarak düşüktür ancak uzun kalma zamanı olan ESPler için önemli olabilir. Yüksek yakalama verimliliğini sağlamak için ESPlere düzenli bakım gereklidir. Bazı AB rafinerilerinden bilgiler besleme stokunun derinlemesine sülfürünün giderilmesinin RSP verimliliğini azaltarak ESP performansı üzerinde büyük etkisi olabileceğini göstermektedir (çünkü sülfür ve metal içeriği daha düşüktür). Bu durumda elde edilebilir parçacık madde emisyonunun $30 - 35 \text{ mg/Nm}^3$ olduğu bildirilmiştir.

Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 iki Alman FCC ünitesinde çalıştırılan 2 ESP tarafından elde edilen günlük ortalama konsantrasyonun bir yıllık profilini göstermektedir.

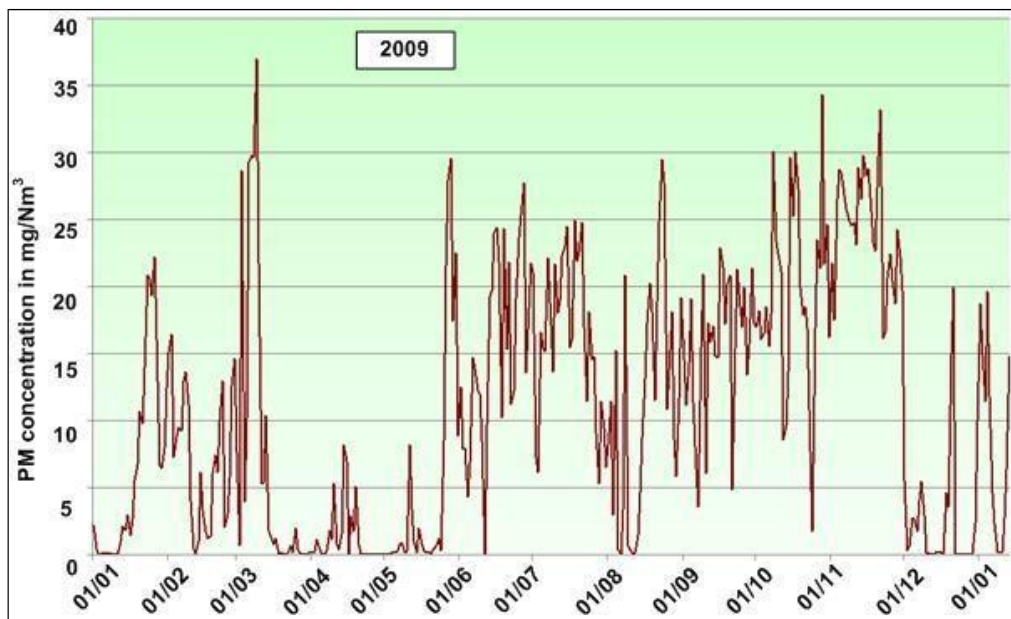
- Şekil 4.14'te gösterilen ilk FCC'nin sonuçları geleneksel bir grup dahili siklonlar, ek harici siklon ve 4 alanlı ESP'den oluşan filtreleme konfigürasyonu kullanan normal çalışma şartları altında elde edilmiştir. Yıllık ortalama konsantrasyon 9,62 standart sapma ile 10,94 mg/Nm³'tür ve kaydedilmiş maksimum günlük ortalama 37 mg/Nm³'tür. Tipik günlük ortalama konsantrasyon değişkendir ve 5 – 25 mg/Nm³ aralığındadır.
- Karşılaştırıldığında ikinci FCC (Şekil 4.15) sadece dahili bir siklon ve 2 alanlı bir ESP kombinasyonu ile daha basit bir konfigürasyona sahiptir. Ayrıca bu bir yıllık dönem emisyonların sabit şartlardan önemli derecede daha yüksek olduğu bir devreden çıkarma/devreye alma adımı (grafikte belirtilmiştir) içermektedir. Yıllık ortalama 5,2 standart sapma ile 10,16 mg/Nm³ 'tür (sıfırdan farklı günlük değerlerden hesaplanmıştır). 38 mg/Nm³ olan kaydedilmiş maksimum günlük ortalama değer ilk ESP ile kıyaslanabilir olsa da (Şekil 4.14), sabit çalışma şartları sırasında tipik günlük ortalama konsantrasyon çok daha sabittir ve çoğunlukla 5 – 15 mg/Nm³ aralığında kalır.

ESPy'e yüklenen daha yüksek katı maddelerden dolayı parçacık madde emisyonları FCC'nin revizyon için kapatılmasından sonra artabilir. Bu, revizyon için kapatmadan sonra yüklenebilecek yeni katalizörün daha yüksek aşınmasına bağlanabilir.

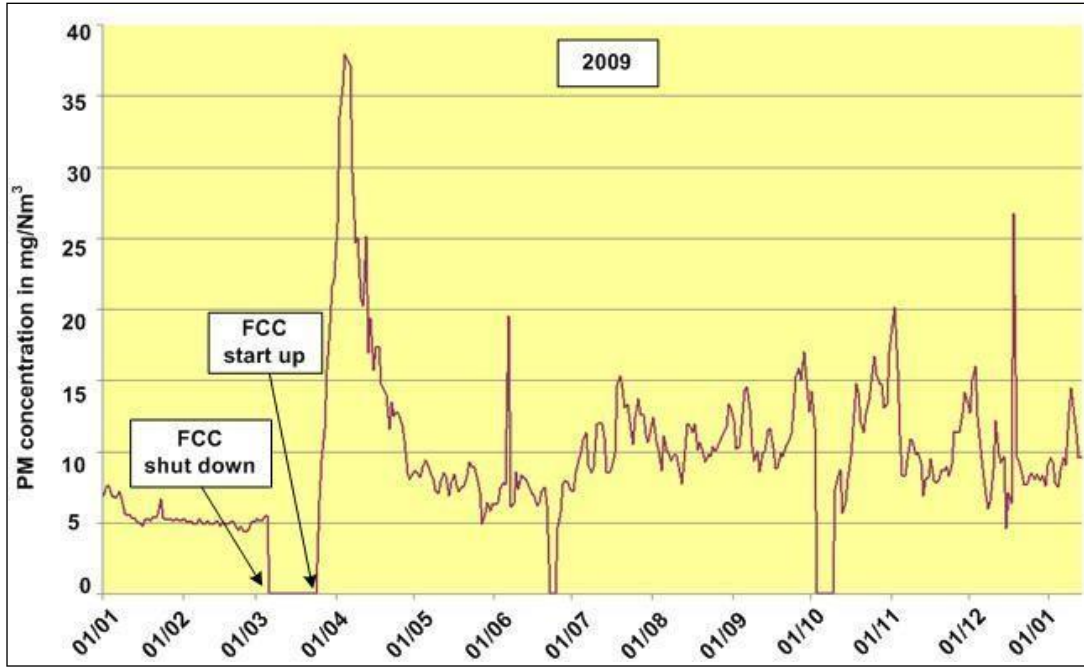
Aşağıdaki veriler CO kazanının (normal çalışma) atık gazında ESP'den (siklon yok) sonra bir Alman FCC tesisinde rapor edilmiştir.

- İzindeki emisyon sınırı değerleri:
 - Toplam parçacık madde, günlük ortalama değer: 30 mg/m³;
 - 30- dakikalık ortalama değerler: 60 mg/m³;
- İzleme verileri: toplam PM: 13 – 23 mg/m³ (30 dakika, O₂= %3,1, %100 kapasite kullanımı, besleme %80 atmosferik artık, %20 ağır mum damıtıklar).

Bir siklon ve ESP azaltma teknikleri ile benzer başka bir FCC'nin 9 – 21 mg/m³ PM seviyeleri elde ettiği rapor edilmiştir (%100 kapasite; besleme: %50 vakum gaz yağı; %40 atmosferik artık, %10 diğerleri). Kaynak: TWG 2010-DE.



Şekil 4.14: Bir Alman FCC ünitesinde ESP ile elde edilen günlük ortalama PM konsantrasyonları

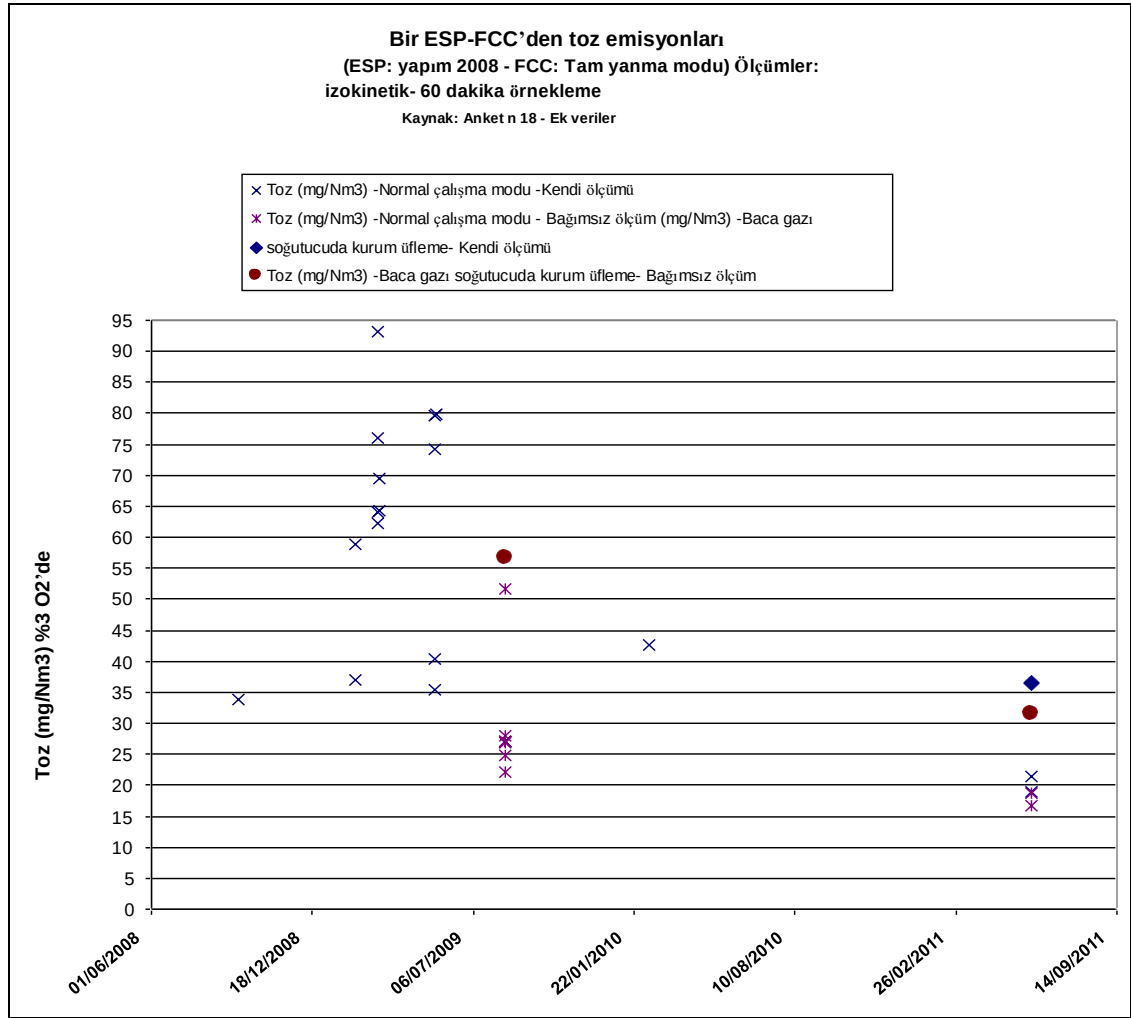


Şekil 4.15: Bir Alman FCC ünitesinde ESP ile elde edilen günlük ortalama PM konsantrasyonları

TWG veri koleksiyonu anket sayısı 18'e bağlı ek veriler tam yanma modunda çalışan FCC'deki yeni bir (yapım 2008) ESPden toz emisyonlarını göstermektedir (bakınız Şekil 4.16).

Bir proses geliştirme süresinden sonra izokinetik ölçümler (60 dakika örnekleme - yıl 2011) aşağıdaki değerleri göstermektedir:

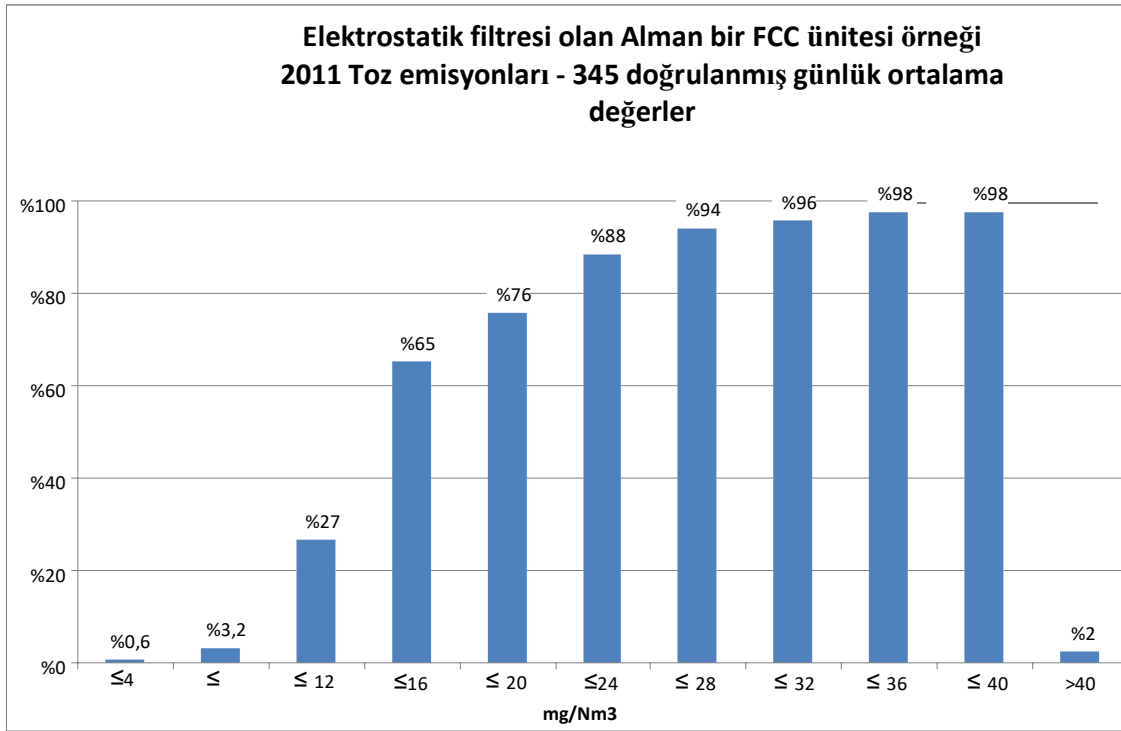
- 20 – 25 mg/Nm³ normal çalışma şartlarında;
- 30 – 40 mg/Nm³ kurum üfürme sırasında.



Şekil 4.16: Bir ESP ile donatılmış bir FCC ünitesinden rapor edilen toz emisyonları (izokinetik ölçümler) (TWG Anketi sayı 18)

Şekil 4.17 sülfürü giderilmiş vakum dizel işleyen ve mevcut üç aşamalı bir siklona ek olarak 2007'de kurulmuş bir ESP ile donatılmış bir Alman FCC'den toz emisyonunun (2011) günlük değerlerinin dağılımını göstermektedir.

Avrupa FCC üniteleri örneğinin sürekli izlemeden toz dahil emisyon verilerinin bir derlemesi Tablo 4.31'de gösterilmiştir (bakınız Bölüm 4.5.7). ESPlar ile donatılmış FCC üniteleri aylık bir ortalama olarak 10-50 mg/Nm³ aralığında toz emisyonu rapor etmektedir. Bunlar arasında üçüncü derecede siklonlar ve 4 alanlı bir ESPnin kombinasyonu ile donatılmış olanlar 10 – 25 mg/Nm³ aralığında daha iyi performans göstermektedir.



Şekil 4.17: ESP takılmış bir Alman FCC ekipmanından sürekli denetimden rapor edilen günlük toz emisyonları dağılımı

Uygulanabilirlik

ESPlar düşük parçacık madde emisyonu seviyeleri elde etmek üzere boyutlandığında önemli kroki alanı gerektirir. Geniş bir kroki alanı gereklidir çünkü FCC dışarı akışları tipik olarak büyüktür (1.5 Mt/yıl FCC 2,8 milyon Nm³/gün baca gazı üretir). Bir ESP düşük dahili hız gerektirir ve bu nedenle istenen performans seviyelerini elde etmek için tipik tasarımda kalma zamanlarında büyük hacimler gerektirir. Gaz akışı hızı özelliklerini aşmamak için parçacık maddenin yüksek elektriksel direnirliği varsa ESP performansı olumsuz etkilenir. Ayrıca FCC besleme stokunun derin hidro-arıtması katalizörün metal içeriğini düşürecek, kondisyonlama maddelerini (SO₃) azaltacak ve bu nedenle toplama etkinliğini azaltacaktır. Ayrıca ESPların performansının FCC çalışmasının başlangıcından sonuna kadar düşmesinin olası olduğundan da bahsedilmesi gerekir. Bunun nedeni kapatılmayı gerektiren ESPnin bakım sorunu ve/veya çalışma sonunda artan aşınma/ katalizör partiküllerinin kaybı olabilir. Son olarak ESPlar devreye alma ve devreden çıkarma dönemlerini kapsamayabilir ve bahsedilmiş güvenlik sebepleriyle elektriksel olarak izole edilmeleri gerekecektir.

Ekonomi

Mevcut veriler Tablo 4.21’de toplanmıştır ve çeşitli filtreleme cihazlarının (üçüncü derece siklonlar, 3-alanlı ESP ve 4 alanlı ESP) kıyaslanması için maliyetler hakkında ek bilgiler Tablo 4.22’de sunulmuştur.

Tablo 4.21: FCC’lere uygulanan ESPların ekonomik verileri

FCC’nin boyu (Mt/yıl)	Verim (%)	Akış aşağıya PM Konsantrasyonu (mg/Nm ³)	Yatırım (EURO milyon)	İşletim maliyeti (EURO milyon/yıl)
2,4	> 50(¹)	< 50(¹)	15– 30	0,15 (²)
1,5	–	<30	2,05 (³)	-

(1) Azaltılmamış konsantrasyon >100 mg/Nm³ → Azaltma hedefi <50 mg/Nm³.
 (2) 2009: sırasıyla 20 – 40 milyon USD (kurulmuş sermaye masrafı) ve 0,2 milyon USD [30, Sawyer et al.2009].
 (3) 2008: Tüm ESP projesi için 1,3 milyar HUF

Tablo 4.22: Çeşitli FCC filtreleme cihazların maliyet verileri

100mg/Nm ³ 'de Temel Durum Tozu Varsayılarak															
2006'Da Temel Durum					Elektrostatik Çökeltici 3-Alan (ESP-3)					Elektrostatik Çökeltici 4-Alan (ESP-4)					
									Çıkış tozu	Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Çıkış Konsantrasyonu	
			%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mgToz/ Nm ³		mg/Nm ³	%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mgToz/Nm ³	
			%90	%7,4	%4	%1	30		50	%90	%7,4	%4	%1	30	
	Tasarım besleme	Kullanım	Çıkış tozu	Ahnan Toz d(Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temelden)	Yıllık hesaplanmı ş d Maliyet: Temelden ESP-4'e	Maliyet Etkinliği: Temelde n ESP-4'e	Artan Maliyet - Verimlilik: ESP-3'ten ESP-4'e	Maliyet etkinliği Temelden ESP-3'e	Çıkış tozu	Ahnan Toz (Temelden n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temelden)	Yıllık hesaplanmı ş Maliyet: Temelden ESP-4'e	Maliyet etkinliği Temelden ESP-4'e	Artan Maliyet- Verimlilik ESP-3'ten ESP-4
	kt/yıl	%	mg/N m3	t/yr	M€	k€/yıl	€/tToz	€/t Toz	€/t Toz	mg/Nm ³	t/yıl	M€	k€/yıl	€/t Toz	€/t Toz
Unite 1	5 480	%97	30	93	32,5	4 029	43 286	49 077	40 969	30	93	32,5	4 029	43 286	49 077
Unite 2	3 911	%99	30	67	26,5	3 291	48 773	55 299	46 163	30	67	26,5	3 291	48 773	55 299
Unite 3	2 857	%88	30	44	22,0	2 726	62 168	70 487	58 841	30	44	22,0	2 726	62 168	70 487
Unite 4	1 927	%97	30	33	17,4	2 153	65 527	74 295	62 020	30	33	17,4	2 153	65 527	74 295
Unite 5	1 646	%99	30	28	15,8	1 958	68 876	78 091	65 189	30	28	15,8	1 958	68 876	78 091
Unite 6	1 388	%82	30	20	14,3	1 768	89 299	101 247	84 519	30	20	14,3	1 768	89 299	101 247

200mg/Nm ³ 'de Temel Durum Tozu Varsayılarak																					
2006'Da Temel Durum					Gelişmiş Üçüncü Derecede İkinci Siklonlar (ATSC)					Elektrostatik Çökeltici 3-Alan (ESP-3)						Elektrostatik Çökeltici 4-Alan (ESP-4)					
					Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Çıkış tozu	Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Çıkış tozu		Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Çıkış tozu	
					%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mg/Nm ³	%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mg/Nm ³		%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mg/Nm ³	
					%70	%7,4	%4	%1	100	%85	%7,4	%4	%1	50		%90	%7,4	%4	%1	30	
	Tasarım besleme	Kullanım	Asıl besleme	Çıkış tozu	Çıkış tozu	Ahnan Toz (Temelden n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden)	Yıllık hesaplanmı ş Maliyet: Temelden ATSC'ye	Maliyet etkinliği Temelden ATSC'ye	Çıkış tozu	Ahnan Toz (Temelden n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden)	Yıllık hesaplanmı ş Maliyet: Temelden ESP-3'e	Maliyet etkinliği Temelden ESP-3'e	Artan Maliyet- Verimlilik ATSC'den ESP-3	Çıkış tozu	Ahnan Toz (Temelden n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden den)	Yıllık hesaplanmı ş Maliyet: Temelden ESP-4'e	Maliyet etkinliği Temelden ESP-4	Artan Maliyet- Verimlilik ESP-3'ten ESP-4
	kt/yıl	%	kt/yıl	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/t Toz	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/tToz	€/t Toz	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/t Toz	€/tToz
Unite 1	5 480	%97	5 319	200	100	133	8,8	1 094	8 228	50	199	22,0	2 724	13 656	24 513	30	226	32,5	4 029	17 824	49 077
Unite 2	3 911	%99	3 856	200	100	96	7,2	894	9 271	50	145	17,9	2 225	15 388	27 621	30	164	26,5	3 291	20 083	55 299
Unite 3	2 857	%88	2 506	200	100	63	6,0	740	11 817	50	94	14,9	1 843	19 614	35 207	30	106	22,0	2 726	25 599	70 487
Unite 4	1 927	%97	1 877	200	100	47	4,7	585	12 456	50	70	11,7	1 455	20 673	37 109	30	80	17,4	2 153	26 982	74 295
Unite 5	1 646	%99	1 625	200	100	41	4,3	532	13 092	50	61	10,7	1 324	21 730	39 005	30	69	15,8	1 958	28 361	78 091
Unite 6	1 388	%82	1 131	200	100	28	3,9	480	16 974	50	42	9,6	1 195	28 173	50 571	30	48	14,3	1 768	36 770	101 247

250mg/Nm ³ 'te Temel Durum Tozu Varsayılarak																					
2006'da Temel Durum					Gelişmiş Üçüncü Derecede İkinci Siklonlar (ATSC)					Elektrostatik Çökeltici 3-Alan (ESP-3)						Elektrostatik Çökeltici 4-Alan (ESP-4)					
					Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Çıkış tozu	Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Çıkış tozu		Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Çıkış tozu	
					%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mg/Nm ³	%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mg/Nm ³		%	%	% TEC/yıl	% TEC/yıl	mg/Nm ³	
					%70	%7,4	%4	%1	100	%85	%7,4	%4	%1	50		%90	%7,4	%4	%1	30	
	Tasarım besleme	Kullanım	Asıl besleme	Çıkış tozu	Çıkış tozu	Ahnan Toz (Temelden n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden)	Yıllık hesaplanmı ş Maliyet: Temelden ATSC'ye	Maliyet etkinliği Temelden ATSC'ye	Çıkış tozu	Ahnan Toz (Temelden n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden)	Yıllık hesaplanmı ş Maliyet: Temelden ESP-3'e	Maliyet etkinliği Temelden ESP-3'e	Artan Maliyet- Verimlilik ATSC'den ESP-3	Çıkış tozu	Ahnan Toz (Temelden n)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden den)	Yıllık hesaplanmı ş Maliyet: Temelden ESP-4'e	Maliyet etkinliği Temelden ESP-4	Artan Maliyet- Verimlilik ESP-3'ten ESP-4
	kt/yıl	%	kt/yıl	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/yıl	M€	k€/yıl	€/t Toz	mg/Nm ³	t/yıl	M€	k€/yıl	€/t Toz	€/t Toz	mg/Nm ³	t/yıl	M€	k€/yıl	€/t Toz	€/tToz
Unite 1	5 480	%97	5 319	250	100	199	8,8	1,094	5 485	50	266	22,0	2 724	10 242	24 513	30	293	32,5	4 029	13 773	49 077
Unite 2	3 911	%99	3 856	250	100	145	7,2	894	6 181	50	193	17,9	2 225	11 541	27 621	30	212	26,5	3 291	15 519	55 299
Unite 3	2 857	%88	2 506	250	100	94	6,0	740	7 878	50	125	14,9	1 843	14 710	35 207	30	138	22,0	2 726	19 781	70 487
Unite 4	1 927	%97	1 877	250	100	70	4,7	585	8 304	50	94	11,7	1 455	15 505	37 109	30	103	17,4	2 153	20 850	74 295
Unite 5	1 646	%99	1 625	250	100	61	4,3	532	8 728	50	81	10,7	1 324	16 297	39 005	30	89	15,8	1 958	21 915	78 091
Unite 6	1 388	%82	1 131	250	100	42	3,9	480	11 316	50	57	9,6	1 195	21 130	50 571	30	62	14,3	1 768	28 413	101 247

Kaynak: CONCAWE 6/11

Kaynak: CONCAWE 6/11

Uygulamadaki itici güç

Parçacık maddeler emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

TWG örneğinin 61 tesisi içinde 22 FCC Avrupa rafinerisinin 17'si FCC ünitelerinde ESP kullanılmaktadır. ABD ve Japonya'daki birçok rafineride de kullanılmaktadır. Bir örnek olarak Spargau'daki TOTAL derin hidro-arıtılmış besleme stoku alan bir FCC ünitesinde çalışan bir ESP'ye sahiptir.

Başvuru literatürü

[28, Tebert ve ark.2009], [130, Reza Sadeghbeigi 2012], [139, CONCAWE 6/11 2011], [143, Oekopol 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [167, VDI 2000], [185, Pernis 1999], [191, UBA Avusturya 1998], [207, TWG 2001], [221, İtalya 2000], [Anket 18].

4.5.5.3 Dinket 18].eler

Tanım

Rejeneratör egzoz gazı için başka bir seçenek torba veya kumaş filtreler ve seramik veya paslanmaz çelik filtrelerdir (torba filtreler için bakınız Bölüm 4.23.4.3'teki ek bilgiler).

Ters akış (geri üfleme) seramik veya sinterlenmiş metal filtreler katı unsurları yüzeyde bir kek olarak tuttukten sonra bunların ters akımla yerinden atıldığı cihazlardır. Yerinden atılan katı maddeler filtre sisteminden temizlenir.

Elde edilen çevre faydaları

Ters akış (geri üfleme) ve kumaş filtrelerin her ikisi de siklonlar ve elektrostatik çöktürücülerden daha yüksek performans rakamları ($1 - 10 \text{ mg/Nm}^3$) elde etmiştir. Ayrıca seramik filtrelerde en ince parçacık maddeyi tutmakta özellikle etkili olduğu kanıtlanmıştır ve devreye alma ve devreden çıkarma şartlarıyla baş edebilirler.

Çapraz-medya etkileri

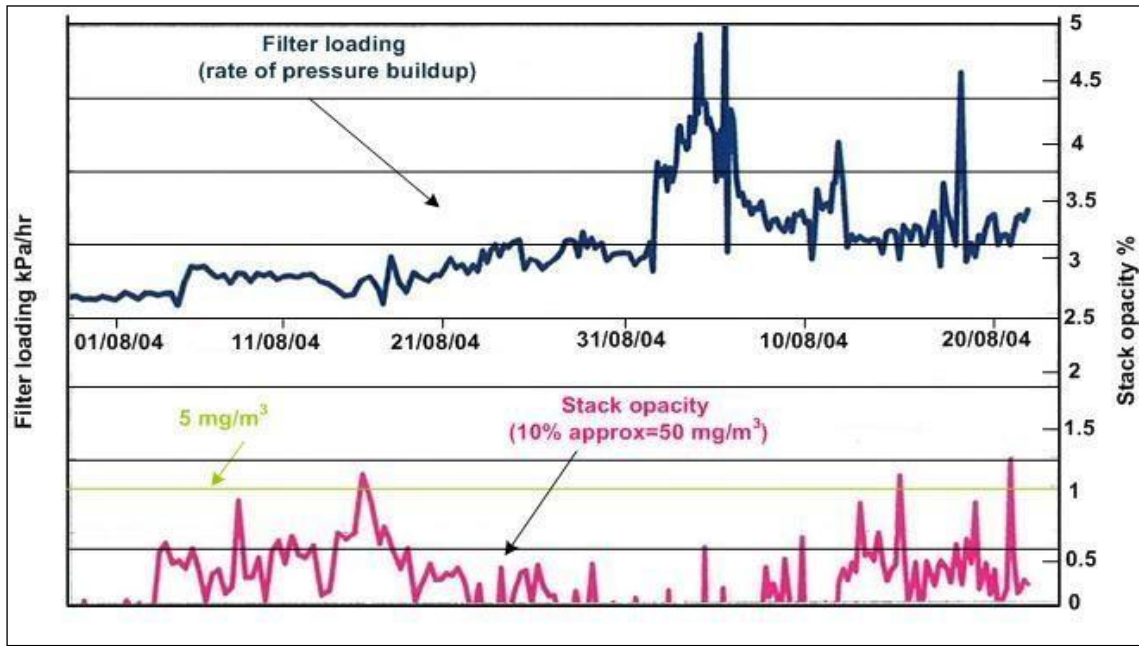
Tüm kuru filtrelerde bir sorun olan toplanan tozun ortadan kaldırılması veya değerlendirilmesi ihtiyacı haricinde şimdiye kadar saptanmamıştır.

Operasyonel veriler

Torba veya kumaş filtreler ısıya duyarlıdır ($<200 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$) ve kullanımları sınırlıdır. Ayrıca toplam prosesi oturtmak için dikkate alınması gereken önemli basınç düşmesine sebep olabilirler.

Madeni Yağ ve Gazın Rafine Edilmesi

Diğer yandan ters akış (geri üfleme) seramik filtreler bu uygulama için uygun oldukları kanıtlanmış daha ileri sistemlerdir. 2100 t/gün olan bir RCC ünitesinde tam üçüncü aşama filtre olarak 2004'ün ortalarından beri takılmış bir tanesi devreye alınmasından beri olaysız çalışmıştır. Geri üfleme sekansları izlemenin önemli bir parametresi olan filtre tarafından üretilen basınç düşmesinin giderek yükselmesinin işlevi olarak tetiklenir. Filtre sistemi yaklaşık 100 geri üfleme döngüsünden sonra (yani yaklaşık bir ay) kararlı durumda bir basınç geri kazanımı diferansiyeli elde etmiştir ve filtreden dolayı çalışma basıncı düşüşü RCC operasyonunda herhangi bir olumsuz etkiden kaçınmak için yeterince düşük olmuştur. İlgili çevre performansı FCCye uygulanan diğer filtreleme proseslerinden çok daha iyidir. Şekil 4.18'de gösterildiği gibi opasite analizi ile ölçülen PM konsantrasyonu filtrenin devreye sokulmasından beri her zaman 5 mg/Nm^3 'ün altında olmuştur ve tipik filtre performansı $1 - 2 \text{ mg/Nm}^3$ 'tür.



Şekil 4.18: Bir FCC sinter alaşım üçüncü aşama geri üfleme filtrenin performansı

Ancak filtrenin basınç düşüklüğünün yanı sıra valf çalışma ve kapama zamanları, baca gazı sıcaklıkları, geri üfleminin basıncı ve geri üflenen gazın sıcaklığı gibi diğer değişkenler sabit filtre işlevi sağlamak için izlenmelidir.

Haifa'daki (İsrail) BAZAN (ORL) rafinerisinde bir FCC ünitesinde (1,1 Mt/y) çalıştırılan tam akım üçüncü aşama geri üfleme bir filtreden (paslanmaz çelik yapım) sağlanan son veriler PM emisyonlarının 20 mg/Nm^3 emisyon standartlarına uyduğunu ve genellikle 15 mg/Nm^3 'ün çok altında konsantrasyonlara imkan verdiğini göstermektedir [144, COM 2012].

Uygulanabilirlik

Torba veya kumaş filtreler üç aşamalı siklonların alt akımına yeniden donatılabilir. Ancak basınç düşüşü, torbaların 'körleşmesi' olasılığı, gereken büyük alan ve bozulma şartlarıyla başa çıkamamaları nedeniyle FCC'de kullanımları desteklenmez.

Diğer yandan üçüncü aşama seramik filtrelerin 2004'ten beri katalitik parçalama baca gazının temizlenmesine uygulanmada kanıtlanmıştır. Çeşitli FCC bozulma şartlarıyla başa çıkma becerilerinde başarılıdır. Şimdiye kadar mevcut literatürde iki özel durum bildirilmiştir. İlki katı yükün $250 \text{ kg/günden } 1000 - 2000 \text{ kg/güne}$ artmasıyla iki haftalık bir katalizör aşınması problemi sırasında $20\,000 \text{ mg/Nm}^3$ 'e kadarlık akış yukarı konsantrasyonları idare ederek RCC ünitesinin geçerli emisyon standartlarına uymasına imkan vermesi ve devreden çıkarmadan kaçınmasıdır. İkincisi boşaltma ve acil tamirler sırasında ısıyı korumak için rejeneratörde fener yağı yakma sırasında böyle bir filtrenin güvenli çalışmasıdır. Bu nedenle devreye alma ve devreden çıkarma sırasında da seramik filtreden faydalanmak mümkündür ve bu ESPlere kıyaslandığında önemli bir gelişmedir. Daha yaygın boydaki FCC ünitelerinden tam rejeneratöre ölçeğin artırılmasının açıkça gösterilmesi gerekmektedir.

Ekonomi

Geri üfleme seramik filtrelerin spesifik yatırım maliyeti sıcaklık ve buhar kapasitesine bağlı olacaktır. Üçüncü aşama (tam akış) bir filtre için maliyet 450°C 'den aşağıdaki sıcaklıklar için USD $80/\text{m}^3/\text{sa}$ ve 750°C 'ye kadar daha yüksek sıcaklıklar için USD $210/\text{m}^3/\text{sa}$ olarak tahmin edilmiştir. Dört aşama uygulamasında daha küçük sıcak filtreler için maliyet USD $260/\text{m}^3/\text{sa}$ civarındadır (tüm maliyetler 2009 yılı ve gerçek baca gazı hacimleri için ifade edilmiştir). Jenerik bir $2,4 \text{ Mt/yıl}$ FCC ünitesi için 2009'da kurulmuş sermaye maliyeti 15 - 20 milyon euro (22-30 milyon USD) olarak tahmin edilmiştir.

Uygulamadaki itici güç

Son ters akış (geri üfleme) seramik filtreler ilgili granülometri ve kimyasal içeriğiyle birlikte düşünüldüğünde PM emisyonlarının büyüklüğünün sağlık ve çevre sorunları çıkartması olası olan FCC uygulamaları için çok ilgi çekicidir. Bu teknik en ince parçacık maddeler ve ağır metaller dahil katalizör PM emisyonlarının yüksek performanslı filtrelenmesine imkan verir. Devreye alma ve bozulmalara düşük duyarlılığa sahiptir ve toz yükleri, partikül boyu veya akış oranlarıyla ilişkiyi olumsuz etkileri önler. Küçüklüğü de yeniden donatma durumları için olumludur.

Örnek fabrikalar

Tam buhar üçüncü aşama seramik veya paslanmaz çelik filtreler üç rafineride çalışmaktadır: Kwinana'de (Avustralya, 2004 BP rafinerisi, Haifa'da (İsrail, 2009) BAZAN (ORL) rafinerisi ve ABD'de bir başkası (hizmete alınacak). 15 kadar kısmi-buhar (dördüncü aşama) seramik seperatör ve huni filtre de batı Avrupa, Kuzey Amerika ve Orta Doğu'da çalışmaktadır.

Başvuru literatürü

[22, Glenney ve ark.2008], [30, Sawyer ve ark.2009], [144, COM 2012], [156, MCG 1991].

4.5.6 Sülfür oksit azaltma teknikleri**4.5.6.1 SO_x-azaltan katalizltma teknikleriveya****Tanım**

Bir FCC ünitesinin rejeneratör baca gazındaki sülfür dioksit, katalizör üzerindeki koktan kaynaklanan sülfürün önemli bir bölümünü sülfürün hidrojen sülfid olarak serbest kaldığı reaktöre aktaran bir katalizör (metal (ör: Al/Mg, Ce) oksit) kullanılarak azaltılabilmektedir. Bu işlemten sonra reaktörde rafinerinin amin yıkama sisteminde yakalanan ve böylece SRU'daki sülfür dönüşümünü gerçekleştiren parçalanmış buhar ürünü kalır.

SO_x azaltımı üç adımlı bir prosestir:

- 1) Rejeneratörde SO₂'nin SO₃'e katalitik oksidasyonu;
- 2) Reaktöre döndüğünde oksijene dönen bir sülfat vermesi için rejeneratörde üretilen SO₃'ün katkı maddesinde adsorpsiyon;
- 3) Oksiyene dönüp geri kazanım için ürün gaz akışına hidrojen sülfid salma

1970'lerin sonlarında geliştirilen SO_x azaltan katalizörler ilk başta alumina bazlıydı ve deaktivasyona oldukça tabiydi. İlerledikçe rejeneratörde SO₃ alma potansiyeli sırf alumina bazlı binderleri magnezyum-alüminat bazlı binderlerle değiştirerek (1980ler: 2 Mg mol için 1 Al mol) ve daha sonra hidrotalsit binderlerle (1990lar: 3-4 Mg molu için 1 Al molu) değiştirince önemli miktarda arttı. 2000'Den beri geliştirilen en yeni katalizörler ilk hidrotalsit binder bileşikleriyle kıyasla performansların %35-80 geliştiğini göstermektedir. Şimdi teorik olarak 20'ye kadar alma faktörlerine (PUF- konan katkı maddesinin kg'ı başına çıkartılan SO₂ kg) ulaşılabilir.

Elde edilen çevre faydaları

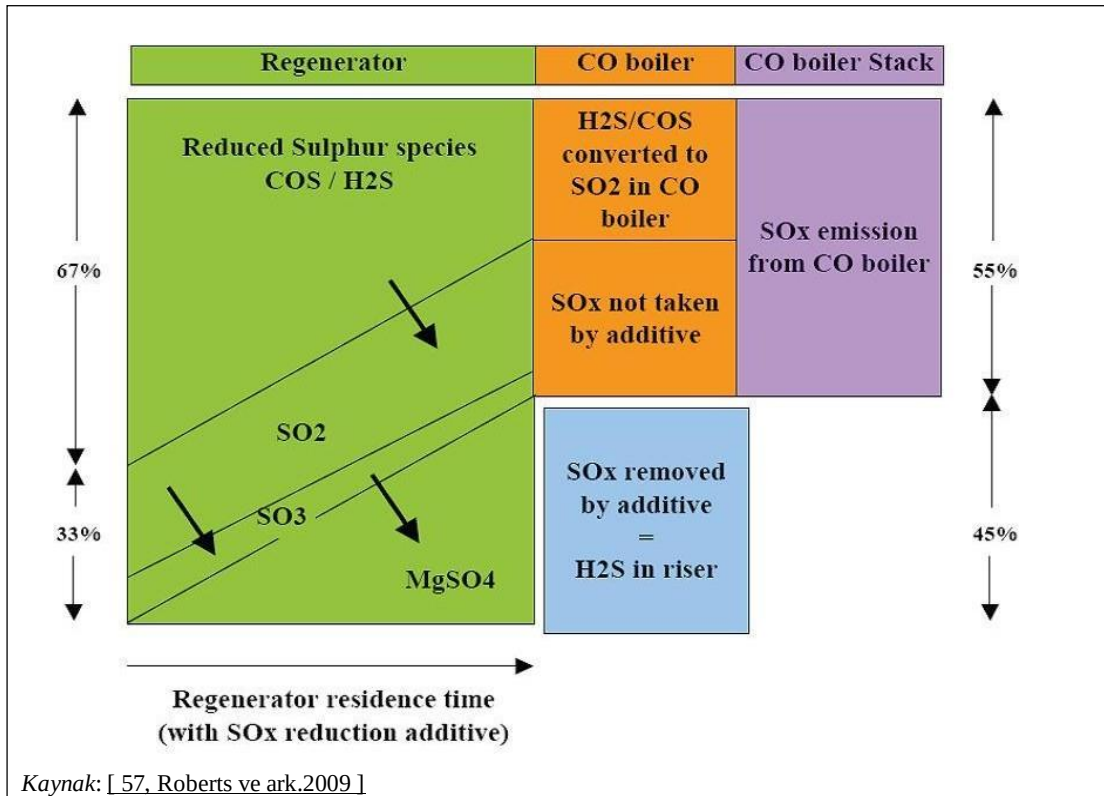
Çıkartılan SO_x miktarı rejeneratördeki SO_x'un ham konsantrasyonu, üniteye eklenen SO_x azaltan katkı maddesinin miktarı ve SO_x azaltan katkı maddesinin kendisinin türü ve etkinliğine büyük ölçüde bağlıdır. Mevcut bazı test verileri de çıkarma performansının mevcut oksijen konsantrasyonundan ve katkı maddesinin ilgili tesiste genel çalışma şartlarında aşınmaya dayanımından oldukça etkilendiğini göstermektedir.

Tam yanma modunda gelişmiş katkı maddeleriyle elde edilen çıkartma verimliliği tipik olarak $> \%60$ 'tır. Ticari operasyonda daha da yüksek çıkartma oranları ($\%95-99$ 'a kadar) bildirilmiştir. En iyi performanslar en uygun çalışma şartlarıyla özellikle rejeneratörde en düşük ham sülfür konsantrasyonları ve rejeneratör ve diğer proses değişkenlerinin optimize edilmesi ile ilişkilidir.

Kısmi yanma modunda tipik azaltma tam yanma modundan daha düşük olabilir ve çoğu durumda daha fazla katkı maddesi gerekir. Son zamanlarda spesifik kısmi yanma katkı maddeleri geliştirilmiştir ve eski katkı maddelerinin iki katı aktif olduklarını göstermiştir. Gelişmiş katkı maddeleri tipik olarak yayılan SO_x 'un $>\%50$ 'sini alabilmektedir ve ticari operasyonlarda daha da yüksek ($\%90-95$ 'e kadar) azaltmalar bildirilmiştir. Burada yine yukarıda olduğu gibi en iyi performanslar olumlu çalışma şartlarına özellikle de en düşük ham sülfür konsantrasyonlarına, CO kazanından önce rejeneratörde en düşük önceden mevcut azaltılmış türün (COS , H_2S) oranlarına ve en uzun rejeneratörde kalma zamanına bağlıdır. Grafik olarak Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Yine de özellikle olumsuz şartlar olan bazı ünitelerde maksimum SO_x alınması yine de $\%30-35$ olabilir.

Ancak çıkartma oranı ne kadar yüksekse toplama faktörünün o kadar düşük olduğu gözlenmiştir.

- Bir örnekte literatür [25, Pham et al.2009] 50 ppmv artık emisyonla ($\%0 \text{ O}_2$) sonuçlanan SO_x 'ta $\%85$ azaltmanın katılan katkı maddesinin kg'ı başına çıkartılan 18 kg SO_x PUF'un elde edildiği bildirilmiştir. Emisyonları 25 ppmv altına ($\%0 \text{ O}_2$) daha da azaltma PUF'u katkı maddesinin kg başına çıkartılan 14 kg SO_x 'a düşürdü. Emisyonları 25 ppmw'nin altına düşürmek için gereken konsantrasyon toplam katalizör envanterinin $\%5$ w/w'siydi 50'Den 25 ppm'ye ilgili maliyet artışı $\%31$ 'di.
- İkinci örnek rejeneratörde 7-8 mol% CO ile 'derin' kısmi yanan FCCde yapılan kısa bir deneme için vaka çalışması n°1'de detaylı olarak anlatılmıştır [57, Roberts et al.2009]. PUF >10 ile $\%30-35 \text{ SO}_x$ çıkarma elde etmek için nispeten kabul edilebilir bir verimlilik göstermektedir. Ancak böyle olumsuz şartlarda $\%50 \text{ SO}_x$ çıkarmaya ulaşma çabasının teknik ve ekonomik olarak neredeyse imkansız olduğunu doğrulamaktadır çünkü PUF beşin altına düştü ve devamlı buhar üretiminde ek enerji tüketimi $>\%8$ artarak spesifik maliyetleri EURO 10k/ tasarruf edilen SO_2 tonunun üzerine çıkardı.



Şekil 4.19: Belli başlangıç konsantrasyonu profili için kısmi yanma bir FCC ünitesinde SO_x-azaltan katkı maddelerinin etkisini temsil eden grafik

Çapraz-medya etkileri

Bu tekniğin dezavantajları aşağıdakileri kapsar:

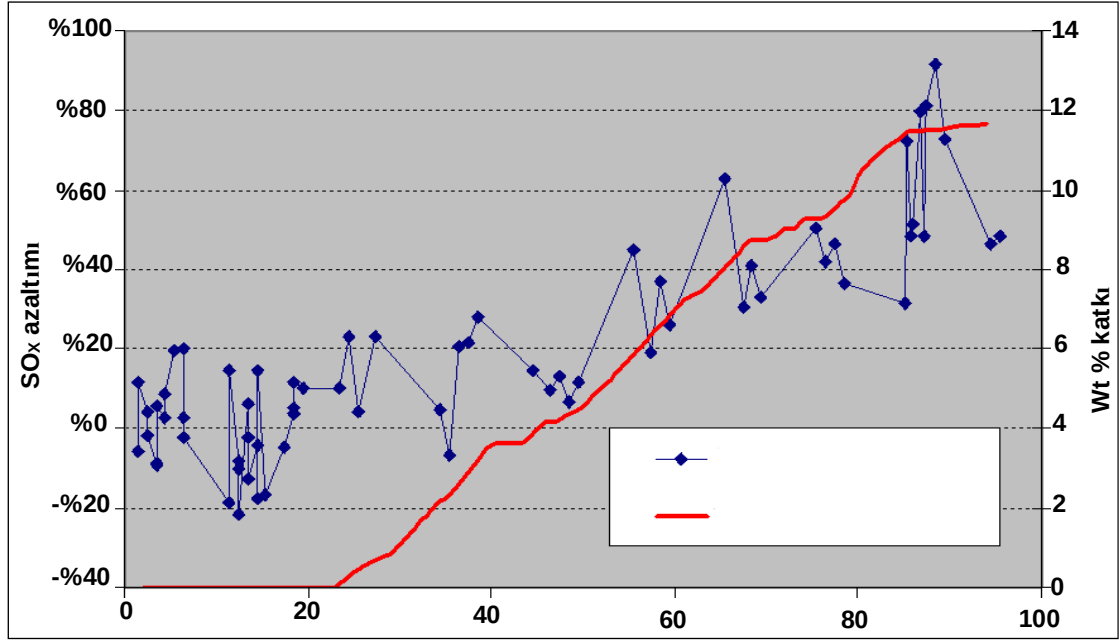
- Yapılan son ilerlemelere rağmen tam yanma modunda daha etkili ve ekonomik olarak daha çekici olduğundan SO_x azaltan katkı maddeleri aslında tüm ünitelere uygulanabilir çok değerli bir teknik değildir.
- FCC ünitelerinden ürünlerde daha zayıf verim olasılığı ve azalan FCC ünitesi çalışma esnekliği vardır, özellikle de katkı maddeleri yüksek oranlarda (taze katalizör eklemenin >%10 – 15) uygulandığında.
- Aşınmadan dolayı artan katalizör kayıpları ile SO_x azaltan katkı maddelerinin PM üzerinde ve CO destekleme aktivitesine katılarak NO_x üretiminde zararlı bir etkisi olabilir. Kısmi yanma modunda kullanıldığında eşdeğer bir buhar üretimi için CO kazanında destekleyici yakıt tüketiminde önemli artışa yol açabilir.
- Diğer etkiler ek atık üretme ve H₂S amin işleyen tesislerde tıkanıklığı olasılığıdır.

Operasyonel veriler

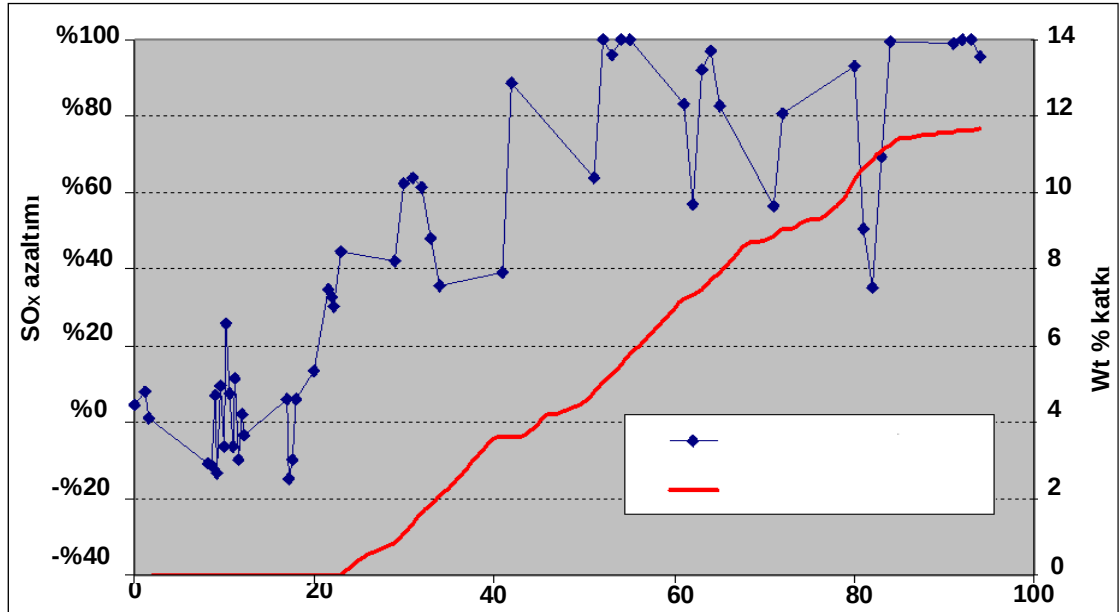
4000 -4500 mg/Nm³'e kadar bir başlangıç konsantrasyonu (%2-2,5 civarında bir besleme stoku sülfür içeriğine karşılık gelir) için bu tekniği kullanan bir FCC ünitesinin tipik akış aşağı akışkanı katkı maddesi kullanma oranı ve ünitenin yanma moduna bağlı olarak %3 O₂'de 1 000 – 3 000 mg/Nm³ SO₂ konsantrasyonuna sahiptir.

Aşağıda Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 ilgili ortalama yükselmeler ve 508 °C ve 673 °C rejeneratör sıcaklıkları ile birlikte düşük envanter değiştirme oranından (ünite envanterinin sadece %5'inde günlük eklemeler) dolayı olumlu şartlarda çalıştırılan tam yanmalı bir FCC ünitesi ile ilgilidir. Verilen iki veri grubu yüksek bir ortalama sülfür içeriğinde (%1,6) ve çıkarma verimi daha yüksek olan düşüğe (%0,5) elde edilen sonuçlar göstermektedir.

Bu iki grafik iki farklı tür besleme stoku (yüksek ve düşük sülfür) için zaman içinde (X-ekseninde gün olarak ifade edilmiştir) katkı maddesinin performansının profilini göstermektedir.



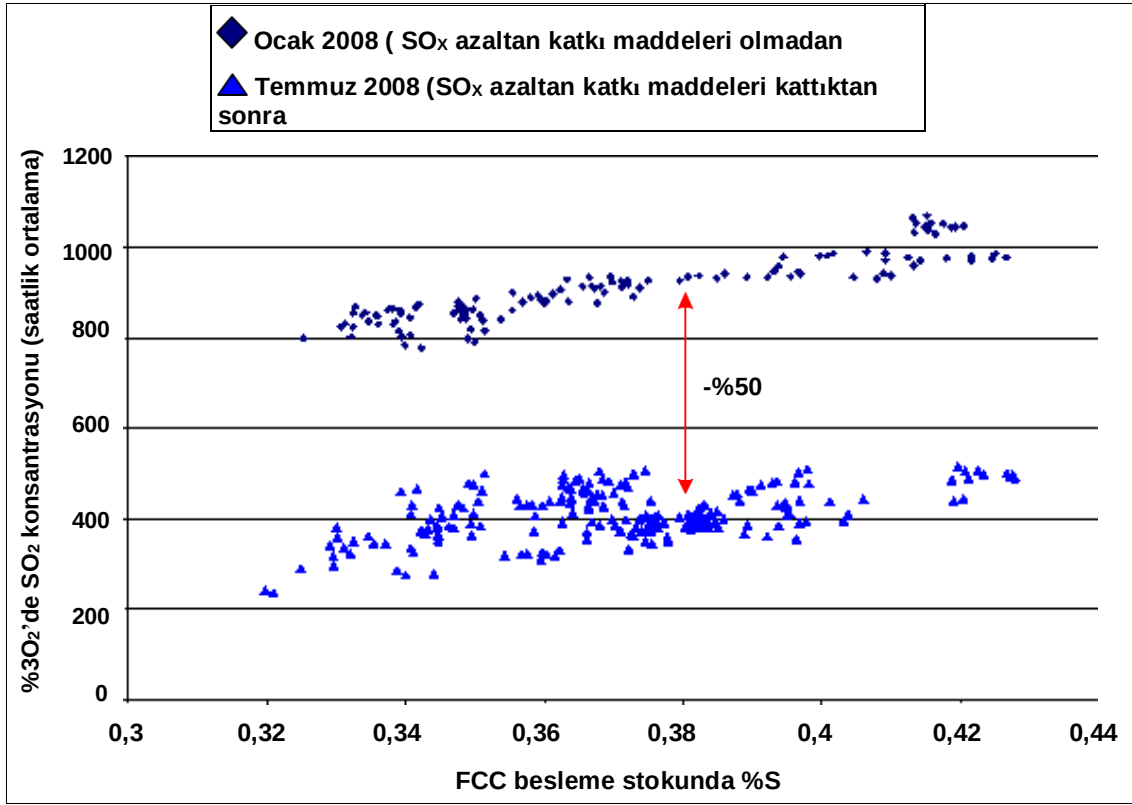
Şekil 4.20: %1,6 sülfür FCC besleme stoku ile SOx-azaltan katkı maddelerinin performansı



Şekil 4.21: %1,6 sülfür FCC besleme stoku ile SOx-azaltan katkı maddelerinin performansı

Bu sonuçlar Şekil 4.22'de gösterildiği gibi %0,32 - 0,45 S besleme stoku ile 1,5 Mt/yıl bir FCC'de 2009'dan beri elde edilen %50 azaltma (%3 O₂'de 980'den 450 mg/Nm³ 'e ortalama konsantrasyon) olan bir Avrupa tesisinin bildirdiğiyle tutarlıdır [Anket N°15].

Katalizör envanterinde sadece %3 katkı maddesi içeriği için tipik bir %0,6-1,8 besleme sülfür içeriği ile bile SO₂ emisyonlarında %25 azaltma bildirilmiştir. Gelişmiş SOx azaltan katkı maddelerinin SOx çıkartma becerisi artan bir sabitlik gösteren günlük ekleme oranından çok katalizör envanteri miktarıyla saptanır.



Şekil 4.22: SO_x-azaltan katkı maddeleri kullanan bir Fransız FCC ünitesinden SO₂ emisyonları azalması

Uygulanabilirlik

Bu teknikle elde edilebilen çıkış SO_x konsantrasyonu SO_x giriş konsantrasyonu, kullanılabilecek katkı maddesi miktarı ve ünite çalışma moduna oldukça bağlıdır.

Bu teknik ünite tasarımına ve özellikle rejeneratör şartlarına duyarlıdır. Teknik en olumlu şartlarda yniden donatıldığında baca gazındaki sülfürün neredeyse hepsinin çıkartılabildiği tam yanma modu şartları altında en etkili çalışır.

Ancak FCC ünitesinin performansı etkilenebilir ve transfer katalizör değişim oranı önemli olabilir. Büyük miktarlarda katkı maddesi katılması gerektiğinde katalizör sisteminin ince ayarı gerekebilir.

Yüksek derecede ayarlanabilirliği sayesinde bu teknik diğer prosesle ilişkili veya boru sonu azaltma teknikleriyle de birleştirilebilir.

- Katkı maddelerinin çalışan kimyasal (örneğin kostik) tüketimini v enerjiyi (örneğin pompalama) azaltmaya yardımcı olduğu Texas City’de bir BP rafinerisinde 2006’dan beri olduğu gibi ıslak yıkamayla bağlantılı. Bunun başka bir örneği böyle bir katkı maddesini mevcut bir yıkayıcıda yüksek giriş SO_x konsantrasyonlarından dolayı korozyon problemlerinin üstünden gelmek için kullanmaya karar verildiği tam yanmada çalıştırılan günde 30 000 varil (yaklaşık 2 milyon t/yıl) %2,7 yüksek sülfür içerikli %100 atmosferik artık besleme stoku işleyen bir Orta Doğu rafinerisi için rapor edilmiştir. Bu rafineride tamamen kapsanan SO_x azaltma katkı maddesinin maliyetini geçen yıkayıcı çalışma maliyetinin %15 azalması görülmüştür [26, Kramer ve ark.2009].
- Yüksek verimlilikte filtrelerle bağlantılı olarak iki teknik çok maliyet etkin şartlara yol açabilir [30, Sawyer ve ark.2009].
- Besleme kalitesi (örneğin harici girişler) seçiminde esnekliği artırmak veya akış yukarı besleme hidro-arıtmasının ağırlığını azaltmak için

Diğer yandan bu teknik derin kısmi yanmada, yüksek rejeneratör ısılarında, düşük günlük değiştirme oranlarında veya çok düşük SO_x çıkış konsantrasyonu gereken çalışmalarda FCC üniteleri için daha az etkilidir. Kuzey Amerika'da SO_x azaltan katalizörler tercihen 150 000 varil/ günden (8Mt/yıl) daha düşük kapasitesi olan rafinerilerde FCC üniteleri için ıslak yıkayıcılarla kullanılmaktadır.

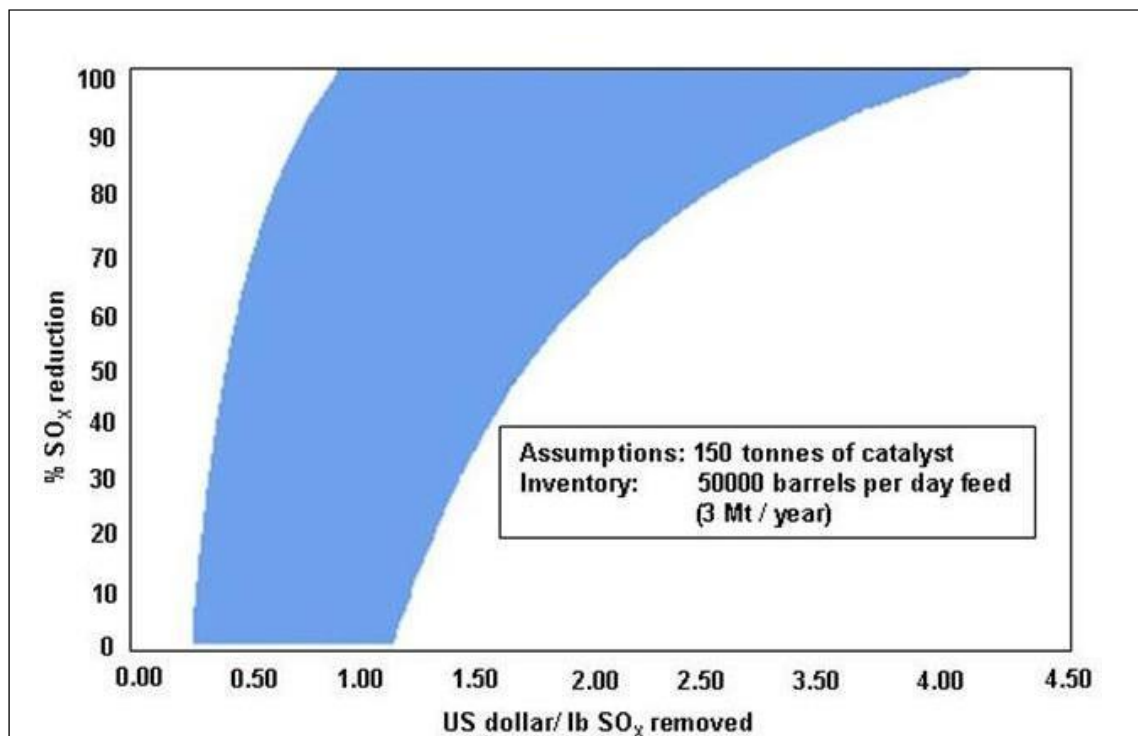
Ekonomi

Gereken önemli yatırım maliyeti yoktur: sadece katalizör sistemine katkı maddesini katmak için dozajlama ekipmanı için önemsiz sermaye masraflarına ihtiyaç vardır. Örneğin bir Avrupa tesisi için bildirilen maliyet temel, inşaat, boru sistemi, akış aşağı kapasite iyileştirme ve izin dahil 300 000 EURO'dur.

Çalıştırma masrafları üniteye, başlangıç SO₂ emisyonuna ve SO₂ hedefine bağlıdır. 264 kg/gün enjeksiyon oranı ve 94 t/yıl tükenmiş katalizörün ek atık bertarafı için bir Avrupa tesisi tarafından bildirilen maliyet 1,3 milyon EURO/yıldır.

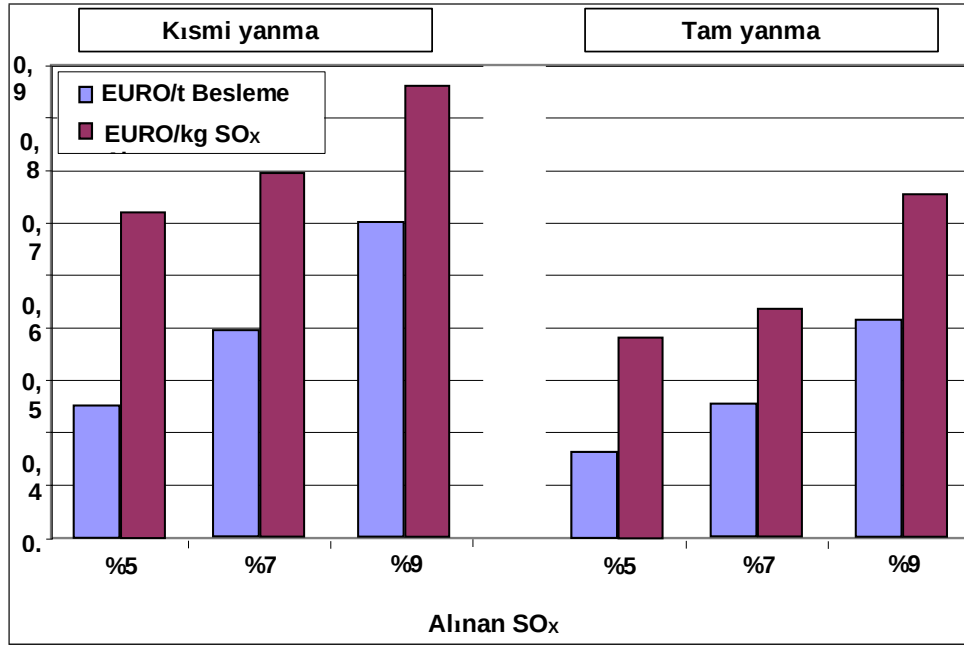
Colorado rafinerilerinde (ABD) iki FCC ünitesinde bu teknolojinin uygulanması için potansiyel yatırım ve operasyonel maliyet 2005'te tahmin edilmiştir. 2007 için tahmin edilen veriler sadece %35-50 SO₂ emisyonu azalması var sayarak tasarruf edilen SO₂'nin yıl başına ton başına 500 USD vermektedir. [17, Jeavons ve Francis 2008]. Bu veriler yine 2007 için başka ABD kaynakları tarafından bildirilen maliyetlerle tutarlıdır. Buna göre %0 O₂'de (yıllık ortalama) 25 ppmv elde etmek için maliyet ve %1 O₂'de (7 günlük yuvarlama ortalama) 50 ppmv elde etmek için maliyet çıkartılan SO₂'nin tonu başına 500-880 USD aralığındadır.

Önemli bir katalizör üreticisinin ABD rafinerilerinde saha tecrübesine dayanan başka bir maliyet tahmini Şekil 4.23'te verilmiştir. Grafik 150 ton katalizör envanteri ile 50 000 varil/günlük (yaklaşık 3 milyon t/yıl) bir referans ünite için sağlanmıştır. Aralık farklı artırılmamış çıkış gazı SO_x seviyeleri, besleme türleri ve rejeneratör çalışma şartları (tam ve kısmi yanma dahil) ile çok çeşitli FCC ünitesi konfigürasyonunu yansıtmaktadır. [25, Pham ve ark.2009]



Şekil 4.23: FCC SOX azaltma katkı maddelerinin maliyetine karşılık SOX genel azaltma hedefi

Avrupa katalizör piyasasından alınan şekliyle tam ve kısmi yanma modu için bir maliyet tahmini öneren benzer bir yaklaşım izlenmiştir. [280, ALBERMARLE 2008]



Şekil 4.24: FCC üniteleri için SOX azaltma katkı maddelerinin ekonomisi - genel maliyete bakış

Son olarak mevcut literatür de çok düşük SO₂ emisyonlarını hedefleyen aşağıda Tablo 4.23'te gösterilen özel denemeler sırasında aşağıdaki çıkartma maliyetlerine ulaşıldığı bildirilmiştir [30, Sawyer ve ark. 2009].

Tablo 4.23: Yüksek enjeksiyon oranında SO_x-azaltan katkı maddeleri ile performans ve özel kaldırma maliyeti

	Rafineri A	Rafineri B
Taze besleme hızı (t/gün)	2 876	6 847
Taze besleme (API)	24,9	28,5
Kontrol edilmemiş SO ₂ (ppmv)	178	326
Kontrol edilmiş SO ₂ (ppmv)	10	7
SO ₂ azaltımı(%)	95	98
Alma maliyeti (¹) (EURO/t SO ₂)	780	940
(Sırasıyla SO ₂ lb'u başına 0,51 ve 0,61 USD (2009 değeri))		

Tablo 4.24: İki sülfür azaltma tekniğinin ekonomisi: katkı maddeleri ve ıslak gaz yıkama - 6 FCC ünitesi örneğinden maliyet etkinliği verileri

					Sülfür azaltma katkı maddeleri (SRA)				Islak gaz yıkayıcı (WGS)						
					Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP			
					%40	%7,4	%4 TEC/yıl	1 000 €/t SO ₂	%90	%7,4	%4 TEC/yıl	0,93 €/tFF			
2006'Da Temel Durum															
Ünite	Tasarım beslemesi	Kullanım	Asıl besleme	Çıkış SO ₂	Çıkış SO ₂	SO ₂ Alınan Toz (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden SRA'ye	Maliyet etkinliği Temelden SRA'ye	Çıkış SO ₂	SO ₂ Alınan Toz (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet (Temelden)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden WGS'ye	Maliyet etkinliği Temelden WGS'ye	Artan Maliyet-Verimlilik SRA'dan WGS'ye
	kt/yıl	%	kt/yıl	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/yr	M€	k€/yıl	€/t SO ₂	mg/Nm ³	t/yıl	M€	k€/yıl	€/t SO ₂	€/t SO ₂
1	5 480	%97	5 319	3 134	1 880	3 334	0,9	3 439	1 031	313	7 502	49,4	10 582	1 410	1 714
2	1 591	%85	1 351	3 012	1 807	814	0,4	863	1 061	301	1 831	23,5	3 940	2 152	3 024
3	2 857	%88	2 506	1 504	902	754	0,6	824	1 094	150	1 695	33,4	6 143	3 623	5 647
4	1 999	%79	1 577	1 486	892	469	0,5	526	1 122	149	1 055	27,0	4 543	4 307	6 856
5	1 648	%99	1 625	860	516	279	0,4	330	1 181	86	629	24,0	4 250	6 758	11 220
6	1 927	%97	1 877	362	217	136	0,5	192	1 410	36	306	26,4	4 756	15 543	26 850

Kaynak: [139, CONCAWE 6/11 2011]

Uygulamadaki itici güç

FCC'den sülfür oksit emisyonunu azaltmak.

Örnek fabrika(lar)

Almanya, Japonya ve Güney Afrika'da birkaç kısmi yanma ünitesi dahil tüm dünyada 60'dan fazla rafineri katalizöre SOX azaltma katkı maddeleri uygulamaktadır. Metot ticari olarak iyi oturtulmuştur.

Başyuru literatürü

[25, Pham ve ark.2008], [26, Kramer ve ark.2009], [30, Sawyer ve ark.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [57, Roberts ve ark.2009], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [163, FWE 1999], [166, CONCAWE 1999], [221, İtalya 2000], [228, TWG 2000], [280, ALBERMARLE 2008], [Anketler n° 15, 27, 49, 50].

4.5.6.2 Islak yıkama

Tanım

Birkaç ıslak yıkama prosesi vardır. Bunların kısa bir tanımı Bölüm 4.23.5.4'e dahil edilmiştir. FCC üniteleri için tipik olarak kullanılan ıslak yıkama türleri aşağıdakilerdir:

- Dolgulu kuleler, plaka kuleler, sprey odacıkları veya Venturi sistemleri kullanan sodyum ve magnezyum bazlı rejeneratif olmayan ıslak yıkama;
- Geleneksel yıkama tekniklerin rejeneratif bir prosesle birleştirenler (örneğin BELCO tarafından üretilen soda ve fosforik asit içeren patentli solüsyon kullanan LABSORB™ ve amin solüsyonu ile CANSOLV prosesi – bakınız Bölüm 4.23.5.2.3).

Özellikle FCC uygulamaları için ExxonMobil tarafından iki Venturi sistemi başarıyla geliştirilmiştir.

- Venturi'nin 'boğazının' üstündeki girişte baca gazı akışına emme sıvısının püskürtüldüğü daha düşük basınçlı akışlar için Jet Ejektör Venturi (JEV). Daha sonra gaz ve sıvı yüksek türbülans şartları altında boğazdan geçer.
- Emme sıvısını damlacıklara bölmek için baca gazının kinetik enerjisini kullanan daha yüksek basınç akışları için Yüksek Enerji Venturi (HEV) yıkayıcı. Bu teknikte gaz basıncında daha büyük bir düşme vardır ancak Jet Ejektör Venturi yıkayıcılarla kıyasla küçük parçacık maddeler için daha yüksek etkinliktedir, özellikle de PM₁₀ ve PM_{2.5}, için ve tipik olarak PM₂'yi giderebilmektedir.

308 Danışmaya değer başka bir başarılı sistem Venturi yıkayıcılarda kullanılan teknikleri elektrostatik toz ayırma ile birleştiren BELCO tarafından geliştirilmiş Elektro-dinamik Venturi (EDV®)'dir Sistem zorlamalı yoğunlaşma ve su püskürtme filtreleme modülü ve damlacık seperatörleri ile birlikte bir püskürtme kulesi barındırır. LABSORB™ rejeneratif prosesi ile ENI Sannazzaro rafinerisi (bakınız Bölüm 4.23.4.4), veya ozon enjeksiyonu kullanan LoTOX™ deNO_x SNERT prosesi ile ilişkilendirilebilir (bakınız Bölüm 4.5.4.5 ve 4.23.3.1).

Elde edilen çevre faydaları

SO₂ giderme ilk hedef olsa bile uygun şekilde tasarlanmış bir ıslak yıkama prosesi tipik olarak SO₃e azaltmanın tipik olarak SO₂ kadar yüksek olmadığı dikkate alınarak hem SO₂ hem de parçacık maddelerde çok yüksek çıkarma verimi sağlayacaktır. NO'yu NO₂'ye okside etmek için fazladan bir arıtma kulesi eklenmesiyle NO_x da etkin şekilde giderilebilir. Tablo 4.25 bir ıslak yıkayıcı ile beklenebilecek elde edilebilir emisyon seviyelerini göstermektedir.

Tablo 4.25: Islak yıkayıcılar için jenerik elde edilebilir verimlilik ve emisyon seviyeleri

Parametre	Verim (%) ⁽¹⁾	Giriş (mg/m ³) % 3 O ₂	Çıkış (mg/m ³) % 3 O ₂
SO ₂	95– 99,9	600 – 10 000	< 60 – 160 ⁽²⁾
Parçacık maddeler	85– 95	350– 800	< 30 – 60 ⁽²⁾
NOX	70’e kadar	600	180
NB: Parçacık madde giderme oldukça çok tasarım ile ilişkilidir ve sistem basıncı düşüşü oldukça değişkendir. Yıkayıcılar mikron altı partiküllerin azaltılmasında daha az etkilidir. (1) <i>Kaynak:</i> [45, Sabo ve ark. 2007] (2) Tablo 4.26’da gösterildiği gibi rejeneratif olmayan yıkayıcıların örnek verilerine dayanmaktadır			

Rejeneratif yıkama durumunda ana ek fayda SO_x emen reaksiyon maddesini yeniden oluşturma imkanı ve dönüştürülebilir ve satılabilir/ geri dönüştürülen sıvı SO₂, sülfürik asit veya temel sülfürü konsantre SO₂ akışlarından geri kazanmaktır. Bununla ilişkili olarak çok daha düşük bir miktarda katı artık geri kazanılmalı ve bertaraf edilmelidir. Rejeneratif olmayan prosesle kıyaslandığında enerji tüketiminin de daha düşük olduğu bildirilmiştir (Operasyonel veriler ve Ekonomi paragraflarına bakınız).

Çapraz-medya etkileri

Rejeneratif olmayan ıslak yıkama sistemleri sulu bulamaç atık bertarafı ve artan rafineri enerji tüketimi gibi ikincil problemler oluşturur. Atık su arıtımı sülfatlar (örneğin Na₂SO₄) içerir. Başka bir sakınca kabaca giren sülfür yüklerine orantılı olan pahalı ham maddeden (örneğin kostik soda) önemli bir miktarın tüketimidir. Sisi önlemek için baca gazının yeniden ısınması gerekebilir.

Rejeneratif sistemlerin tipik etkileri H₂S idare tesislerinde olası tıkanıklık (örneğin SRU, amin yıkayıcılar), başka yan ürünlerin üretiminin yanı sıra ham madde tedariki ve elleçlenmesi ihtiyacıdır.

Operasyonel veriler

Rejeneratif olmayan yıkama

Tablo 4.26 ABD’de çalıştırılan yedi FCC ünitesi için gözlemlenen verileri sağlamaktadır. Venturi-tiplerinin hepsi [36, CONCAWE n°4/09 2009].

Tablo 4.26: Bazı ABD FCC üniteleri için Islak Venturi yıkama performansları

Tip	Çıkış PM	Çıkış PM ortalaması	% PM Azaltma	Giriş SO ₂	Çıkış SO ₂	% SO ₂ Azaltma
Kısmi yanma VO brülörü ile ⁽¹⁾	35– 60	47	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
Kısmi yanma VO brülörü ile ⁽¹⁾	39– 50	46	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
Tam yanma Ünitesi ⁽¹⁾	48– 109	74	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
Tam yanma Ünitesi ⁽¹⁾	Uygulanamaz	56	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
Kısmi yanma VO brülörü ile ⁽¹⁾	43– 61	56	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
Kısmi yanma VO brülörü ile ⁽²⁾	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	425	61	%90
Kısmi yanma VO brülörü ile ⁽²⁾	Uygulanamaz	Uygulanamaz	93 %	>1 800	125 – 160(3)	%93
(1) Spot ölçümlere dayanan %3 O ₂ ’de mg/Nm ³ olarak (Kuru Gaz) ortalama . (2) Sürekli emisyon izlemeye dayanan %3 O ₂ ’de (kuru gaz) mg/Nm ³ ’te günlük ortalama Jet Ejektör Venturi (JEV) sistemi (3) Günlük ortalamalar mevcut tam veri grubundan 95. Yüzde aralığından hesaplanmıştır. Uygulanamaz: Bulunmuyor						

Rejeneratif yıkama

Sannazzaro'da (Pavia, İtalya) ENI rafinerisinde bir LABSORBTM rejeneratif yıkama sistemi 2004'ten beri çalıştırılmaktadır. $>1\ 700\ \text{mg/Nm}^3$ (3 % O_2) giriş konsantrasyonunda 5000 t/gün FCC ünitesinden tüm baca gazını (0,18 milyon $\text{Nm}^3/\text{sa} - 300\ ^\circ\text{C}$) arıtmaktadır. Günlük ortalama olarak $> \%85$ SO_2 giderme verimliliği ile çıkış gazı (208 000 $\text{Nm}^3/\text{sa} - 67^\circ\text{C}$) 50 – 250 mg/Nm^3 (3 % O_2) konsantrasyonda salınır. Fazladan bir 250 kg/sa konsantre SO_2 buharı SRU'ya gönderilir. Sıvı atık üretimi 1t/saat'tir ve katı atık üretimi 19 kg/saat'tir (aynı kapasite için NaOH geleneksel emmede 9t/saat ve 1000 kg/saat ile kıyasla).

Başka bir rejeneratif yıkayıcı Delaware City'de (Delaware, ABD) 2006'dan beri çalışmaktadır. Bir ön yıkayıcı, amin bazlı bir rejeneratif sıkıştırılmış yataklı emici ve kostik parlatıcı içermektedir. $>97\ %$ SO_2 giderme oranı ile 0,75 milyon Nm^3/saat 'lik bir giriş Akışını arıtmak için tasarlanmıştır. Kuruluşundan beri %0 O_2 ile sürekli 1-2 ppmv SO_2 elde etmiştir(yani %3 O_2 'de 3 – 6 mg/Nm^3) [25, Pham ve ark.2009].

Tablo 4.27 Wellman-Lord rejeneratif yıkama ile elde edilebilir tipik performansı vermektedir.

Tablo 4.27: Wellman-Lord rejeneratif yıkama ile elde edilebilir tipik performans

Teknik	SO_2 Azaltma verimliliği (%)	3 % O_2 160 – 180 $^\circ\text{C}$ 'de giriş SO_2 konsantrasyonu (mg/Nm^3)	3 % O_2 'de çıkış SO_2 konsantrasyonu (mg/Nm^3) 120 $^\circ\text{C}$
Wellman-Lord	98	2 000 - 7 000	100– 700

Teknik hakkında daha fazla bilgi ve diğer tekniklerle kıyaslama Bölüm 4.23.5.4'te bulunabilir.

Uygulanabilirlik

Islak gaz yıkayıcılar genellikle esnek ve güvenilir olarak bilinir. Günlük çalışma değişiklikleri kolayca idare edilebilir. Düşük bir basınç düşüşü üretirler ve düşük sıcaklıklarda çalışırlar. Performansları tipik beş yıllık çalışma süresinde çöküntü problemlerinden etkilenebilir: çöküntü miktarı yıkayıcıya giriş katalizörü ve SO_2 yükü, takviye suyunun kalitesi, yıkayıcının çalışma pH'i ve yıkayıcı bulamacına uygulanan azaltma seviyesine bağlıdır. Çöküntüler düşük noktalarda çökelen katalizör tozları ve yüksek SO_2 giderme verimi için artırılan çalışma pH'i olarak çökelen sis gidericiler ve sert çöküntülerden (örneğin kalsiyum tuzları) oluşur. Islak yıkayıcılar tarafından biraz CO_2 de giderilir ancak bu durumda SO_2 'yi çözmek için olan medyanın kapasitesi azalır. Bu sistemler özellikle Venturi yıkayıcılar kullanırken oldukça kompakttır: yer aralığı 1,5 ila 7,5 Mt/yıl FCC kapasiteleri için 93 m^2 'den 465 m^2 'ye değişir. Daha fazla bilgi Bölüm 4.23.5.4'te bulunabilir.

Uygulanabilirlik kurak alanlarda ve arıtmadan yan ürünler yeniden kullanılamazsa veya uygun şekilde bertaraf edilemezse sınırlı olabilir. Tekniğin uygulanabilirliği önemli ölçüde alan bulunmasını, gerektirebilir.

Ekonomi

Tablo 4.28 çeşitli FCC ıslak gaz yıkayıcı uygulaması için yeniden donatma maliyetlerinin gösterge sırasını sağlar.

Tablo 4.28: FCC ıslak gaz yıkama uygulaması için iyileştirme maliyeti

Prosesin amacı	FCC kapasitesi (Mt/yıl)	Yatırım Maliyetler (EURO milyon)	İşletim maliyeti (EURO milyon/ yıl)
SO ₂ ve parçacık madde azaltımı	2,4	17 – 40 ⁽¹⁾	3,5 – 4,2 ⁽¹⁾
(1) 2009’da sırasıyla 25 -60 ve 5-6 milyon USD. Yıkayıcı tipi ve altyapı ve AAT tesislerini yükseltme geliştirme bağlı olarak sermaye maliyeti yerden yere dikkate değer şekilde değişebilir.			

Sülfür azaltma katkı maddeleri ve ıslak gaz yıkayıcıların kullanımı için maliyet verilerinin kıyaslanması için ek bilgiler önceki bölümde Tablo 4.24’te verilmiştir.

Rejeneratif olmayan yıkayıcılar

Altı farklı rafineride rejeneratif olmayan ıslak yıkayıcıların kurulması için 2003’te tahmini maliyetler Güney Kıyısı Hava Kalitesi Yönetimi Bölgesinden (California, ABD) 2009 raporunda verilmiştir. Yatırım maliyetleri yıkayıcı batarya alanı içindeki tüm üretim ve kurulum harcamalarını kapsamaktadır. Yukarıdaki maliyetlere %30-50 ekleyebilecek temel, yıkayıcı girişine harici ana kanal sistemi veya harici boru ve elektrik şebekesi ekipmanını içermemektedir. Bu tahminin sonuçları Tablo 4.29’da gösterilmiştir.

Tablo 4.29: FCC ünitesi- çeşitli çıkış gazı rejeneratif olmayan ıslak yıkayıcılar için maliyet tahminleri

Rafineri	Çıkış gazı akış oranı (milyon Nm ³ /sa)	Sermaye yatırımı (*) (milyon USD)	İşletim maliyeti (USD milyon/ yıl)
# 1	0,04– 0,16	10	0,37
# 2	0,34– 0,36	13,8	0,56
# 3	0,16	10	0,36
# 4	0,37– 0,47	15	0,57
# 5	0,20– 0,23	12,23	0,39
# 6	0,15	9,5	0,32
(*) Yatırım harcamaları yeni bacası, ilgili arıtma ve yıkayıcı batarya alanı içindeki dahili boru ve elektrik şebekesi ekipmanı dahil tüm sistemin tüm tasarımı, üretim, tedarik ve kurulumunu kapsamaktadır. Tüm maliyetler 2003 değerleridir.			

Bir yıkayıcı için 25 yıllık bir ömür varsayımına göre ve %4’lük yıllık artış oranı göz önünde bulundurularak bu rapor bu altı tesis için en az 5 ppmv çıkış konsantrasyonu ve %90 azaltma elde etmek için giderilen 24 600 USD/ SO₂ tonu toplam bir maliyet etkinliği vermektedir.

Rejeneratif yıkayıcılar

Ek karmaşıklığından dolayı rejeneratif bir ıslak gaz yıkayıcının kuruluşu rejeneratif olmayan bir üniteden tipik olarak daha fazlaya mal olmaktadır. Bir ekipman tedarikçisi 2,4’lük bir gösterge faktöründen bahsetmiştir. Ancak rejeneratif sistem alkalın emen reaksiyon maddesi tasarrufu ve nihayetinde yan ürün (örneğin temel sülfür) satışıyla ilgili maliyet dönüşünden dolayı yıllık çalıştırma maliyetinde önemli avantaja sahiptir. Rejeneratif bir sistemin yıllık çalıştırma maliyetlerinin rejeneratif olmayan sistemin %35’inden daha fazla olmadığı tahmin edilmiştir. Daha detaylı bir kıyaslama Tablo 4.30’da verilmiştir.

Tablo 4.30: FCC uygulaması için rejeneratif ve rejeneratif olmayan ıslak yıkayıcılar arasında maliyet kıyaslaması

Islak yıkama maliyet dağılımı	Rejeneratif olmayan bir sistemle kıyaslanan rejeneratif bir sistemin Maliyeti (%)
Sermaye maliyeti	240
İşletim maliyeti	
- Elektrik enerjisi	35
- Buhar	10
- Kostik	18
- Fosforik asit	5
- İlave su	<5 <35
- Soğutma suyu	<5
- Deşarj edilen ve arıtılan su	<5
- Katı atıklar bertarafı	<5
- İşletme ve bakım kadrosu	20

Geleneksel kostik soda kullanan ıslak prosesle kıyasla toplam çalıştırma maliyetinde %40'lık bir tasarrufla ENI Sannazzaro LABSORB ünitesinde daha da olumlu maliyetler bildirilmiştir. Bu, emen solüsyon takviyesinde %95 tasarruf ve enerji tüketiminde %25 tasarrufu içerir.

Uygulamadaki itici güç

Baca gazından sülfür oksitler ve parçacık maddelerin azaltılması

Örnek fabrikalar

Bu teknik ABD'deki FCC ünitelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Wellman-Lord sistemi elektrik santrallerine başarıyla uygulanmıştır. Daha fazla bilgi Bölüm 4.23.5.4'te bulunabilir.

Başvuru literatürü

[25, Pham ve ark.2009], [30, Sawyer ve ark.2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009],
[45, Sabo ve ark.2007], [151, Sema, Sofres 1991], [183, HP 1998], [191, UBA
Avusturya1998],
[208, Confuorto 2000].

4.5.6.3 Kuru ve yarı kuru yıkayıcılar

Tanım

Kuru ve yarı kuru olmak üzere iki tür teknik mevcuttur. Yarı-kuru prosesin ana bileşeni bir püskürtmeli kurutucu olup bu ekipmanın içinde sıcak baca gazı kireç bulamacından oluşan küçük damlacıklarla temas ettirilmektedir. SO₂ damlacıklarının içinde soğutulup tepkime ürünlerine dönüştürülmekte ve daha sonra sıcak baza gazıyla kurutularak toz haline getirilmektedir. Gerek kuru gerekse de yarı-kuru prosesler bir elektrostatik çöktürücü ya da torba filtre gibi ardıl bir toz yakalama sistemi gerektirmektedir. Daha fazla bilgi Bölüm 4.23.5.4'te bulunabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Baca gazının içindeki SO₂'nin azaltılması. Proseslerin verimleri yarı-kuru prosesle %90 oranında sülfür giderimi ve kuru prosesle de yaklaşık %50 sülfür giderimidir. Kireçle görel olarak yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 400 °C) Ca/S=1 iken ya da 130 - 140 °C'de Ca/S=2 iken %50 oranında bir kuru proses verimi elde edilmektedir. Ca/S oranı büyük bir etkiye sahiptir. NaHCO₃ gibi reaktantlarla azaltma oranı çok daha yüksek olabilmektedir. Kireçle, 900 °C'de bir reaktör içinde makul bir bekletme süresi elde etmeye yetecek kadar kapsamlı bir artırma gerçekleştirmek de mümkündür. Bu durumda gerçekleşecek olan azaltma, CaS= 2,1 için %80 ve Ca/S=3 için %90'dır.

Çapraz-medya etkileri

Tepkime ürünlerinin tüketiciler tarafından ihtiyaç duyulan kaliteyi yerine getirememesi durumunda katı atık tortulaşması meydana gelmektedir. Diğer sakıncalar ise şunlardır:

- Torba süzgeçler kullanılması durumunda torba süzgeçler üzerinde yüksek basınç düşüşlerinin gerçekleşmesi
- Gaz akışında toz yükünün artması; tozun yakalanmasına ihtiyaç duyulması
- Su/ısı dengesinde işletim güçlükleri (sadece püskürtücülü kurutucular için)
- Torba süzgeçler gibi torba filtreli toz yakama üniteleri üzerinde belirgin basınç düşüşleri meydana gelebilir
- Katı atık oluşumu: 1 tonluk bir SO₂ azaltma yaklaşık olarak 2,5 ton katı atık oluşmasına neden olmaktadır
- Kuru ve yarı-kuru gaz yıkama üniteleriyle CaSO₃, CaSO₄, uçucu kül ve kireçten oluşan bir karışım oluşmaktadır

Operasyonel veriler

Bu sistemler genel olarak partikül maddeler, tuzlar, sülfür trioksit vb. diğer kirleticilere karşı hassastır.

Uygulanabilirlik

Düşük ısılarda çalışır. Üretilen atığın tekrar kullanılması zor olabilir (alçı taşı için pazar yok) ve çöp sahasına dökmek zor olabilir.

Ekonomi

Kuru proses nispeten düşük maliyetli bir çözümdür. Bu prosesler için ham madde ucuzdur. Sermaye maliyeti ve işletme masrafları tipik olarak ıslak gaz yıkamadakinden daha azdır. Yatırım maliyeti yaklaşık 15 - 20 milyon EURO olup işletme maliyeti ise yılda 2 - 3 milyon EURO civarındadır (kireç maliyeti + atık gömme sahasında atık bertarafı).

Başvuru literatürü

[163, FWE 1999], [151, Sema, Sofres 1991], [200, Gilbert 2000], [221, İtalya 2000].

4.5.6.4 Deniz suyuyla y000]]

Tanım

Deniz suyuyla yıkama işlemlerinde SO₂'nin giderilmesinde deniz suyunun sahip olduğu doğal alkalilik özelliğinden yararlanılmaktadır. Daha fazla bilgi Bölüm 4.23.5.4'te bulunabilir.

Elde edilen çevre faydaları

SO₂ geri kazanımı %99 kadar yüksek olabilir. Deniz suyuna yayılan partikül madde emisyonlarını azaltmak için, baca gazının deniz suyu yıkama ünitesinde arıtılmasından önce bir partikül madde azaltma tekniği dahil edilmelidir. Deniz suyuyla yıkama toplam çevre etkisinde önemli azalma ile SO₂ olarak havadan sülfür emisyonlarını SO₄ olarak denize aktarır.

Çapraz-medya etkileri

Baca gazındaki metal (ör: V, Ni, Sb) içeren partikül maddeler ve diğer kirletici maddeler, deniz suyuna aktarılmaktadır. Prosesin kendisinden kaynaklanan deniz suyu akışkan atığının sülfür içeriği sadece yaklaşık %3 oranında artmaktadır. Deniz suyu pompalama ve sıkıştırma teçhizatı tesisin elektrik tüketimini artırır.

Operasyonel veriler

Bu sistemde elektrik enerjisine (deniz suyu pompaları, havalandırma fanları ve baca gazı fanı) ve deniz suyuna ihtiyaç vardır. Mongstad'teki (Norveç) Statoil rafinerisinde bir RCC ünitesinden (CO kazanı ile) ve bir SRU'dan alınan 497 t/sa karışık baca gazı akışını arıtmak için gereken deniz suyu akışı 5000 m³/saat'tir. Deniz suyu yıkayıcı çıkış sıcaklığı 25 °C olmalıdır. Deniz suyu soğutucu suyla karıştırılır ve karışmış sıcaklık 15 °C civarındadır.

Mondstad rafinerisinde RCC ünitesinden SO_x emisyonları (310 kg/sa) ve SRU artık gazı (521 kg/sa) 2008’de yıllık verimlilik ortalaması olarak 31 kg/saat’e azaltılmıştır (> % 96’lık bir azalma).

Örneğin deniz suyu soğutma suyu olarak kullanılması durumunda harcanmış soğutma suyunun kullanılması teknik açıdan uygulanabilir. 3000’den 4000 mg/Nm³’e bir SO_x konsantrasyonu ile 1000 Nm³/sa baca gazını arıtmak için deniz suyu ihtiyacı 30 m³/sa civarındadır. Korozyonu ve bundan çıkan bakım masraflarını en aza indirmeye özel dikkat gösterilmelidir.

Uygulanabilirlik

Deniz suyu yıkama yönteminin uygulanabilirliği sahaya bağlıdır. Bu proses için uygun maliyetli büyük miktarda deniz suyuna ve giriş ve çıkış alanlarında yüksek deniz suyu dolaşımına ihtiyaç vardır. %1,5 sülfür içeriğine kadar yakıtlar için tümüyle uygulanabilir. Bu sistem, deniz ortamının (metal içeren) partikül maddelerle kirlenmesini önlemek için yüksek bir partikül madde azaltma tekniğinden sonra uygulanmalıdır.

Ekonomi

Deniz suyu yıkama ünitesinin yıllık maliyetleri tesisin büyüklüğüne ve SO_x girdisine/çıktısına bağlıdır. Bu maliyet ıslak gaz yıkama ünitelerinin maliyetiyle benzer seviyelerdedir. Tipik yatırım maliyeti, enerji santralinin net kWe çıktısı başına 60 EURO seviyesindedir. İşletme masrafları içindeki başlıca maliyet unsuru tekniğin uygulanması için gerekli elektrik enerjisidir.

Uygulamadaki itici güç

SO₂ emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

Bu sistem tüm dünyadaki bazı elektrik santrallerine (örneğin Norveç) ve Mongstad’daki (Norveç) Statoil tarafından işletilen RFCC baca gazı için (ESP filtrelemesinden sonra) bir kanıtlanmış ticari uygulamada uygulanmıştır.

Başyuru literatürü

[212, Power 2000]

4.5.7 FCCU azaltma tekniklerinin performansı ve emisyon değişkenliği

Tablo 4.31 toz, SO₂ ve NO_x için Avrupa’daki birkaç FCC ünitesi için sürekli izlemekten gözlemlenmiş minimum ve maksimum konsantrasyonlar (%3 O₂ seviyesinde) olarak ifade edilen elde edilmiş emisyon değerlerini ve çalışmanın belirleyici şartlarını veya bu ünitelerde uygulanan teknikleri göstermektedir. [145, TWG CONCAWE 2012]

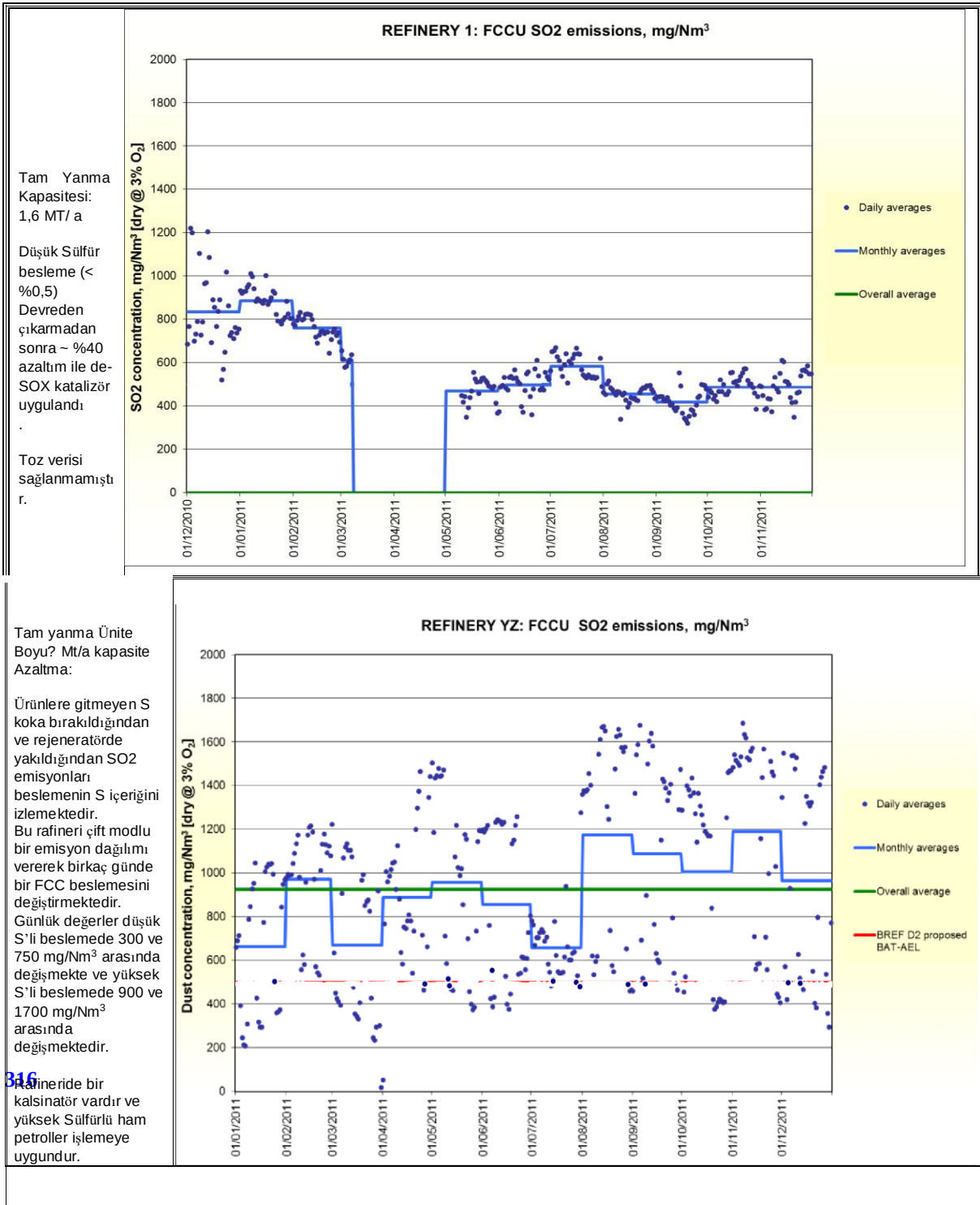
Havaya toz, SO₂ ve NO_x emisyonlarının günlük değişkenliğinin örnekleri Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de gösterilmektedir.

Halen İtalya’da çalışan 14 tesisten 12’inde 2012’de yürütülen bir ankete göre emisyonların eğilimleri yerden yere ve tesisten tesise değişmektedir. Bu araştırmadan sağlanan bilgilere göre FCCU’lardan havaya emisyonlar esasen beslemenin farklı kaliteleri ve menşei ile karakterize olan (rafineri ünitelerinden gelen veya tesise ithal edilen) ağır ürünler içim tasarlanmış proses konfigürasyonlarına bağlı olarak teknik ve yapım özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle geniş bir günlük SO₂ ve NO_x emisyon değişikliği meydana gelir. [278, TWG-IT 2012]

Tablo 4.31: Bir Avrupa FCC üniteleri örneği için azaltma teknikleri ve rapor edilen performans verileri Ünite

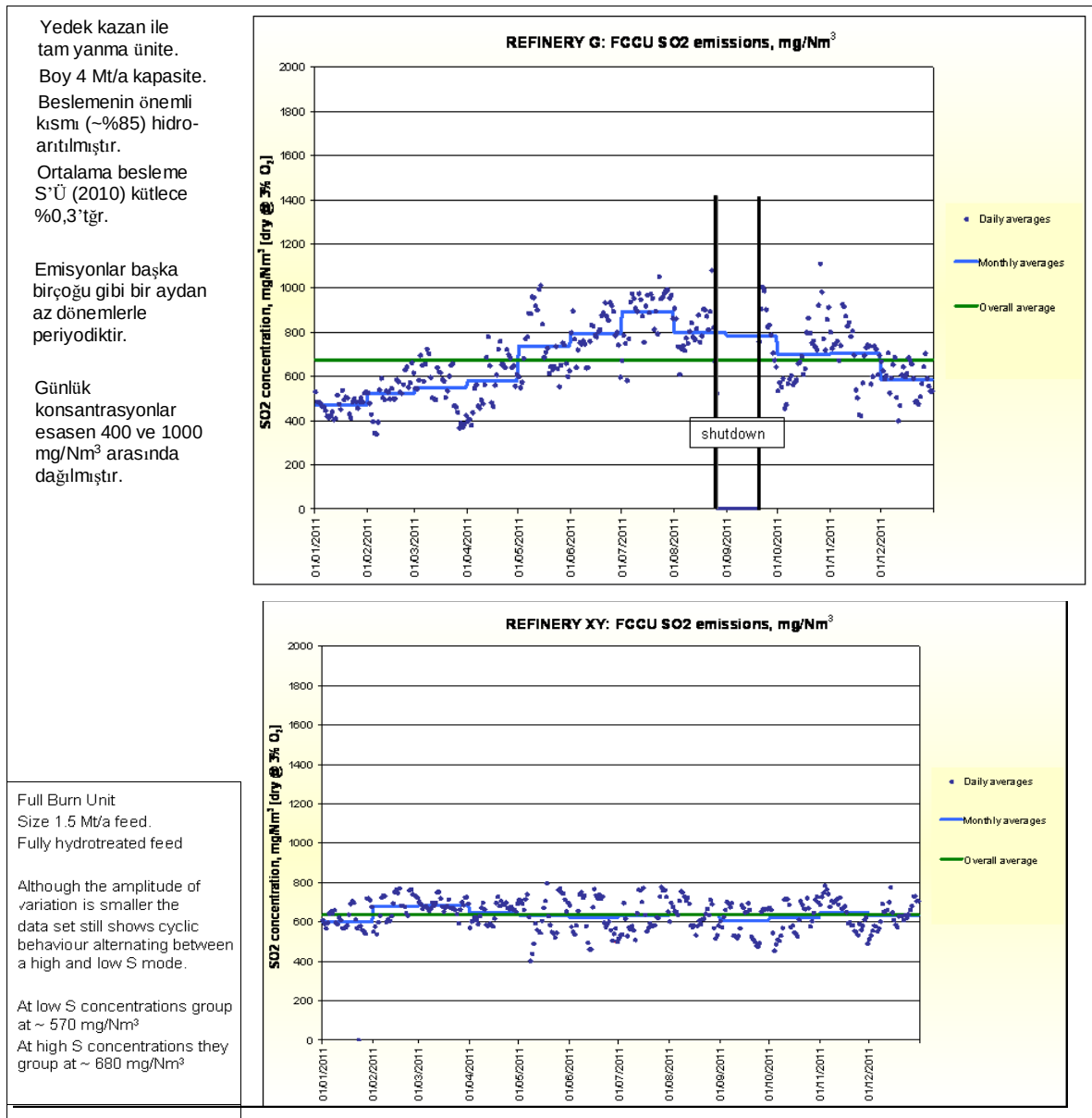
Rafineri	Toz			SO ₂			NO _x		
	Aylık minimum %3 O ₂ 'de mg/Nm ³	Aylık minimum %3 O ₂ 'de mg/Nm ³	Teknik	Aylık minimum %3 O ₂ 'de mg/Nm ³	Aylık maksimum %3 O ₂ 'de mg/Nm ³	Teknik	Aylık minimum %3 O ₂ 'de mg/Nm ³	Aylık maksimum %3 O ₂ 'de mg/Nm ³	Teknik
J	27	47	İkincil Siklonlar, 4-aşamalı ESP ve amonyak enjeksiyonu						
E	11	21	TSS + 4-alanlı ESP. Gerekliğinde amonyak enjeksiyonu; sürekli kullanım yok						
G	15	27	TSS + 4-alanlı ESP	450	900	HT (%80) besleme + ortalama % 0,3 S içeriği vermek için	120	175	HT (%80), düşük-NOX CO destekleyici. HT'nin NOX üzerindeki etkisinin miktarı belirlenmemiş
XY	18	38	Amonyak enjeksiyonu ile 3-alanlı ESP	600	650	Ortalama %26 HT artışı ile karmaşık besleme	80	395	Ortalama %26 HT artışı ile karmaşık besleme
L	26	40	Amonyak enjeksiyonu ile 3- alanlı ESP (30 mg/Nm ³ NH ₃)						
S	38	55	TSS + 3-alanlı ESP. Amonyak enjeksiyonu yok						
ZA	65	81	TSS						
H	62	85	İkincil siklonlar (4 saatlik) kurum üfleme. Spot örnekler opasite sayacı için 85 66 mg/Nm ³ vermekte.				650	830	
U	60	90	Üç aşamalı seperatör	380	700	Beslemenin kısmi hidro-arıtması	220	590	DeNOX Katkı maddesi
V	65	103	TSS	692	2 485	Beslemenin kısmi hidro-arıtması	176	522	DeNOX Katkı maddesi. Devreye almayı izleyen ay için 490'da daha yüksek NOX
X	110	130	TSS	350	750	Besleme hidro-arıtılmış	180	300	Besleme hidro-arıtılmış
Z	120	130	TSS (sınırlı veri grubu)						
N	60	155	TSS	750	1 400	Hidrojenle arıtılmış besleme	280	700	Katalizör üzerine Ni çökmesinin olumsuz etkilerini kontrol etmek için kullanılan antimon katkı maddesi
YZ			TSS + ESP – 3-aşama (veri yok)	650	1 200		60	130	Bilinmiyor
1				410	590	Düşük S besleme ve Sülfür Azaltan Katkı Maddesi (katkı maddesinde önce 900 idi)			
2				800	1 200	Beslemenin S içeriği %1'in altında			
D				6	23	%0,03 S'e hidro arıtılmış besleme	100	150	Tamamen Hidro-arıtılmış Besleme %0,03 S. Bir aylık NOW 40 mg/Nm ³ 'tedir ancak bu tipik görünmemektedir.

Kaynak: [145, TWG CONCAWE 2012]

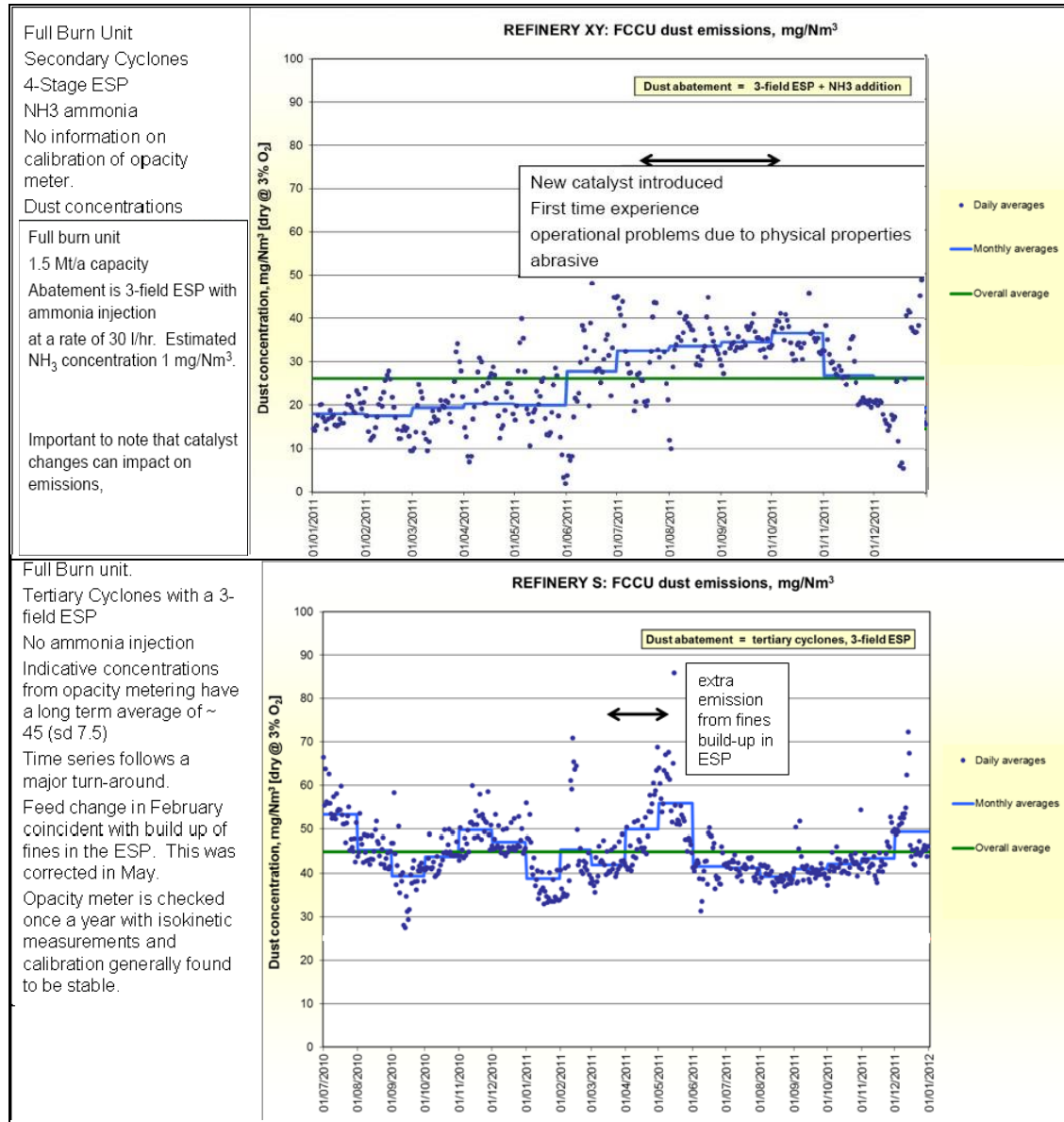


Şekil 4.25: FCC ünitelerinden SO₂ emisyonlarının günlük değişimi: Tesis 1 ve YZ'nin örnekleri

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da sunulan grafikler birkaç Avrupa FCC ünitesi için bildirilen SO₂ emisyonlarındaki günlük değişikliklerin bazı örneklerini ve mevcut içerik bilgilerini sunmaktadır.

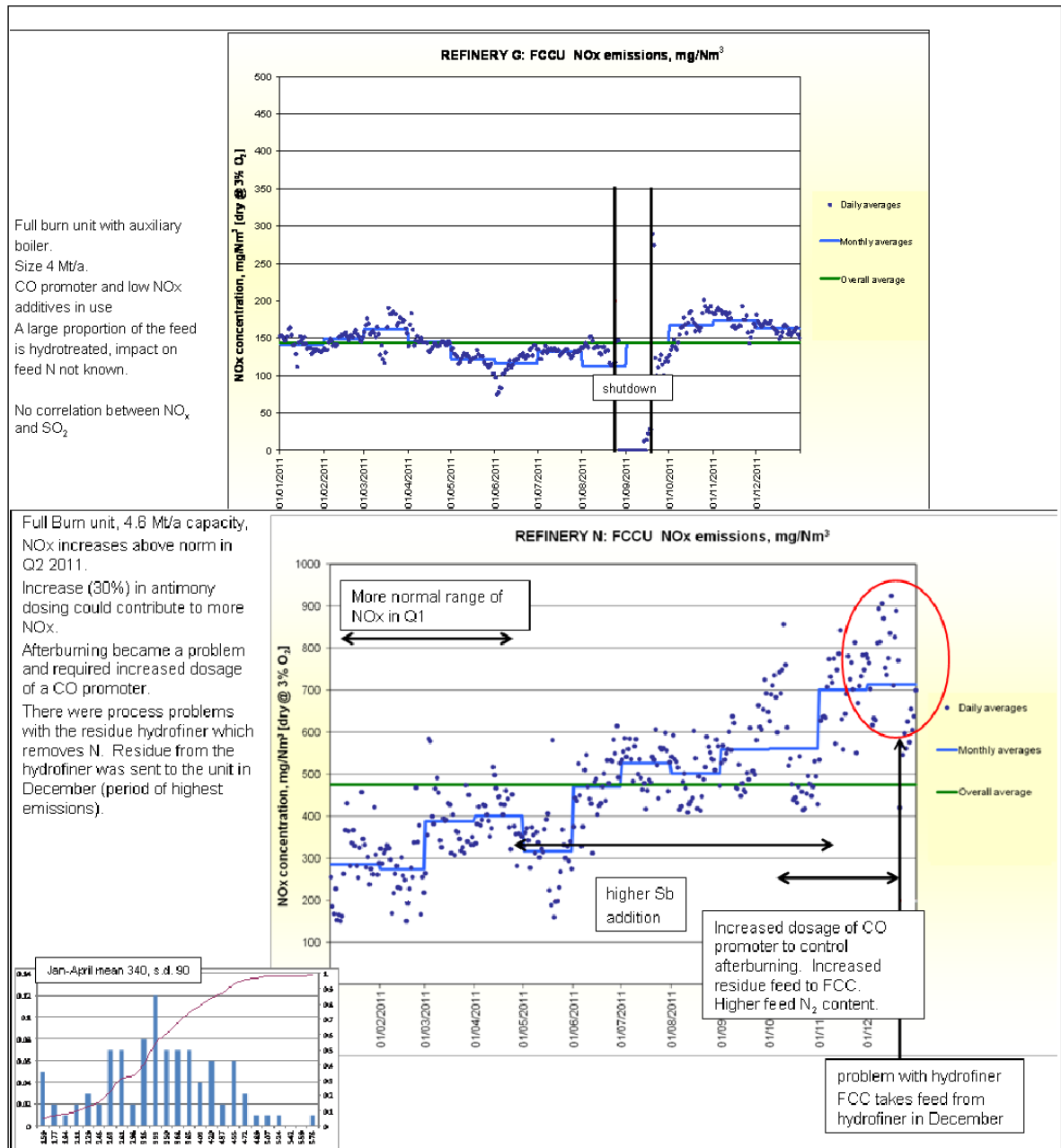


Şekil 4.26: FCC ünitelerinden SO₂ emisyonlarının günlük değişimi: Tesis G ve XY'nin örnekleri



Şekil 4.27: FCC ünitelerinden toz emisyonlarının günlük değişimi: Tesis XY ve S'nin örnekleri

Şekil 4.27'de sunulan grafikler iki Avrupa FCC ünitesinin sürekli izlenmesinden rapor edilen toz emisyonlarının günlük değişikliklerinin bazı örneklerini göstermektedir.



Şekil 4.28: FCC ünitelerinden NO_x emisyonlarının günlük değişimi: Tesis G ve N'nin örnekleri

Şekil 4.28'de sunulan grafikler iki Avrupa FCC ünitesinin sürekli izlenmesinden rapor edilen NO_x emisyonlarının günlük değişikliklerinin bazı örneklerini göstermektedir.

4.5.8 Atık yönetimi teknikleri

Atık üretimini azaltabilecek olan katalizör seçimi, parçacık madde emisyonlarının kontrolü ve ürün ve bulamaç tankı diplerinin uygun yönetimi için önceki bölümlere bakınız.

4.6 Katalitik reformasyon

Göz önünde bulundurulmuş ilk iki teknik proses teknikleri olup geri kalan teknikler ise katalitik reformasyon proseslerinden kaynaklanan emisyonların önlenmesine ya da kontrol altına alınmasına yönelik tekniklerdir.

4.6.1 Katalizör destekleyicinin (klor prekürsör) azaltılması ve/veya ikamesi

Tanım

Katalizörün rejenerasyonu sırasında etkili reformasyon katalizörü performansı için organik klor gereklidir: katalizördeki uygun klor dengesini yeniden kurmak ve metallerin doğru doğru dağılımını sağlamak için klor enjeksiyonu gereklidir. İlk başlarda rejenerasyon sırasında ozonu tüketen maddeler (örneğin karbon tetraklorür) kullanılmıştır. Avrupa Parlamentosunun Yönetmeliği (AB) No 2037/2000 ve ozon tabakasını tüketen maddeler hakkında Konseyin 29 Haziran 2000 kararına göre bu gibi maddelerin, özellikle karbon tetraklorürün piyasaya sürülmesi ve kullanımı şimdi yasaklanmıştır.

Elde edilen çevre faydaları

Katalizör destekleyicilerinin optimizasyonu ve kullanımının azaltılması. Ozonu tüketen maddelerin yerine perkloroetilen gibi başka maddelerin kullanımı.

Çapraz-medya etkileri

Klorlu bileşiklerin kullanımından dolayı rejenerasyon sırasında dioksinler ve furanların emisyonları olasılığı saptanmıştır.

Operasyonel veriler

Destekleyiciler kapalı sistemlerde idare edilmelidir.

Örnek fabrikalar

Çoğu rafineri reformasyon katalizörlerinin rejenerasyonu sırasında perkloretilen gibi ozonu daha az tüketen maddelere geçmiştir.

Başvuru literatürü

[156, MCG 1991].

4.6.2 Yenilenen baca gazının temizlenmesi

Tanım

Rejenerasyon menfez gazı HCl, Cl₂, CO, SO₂, hidrokarbonlar, dioksinler ve furanların izlerini içerebilir. Rejenerasyon sırasında kullanılan organik klorların depolanması ve elleçlenmesi de salınımlara yol açabilir. Bazı tasarımlarda rejenerasyon menfez gazı bir adsorbsiyon yatağı veya yıkayıcıya yönlendirilebilir veya temel bir su yıkama sistemiyle birleştirilebilir.

Elde edilen çevre faydaları

Adsorbsiyon yatakları, sulu veya kostik yıkama ve temek su yıkama sistemleri rejenerasyon menfez gazındaki eser bileşenlerin emisyonlarında azalmaya ve hava emisyonlarından dioksin ve furanların çoğunun çıkartılmasına yol açabilir. Ancak dioksin ve furanların hidrofobik özelliklerinden dolayı bir kısmı bu gibi temizleme sistemlerinden geçebilir.

Çapraz-medya etkileri

Tasarıma bir yıkayıcı dahil olduğunda rejenerasyon baca gazı yıkamasından dolaşan ve boşalan akışlar atık su arıtma tesisine gönderilmelidir. Bu atık su akışının düşük pH'inden dolayı biyolojik arıtmadan önce nötrleştirmek gerekebilir. Yıkayıcı kullanımı bazı dioksinleri havadan suya emisyonlara geçirebilir.

Uygulanabilirlik

Yeni ünitelerde tam olarak uygulanabilir ve mevcut tasarım dikkate alınarak (basınç ve sıcaklık dengeleri üzerindeki etki, mevcut yapılar, yerin bulunabilmesi, vs.) yeniden donatma ilgili genel kurallarla mevcut ünitelerde uygulanabilir.

Ekonomi

Bu uygulama için veri bulunmamaktadır.

Uygulamadaki itici güç

Hava kirleticilerinin azaltılması

Başvuru literatürü

[163, FWE 1999], [207, TWG 2001].

4.6.3 Rejenerasyon baca gazındaki elektrostatik çökeltici**Tanım**

HCl, H₂S, az miktarlarda katalizör ince parçacıkları ve Cl₂, SO₂ izleri ve dioksinler içeren rejeneratör baca gazı atmosfere salınmadan önce elektrostatik çökelticiye gönderilebilir. Katalizör rejenerasyonu veya yenileme ve tesis temizleme sırasında tahliye gibi diğer faaliyetlerden üretilen emisyonlar ESP'ye gönderilebilir.

Elde edilen çevre faydaları

Rejeneratörden gelen baca gazındaki parçacık madde içeriğinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Bakınız Bölüm 4.23.4.2.

Operasyonel veriler

Bu uygulama için veri bulunmamaktadır. Genel veriler için bakınız Bölüm 4.23.4.2.

Uygulanabilirlik

Sürekli rejenerasyon bölümlerinden emisyonlar özel dikkat gerektirir. Sürekli katalizör rejenerasyonu için ESP kullanımı hakkında hiçbir örnek bildirilmemiştir.

Ekonomi

Bu uygulama için veri bulunmamaktadır. Genel veriler için bakınız Bölüm 4.23.4.2.

Uygulamadaki itici güç

Katalizör rejenerasyonu sırasında parçacık madde emisyonlarının azaltılması

Başvuru literatürü

[163, FWE 1999], [207, TWG 2001]

4.6.4 Katalitik reformasyondan PCDD/F emisyonlarının azaltılması**Tanım**

Katalitik reformasyon hakkında Bölüm 3.6 ve 4.6'daki bölümlere başvuru ile dioksinler tipik olarak katalizörün rejenerasyonu sırasında katalitik reformasyonun üç türünde (sürekli, döngüsel ve yarı-rejeneratif) oluşur.

De novo (yeniden) reaksiyonu dioksin ve furanları üreten kimyasal reaksiyondur. Bu reaksiyon bir katalizör gibi davranan korozyonun ürettiği demir oksit partiküllerinin bulunması durumunda ve 200 °C ve 450 °C arasında avantajlıdır.

Eğer rejeneratör baca gazı bir su yıkayıcısında (örneğin bölüm 4.6.4) artılırsa dioksinler yıkayıcıdan atık suda saptanabilir görülür ancak muhtemelen seyreltme etkisinden dolayı AAT'den sonra saptanmazlar.

Baka durumlarda sabit yataklı filtreler gibi başka tekniklerin kullanımından dolayı klor ve dioksinlerde bir azalma vardır. Bazı durumlarda dioksinleri çıkarmak için aktif karbon kullanılmıştır. Kullanılmış olan başka bir teknik tahliye gazlarının devridaimini içerir; ancak bunun dioksin amisyosunu nasıl azalttığı açık değildir.

Reformasyonünitelerinden dioksin emisyonlarının ve rejenerasyon şartlarının bu emisyonları nasıl etkilediğinin bir araştırması problemi anlamak ve çözmek için iyi bir başlangıç olabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Dioksim emisyonlarının kaynağının ve kontrolünün anlaşılması.

Çapraz-medya etkileri

Rejeneratör gazlarından bazı dioksinler yıkama yoluyla suya aktarılabilir.

Operasyonel veriler

Preem rafinerisi Lysekil (SE) 2001'de sürekli bir rejenerasyon gazı devridaimi devresi kurmuştur. Rejenerasyondan atık gaz klorürler, klorlu hidrokarbonlar ve dioksinlerin yeniden adsorbe olduğu katalizöre yeniden dönüştürülür. Kurulum öncesi reformasyon ünitesinden dioksin emisyonları 0,323 g TCDD-eşdeğer/yıldı. Azaltma tekniği kurulumundan sonra emisyonlar 0,004 5 g TCDD-eşdeğer/yıl (ortalama) oldu. Dioksin ve diğer parametrelerde aşağıdaki azalmalar elde edildi:

- Dioksinler: %99 ;
- Klorobenzen: %94
- PCB: %93
- Klorür: %.83

Preem rafinerisi Gothenburg'da devamlı olmayan rejenerasyon ile benzer bir teknik uygulandı. Bu durumda gazlar bir yıkayıcıda artılır ve bundan sonra su aktif karbonda filtrelendir.

Uygulanabilirlik

Alınan veri yok.

Ekonomi

Alınan veri yok.

Uygulamadaki itici güç

Kaatalizörlerin rejenerasyonunda dioksinlerin oluşması hakkında bilgi.

Örnek fabrikalar

Bazı AB rafinerileri katalitik reformasyon ünitelerinden dioksemisyonlarını uygulamış ve izlemiştir. Klor kapanları ve tahliyelerin devridaimi gibi tekniklerin bu tasarımlarda temel su yıkamanın kullanımından dolayı yarı rejeneratif reformasyon ünitelerine uygulanması rapor edilmemiştir. Etkili azaltma teknikleri iki İsveç rafinerisinde (bakınız Operasyonel veriler paragrafı) uygulanmıştır.

Başvuru literatürü

[77, REF TWG 2010], [207, TWG 2001], [268, CieGötaverken Miljö Cie 2012],
[269, Axens IFP 2012]

4.7 Koklaştırma prosesleri

Bu bölümde ele alınan ilk dört teknik koklaştırma prosesleriyle ilgilidir. Burada verilen bilgilerle koklaştırma proseslerinin çevresel açıdan ne kadar iyi bir performans sergileyebileceğinin anlaşılmasına yardımcı sağlamak amaçlanmaktadır. Diğer teknikler ise kok gazının temizlenmesini, katı artıkların/çamurların imha edilmesinde koklaştırma prosesinin kullanılması ve son olarak da koklaştırma proseslerinde oluşan kirliliğin azaltılmasına yönelik teknikleri konu almaktadır.

4.7.1 Geciktirilmiş koklaştırmadan emisyonları önlemek için teknikler

Tanım

Bu prosesin açıklanması Bölüm 2.7’de bulunabilir. Aşağıda emisyonları önlemek için geciktirilmiş koklaştırma ünitesine uygulanabilecek tekniklerin bir listesi verilmiştir.

- Rafineri FG ağına geçmesi için bir gaz seperatör ünitesine göndererek koklaştırma prosesinde üretilen yoğunmaz buharların gaz yakma bacası sistemine geçmesini önlemek.
- Kok silindirlerinden basınç tahliyelerini kapalı bir blöf sistemine örneğin söndürme kulesine aktarmak.
- Gaz bacasında yakmak yerine rafineri yakıt gazı olarak geri kazanmak için son tahliye gaz yakma bacası gaz kompresörüne taşımak ve yoğunlaşmış suyu AAT’ye göndermek dahil kok silindiri kirlilik önleme teknikleri.
- Bölüm 4.7.6’da anlatıldığı gibi geciktirilmiş koklaştırma ünitesindeki suyu kullanmak.
- Bu proseste üretilen buharı diğer rafineri proseslerini ısıtmak için kullanmak.
- Isı entegrasyonunu iyileştirmek: geciktirilmiş koklaştırmının kendisinin düşük seviyede bir ısı entegrasyonu vardır. Kok silindirlerini koklaştırma sıcaklığında sürekli olarak sıcak tutmak için gerekli ısı beslemenin ve geri dönüştürme akışının bir fırın içinde ısıtılmasıyla sağlanmaktadır. Bununla birlikte, atmosferik artık ve/veya vakum artığı, ara soğutma olmaksızın doğrudan doğruya geciktirilmiş koklaştırma ünitesinin içine beslenebilmekte olup bu sayede farklı üniteler arasında yüksek bir ısı entegrasyonu seviyesine ulaşılmakta ve ısı eşanjörlerinde büyük miktarda tasarruf sağlanmaktadır.
- Koklaştırma gazının kullanılması. Koklaştırma ünitesinin enerji verimliliği, kok gazının kombine çevrimli bir gaz türbini içinde yakılması durumunda daha da artırılabilir. Rafineri yakıt gazının kombine çevrimli gaz türbinlerine uygulanmasıyla ilgili daha detaylı bilgi Bölüm 4.10’da verilmiştir.

Elde edilen çevre faydaları

Yukarıda anılan tekniklerden bazılarının uygulanması durumunda VOC emisyonlarının azaltılması sağlanmakta, ürünler geri dönüştürülebilmekte ve H₂S emisyonları azaltılabilmektedir. Ayrıca bu teknikler suyun yeniden değerlendirilmesini de desteklemektedir.

Çapraz-medya etkileri

Alınan veri yok.

Operasyonel veriler

Geciktirilmiş koklaştırma ünitelerinin bazı operasyonel verileri Bölüm 3.7’de bulunabilir.

Uygulanabilirlik

Mevcut veri yok

Ekonomi

Tam bir geciktirilmiş koklaştırma ünitesinin (1 Mt/yıl çalışan vakum artığı besleme, ABD Gulf Coast, yakıt sınıfında kok, geri kazanılan buhar dahil) tipik bir yatırımı 1998’de t/yıl başına 136 250- 218 000 USD olarak tahmin edilmiştir.

Uygulamadaki itici güç

Üretim prosesi

Örnek fabrikalar

Genellikle koklaştırma prosesleri ABD’de daha yaygın kullanılsa bile Avrupa’da birçok geciktirilmiş prosesler mevcuttur. 2011’de tüm dünyada 67 geciktirilmiş koklaştırma ünitesi kurulmuştur.

Başvuru literatürü

[76, Hidrokarbon işleme 2011], [148, Irish EPA 1993], [163, FWE 1999], [168, VROM 1999].

4.7.2 Akışkan koklaştırmadan emisyonları önlemek için teknikler**Tanım**

Bu prosesin açıklanması Bölüm 2.7’de bulunabilir. ESP’ler gibi (bakınız Bölüm 4.23) genel azaltma teknikleri akışkan koklaştırma ünitelerine uygulanabilir. Emisyonları önlemek ya da akışkan koklaştırmada enerji entegrasyonunu artırmak için kullanılan bir diğer teknik ise koklaştırma gazının kombine çevrimli bir gaz türbininde kullanılmasıdır. Rafineri yakıt gazının kombine çevrimli gaz türbinlerine uygulanmasıyla ilgili daha detaylı bilgi Bölüm 4.10’da verilmiştir.

Elde edilen çevre faydaları

Akışkan koklaştırma için emisyon faktörleri (birimler taze beslemenin kg/1000 litre olarak) Tablo 4.32’de verilmiştir.

Tablo 4.32: Sıvı koklaştırma için emisyon faktörleri

Proses	PM	SO _x (SO ₂ olarak)	CO	HC	NO _x (NO ₂ olarak)	Aldehitler	NH ₃
Sıvı koklaştırma üniteleri <i>Kontrol edilmemiş</i>	1,5	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz
ESP ve CO kazanı ile <i>Sıvı koklaştırma</i>	0,019 6	Uygulanamaz	Neg	Neg	Uygulanamaz	Neg	Neg
Neg: önemsiz NA: mevcut değil							

Çapraz-medya etkileri

Veri yok.

Operasyonel veriler

Bu sistem akışkan yatak şartları altında çalışır.

Uygulanabilirlik

Veri yok.

Ekonomi

Yatırım (ABD Gulf Cost 1996) USD 10 000 – 13 200 m³/gün başına.

Uygulamadaki itici güç

Üretim prosesi.

Örnek fabrikalar

Tüm dünyada birkaç sıvı koklaştırma ünitesi mevcuttur.

Başvuru literatürü

[172, MRI 1997].

4.7.3 Kalsinasyon prosesinden emisyonları önlemek için teknikler

Tanım

Bu prosesin kısa bir açıklanması Bölüm 2.7’de bulunabilir. Emisyonların önlenmesi için kalsinasyon prosesine bazı teknikler uygulanabilmektedir ve bunlardan faydalı bulunanlar aşağıdaki listeye dahil edilmiştir.

- Ocakların doğrudan doğruya kok gazıyla ya da kok tozlarıyla yakılması ve uçucu maddelerin ortamdan uzaklaştırılması ve ocak içinde yakılması.
- Petrol kokunun döner ocaklarda kalsinasyonundan çıkan sıcak atık gaz akışı önemli miktarlarda partikül madde içermekte olup bu partikül maddeler – muhtemelen atık gazdan ısı geri kazanımı gerçekleştirildikten sonra – yüksek verimlilikte çoklu siklonlar, torba süzgeçler ve elektrostatik çöktürücüler gibi uygun filtre cihazlarıyla ayrıştırılır (ayrıca bakınız Bölüm 4.7.7). Çok tabanlı fırınlardaki kalsinasyon sırasında, atık gazlardan göreceli olarak daha emisyon ortaya çıktığı için partikül madde azaltma teknikleri genellikle uygulanmamaktadır.
- Kalsinatörden çıkan yanmamış gazlar bir yakma ünitesinde yakılır ve bunun ardından da bir toz toplama sistemi vasıtasıyla atmosfere salınmadan önce bir atık ısı kazanına aktarılır.
- SCR tekniği (Bölüm 4.10.4.6’da anlatılmıştır) ve SNCR tekniği (Bölüm 4.10.4.7’de anlatılmıştır) etkili NO_x azaltımı için bu kalsinasyon çıkış gazlarına uygulanabilir.
- Kalsine edilmiş kok, direkt su enjeksiyonu ile soğutulacağı döner soğutma ünitesine boşaltılır. Soğutucudan çıkan çıkış gazları, çoklu-siklonlarla ve ıslak yıkama ünitesi ile gaz temizleme aşamasına aktarılır.
- Toz azaltma teknikleriyle toplanan tozlar, çıkış havası filtreleriyle donatılmış bir siloya taşınır. Toplanan siklon tozları üretilen geri dönüştürülebilir, rafineri içinde kullanılabilir ya da ürün olarak satılabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Yukarıda anılan tekniklerin bazıları rafinerideki yakıt tüketimini azaltarak kalsinatörün ısı entegrasyonunu artırmaktadır. Diğer tekniklerse kalsinasyon proses sırasında oluşan kok tozlarını yeniden kullanarak sadece atmosfere yayılan partikül maddelerin miktarını azaltmaktadır. Petrol koku üretim tesislerinde sürekli işletimde erişilebilen emisyon değerleri

Tablo 4.33’te verilmiştir. Bu değerler yukarıda söz edilen tekniklerin uygulanmasıyla gerçekleştirilebilmektedir.

Tablo 4.33: Petrol koku üretim tesislerinin emisyon değerleri (yeşil kokun kalsinasyonu)

Emisyon bileşeni	Sürekli işletimde erişilebilen değerler (Emisyon değerleri yarım saatlik ortalama değerler cinsinden ifade edilmiştir) (mg/Nm ³ %3 O ₂ ’de)
Parçacık madde (toz) emisyonları	20– 60 (Kazan bacasında - günlük - O ₂ düzeltilmesi yok) 40-150 Soğutucu veya kombine kazan/ soğutucu bacasında Günlük - O ₂ düzeltilmesi yok)
Parçacık madde (toz) bileşenleri: Ni, V ve Bunların bileşenleri (Ni ve V toplam olarak verilmiş)	3- 15
NO _x (NO ₂ olarak)	450 – 875 (hiçbir NO _x azaltma tekniği dahil edilmemiş)
SO _x (SO ₂ olarak)	(hiçbir SO ₂ azaltma tekniği dahil edilmemiş) 1 100 – 2 300 ⁽¹⁾ 300 – 700 ⁽²⁾
CO	100
HC (toplam karbon olarak verilmiş)	20
(1) Günlük ortalama olarak.	
(2) Düşük sülfürlü kok için günlük bir ortalama olarak.	

Enerji tasarrufu yapan ek cihazlar ve bulunabilir sıcaklık penceresi dikkate alınarak SCR veya SNCR kullanarak önemli NOX azaltımı elde edilebilir.

AB’de kalsinatör hizmetinde SCR tekniğinin kullanılmasına dair hiçbir örnek halen bildirilmemiştir.

Operasyonel veriler

Petrol koku kalsinatörlerine ait bazı işletim veriler Bölüm 2.7 ve 3.7’de bulunabilir.

Kalsinatörden baca gazı akış oranları (%3 O₂ kuru gaz) tipik olarak kok beslemenin tonu başına 1,8 Nm³ ve Nm³ arasındadır (kalsinatörden yağ besleme oranı). Değişiklik kok türü ve baca gazı tipine bağlanabilir (örneğin soğutucu ve kazan bacalarının olası birleşimi).

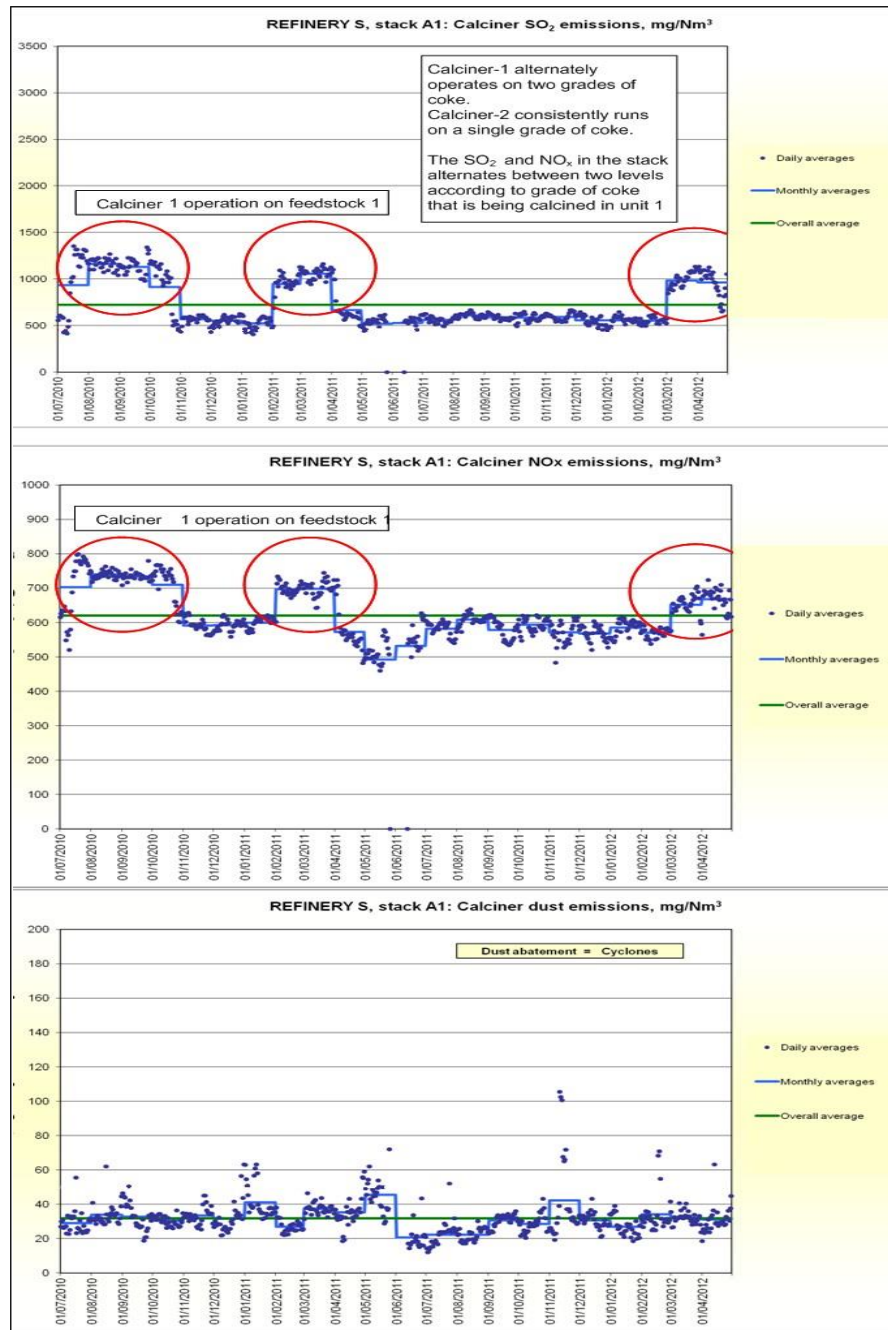
Bazı Avrupa tesislerinden (bildirilen izleme) kalsinatör bacasında havaya NO_x, SO_x ve toz emisyonlarının ek verileri ile birlikte teknikler ve çalışma şartları hakkında ilgili bilgiler Tablo 4.34’te sağlanmıştır.

Tablo 4.34: Avrupa rafinerilerinde çalıştırılan kalsinatör örneğinden havaya emisyon

Rafineri kalsinatör bacası kodu	Kalsinatör tipi	Yeşil kod türü	Kullanılan teknikler	SO ₂		NOX		Toz	
				Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum
SA1 2 kalsinatör tarafından paylaşılmakta	Döner fırın	İki farklı sınıf: anot ve grafit	Siklonlar	600	1 200	500	750	28 ⁽¹⁾	62 ⁽¹⁾
SB1	Döner fırın	Tek sınıf	Siklonlar	1 500	2 200	280	380	55 ⁽¹⁾	152 ⁽¹⁾
G	Döner ocak (disk)	Sülfür içeriği: Sülfür içeriği %1,6	Siklonlar + ESP	2 100	2 500	280	380		<20
K	Döner fırın	Uygulana maz	Siklonlar + ESP	2 000 ⁽²⁾	2 300 ⁽²⁾	370 ⁽²⁾	430 ⁽²⁾		<10
Tüm konsantrasyon değerleri %3 O ₂ içeriğinde mg/Nm ³ olarak ifade edilmiştir. (1) S rafinerisi için toz emisyonları gerçek %8 O ₂ içeriğinde sağlanan veriden çevrilmiştir. (2) K rafinerisi için tüm değerler gerçek %7 O ₂ içeriğinde sağlanan veriden çevrilmiştir. Kaynak: CONCAWE 2012									

Şekil 4.29 tek bir bacaya bağlı (Tablo 4.34’te SA1 olarak isimlendirilmiştir) ve iki kok sınıfında (farklı sülfür içerikleri ile) çalışan iki kalsinatörden uzun bir zaman sürecinde havaya SO₂, NO_x ve toz emisyonlarını göstermektedir. SO₂ ve NOX emisyonlarının esasen kok türünden etkilendiği görülürken toz emisyonları daha az etkilenmiştir (sadece toz için azaltma tekniği bulunmakta).

İkincil NO_x azaltma teknikleri için SNCR ile donatılmış bir kalsinatör çalıştıran bir tesisin 350 mg/Nm³’ten az bir günlük değer rapor ettiği bildirilmiştir. [146, TWG DE 2012]



Şekil 4.29: Havaya emisyonların değişkenliği: Ortak bir bacası olan iki kalsinatörün (döner fırın) örneği

Uygulanabilirlik

Geciktirilmiş koklaştırmacılar ve akışkan koklaştırmacılarla üretilen kok için uygulanmaktadır.

Tekniklerin toz azaltma için uygulanabilirliği kullanılan kalsinatöre bağlıdır: döner fırın veya döner ocak (disk). Tablo 4.34 çok aşamalı siklonların kullanıldığını ve hem döner fırınla hem de döner ocakla kalsine etme proseslerine bir ESP'nin konulabileceğini göstermektedir.

AB'de kalsinatörde SO_x azaltma için hiçbir azaltma tekniği bildirilmemiştir.

Kalsinatörde NO_x azaltma için geçerli hiçbir primer teknik bildirilmemiştir.

İkincil NO_x azaltma teknikleri için SNCR ile donatılmış bir tesis 350 mg/Nm³ 'ten az bir günlük değer bildirilmiştir. [146, TWG DE 2012]

Ekonomi

İki kalsinasyon fırınındaki SCRnin yeniden donatılması için çok kısa bir ön değerlendirme büyüklük sırasına göre sadece ilk tahminler olarak alınması gereken aşağıdaki maliyetleri vermektedir:

- Tasarım N°1: sermaye maliyeti 24,24 milyon EURO, işletim maliyetleri yıl başına 0,920 milyon EURO (2007); tahmini azaltılan NO_x miktarı 601 t/yıl (15 yıl ömür için 7 450 EURO/t , %12 oran varsayılmış) %85 azaltma getirisi için;
- Tasarım N°2: sermaye maliyeti 20,8 milyon EURO, işletim maliyetleri yıl başına 0,71 milyon EURO (2007); tahmini azaltılan NO_x miktarı 563 t/yıl (15 yıl ömür için 6 672 EURO/t , %12 oran varsayılmış) %85 azaltma getirisi için;

Uygulamadaki itici güç

Üretim prosesi belirli uygulamalar için, geciken koklaştırmacı tarafından üretilen yeşil kok kullanılmadan ya da satılmadan önce kalsinlenmelidir.

Örnek fabrikalar

Avrupa'da ve tüm dünyada birçok örnek vardır. Çoklu ocaklı fırınlar atık yakma ünitelerine geniş çapta uygulanmıştır. Kok kalsinleyen tesislerin çoğunluğu döner fırın kullanır. İnşa edilen son iki kalsine etme tesisi döner fırındı.

Başvuru literatürü

[90, COM 2011], [167, VDI 2000], [174, HMIP UK 1995], [207, TWG 2001], [245, M. H. F. Hizmetler 2001], [Tesis anketi n°42].

4.7.4 Esnek koklaştırma

Tanım

Bu üretim prosesinin kısa bir açıklanması Bölüm 2.7'de bulunabilir. Esnek koklaştırma ünitesinden kaynaklanan emisyonların önlenmesinde kullanılabilen tekniklerin bazıları şunlardır:

- Esnek koklaştırma prosesi yüksek seviyede bir ısı entegrasyonuna sahiptir. Esnek koklaştırma prosesindeki tek ısı kaynağı kokun kısmen oksitlendiği gazlaştırma ünitesidir. Koklaştırma ünitesinin gazında arta kalan ısı su buharı üretilerek geri kazanılmaktadır. Kok gazının kombine çevrimli bir gaz türbininde yakılması durumunda enerji verimliliği daha da artırılabilir. Bakınız Bölüm 4.10.
- Silindir tanklarda kokun parçalanmasına ihtiyaç duyulmadığından, emisyonlar ve kirli akışkan atık oluşumu geciktirilmiş koklaştırmayla karşılaştırıldığında önemli düzeyde önlenmektedir. Ayrıca, kok gazından kaynaklanan sülfür bileşenlerinin giderilmesi kolay bir işlemdir. Hidrokarbon beslemesinin kütlece yaklaşık %84 – 88'i hidrokarbon ürünü olarak geri kazanılmakta ve geri kalanı da CO, CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülmektedir.
- Isıtıcıdan çıkan kok gazı, büyük kok parçacıklarını ayıklayarak sistemden uzaklaştıracak biçimde ayarlanmış bir siklonun içinden geçirilir ve bunun ardından yüksek basınçlı su buharı üretilmesi ve kazan besleme suyunun önceden ısıtılması yoluyla soğutulur. İki aşamalı ısıtıcı siklonlarının içinden geçirilen kok tozlarının yaklaşık %75'i üçüncül siklonlarda geri kazanılır. Üçüncül siklonlardan kaçmayı başaran kok tozlarının neredeyse tamamı Venturi yıkama ünitelerinde yakılarak giderilir. Venturi yıkama ünitesinden çıkan sulu bulamaç, soğurulan hidrojen sülfürün ve amonyağın giderilmesi için su ile sıyırılır.

Elde edilen çevre faydaları

Anlatılan tekniklerden çevre faydaları aşağıdakileri içerir:

- Esnek koklaştırma prosesinin enerji verimliliğini artırır;
- Geciktirilmiş koklaştırmadan daha az atık üretir;
- Partikül madde, hidrojen sülfür ve amonyak emisyonlarını önler.

Çapraz-medya etkileri

Alınan veri yok.

Operasyonel veriler

Esnek koklaştırma ünitelerine ait bazı işletim veriler Bölüm 2.7 ve 3.7’de bulunabilir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir. Bununla birlikte, esnek koklaştırma prosesi ile elde edilen ürünlerin diğer koklaştırma proseslerindeki farklı olması nedeniyle (ör: hiç kok üretilmez) bu seçeneğin uygulanmasında tipik olarak rafinerinin ürün gereklilikleri göz önünde bulundurulmalıdır.

Ekonomi

Tipik yatırım (ABD Gulf Cost’a dayanan 1996) USD 15 100 – 19 500 m³/gün başına.

Uygulamadaki itici güç

Uygulama esasen yerin üretim stratejisi ile yönlendirmektedir.

Örnek fabrikalar

Avrupa (Hollanda, Yunanistan), ABD (Texas, California) ve dünyanın kalanında (Japonya, Venezuela) birçok örnek bulunmaktadır.

Başvuru literatürü

[183, HP 1998], [209, Pozo 2000].

4.7.5 Yağlı çamurların ve/veya atığın koklaştırma ünitesi besleme stoku olarak kullanılması

Tanım

Bir koklaştırma ünitesiyle teçhiz edilmiş olan rafinerilerde, yağlı çamurlar, atık su arıtma tesisinden çıkan çamurlar ve diğer atıklar (geciktirmeli, akışkanlı ya da esnek koklaştırıcı) koklaştırma ünitesinde imha edilebilmektedir. Kok üretiminin gerçekleştirildiği durumlarda, üretilen kokun kalitesi kabul edilebilir sınırlar içinde kalacaktır (rafineri içinde ve/veya dışında yakıt olarak ya da diğer amaçlarla malzeme olarak kullanılmak için kabul edilebilirlik söz konusu edilmektedir). Yağlı çamurun büyük bölümü, rafineri ürünlerinin bir parçası haline getirildiği koklaştırma ünitesine gönderilebilmektedir.

Elde edilen çevre faydaları

Rafineride oluşan çamurun ve/veya atıkların miktarının azalması. Koklaştırıcısı olan bir rafineri yağlı çamur üretimini büyük oranda azaltabilmektedir. Yüksek kaliteli kok istekleri yine de kullanımını sınırlayabilir.

Çapraz-medya etkileri

Tipik olarak üretilen kokun kalitesinde bir azalma vardır.

Eğer atıksu arıtmadan çamurlar koklaştırma ünitesine besleme stoku olarak dahil edilirse artık miktarı yükseltilecekse suyun bir kısmının ortadan kaldırılması (örneğin vakumlu buharlaştırma veya blöf sistemi ile) gerekir.

Uygulanabilirlik

Koklaştırma ünitesine gönderilecek çamur atığı miktarı ve kokun kalite spesifikasyonlarında bir denge elde edilmelidir. Bununla birlikte, koklaştırma işlemleri idare edebileceği çamurun miktarını artıracak biçimde yükseltilebilmektedir.

Enjekte edilen katı maddelerin miktarı bulamacın katı madde içeriğine bağlı olup tipik olarak %2-10 arasındadır. Kokun tonu başına 40 kg yağsız kuru katı maddenin üzerinde yükleme hızları tipiktir.

Genellikle istenen kok kalitesi ve çalışabilirliğe bağlı olarak çamur besleme oranının %1-2'nin altında tutulması koşuluyla koklaştırma üniteleri yağlı çamurlar için cazip bir prosese entegre yeniden işleme yoludur.

Ekonomi

Mevcut bilgi yoktur.

Uygulamadaki itici güç

Rafineride atık üretiminin azaltılması.

Örnek fabrikalar

Bu belgenin yazılma zamanında (2010) çamurun besleme stoku olarak kullanımı yüksek kalitede kok üretimi olmayan rafinerilerde yaygın olarak yapılmaktaydı.

Başvuru literatürü

[174, HMIP İngiltere 1995].

4.7.6 Soğutma/kesme prosesinde su kullanımı

Tanım

Kesme/soğutma işlemlerinde kullanılan su, rafinerinin atık su arıtma tesisine akaçlanarak sürekli olarak devridaim ettirilmektedir. Bir vakum filtresi üzerinde gerçekleştirilen çöktürme ve filtreleme bu suyun yeniden kullanılmasına olanak vermekte olup bunun sonucunda “kapalı bir su devresi” elde edilmektedir. Söndürme ve kesme suyu devresinin katma suyu için çeşitli akışkan atık akışları kullanılabilir. Bu iş için artılmış akışkan atık kullanılabilir. Yoğusturuculardan toplanan sular kok silindirindeki söndürme ya da sondaj için ve yaş yeşil kokun boşaltılması için yeniden kullanılabilir. Bu tip soğutma çevresel nedenlerden dolayı rafinerilerdeki diğer proseslerde kullanılmamaktadır. Doğrudan soğutmayla (söndürme) ilgili daha detaylı bilgi Bölüm 2.8’de bulunmaktadır.

Elde edilen çevre faydaları

Rafineride su tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Kesme ve soğutma proses (ana fraksiyonlayıcıda kısmen geri dönüştürülen) buhar emisyonlarına, önemli düzeyde enerji kaybına, yüksek su kullanımına ve ciddi su kirliliğine neden olmaktadır. Tuz giderme ünitesinin kesme suyunun harmanlanması akışkan atık içindeki katı madde içeriğini artırma potansiyeli taşıdığından koklaştırma ünitesi sularının ayrı tutulması en iyi yöntemdir.

Operasyonel veriler

Gerekli katma suyunun miktarı buharlaşma kayıplarına ve diğer proseslere veya atık su arıtma tesisine yapılan akaçlama miktarına bağlı olup 106 t/yıl kapasiteli geciktirmeli bir koklaştırma ünitesi için yılda yaklaşık 10 - 20 m³/s’dir.

Uygulanabilirlik

Geciktirilmiş koklaştırma kullanıldığında uygulanabilir. Suyun yeniden kullanımı kok kalitesinin sınırlandırılmasına tabidir.

Uygulamadaki itici güç

Suyun yeniden kullanımı geciktirilmiş koklaştırma prosesinde tipiktir ve tesisin su yönetimi sisteminin bir parçası olarak optimize edilmelidir.

Örnek fabrikalar

Tüm dünyada bu uygulamanın birçok örneği vardır.

Başvuru literatürü

[207, TWG 2001].

4.7.7 Kokun elleçlenmesi ve depolanması

Tanım

Kokun (yeşil ve kalsinlenmiş kok) elleçlenmesi sırasında oluşabilen partikül madde emisyonlarını azaltmak için çeşitli teknikler mevcuttur:

- Yeşil kok ıslak tutulduğu sürece deşarj ile kalsinatör besleme hunisi arasındaki elleçleme sorunsuz gerçekleşir. Alış çukurunun bazı kısımlarının kuruma olasılığı olsa da kok olukça ıslak ve koku birbirine yapıştıracak olan artık hidrokarbonlarla kaplı olacağından bu zayıf bir olasılıktır. Çukurun çevresine rüzgar kesiciler dikilmesi düşünülebilir. İyi tasarımlanmamış olan sistemler kötü sonuçlar doğurabileceğinden dikkatli bir tasarım yapılması yaşamsal önemdedir. Çukurun ve beraberindeki elleçleme ünitelerinin tamamen örtülmesi de olası bir diğer seçenektir. Çukurlar son derece geniştir ve bu tür bir çevreleme çok pahalıya mal olabilir. Böyle bir uygulamanın gerekli ya da arzu edilebilir olup olmadığını değerlendirmek için bir izleme programı yürütülmelidir.
- Başka bir teknik koku çift merdaneli kırıcı içinde parçalamak ve ara depolama silosuna taşımaktır. Bunun ardından depolama silosundan demiryolu vagonları yüklenir. Bu yaklaşımla kok depolanmadan önce toplanacak, filtrelenecek ve susuzlaştırılacaktır.
- Başka bir seçenekte kokun üstüne çok küçük taneciklerden oluşan bir yağ katmanı püskürtülür; bu yağ tanecikleri koka yapışır. Yağın kullanımı sonraki işlemler için kabul edilebilir olup olmamasıyla sınırlıdır. Yağ seçeneği boşaltma sorunlarını azaltmak gibi ek bir avantaja sahiptir.
- Üzeri örtülmüş ve basıncı giderilmiş konveyör bantları
- Toz çıkarmaya ya da toplamaya yarayan aspirasyon sistemleri kullanmak
- Kapalı bir sıcak blöf sisteminin kullanılması
- Yükleme alanları kapatılabilir ve pozitif/negatif basınçlar torba süzgeçler vasıtasıyla sabit değerlerde tutulabilir. Alternatif olarak toz çıkarma sistemleri yükleme ekipmanına dahil edilebilir.
- Siklonlardan toplanan küçük partiküller çıkış havası filtreleriyle donatılmış bir siloya pnömatik olarak taşınır. Elleçleme, depolama ve yükleme için torba süzgeçlerle birlikte toz toplama sistemleri tesis edilir. Toplanan küçük partiküller kapalı bir biçimde geri dönüştürülerek depolanır.

Elde edilen çevre faydaları

Rutin işletim sırasında prosesin bu kısmından ve kokun depolanmasından kaynaklanan (metal içeren) partikül maddelerin havaya salınmasını önler.

Operasyonel veriler

Depolama silosu proses dalgalanmaları için bir tamponlama işlevi görür ve demiryolu vagonlarının kontrollü bir biçimde yüklenmesine olanak verir.

Uygulanabilirlik

Kokun bu yöntemlerle (yukarıda anlatılan Madde 3'e bakınız) depolanması kimi zaman akışkan ve kalsinlenmiş kok için uygulanmakta ve nadiren de geciktirilmiş kokla uygulanmaktadır.

Kokun ince parçalarını toplamak ve geri dönüştürmek (yukarıda anlatılan Madde 8'e bakınız) çoğunlukla kalsinatörler, akışkan koklaştırma üniteleri ve esnek koklaştırma ünitelerinde uygulanabilir.

Ekonomi

Depolama sistemi için 1,5 Mt/yıl kapasiteli tipik bir koklaştırma ünitesi baz alındığında yaklaşık 30 milyon EURO'luk bir yatırım maliyeti beklenebilir.

Uygulamadaki itici güç

Kokun dökülmesinin azaltılması. Petrol kokunun parçalanarak koklaştırma ünitelerinden doğrudan doğruya demiryolu vagonlarına boşaltılması durumunda, bu işlem vagonların aşırı derecede dolmasına, etrafa saçılan kokun kalitesinin azalmasına ve atıksu arıtma sistemine giren katı maddelerin miktarının artmasına neden olabilir.

Koklaştırma ünitesinin depolama sisteminden kaynaklanan partikül madde emisyonlarının azalması.

Örnek fabrikalar

Avrupa rafinerilerinde birçok örnek mevcuttur.

Başvuru literatürü

[156, MCG 1991], [167, VDI 2000], [204, Canales 2000], [207, TWG 2001].

4.7.8 Havaya salınan emisyonları azaltma teknikleri

Bu bölümde, azaltma tekniklerinin nerelerde kullanılabileceği belirtilmekte ve hava kirletici maddelerin azaltılmasında kullanılan teknikler tanımlanmaktadır.

4.7.8.1 Koklalümde, azaltma tekniklerinin nerelerde kulla

Tanım

Koklaştırma proseslerinden kaynaklanan baca gazları ve kok gazı normalde (metal de içeren) partikül maddeler içermektedir. Aşağıdakileri sağlamak için koklaştırma prosesinin tüm uygun bölümlerinde toz toplama sistemleri kullanılır:

- Kok gazının temizlenmesi
- Kokun soğutulması sırasında oluşan gazın temizlenmesi
- Kalsinatörden çıkan yakılmış egzoz gazları da kok tozu üretebilmektedir. Sıcak baca gazları bir toz toplama sistemi üzerinden bir atık ısı kazanı ve gaz temizleme prosesinden geçmektedir.

Bu proseslerde, FCC’de kullanılan partikül madde azaltma tekniğinin yanı sıra (Siklonlar ve ESP, Bölüm 4.5.5), torba süzgeçler de kullanılabilecektir.

Elde edilen çevre faydaları

Kalsinatör ve soğutuculardan elde edilebilir parçacık madde salınım seviyeleri (değerler ortalama sürekli izlemeye dayanmaktadır) genellikle 20-150 mg/Nm³ aralığında rapor edilmiştir (bakınız Tablo 4.33). En iyi performans gösteren tesisler (örneğin Burghausen’da OMV DE) elektrostatik çökticilerle (ESP) 10 – 20 mg/Nm³ elde etmektedir [28, Tebert et al.2009].

Çapraz-medya etkileri

Bakınız Bölüm 4.5.5 ve 4.23.4.

Operasyonel veriler

Bakınız Bölüm 4.5.5 ve 4.23.4. Petrol koku kalsinatöründen kaynaklanan partikül madde emisyonunun kontrolü için EŞÇ uygulamasında, aralığın alt ucuna erişmekte bazı zorluklarla karşılaşıldığı görülmüştür. Bunun ana nedeni kokun oldukça iyi bir elektrik iletkeni olması ve bundan dolayı da yüzeyinin elektrikle yüklenmesinin son derece zor olması ve dolayısıyla da EŞÇ tarafından yakalanmasının güçleşmesidir.

Uygulanabilirlik

Bakınız Bölüm 4.5.5 ve 4.23.4. Yüksek verimlilikte siklonlar ESP’lerden daha kolay uygulanır.

Ekonomi

Torba süzgeç kullanımının maliyeti yaklaşık 5 milyon EURO’dur. Kalsinatör siklonlarının maliyeti ise 225000 EURO’dur (1999). Diğer sistem türlerinin ekonomik boyut bilgisi mevcut değildir. 1992 yılında AB+ ülkelerindeki rafinerilerde yapılan bir maliyet araştırması, bir kalsinatör ESP’sinin maliyetinin yüksek olduğunu göstermiştir.

Uygulamadaki itici güç

Kalsinatörden parçacık madde emisyonlarını azaltmak için.

Örnek fabrikalar

Avrupa rafinerilerinde birçok örnek vardır: örneğin Almanya’da dört koklaştırma ünitesi ve İspanya’da dört koklaştırma ünitesi kurulmuştur.

Başvuru literatürü

[174, HMIP İngiltere 1995], [249, Balik ve ark.1991], [221, İtalya 2000], [210, Shawcross 2000],
[167, VDI 2000], [207, TWG 2001], [28, Tebert ve ark.2009], [77, REF TWG 2010].

4.7.8.2 SO₂ azaltma teknikleri**Tanım**

Koklaştırma prosesleri sırasında ve özellikle de kalsinasyon prosesleri sırasında sülfür oksitler yayılmaktadır. Prosesten kaynaklanan sülfür dioksitin azaltılmasına yönelik başlıca seçenek, olası en düşük sülfür-içerikli besleme stoklarının kullanılmasıdır. Uygulamada, düşük-sülfürlü beslemeler, sülfürün önemli bir kısmının ürün içinde sabit kalması nedeniyle tipik olarak ürün kalitesiyle ilgili nedenlerle kullanılmaktadır. Bununla birlikte, bu seçenek her zaman mümkün değildir ve SO₂ emisyonları özellikle kalsinleme prosesi sırasında önemli boyutlara varabilir. Bu sülfür oksit emisyonlarını kontrol etmek için, DeSO_x katalizör katkı maddesi hariç olmak üzere FCC’de kullanılanlarla aynı azaltma teknikleri bu proseste de kullanılabilir (bakınız Bölüm 4.5.6 ve 4.23.5.4).

Elde edilen çevre faydaları

Kısım 4.5.10’da belirtilen teknikler kullanıldığında 25 - 300 mg/Nm³’lük SO₂ derişimlerine erişilebilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Bakınız Bölüm 4.5.6 ve 4.23.5.4.

Operasyonel veriler

Kalsinatör SO₂ azaltma teknikleri kullanan tesislerden hiçbir veri bildirilmemiştir. Başka uygulamalar için bakınız Bölüm 4.5.6 ve 4.23.5.4.

Uygulanabilirlik

Normal olarak kalsinatör baca gazlarına uygulanabilir.

Ekonomi

Bakınız Bölüm 4.5.6 ve 4.23.5.4.

Uygulamadaki itici güç

SO₂ emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

Bu tekniklerin kullanımı ve ilgili emisyonların hiçbir örneği TWG’ya bildirilmemiştir.

Başvuru literatürü

[221, İtalya 2000] ve Bölüm 4.10.6’deki başvurular.

4.7.8.3 NO_x azaltma teknikleri

Tanım

Bölüm 4.7.3'te belirtilmiş olduğu gibi, SCR tekniği (Bölüm 4.10.4.6'da anlatılmıştır) ve SNCR tekniği (Bölüm 4.10.4.7'de anlatılmıştır) etkili bir NO_x azaltımı için kalsinasyon çıkış gazlarına uygulanabilir. Yine de bu konuda çok sınırlı örnek verisi kullanıma sunulmuştur.

Operasyonel veriler

Kalsinatör NO_x azaltma teknikleri kullanan tesislerden detaylı hiçbir veri bildirilmemiştir.

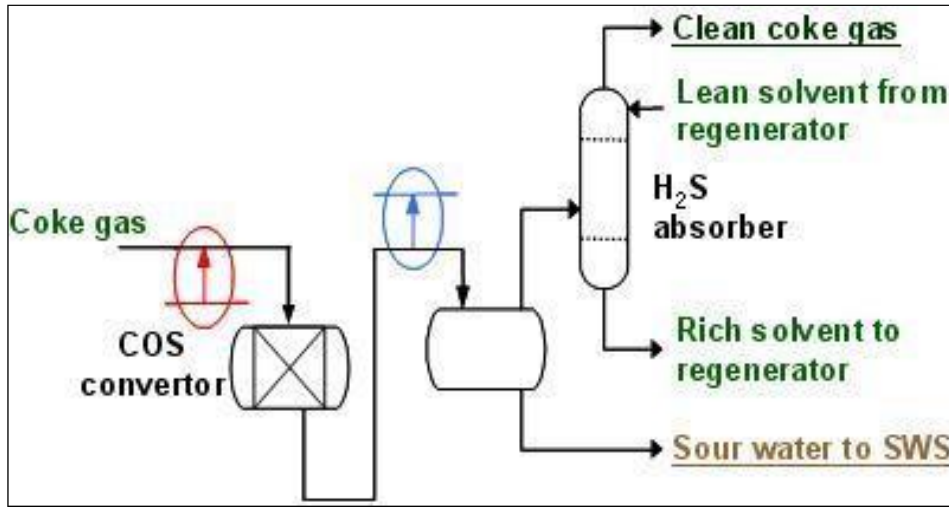
Uygulanabilirlik ve örnek tesisler

Kalsinatörlerde SCR tekniğinin kullanımı AB'de bildirilmemiştir. Bir Alman rafinerisi iki kalsinatör için SNCR kullanımını bildirmiştir.

4.7.8.4 Koklarılmemiştir. Bir Alman rafin

Tanım

Koklaştırma gazının partikül maddelerden arındırılmasından ve ısının bir kısmını geri kazanmasından sonra, koklaştırma gazı ısıtılır ve COS'ın H₂S'e dönüştürüldüğü COS dönüştürücüsü içindeki bir katalizör yatağına aktarılır. Bu gaz daha sonra soğutulur ve suyun büyük bölümü yoğunlaşır. Sülfürün nihai olarak geri kazanımı için H₂S bir amin arıtma ünitesinde kok gazından geri kazanılır (bakınız rafineri yakıt gazının amin arıtması, Bölüm 4.23.5.1). Temiz düşük sülfürlü koklaştırma gazı kazanlarda ya da fırınlarda yakılabileceği gibi düşük kalorili gaz olarak da satılabilir. Şekil 4.30 bu prosesin şemasını göstermektedir.



Şekil 4.30: Koklaştırma gaz arıtma

Elde edilen çevre faydaları

H₂S ve COS emisyonlarının azaltılması (Tablo 4.80'de gösterilen aralıkta) ve COS.

Çapraz-medya etkileri

Amin yıkama sisteminin artan kullanımı ve COS dönüştürücüsünün enerji kullanımının artması.

Operasyonel veriler

Amin yıkama için bakınız Bölüm 4.23.5.1.

Uygulanabilirlik

Amin yıkama yöntemi tüm koklaştırıcı türlerine uygulanır. COS dönüştürücüler bazı ünitelere uygulanır.

Ekonomi

H₂S amin soğurma işleminin ekonomik boyutu Bölüm 4.23.5.1’de bulunmaktadır.

Mevcut koklaştırma üniteleri için yüksek yatırım ve operasyonel maliyet nedeniyle yeniden donatmanın uygulanabilirliğinin sınırlı olduğu bildirilmiştir.

Uygulamadaki itici güç

Kok gazının temizlenmesi. Kok gazı (toz giderimi, COS dönüştürme ve H₂S giderimi için amin arıtma işlemlerinden sonra) temel bir rafineri gaz kaynağı teşkil etmektedir.

Örnek fabrikalar

Bu sistemler birçok koklaştırıcıda bulunabilir.

Başvuru literatürü

[146, TWG DE 2012], [168, VROM 1999].

4.7.9 Suya salınan emisyonları önlemek için teknikler

Bu bölümde akışkan atık emisyonlarını önleme yöntemleri analiz edilmektedir. Koklaştırma proseslerinde oluşan suların nihai temizliğinde kullanılan teknikler Bölüm 4.24’te verilmiştir.

4.7.9.1 At24suyun arverilmiş

Koklaştırma proseslerinde acı su oluşmaktadır (buhar yoğuşuğu). Dolayısıyla, koklaştırma prosesinden çıkan suyun tamamı, atıksu arıtma tesisine gönderilmeden önce acı su sıyırma ünitesine gönderilmektedir (Bölüm 4.24).

4.7.9.2 Kok kesme suyundan yanderilmeden öncelerinin ayrılması**Tanım**

Bu teknik yağın/kok tozlarının ayırma verimini artırmak için eğilimli bir plaka ile toplandığı toplama haznesinin yeniden uyarlanmasıdır.

Elde edilen çevre faydaları

Kok parçalama işleminden kaynaklanan kok tozları ve su, katı maddelerin ve suyun yerçekimi ile birbirinden ayrıldığı zemin içine kazılmış bir toplama haznesine girer. Rafinerilerle ilgili bir araştırmada, bu ayırma bölümünden kanalizasyon sistemine yılda yirmi beş tondan fazla kok tozunun girdiği belirlenmiştir.

Çapraz-medya etkileri

Seperatörden toplanan ek yağ/kok ince parçalarının uygun şekilde arıtılması veya bertaraf edilmesi gereklidir.

Uygulanabilirlik

Teknik tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

Artan ürün (kok) geri kazanımına ve yağ/su ayrıştırma katı maddelerindeki azalmaya bağlı olarak gerçekleşen yıllık tasarruf miktarı yaklaşık 300000 EURO’dur (7,5 Mt/yıl kapasiteli bir rafineri için).

Uygulamadaki itici güç

Kanalizasyon sistemine giren ince kok parçalarını azaltır ve kanalizasyon sisteminin bakımını ve buna göre AAT'ye giden ham atıksuyun kalitesini iyileştirir.

Örnek fabrikalar

Hiçbir bilgi alınmamıştır.

Başvuru literatürü

[249, Balık ve ark.1991].

4.7.10 Toprak kirlenmesini azaltma teknikleri

4.7.10.1 Kok ince tanelerinin kontrolteknikleriparçalarını

Tanım

Kok tozları genellikle koklaştırma ünitesinin çevresinde ve kok depolama alanında bulunur. Bu kok tozları kanalizasyon sistemine verilmeden ya da rüzgarla saha dışına taşınmadan önce toplanarak geri dönüştürülebilmektedir. Toplama teknikleri kok tozlarının kuru olarak süpürülmesini ve katı maddelerin geri dönüştürmeye ya da tehlikesiz atık olarak bertaraf edilmeye gönderilmesini içermektedir. Bir diğer toplama tekniği de tozlu alanlarda küçük bir filtre ünitesine açılan vakumlu borular (ve elle toplama için vakumlu hortumlar) kullanılmasıdır.

Elde edilen çevre faydaları

Toprağın (metal de içeren) partikül maddelerle kirlenmesinin azaltılması. Kok tozları yakıt olarak kullanılmak üzere geri dönüştürülebilmekte ya da dışarıya satılabilmektedir (ör: çimento üretimi).

Çapraz-medya etkileri

Vakumlu borularla/hortumlarla elektrik tüketimi.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Uygulamadaki itici güç

Toprak kirlenmesinin azaltılması.

Örnek fabrika(lar)

Bu teknikler halihazırda ABD'deki rafinerilerde kullanılmaktadır.

Başvuru literatürü

[249, Balık ve ark.1991].

4.8 Soğutma sistemleri

Rafinerilerle ilgili olan aşağıdaki başlıklar Endüstriyel Soğutma Sistemleri (ICS) MET-Ref’inde anlatılmış ve analiz edilmiştir [69, COM 2001]:

- Doğrudan enerji tüketiminin azaltılması,
- Su ihtiyaçlarının azaltılması,
- Sürüklenmenin azaltılması,
- Suya emisyonların azaltılması,
- Havaya salınan emisyonların azaltılması,
- Gürültü emisyonlarının azaltılması,
- Sızıntı riskinin azaltılması,
- Biyolojik risklerin azaltılması.

Bu tanımlama ve analizler, ilgili sistemlerin sağlayacakları çevresel faydaların kapsamlı bir biçimde değerlendirilmesini, çapraz ortam etkilerini, işletim verilerini, uygulanabilirliği ve ekonomik boyutu kapsamaktadır. Dolayısıyla, tekrardan kaçınmak adına soğutma sistemleriyle ilgili bu bölümde sadece söz konusu ICS MET-Ref belgesinin kapsamı dahilinde bulunmayan konular ele alınacaktır.

4.8.1 Soğutma ve proses sularının ayrıştırılması

Tanım

Proses suları normalde soğutma sularından daha çok kontamine oldukları için, bu ikisinin sürekli olarak birbirinden ayrı tutulması önem taşır. Soğutma suları sadece arıtılmaları gerektiğinde (devridaim sistemleri) karıştırılabilir ve bu işlem proses sularının birincil arıtmasından sonra sadece doğru noktada yapılmalıdır.

Elde edilen çevre faydaları

Soğutma ve proses sularının birbirinden ayrılması, soğutma suyunun diğer sulardan gelen yağlarla kontaminasyonu azaltmaktadır. Bu yöntem yağların atıksu tesisi tarafından geri kazanımını artırmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Hiçbir çapraz medya etkisi saptanmamıştır.

Operasyonel veriler

Hiçbir bilgi alınmamıştır.

Uygulanabilirlik

Esasen proses su akışı ve soğutma suyu akışını birlikte idare etmek için boyutlandırılmış olan atık su arıtma tesislerinin daha düşük daha konsantre akışkanı etkin şekilde arıtması için ayrıştırmadan sonra modifiye edilmesi gerekebilir.

Ekonomi

Ayırma mevcut kuruluşların bazı bölümlerinde çok pahalı olabilir.

Uygulamadaki itici güç

Soğutma suyunun genellikle daha kirli olan proses sularıyla kirlenmesini önlemek ve proses suyunun arıtılmadan önce seyreltilmesinden kaçınmak. Soğutma sisteminden suyun kirlenmesini ele alan bazı başlıklar OSPAR ve HELCOM proseslerinde (Kuzey Denizi ve Baltık Denizi bölgesi) incelenmiştir.

Başvuru literatürü

[160, Janson 1999]

4.8.2 Hava soğutma

Tanım

Bakınız Bölüm 2.8 ve ICS MET-Ref.

Elde edilen çevre faydaları

Hava soğutucuların kullanılmasının sağladığı temel avantaj başka bir ortama ihtiyaç kalmamasıdır.

Çapraz-medya etkileri

Hava soğutma su soğutmadan daha çok gürültü üretme eğilimindedir. Hava soğutucusunun fanından kaynaklanan gürültü kaynakta 97 - 105 dB(A)'dır.

Operasyonel veriler

Bu sistemin önemli dezavantajlarından biri su soğutuculara kıyasla büyükçe bir alana ihtiyaç duyulmasıdır (5-30 m²/MW). Elektrik tüketmekle birlikte bakım masrafları en alt seviyededir.

Uygulanabilirlik

Hava soğutma sistemi rafinerinin bazı kısımlarındaki soğutma ihtiyaçları için yeterli olabilir. Ortam koşulları erişilebilecek sıcaklık seviyelerini kısıtlayabilecektir. İklim koşulları (sıcak iklimler ya da 0°C'nin altındaki sıcaklıklar) tipik olarak bu sistemin kullanımını sınırlandırmaktadır. Ayrıca hava akımları kısa devre yapabileceğinden bu sistemler binaların yakınlarında kurulamazlar.

Ekonomi

Hava soğutucuların maliyeti yüksek olabilir. Bakım masrafları ise asgari seviyededir.

Örnek fabrikalar

AB rafinerilerinde birçok örnek vardır.

Başvuru literatürü

[69, COM 2001], [169, Bloemkolk ve ark.1996], [228, TWG 2000].

4.8.3 Soğutma suyuna yağ sızıntılarının önlenmesi

Tanım

Sızıntılardan kaynaklı yağ kayıpları sürekli izle yapılarak ve (Bölüm 3.26.1.3'te VOC'la ilgili sisteme benzer nitelikte) bir sızıntı tespit ve onarım sistemi kullanılarak en alt seviyeye indirilebilecektir (3.26.1.3).

İlk adım soğutma suyu seperatörlerinin yağ birikmesine karşı izlenmesini kapsamaktadır. Yağ görülürse düzeltici tedbirlerin uygulanabilmesi için sistemin geriye doğru izlenmesi gerekli olacaktır. Bu işlem için detaylı sistem çizimleri ve akış çizimleri mutlaka temin edilmelidir. Yağın parmak izinin tespit edilmesi de sızıntının tespitini hızlandırabilecektir.

Soğutma suyu sisteminde çeşitli noktalara suda yağ monitörleri konulursa bu teknik daha iyi desteklenir ve etkili olur. Bu sayede sızıntılar hızlı bir biçimde tespit edilecek ve düzeltici tedbirler alınabilecektir. Bu işlemin etkili olabilmesi için yaşamsal önemdeki ısı eşanjörlerinin idareli kullanılması gereklidir. ICS MET-Ref'inde daha fazla bilgi verilmiştir

Elde edilen çevre faydaları

Soğutma suyuna yağ sızıntılarının azaltılması.

Uygulamadaki itici güç

Soğutma suyuna yağ sızıntılarının saptar ve düzeltir.

Başvuru literatürü

[169, Bloemkolk ve ark.1996], [228, TWG 2000].

4.9 Tuz giderme

4.9.1 İyi tuz giderme uygulamaları

Tanım

Tuz giderme ünitelerinin kısa bir açıklaması Bölüm 2.9'da bulunabilir. Bu bölüme bazı iyi tuz giderme tasarımları dahil edilmiştir:

1. Çok kademeli tuz giderme üniteleri ve AC ve DC alanlarının kombine kullanımı yüksek bir tuz giderme verimi sağlamakta ve aynı zamanda enerji tasarrufunu olanaklı kılmaktadır;
2. İkinci tuz giderme ünitesinin tuzlu akışkan atıksuyunun önceki tuz giderme ünitesine giden kısmının çok kademeli tuz giderme ünitelerinde geri dönüştürülmesi yıkama suyu miktarını en aza indirmektedir;
3. Tuz giderme ünitesinin yıkama suyunu ve ham petrolü karıştırmak için düşük kesmeli bir karıştırma cihazının kullanılması;
4. Düşük su basıncından yararlanılarak tuz giderme tanklarında türbülansın önlenmesi.

Elde edilen çevre faydaları

Tuz giderme ünitelerinin verimliliğinin artması yıkama suyu sarfiyatını azaltabilecektir. Bu yöntemin sağladığı diğer çevresel faydalar enerji tasarrufuyla ve varsa daha etkili bir elektrik alanı sağlanması olacaktır.

Operasyonel veriler

İki kademeli proseslerle %95 ve hatta daha yüksek verimlilik seviyelerine erişilebilmektedir (Tuzların/katı maddelerin %95'inden fazlası ham petrolden giderilmektedir) Bu yüksek verimlilik üst ünitelerde daha az korozyona neden olması ve örneğin sodyumla daha az katalizör deaktivasyonu nedeniyle proses faydaları sağlamaktadır.

Uygulanabilirlik

Eğer akış aşağı proses tuzu spesifikasyonu çok veya proses bozulmalarını önlemek ve işlevselliği sağlamak için (örneğin katalitik dönüştürme proseslerinde ağır kalıntılar işlendiğinde) iki aşamalı hatta üç aşamalı tuz giderme kullanılır.

Uygulamadaki itici güç

Tuz giderme prosesinin enerji verimliliğini artırır.

Başvuru literatürü

[164, Noyes 1993], [207, TWG 2001], [221, İtalya 2000].

4.9.2 Atıksu arıtma tesisine deşarjdan önce yağ/su ayrımının artırılması.

Tanım

Uygulanabilecek teknikler şunlardır:

- Tuz giderme ünitelerinden çıkan sulu akışkan atığın yağ ile su arasında ikinci bir ayrıştırmanın gerçekleştirilebileceği bir çöktürme silindrine aktarılması. Bu yağ slop sisteminden doğrudan doğruya geri kazanılabilmektedir.
- Optimum arayüz seviye regülatörlerinin seçimi. Özgül ağırlığın ve işlenen ham petrol aralığını bir fonksiyonu olarak, displaserler, sığa sondaları ya da radyo dalgası detektörleri arasında en hassas seviye sensörlerinin düşünülmesi mümkündür. Arayüz seviyesi denetiminin hassaslığı bir tuz giderme ünitesinin iyi işlemesi için temel bir unsurdur.
- Su-yağ ayırmada verimi artıracak iyi bir uygulama da '>yüzey aktif' maddelerin kullanılması olup bu uygulamanın amacı sıklıkla yüksek miktarda yağın suya karışmasından sorumlu olan katı kirleticilerdeki yağı gidermektir.
- Su damlacıklarının birbirine yapışmasını artırmak için toksik olmayan, biyolojik olarak bozunabilir, güvenli, yanmaz demülsife kimyasalların kullanılması.

Elde edilen çevre faydaları

Yukarıda tanımlanan sistemler, atıksu arıtma sistemindeki yağ yükünü azaltarak ve yağı geri dönüştürerek prosese kazandırarak yağ/su ayırma verimini artırmakta ve yağlı çamur oluşumunda azalma sağlamaktadır (bkz. Bölüm 4.9.3). Yukarıda anılan ilk tekniğin uygulanmasıyla API seperatörlerine gönderilen yağ yaklaşık olarak %10 - 20 oranında azalmaktadır. İkinci teknik ise su fazında yaklaşık %5-10 oranında yağ ayrıştırabilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Önerilen tekniklerden bazıları kimyasal madde uygulanmasını gerektirmektedir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir

Uygulamadaki itici güç

Yağ/su ayırma veriminin artması.

Başvuru literatürü

[221, İtalya 2000].

4.9.3 Katı/su-yağ ayırmasının artırılması

Tanım

Ham petrol damıtma ünitesine giren katı maddeler nihai olarak daha fazla yağ çekme ve fazladan emülsiyon ve çamur oluşturma eğilimindedir. Bu nedenle, tuz giderme ünitesinde giderilen katı maddelerin miktarı en üst seviyeye çıkarılmalıdır. Bundaki amaç ham petrolle birlikte tuz giderme ünitesinden çıkan katı maddeleri en aza indirmektir. Bu amaçla bir dizi teknik kullanılabilir. Bu amaçla bir dizi teknik kullanılabilir. Bu amaçla bir dizi teknik kullanılabilir.

- Tuz giderme ünitesinin yıkama suyuyla ham petrolü karıştırmak için düşük kesmeli karıştırma cihazlarının kullanılması;
- Türbülans önlemek için tuz giderme ünitesinde düşük basınçlı su kullanılması;
- Su jetlerinin sondaj çamuru taraklarıyla değiştirilmesi. Su jetleri çökelen katı maddelerin giderilmesinde daha az türbülansa neden olmaktadır.
- Su fazı (süspansiyon) basınçlı levha ayırıcılarda ayrılabilir. Alternatif olarak hidro-siklonlu tuz giderme ünitesi ile hidro-siklonlu yağ giderme ünitesinin bir kombinasyonundan yararlanılabilir.
- Çamur yıkama sistemlerinin verimliliklerinin değerlendirilmesi. Çamur yıkama işlemi tankların dip kısmında biriken katı maddeleri süspansiyon haline getirmek ve gidermek için su fazını karıştırmayı amaçlayan kesikli bir işlemdir. Bu temizleme işlemi özellikle uzun çevrimli işletimlerde normal çalışma sırasında tuz giderme ünitelerinin verimliliğini artırmaktadır.

Elde edilen çevre faydaları

Yukarıda anılan tekniklerin uygulanmasıyla, oluşan çamurlardaki yağ içeriği azaltılabilmekte ve çamurların su fazından ayrılması daha yüksek bir verimle gerçekleştirilebilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Bu tekniklerin uygulanması rafineri içindeki çamur oluşumunu artırmaktadır. Kütlece %0,015'lik bir ham petrol dip çökeltisi içeriği baz alındığında, kuramsal olarak 10 Mton/yıllık kapasiteli bir rafineride yılda 1500 ton çamur oluşabilecektir.

Uygulanabilirlik

Dip tortularının, çökeltilerin ve suyun ardıl proses ünitelerinde yaşamsal önemde olduğu durumlarda, tuz giderme üniteleri çökelen katı maddelerin giderilmesi için bir dip çalkalama sistemi ile teçhiz edilir.

Uygulamadaki itici güç

Tuz giderme tankının dibinde biriken katıların çıkartılmasıyla katı maddelerin yağdan ve su fazından daha iyi ayrılması.

Örnek fabrikalar

Çamur giderme ünitelerinde tuz gidericilerin kullanılması yaygın görülen bir uygulamadır. Atmosferik artık tuz giderme üniteleri de sayıca az olsalar da artık madde dönüştürme işlevine sahip rafinerilerin sayısının artmasıyla birlikte bunların da sayısı artmaktadır. Az sayıdaki rafineride tuz giderme üniteleri bir dip çalkama sistemiyle teçhiz edilmiştir (bakınız Şekil 2.11).

Başvuru literatürü

[221, İtalya 2000].

4.9.4 Tuz giderici için suyun yeniden kullanılması

Tanım

Tuz giderme bir rafinerideki atık su yönetiminde önemli bir rol oynamaktadır (bakınız Bölüm 4.15.4). Diğer proseslerde kullanılan su tuz giderme ünitesinde yeniden kullanılabilir. Örneğin; sıyrılmış acı suyun tuz giderme ünitesinde yıkama suyu olarak kullanılması durumunda, içerdiği amonyak, sülfidler ve fenoller ham petrol tarafından bir dereceye kadar yeniden soğurulabilir.

Aşağıdaki proses su akışları tuz giderme ünitesinde yıkama suyu olarak kullanılmak için uygun olabilmektedir:

- Ham petrol damıtma ünitesi havai silindirinde biriken ve sıklıkla buhar enjeksiyonundan çıkan ham petrol beslemesinin kütlece %1-2'sine karşılık gelen su
- Hafif ve ağır kırsal motorin kurutma ünitelerinden ve vakum damıtıcı havaisinden çıkan (sıyrılmamış) su buharı yoğunlukları (beslemenin kütlece yaklaşık %3.5'i)
- Sıyrılmış acı su ve ayrıca diğer katı içermeyen proses su akışları. Yıkama ünitesinin suyu ya da söndürme suyu kirlidir ve biyolojik arıtmadan geçirilmeden ve/veya tuz giderme ünitesinin yıkama suyu olarak yeniden kullanılmadan önce yağın ve katı maddelerin birbirinden ayrılmasını gerektirir. Acı su, yeniden kullanılmadan önce ve/veya akışkan atık su arıtma ünitelerinde arıtmadan önce bir acı su sıyırma ünitesine gönderilir ve burada sıyırılır.

Elde edilen çevre faydaları

Suyun bu yöntemle kullanılmasıyla, rafineri atık su arıtma ünitelerinin hidrolik yükünü azaltabilecek ve su tüketimini düşürebilecektir.

Çapraz-medya etkileri

Emülsiyon oluşturabilen akışlarının geri dönüştürülmesi tuz giderme ünitesinde yağ/su fazı ayrımının bozulmasına neden olduğundan ve bunun da aşırı miktarda yağın suya taşınmasına yol açması nedeniyle kaçınılması gereken bir işlemdir. Ham petrolden tuzu suya çıkarmadaki azalmış itme kuvvetinden dolayı yüksek toplam çözölmüş katı madde (TDS) akışları tuz giderici yıkama suyu olarak kullanılmamalıdır.

Uygulanabilirlik

Tuz giderme ünitesinde emülsiyonların oluşmasına neden olabilen akışkan atıkların örnekleri şunlardır: bitüm üfleme üniteleri, hidro parçalama üniteleri, koklaştırma üniteleri (tozlar emülsiyonları stabilize etmektedir), diğer derin dönüştürme üniteleri (emülsiyonları stabilize edebilen çözünmez metal sülfidler) ve HF-Alkilasyon üniteleri (korozyon florür çökeltileri). Tuz giderici suyu tuz giderici yıkama suyu olarak yeniden kullanma ihtimali yeni rafinerilerde uygulanabilir ancak mevcut rafinerilerde uygulanması daha zordur.

Ekonomi

Bu suların toplanmasının, pompalanmasının ve borularla taşınmasının maliyeti göz önünde bulundurulmalıdır.

Uygulamadaki itici güç

Rafineri atık su arıtma ünitelerinin hidrolik yükünü azaltabilecek ve su tüketimini düşürebilecektir.

Başvuru literatürü

[155, API 1993], [207, TWG 2001].

4.9.5 Tuz giderici tuzlu suyunun soyulması

Tanım

Bu teknik tuz giderici tuzlu suyunun, hidrokarbonların, acı bileşenlerin ve amonyanın giderilmesi için atık su arıtma sistemine gönderilmeden önce sıyırılmasıdır Geri kazanılan hidrokarbonlar çeşitli rafineri akışlarıyla karıştırılabilmektedir. Ayrıca yağın emülsiyonlardan sıyırılmasını desteklemek için asit enjeksiyonu da uygulanabilmektedir.

Elde edilen çevre faydaları

Tuz giderici içinde oluşan atık sudaki hidrokarbon, sülfür ve amonyak (pH aralığına bağlı olarak) içeriğinin azaltılması. Örneğin benzen emisyonları %95 azaltılabilir.

Çapraz-medya etkileri

Bu teknik buhar, eklenen asitler ve başka kimyasalları tüketir.

Uygulanabilirlik

Çok ağır ham petrol işlenirken tuzlu suyun ön arıtılması normalde uygulanır.

Operasyonel veriler

8,7 Mt/yıl bir rafineride dakika başına 1,3 m³ ham petrol ünitesinde 90 kg/gün fenol içeren bir atık su akışı üretilmiştir. Tuz giderildiğinden su deşarjı maksimum 20 ppm benzen içerir ve tuz giderici yıkama suyunun miktarı ham petrolün 4 – 8 % v/v'sine eşittir. 20 ppb aralığında benzen seviyeleri ile sıyırıcı diplerinden deşarj daha sonra atık su arıtma sistemine yönlendirilir. Tuz gidericide herhangi bir serbest yağı tortudan ayırmak için sıyırma sütunundan önce bir tuzlu su yağ giderme tankı kurulmuştur. Bu sistemi olan rafinerilerde fenollerin %90'ının azaltıldığı bildirilmiştir.

Ekonomi

Hiçbir bilgi alınmamıştır.

Uygulamadaki itici güç

Bu teknik atık su benzeninin azaltılmasına imkan vererek AAT'deki benzenin VOC emisyonlarını azaltır.

Örnek fabrikalar

Hiçbir bilgi alınmamıştır.

Başvuru literatürü

[155, API 1993], [164, Noyes 1993].

4.10 Enerji sistemi

“Kapsam” başlığı altında belirtilmiş olduğu üzere, bu belgede konvansiyonel yakıtların kullanıldığı enerji üretim teknikleri analiz edilmemektedir. Başka bir deyişle, ticari yakıtlarla (doğal gaz, akaryakıt vb.) ilgili emisyon, tüketim, çapraz ortam etkileri vb. konular LCP MET-Ref belgesinde yer almaktadır [7, COM 2006].

Enerji sistemi çevresel bakış açısıyla değerlendirildiğinde önemli bir faaliyet birimidir. Her ne kadar ısı üreten tesisler, birçok rafinaj prosesinin yaşamsa ve ayrılmaz bir parçası olsalar da, bu sistemler sıklıkla oldukça benzer yapıdadır ve dolayısıyla da yatay bölümde ele alınmışlardır. Bu bölümde ise sadece rafinerilere özgü olan enerji sistemleri, yani sadece (kısmen ya da tümüyle) rafineri yakıtlarıyla çalışan enerji sistemlerinin detaylı bir analizi yer almaktadır. Açık pazarda bulunabilen ticari yakıtların (ör: doğal gaz, akaryakıt) kullanıldığı rafinerilerde belirli bir enerji tekniğiyle (ör: gaz türbinleri, kazanlar) erişilebilen emisyon seviyeleri LCP MET-Ref belgesinde verilmiştir. [7, COM 2006]. Enerji tüketiminin azaltılması çevreye faydalı bir uygulama olarak değerlendirildiğinden, herhangi bir prosesin ya da işlemin enerji tüketimini azaltmaya yönelik tekniklere bu belgenin diğer kısımlarının her birinde yer verilmiş bulunmaktadır. Bununla birlikte, enerji sisteminin bir rafineri dahilinde nasıl entegre edilebileceği ve farklı proseslerin/işlemlerin enerjiyi nasıl paylaşacağı gibi konular ise bu bölümde irdelenmiştir.

Yakmanın iyileştirilmesine yönelik kampanyalar, alternatif konseptlerin tesis edilmesi (gaz türbinleri, CHP, genleştiriciler, artırılmış ısı entegrasyonu) ve temizleme ünitesi yakıtlarına geçiş MET’in belirlenmesinde göz önünde bulundurulması gereken tekniklerden bazılarıdır. Örneğin, rafineri yakıtı olarak sıvı rafineri yakıtından doğal gaza geçilmesi sadece SO₂ emisyonlarını azaltmakla kalmayacak aynı zamanda partikül maddeleri (metaller dahil) ve NO_x emisyonlarını da azaltacaktır. Enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik tüm tedbirler CO₂ de dahil olmak üzere havaya salınan emisyonların tümünde bir azalma sağlayacaktır. Emisyonları azaltmak için boru sonu teknikleri işleticiyi daha yüksek enerji tüketimi ve CO₂ artışına götürdüğünde bu konu bir çapraz medya etkisi olarak ele alınır. Bu itibarla, bu bölüm dört kategoriye karşılık gelen teknikleri ele alacak biçimde yapılandırılmıştır. Bunlardan birincisi, enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik genel teknikleri de içeren enerji yönetim sistemleridir. İkinci kategorideki teknikler rafineride kullanılabilecek yakıtların seçiminde ve temizlenmesinde dikkate alınacak teknikleri içermektedir. Üçüncü kategorideki teknikler, farklı yakıt türleri kullanarak iyi düzeyde bir çevresel performans sağlayabilen enerji üretim teknolojilerini ve bu tekniklerin uygulanması için gerekli yan gereklilikleri kapsamaktadır. Son kategorideki teknikler (4.10.4’ten 4.10.6’ya kadar) ise havaya salınan emisyonları kontrol altına alma için enerji sistemlerine uygulanabilen azaltma tekniklerini içermektedir.

Tablo 4.35 Bu bölümde ele alınan tekniklerle bağlantılı olabilecek ana etkileri özetler ve gösterir.

Tablo 4.35: Enerji sistemindeki MET’in belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak tekniklerin ana kirleticiler üzerindeki olası etkisi system on main pollutants emissions

Bölüm	Enerji sisteminde düşünülecek teknikler	CO ₂ (*)	NO _x	PM (**)	SO ₂	Atık su	Kalıntı	Enerji
1	Enerji yönetimi	↓	↓	↓	↓			↓
2	Rafineri yakıtları: türleri Ve temizlenmesi	↑	↓	↓	↓		↓	↑
3	Enerji üretimi teknikleri	↓						↓
4	Nitrojen oksit azaltma teknikleri.	↑	↓					↑
5	Parçacık madde azaltma teknikleri.	↑		↓		↑	↑	↑
6	Sülfür oksit azaltma teknikleri.	↑			↓	↑	↑	↑

NB: ↓Azalma ↑Artış

(*) CO₂ emisyonları kullanılan enerji türüne bağlıdır ancak genellikle enerji değişikliklerini takip etmeleri beklenir. (**) Boy belirlenmeden toplam parçacık madde için PM

4.10.1 Enerji yönetimi

Enerji sistemlerinin iyi tasarlanması ve yönetilmesi, proseslerin büyük bölümünün entegre ve bağımsız bir niteliğe sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda bir rafinerinin çevresel etkisinin en aza indirilmesinde önemli hususlardır. Genelde amaç, proseslerdeki ve yan hizmetlerdeki değişken yakıt üretimini ve tüketimini en düşük ekonomik ve çevresel maliyette sürekli olarak aynı seviyede tutmaktır. Bir rafinerinin enerji verimliliğinde bir artış gerçekleşebilmesi enerji koruma tekniği ve ısı entegrasyonu/geri kazanımı teknikleriyle mümkün olabileceği için bu bölüm aşağıda önerilen tüm tekniklerin bir birleşimi olarak görülmelidir.

4.10.1.1 Enerji verimliliği yönetimi**4.10.1.1.1 Enerji verimliliğini artırmak****Tanım**

Tüm kurumsal katmanlarda ve en yüksek yönetim seviyesinde tüketim sürekli olarak en düşük maliyette tutulması temin edilecektir. Bu enerji yönetimi tesis uygun yönetim sistemine dahil edilebilir. Prensip olarak ISO 14000 sistemi serisi ya da EMAS [215, Demuyneck 1999] ve enerji yönetim sistemleri hakkında EN ISO 5001 yeterli bir çerçeve sunmaktadır. Sürekli iyileşmeyi temin etmek için, enerji tüketimi verilerinin ilgili mercilere resmi bir biçimde raporlanması teşvik edilebilir. Bu sistemi oluşturan unsurlardan biri de enerji denetimleri olup ayrıca sürekli iyileştirmenin sağlanması adına rafinerilerin derecelendirme/karşılaştırmalı değerlendirme çalışmalarına katılmak suretiyle en iyi uygulamalar hakkında bilgi sahibi olmaları önerilir. MET'in belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak tekniklere, ayrıca enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik yıllık bir yatırım planı da dahil edilecektir.

Üretimin ve tüketimin aynı seviyede tutulmasına yönelik bir diğer teknik de rafineri dahilindeki enerji verimliliğini artırmaya yönelik faaliyetlerdir. Daha verimli rafineriler, rafineri dahilinde üretilen enerjiden daha iyi yararlanmaktadır. Bunu ölçmek için, Solomon enerji verimliliği indisi (en detaylısıdır), spesifik enerji tüketimi indisi ve (daha az hassas ve daha basit bir teknik olan) enerji tüketiminin işlenen besleme stokunun miktarıyla karşılaştırma indisi gibi bazı yöntemler mevcuttur (bu yöntemler Bölüm 3.10.1'de kısaca anlatılmıştır). Solomon verileri bu bölümde de verilmiştir. Solomon verileri sadece kendi bağlamında anlam ifade etmekte olup Solomon'a özgü bazı kavramların (karşılaştırmalı değerlendirme) anlaşılması gereklidir.

Enerji verimliliğini artırmaya yönelik teknikler bu bölümün ilerleyen kısımlarında verilmiştir.

Elde edilen çevre faydaları

Bir rafinerinin enerji verimliliğindeki bir artış havaya salınan emisyonların azaltılması yönünde doğrudan bir etkiye sahiptir ve dolaylı olarak da atık su oluşumunu ve atık oluşumunu azaltmaktadır. Yakıtların daha az tüketilmesi ya da enerjinin daha iyi korunması rafinerinin gaz kaynağının rafinerinin tamamı için yeterli olması olasılığını artıracaktır.

Çapraz-medya etkileri

Rafinerilerden Solomon enerji verimliliği verilerinin toplanmasında bazı güçlüklerle karşılaşmıştır. Bunun başlıca nedeni söz konusu rakamların gerek rafineriler gerekse de piyasa araştırması yapan kurumlarca (Solomon Associates) gizli veri olarak kabul edilmesidir. Ayrıca, Solomon Associates kurumu bu rakamların hesaplanmasında kullanılan yöntemle ilişkin TWG verilerini bildirmemiştir. Bunun yanı sıra, farklı nedenlerden dolayı (ör: maliyet, bildirilen rakamlara güven duyulmaması vb.) tüm rafineriler bu karşılaştırmalı değerlendirme çalışmasına katılmamışlardır ve ayrıca rafinerilerin hepsi her yıl bu araştırmaya katılmamaktadır.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir Rafinerilerdeki enerji tüketiminin geniş bir yelpazeye dağılmış bazı rafinerilerdeki enerji tüketiminde önemli seviyede bir azalmanın gerçekleştirilebileceği anlamına gelmektedir. Enerji kullanımının azaltılmasında uyumlu ve iyi yönetilen entegre bir yaklaşımın

benimsenmesi, işlemlerin verimlerinin artırılması, iyi düzeyde bir bakım ve temizlik sağlanması, yeterli bir yönetim ve seçici bir yatırım bu bağlamda üstünde durulması gereken iyi uygulamalardır.

Ekonomi

Enerji tüketimi rafinerilerin toplam işletim maliyetinin %50-65'i olabilir (%50 enerji üzerine ABD işletim maliyetleri için tipik bir değerdir, %65 rafinaj sektöründeki bazı AB ülkeleri için rapor edilmiştir). Dolayısıyla enerji tüketimindeki bir azalma ya da rafinerinin verimliliğindeki bir artış toplam işletme maliyetini düşürmektedir.

Uygulamadaki itici güç

Rafinerilerin enerji performansının artması tipik olarak işletme maliyetlerini azaltmaktadır.

Örnek fabrikalar

Birçok rafineride bir enerji yönetim sistemi kurulmuş olup enerji tüketimi performansı ile ilgili yıllık raporlar düzenlenmekte ve enerji tüketimi ile ilgili karşılaştırmalı değerlendirmelere katılım sağlanmaktadır. Eşdeğer Damıtma Kapasiteleri temelinde Dünya çapında yürütülen çok çeşitli rafinerilerle ilgili piyasa araştırmalarının (donatılar /kapasiteler) rafinerilerin performanslarını karşılaştırmasında yardımcı olduğu görülmüştür.

Başvuru literatürü

[68, Worrell ve ark.2005], [77, REF TWG 2010], [168, VROM 1999], [228, TWG 2000].

4.10.1.2 Isı entegrasyonu/ geri kazanımı teknikleri

4.10.1.2.1 Tasarım teknikleri

Tanım

Entegrasyonu iyileştirmek ve ısıyı geri kazanmak ve verimliliği artırmak için yapılacak işlemler Enerji Verimliliği (ENE) başvuru belgesinde genel bir konu olarak ele alınmıştır [66, COM 2009]. Daha belirgin olarak rafinerilerde uygulanabilecek teknikler aşağıdakileri içerir (liste kapsamlı değildir):

- Bilgisayar kontrollü yanma ile kombine edilmiş olarak ısı entegrasyonun optimize edilmesi ve fırın verimliliğinin artırılması gibi enerji tüketimini azaltmaya yönelik genel tedbirler. Bu sayede işlenen ham petrolün tonu başına düşen yakıt tüketimi azaltılacaktır.
- Isıtıcılarda atık ısı kazanları tesis edilmesi
- Genleştiricilerin/enerji geri kazanımı sistemlerinin tesis edilmesi, örneğin FCC ünitesinde (bakınız Bölüm 2.5).
- Soğuk akışların doğrudan doğruya proseslerden kaynaklanan sıcak ürün akışlarıyla ısıtıldığı ısı eşanjörlerindeki ısı alışverişi alanları
- “Yarı-ürünlerin” proseslere soğutma ve depolama olmaksızın doğrudan doğruya gönderilmesi. Ham petrol damıtma ünitesinden çıkan sıcak ürünlerin depolama için soğutulması ve sonra da ardıl üniteleri beslemek için kullanılması yerine bunların doğrudan doğruya ardıl ünitelerin beslenmesine kullanılması suretiyle bu sıcak ürünlerdeki ısının geri kazanılması enerjinin korunması bakımından her zaman daha yararlıdır.
- Buharın ve rafineri yakıt gazı sistemlerinin dengelenmesi
- Enerji üretiminin optimize edilmesi (bakınız Bölüm 4.10.3).

Elde edilen çevre faydaları

Proses sistemlerinin ısı entegrasyonu, çeşitli prosesler için gerekli ısının önemli bir bölümünün ısıtılacak buharlarla soğutulacak buhar arasındaki ısı değişimi ile sağlanmasını temin eder. Bir rafineride, ısıtmayı ve soğutma işlevini en aza indirmek için bir ünite içindeki ısı entegrasyonunun en üst seviyeye çıkarılması önemlidir. Bu yolla, büyük miktarda ürün yakılmak yerine satılmaya hazır meta haline getirilebilir.

Isı entegrasyonu/geri kazanım teknikleri CO₂, NO_x, partikül madde ve SO₂ emisyonlarının doğrudan doğruya azalmasını sağlamaktadır (enerji sisteminden havaya salınan emisyonlar için bakınız Bölüm 3.10.3).

Çapraz-medya etkileri

Isının prosesler arasında karşılıklı olarak paylaşılması, bozulmaların bir prosesten diğerine aktarılmasına neden olur. Bu durum sistemin güvenliğini etkileyebileceğinden, stabilite kontrol sistemleri gerekli olabilir.

Uygulanabilirlik

Rafinerilerde çok miktarda atık ısı oluşur ve aynı biçimde düşük/orta basınçlı ve düşük sıcaklığa sahip bol miktarda buhar da mevcuttur. Fazladan oluşan buharın ek bir kullanım alanı mevcut olmadığı sürece atık ısının düşük basınçlı/düşük sıcaklıklı buhar olarak geri kazanılmasına yönelik her türlü çaba anlamsız olacaktır. Bu ısının kullanılmasına yönelik seçeneklerin nicel ve nitel açıdan çok dikkatli bir biçimde belirlenmesi gereklidir. Isı eşanjörleri için boş alan gereklidir. Rafineri dışındaki sinerji olanaklarının tespit edilmesi ve kullanılması kimi zaman çok zordur ve ortaklar bulunmasını gerektirebilir.

Ekonomi

Bir ünitedeki ısı entegrasyonunun en üst seviyeye çıkarılması ve bunun sonucunda da ısı ihtiyaçlarının ve soğutma sistemi yükünün en aza indirilmesi ekonomik açıdan faydalı bir uygulamadır. Isı entegrasyonu/geri kazanımı, enerji masraflarından tasarruf sağlasa da (rafinerilerin toplam işletme maliyetinin %50'si), ısı entegrasyonu analizi yapılırken ısı eşanjörlerinin ve boru sisteminin maliyeti de göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 4.36 mevcut ünitelerin ısı alışverişi yüzey alanlarını ('eklenen') artırmak için yatırımların çeşitli örneklerini ve bulunabildiğinde ilgili geri dönüş zamanlarını vermektedir.

Tablo 4.36: AB rafinerilerinde rapor edilen ısı değiş tokuşunu artırmak için yatırım örnekleri

Ref (¹)	Ünite türü	Enerji geri kazanımı	Yatırım Maliyetler (EURO) (yıl)	Geri dönüş zamanı (yıl)
[14]	Atmosferik damıtma	Buhar 10 t/sa	1,2 milyon	-
[26]	Bütan giderme ünitesi atık gazı	5,3 MW	200 000 (2003)	<1,5
[39]	Dizel hidro-arıtma	2 000 TEP/yıl	2,5 milyon (2006)	6
	Dizel hidro-arıtma	400 TEP/yıl	400 000 (2006)	4
	Ham petrolün damıtılması	6 600 TEP/yıl	3 milyon (2006)	6
(1) Tesis Anketi başvuru numarası				

Uygulamadaki itici güç

Yakıt tüketiminin azaltılması ile maliyet tasarrufu.

Örnek fabrikalar

Teknikler rafinerilerde yaygın olarak uygulanmaktadır.

Başvuru literatürü

[66, COM 2009], [160, Janson 1999], [168, VROM 1999], [207, TWG 2001].

4.10.1.2.2 Proses kontrolü ve bakım teknikleri

4.10.1.2.2.1 Buhar yönetimi ve buhar tüketiminin azaltılması

Tanım

Soyma, vakum üretimi, atomizasyon ve izleme için kullanılan su buharı genellikle atıksuya ve atmosfere karışarak kaybolur. Mekanik ve/veya elektrik enerjisi üretimi ve ısıtma için kullanılan buhar ise HP-, MP, ve LP-kondensat sistemlerinde genellikle yoğunlaşık madde olarak geri kazanılmakta ve yoğunlaşık depolama tankında toplanmaktadır. Buhar kullanımını optimize etmek ve buhar tüketimini azaltmak için birkaç teknik uygulanabilir.

- Kesinlikle gerekli olmadığında buhar sıyırmanın miktarını azaltmak sadece doğru bir enerji yönetimi olmayım ayrıca atık su üretimini azaltmak için de bir seçenektir. Buhar sıyırma işlemi normalde alev alma noktası ile ilgili teknik şartı yerine getirmek ve ön uç fraksiyonlama ve ürün dağıtımını iyileştirmek için uygulanmaktadır. SWS sıyırma ünitelerinin acı su yükünü ve havai sistemlerindeki kimyasal artırma işlemlerini azaltmak için uygulanabilecek bir seçenek de buharlı sıyırma üniteleri yerine yandan sıyırma üniteleri kullanarak başta hafif parçalar olmak üzere yan çekme ürünlerini sıyırmaktır. Bununla birlikte, buharın büyük bölümü diğer yöntemlerle yeniden kaynatılması mümkün olmayan sütunun alt kısmını sıyırmak için kullanılmakta olduğundan yoğunlaşmış buharın azaltılması her durumda sınırlandırılmış olacaktır ve buna ek olarak sıyırma işlemi buhar akışının altındayken yeniden kaynatma koşullarında olduğundan çok daha iyi bir verim sağlayacaktır.
- N₂ şeklindeki inert gazın ekonomik fiyatlardan temin edilebilmesi nedeniyle özellikle hafif uçlar için sıyırma işlemlerinin buhara tabi tutulması bir alternatif olabilecektir.
- Atık ısı kazanlarında (WHB ya da CHP) sıcak baca gazlarından (ör: bacalar) ve sıcak ürün akışlarından atık ısı geri kazanımı yoluyla buhar üretiminin optimize edilmesi (Bölüm 4.10.1.2’de gösterilen tekniklerle ilgilidir).
- Bazı tesisler genellikle rafineri alanlarına takılan çok sayıda buhar yoğunlaşma dren valflarının doğrulanması için sistematik programlarla ilişkili ilginç girişimler rapor etmektedir. Bu programlar indüklenmiş buhar tüketimi ile ilgili tüm valfların sınıflandırılması ve proses ve ekonomik bakış açısından yapılan tüm kritik valfların değerlendirilmesinden oluşmaktadır. Sızdırmanın saptanması ve tamir faaliyetleri programla ilişkilidir (‘buhar kapanları’).

Elde edilen çevre faydaları

Buhar tüketimini azaltmak atıksu üretimi üzerinde olumlu bir etki ile genel enerji tüketimini azaltır ve yoğunlaşmaları en aza indirir. Buhar üretiminde enerji kullanımının azaltılması enerji ihtiyacının azalmasına ve dolayısıyla da havaya salınan emisyonların azalmasına yol açacaktır.

Çapraz-medya etkileri

Özellikle olan yok.

Operasyonel veriler

Bir Fransız tesisinde dren valfi sisteminin sistematik haritalanmasını içeren bir ‘buhar kapanı’ programı 2008’de yapılmıştır ve 20 000 parça ekipmanı kapsamıştır. Bu belgeniz yazılma zamanında (2010) program başladığından beri saatte 30 ton buhardan tasarruf edilmiştir. Aynı yaklaşım 2008’den beri atmosfere 50 000 t/yıl kaybedilen buharı azaltmayı beceren adanmış bir ekibi olan bir İngiliz tesisinde izlenmiştir.

Ekonomi

Bahsedilen program 450 000 EURO olarak tahmin edilen toplam yıllık bir yatırıma karşılık gelmektedir.

Uygulamadaki itici güç

Enerji tasarrufu ve bununla ilişkili hava ve su emisyonlarının azaltılmasını hedefleyen çevresel itici güç.

Örnek fabrikalar

Uygulamalar bazı rafinelerde bulunmaktadır.

Başvuru literatürü

[221, İtalya 2000], [Anket n° 16 ve 45].

4.10.1.2.2.2

Diğer Teknikler

- Yüksek etkili pompa ve kompresörlerin kullanımı

- Isı pompalarının kullanımı.
- Isı transferi yüzeylerinde azalan film ısısı ve artan türbülans.
- Enerji kullanımını optimize etmek için ileri proses kontrolünün uygulanması.
- Binalar ve proses ünitelerinin yalıtımı (termal radyasyondan ısı kayıplarının en aza indirilmesi).
- Geri dönüştürülmüş gaz oranları, çalışma sıcaklıkları ve basınçlar ve buhar basıncı seviyelerinin optimize edilmesi.
- Slop üretimi ve bunların gereken yeniden işlenmesinin en aza indirilmesi.
- Isı alışverişi yüzeylerini temiz tutmak veya bunları düzenli olarak temizlemek (iyi bakım - bakınız Bölüm 4.10.3.1)
- Sızıntıları ve sızdıran buhar kapanlarını tamir etmek (bakınız Bölüm 4.10.1.2.2.1).
- Mevcut tesislerin yeni bölümlerinin ('eklentiler') ısı eşanjörü yüzey alanlarını artırmak. Mevcut bir tesise daha fazla eklenti eklenmesi durumunda ara proses buharlarını yeniden yönlendirmek ve buhar basınç seviyeleri ve buhar görevlerini yeniden tanımlamak.

4.10.2 Rafineri yakıtları: türler ve temizleme

Yukarıda açıklanmış olduğu üzere, bu belge sadece rafineride üretilen rafineri yakıtlarının detaylı bir analizini sunmaktadır. LPG, ticari akaryakıt ve kırsal motorin gibi pazarlanabilir yakıtların rafinerilerde kullanılması MET-Ref belgesinin bu bölümüne dahil edilebilecek bir teknik olarak düşünülebilse de, bu tür bir kullanım, aynı zamanda bu yakıtlarla erişilebilir emisyon seviyelerinin de verildiği LCP MET-Ref [7, COM 2006], kapsamlı bir biçimde analiz edilmiştir.

4.10.2.1 Gaz kullan bir biçimde analiz

Tanım

Bir rafinerideki SO₂, NO_x, CO₂ ve metal emisyonlarını azaltmanın alternatif bir yöntemi de, sıvı rafineri yakıtının kullanımını azaltmak ya da onu – sıklıkla sahada üretilen – LPG, rafineri yakıt gazı (bazı dönüştürme teknikleriyle üretilmektedir) ya da doğal gazla değiştirmektir. Gaz kullanımının bu biçimde artırılması tipik olarak beraberinde uygun basınç sınırları arasında bir denge sağlayacak ve RFG sisteminin denetlenmesine olanak verecek olup bu da LPG ya da dışardan satın alınan gazlar gibi temiz yakıtların kullanılabilir olması dolayısıyla sisteme esneklik kazandıracaktır. Bu durumlarda, RFG'nin performansını denetlemek için son teknoloji ürünü bir denetim sistemi gereklidir.

Elde edilen çevre faydaları

Yakılan kazanlar ve fırınlar özellikle ağır akaryakıt kullanıldığında önemli miktarda CO₂, SO₂, NO_x ve parçacık madde emisyonları üretir. Rafineri gazları amin yıkayıcılarda temizlendiğinde Gazla yakılan kazanlar toz üretmez ve düşük SO₂ emisyonları üretir. NO_x emisyonları da petrol yakan kazanlara kıyasla çok daha düşüktür.

Gaz yakıtlı kazanların baca gazlarındaki SO₂ derişimlerinin düşük olması nedeniyle, istiftteki emisyon sıcaklıklar 150 °C'ye kadar düşürülebilmektedir (çiy noktası korozyonu bir kısıtlama olmaktan çıkmaktadır). Baca gazı sıcaklığının daha düşük olması enerji verimliliğinde bir farklılık anlamına gelmekte ve buna bağlı olarak da CO₂ emisyonu azalmaktadır.

%100 gaz yakan bir rafineriye tam geçiş SO₂, CO₂ ve NO_x emisyonlarını önemli derecede azaltacaktır. Ağır metal salınımları da kesilecektir. Ayrıca gaz kullanımı rafineri gazlarının bir kısmı amin yıkayıcılarda temizlendiği için (bakınız sonraki bölüm) çok az toz ve çok düşük SO₂ emisyonu üretir. Otomotiv gaz yağı gibi damıtklar yerine temiz rafineri yakıt gazı kullanıldığında sülfür emisyonları önemli derecede daha düşüktür yani düşük sülfür (%1) geleneksel akar yakıttan 10-20 kat daha iyidir.

Gaz yakıtlar, sıvı yakıtlarla, özellikle de sıvı rafineri yakıtlarıyla kıyaslandıklarında, tipik olarak birim enerji başına daha az NO_x salınımına neden olmaktadır. Gaz yakıtlar için sadece termal NO_x ilişkilidir; ancak NO_x emisyonları gaz yakıt kompozisyonuna bağlı olacaktır. Petrol bazlı yakıtların yakılması normalde başta yakıt olarak kullanılan NO_x'in nitrojen içeriğinden kaynaklı sorunlar, (bakınız Bölüm 4.10.2.3), NO_x ve partikül madde salınımlarını dengeleme ihtiyacı ve yakıtın gazla kombine olarak yakılması için tasarımın sık aralıklarla değiştirilmesi olmak üzere çeşitli nedenlerle daha yüksek seviyelerde NO_x salınımlarına yol açmaktadır. Elde edilebilir emisyon değerleri hakkında daha detaylı Tablo 4.39 ve Tablo 4.42'de bulunabilir.

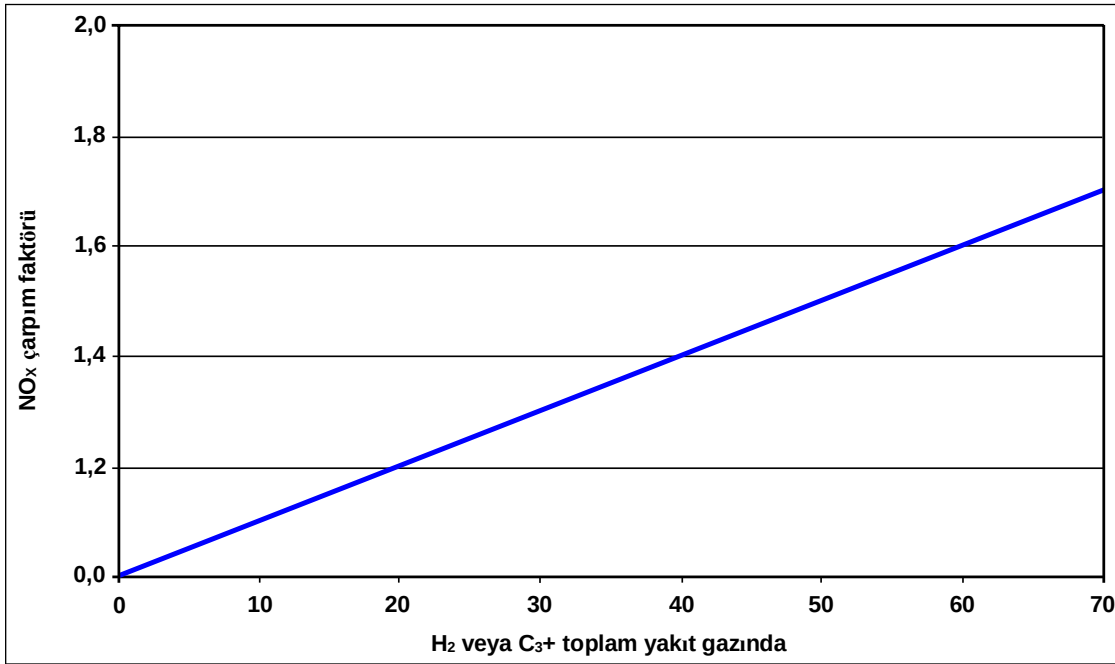
Özetlemek gerekirse, %100 gaz yakan bir rafineriye geçişin sağlayacağı faydalar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Enerji sisteminden SO₂ emisyonları önemli miktarda azalacaktır. Bu emisyonlar rafineri gazından çok düşük ve doğal gazdan neredeyse sıfır olacaktır. Rafineri kabarcığına katkılar çoğunlukla diğer kaynaklardan (SRU, FCC ünitesi, gaz yakma bacaları, vs.) emisyonlara bağlı olacaktır.
- Ağır metal dahil parçacık madde emisyonları azalacaktır.
- NO_x doğal gaz yakımına dayalı enerji üretim teknikleri için tipik seviyelere düşecek olup bunun sonucu olarak da katalitik parçalama üniteleri gibi diğer kaynaklar rafinerideki baskın emisyon kaynakları haline gelecektir.
- Gazın daha düşük karbon içeriğine sahip olması, kalori değerinin daha yüksek olması ve ayrıca erişilebilir verimin daha yüksek olması dolayısıyla CO₂ emisyonlarında azalma gerçekleşecektir (İstif gazları daha iyi soğutulabilecektir).

Çapraz-medya etkileri

Yerini gaza bırakan artık yakıtın ek olarak bir artık fazlası üreteceği ve bunun da bir rafinerinin yakıt sistemine yönelik tüm entegre çözümlerde göz önüne alınması gerektiği hususu ikrar edilmektedir. Bu artık yakıtların tesis dışında uygun olmayan yöntemlerle yakıldığı ve bundan kaynaklanan emisyonların rafineri dışından kaynaklanmış gibi görünebileceği durumlar ortaya çıkabilir. Ayrıca, ağır fraksiyonların hafif ürünlere dönüştürülmesi ve yakıtlarla ilgili daha düşük teknik şartların yerine getirilmesi önemli miktarda fazladan enerji gerektirecektir. Bu, eğer CO₂ yakalanamazsa CO₂ emisyonlarında kaçınılmaz artışa yol açacaktır.

Bir ilk yaklaşım olarak, NO_x emisyonları yakıt bağlı nitrojen içeren hidrojen ve artık yakıtların kullanılmasıyla katlanarak artabilecektir. Yüksek hidrojen içeren yakıtlar daha yüksek alev sıcaklığı üretmekte olup bu da tipik olarak daha yüksek NO_x seviyelerine yol açmaktadır. Her ne kadar yakıttaki nitrojenin tamamı NO_x emisyonlarına dönüşmese de, yakıt içindeki NO_x'in payı doğal gaz yakıtlı ekipmanlarda olduğu gibi sıfır ila rafineri yakıtları için NO_x'in payının birkaç katına kadar geniş bir aralıkta değişmektedir. Rafineri yakıt gazı aminler (nitrojen bileşikleri) ve diğer bileşikler içerebilmektedir. Ağır akaryakıtın bağlı nitrojen içeriğinin bir işlevi olarak NO_x emisyonlarının ayarlanma faktörleri literatürde bulunmaktadır. Nu konu hakkında iyi tanınan bir başvuru Hollanda yetkili makamlarınca 1987'de yayınlanan bir kılavuz belge olan 'Besluit Emissie-Eissen Stookinstallaties Milieubeheer A' (BEES)'te sağlanmıştır. BEES'te önerilen karşılama faktörü (sadece mevcut kuruluşlar için geçerli) Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.31: Rafineri yakıt gazı kompozisyonunun NOX emisyonları üzerindeki etkisi (sadece mevcut tesisler için geçerli)

BEES belgesi tarafından önerilen ayarlama faktörü birbiriyle çarpılan iki faktörün kombinasyonundan oluşmaktadır. İlki hidrojen içeriğine tekabül etmekte ve ikincisi üçten büyük karbon sayısına sahip hidrokarbonlara karşılık gelmektedir.

Yine de NO_x oluşumunun gaz yakıtların hidrojen içeriğiyle lineer bağlantısı açıkça uygulanamaz: emisyon değişkenliği gaz kalitesi ve gaz miktarı ve çeşitli teçhizat türleriyle de bağlantılıdır. [267, ECN 2012]

Ağır fraksiyonların rafineri yakıt gazına dönüştürülmesi teknikleri hakkında daha fazla bilgi Bölüm F 4.10.3.4'te: koklaştırma bölümleri ve hidro-dönüştürme prosesleri bölümlerinde bulunabilir.

Uygulanabilirlik

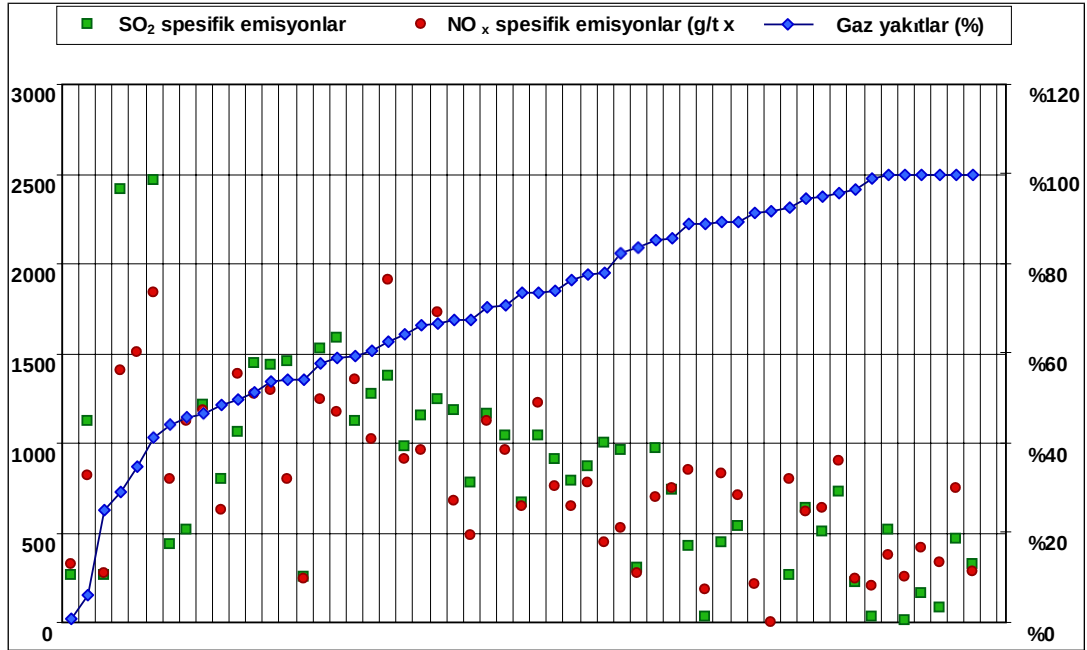
Sıvıdan gaz yakıtı geçme proses yükseltmeleri ve gaz şebekesi bağlantıları gerektirecektir. Bazı gazlar yerel olarak kaynaklandığı proste veya bitişik bir proste kullanılır ancak çoğu rafineri çoğu RFGnin beslediği ve gaz kullanıcılarına aktarıldığı ortak bir RFG şebekesiyle çalışır. Modern bir rafineride RFG şebekesi arz ve talep bakımından dikkatle 'dengelenir'; gerekli esneklik üretimin kontrolü ile elde edilir (yani reformasyon ünitesi verimi, LPG buharlaşması). Rafineri gaz yakma bacası sistemi ile ilişki önemlidir ve RFG normalde baca yakma bacası gazı geri kazanımından alınan gazı içerecektir. Eğer üst basınç limiti aşılmışsa fazla gazı da gaz yakma bacasına salacaktır. Enerjiyi koruma konseptlerinin uygulanması (bakınız Bölüm 4.15.1.2) rafinerilerin tüm ihtiyaçlarını bünyede üretilen rafineri gazıyla karşılamalarına da yardımcı olacaktır.

ABD EPA son zamanlarda rafinerilerde çalıştırılan tüm kazanlar ve ısıtıcılarda katı ve sıvı yakıt kullanımını ortadan kaldırmak veya en aza indirmek için önemli şirketlerle şirket veya tesis seviyesinde birkaç uzlaşma anlaşması (Ortaklık Sivil Hükmi Uzlaşmalar veya Rıza Kararnameleri olarak bahsedilmekte) yaptı [25, Pham ve ark.2009]. Bu uzlaşma anlaşmalarına göre katı/sıvı yakıtların kullanımına sadece gaz kısıntısı dönemlerinde izin verilmekte.

Bu günlerde birkaç Avrupa rafinerisi de benzer çalışma şartları ile %500 gaza döndü.

Operasyonel veriler

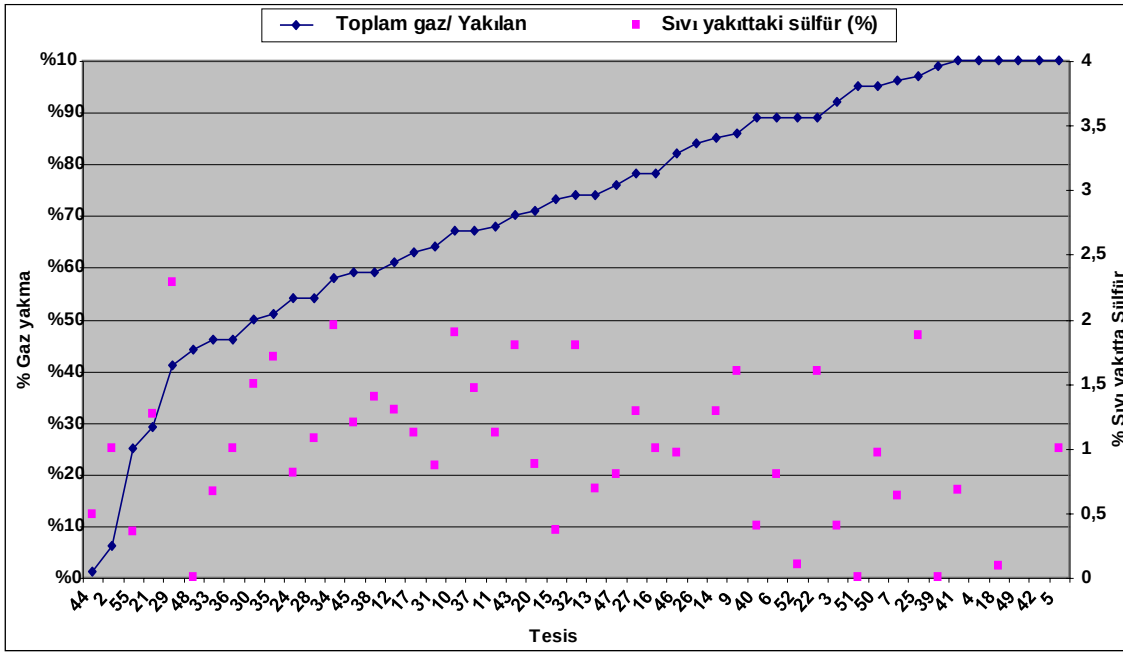
Şekil 4.32’de tesis enerji karışımında yakılan gaz yakıtların parçası ve 2007-2008 dönemi sırasında 55 Avrupa rafinerisinde elde edilen spesifik NO_x ve SO₂ emisyonlarının çok açık bir karşılaştırması gösterilmektedir.



Şekil 4.32: Bir Avrupa rafinerileri örneği için yakıt karışımı kısmı ve özgül NOX ve SO₂ emisyonları arasındaki ilişki

Şekil 4.33 Avrupa rafinerileri örneğinde enerji sisteminde gaz ve petrolün ilgili güncel kullanımını göstermektedir. 2008’deki bu verilerden gaz yakmanın ortalama yüzdesi %75 civarında ve sıvı petrol yakma %25’e yakındır. Petrol yakmak için karşılık gelen ortalama sülfür içeriği %1,06’dır.

Bu bilgiler sülfür dioksit emisyonları hakkında CONCAWE araştırması ile tutarlıdır [139, CONCAWE 6/11 2011] ve 1998’de %28,5 petrol kullanımından 2006’da %19,1’e bir azalma ve 2006’da %1,33 ortalama bir sülfür içeriği göstermektedir.



Şekil 4.33: 2008 TWG veri örneğinde gaz yakma ve yağ sülfür içeriği yüzdeleri

Ekonomi

Gaz yakıtı geçişin maliyeti 10 Mt/yıl kapasiteli bir rafineri için yılda 30 milyon EURO'yu bulabilecektir.

Akaryakıt yerine LPG'nin kullanılmasının yaklaşık sermaye maliyeti küçüktür (yeniden yakma) ve yaklaşık işletme maliyeti yakıtın tonu başına yılda 120 EURO'dur (LPG ve akaryakıt arasındaki maliyet farkı). Bununla birlikte, işletme maliyetleri mevsime ve LPG'nin piyasadaki fiyatına bağlı olarak büyük ölçüde değişkenlik gösterebilmektedir.

Akaryakıt yerine doğal gazın kullanılmasında tesisatın sermaye maliyeti yaklaşık 4 milyon GBP'dir. Yıllık işletme maliyeti ton başına 50 EURO'nun altındaki fiyatlardan başlayıp ton başına 100 EURO'nun üzerine çıkabilmektedir (doğal gaz ve akaryakıt arasındaki maliyet farkı). Yine, işletme maliyeti mevsime ve piyasanın durumuna bağlı olarak büyük ölçüde değişkenlik gösterebilmektedir. Tablo 4.60'da sunulan CONCAWE 6/11'den doğal gaza geçme için maliyet verileri (ıslak gaz yıkayıcıyla kıyaslama için) akaryakıt eşdeğerinin (FOE) yılı başına düşünülecek 75 – 150 EURO/t bir aralık göstermektedir.

Uygulamadaki itici güç

CO₂, NOX, SO₂ parçacık madde emisyonlarının azaltılması (metaller dahil).

Örnek fabrikalar

2008'De AB rafinerilerinin yarısı %75'ten fazla gaz yakma (RFG +NG) payına sahiptir.

Çok az Avrupa rafinerisi kendi enerji tedarikleri için %25'ten fazla ağır sıvı yakıtlara güvenmektedir.

Başvuru literatürü

[7, COM 2006], [64, CONCAWE 2010], [168, VROM 1999], [193, BMUJF 1999], [207, TWG 2001], [218, HMIP İngiltere 2000].

4.10.2.2 Rafineri yakıt gazının temizlenmesi

Tanım

Bazı rafineri yakıt gazları kaynaklarında sülfürsüz (ör: katalitik dönüştürme ve izomerleştirme proseslerinden) olabildikleri gibi kaynaklarında sülfür içerebilirler (diğer birçok proseste olduğu gibi; ör: ham petrol damıtma, parçalama, ve tüm hidrodesülfürizasyon prosesleri). Sülfür içerdikleri durumlarda, gaz akışları normalde, rafineri yakıt gazı sistemine salınmadan önce H_2S 'in giderilmesi için aminle arıtılır. Amin yıkayıcılar hakkında daha fazla bilgi Bölüm 4.23.5.1'te bulunabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Tablo 4.80 Bölüm 4.23.5.1'de gösterildiği gibi, aminle arıtılan rafineri yakıt gazları amin yıkayıcı basıncına göre 2 -15 ila 20 - 220 mg H_2S/Nm^3 aralığında olan seviyelerde kontrol edilebilir. Bu seviyeler H_2S 'de üst seviyenin 220 mg/ Nm^3 olduğu baca gazlarında ve %45 maksimum hidrojen içeriğini dikkate alarak %3 O_2 'de 5 - 35 mg/ Nm^3 aralığına yol açacaktır. [36, CONCAWE 4/09 2009].

Çapraz-medya etkileri

Amin yıkama sisteminde sıkışma olasılığı. Daha fazla bilgi Bölüm 4.23.5.1'de bulunabilir.

Operasyonel veriler

Bakınız Bölüm 4.23.5.1. 2010'da fırın ve kazan emisyonlarına konan SO_x standartlarını karşılamak için çeşitli ABD rafinerisinde rafineri yakıt gazlarının aminle temizlenmesi 25-35 ppmv'nin altına (yıllık ortalama) ayarlandı [25, Pham ve ark. 2009] .

Yakıt gazının merkaptan (termal parçalama prosesinden) veya amin yıkayıcılarla giderilemeyen COS (FCC ve esnek koklaştırma ünitelerinden, bakınız Bölüm 4.7.8.4) içerebileceği kaydedilmelidir.

CONCAWE 04/09 RFGnin kompozisyonunun baca gazında ölçülen SO_2 konsantrasyonunu (S-olmayan bileşikler) etkilediğini saptadı. Bir RFG'nin tam yanma ürünleri CO_2 , H_2O ve SO_2 ve N_2 ve yanma havasından kalan O_2 'dir. Baca gazında SO_2 ölçüldüğünde bu *kuru bir temelde* yapılır. *Su buharı* hacmi *çıkartılır* ve bu nedenle SO_2 konsantrasyonu daha yüksektir. RFG esasen hidrojen ve hafif hidrokarbonlardan (C_1 , C_2 , C_3) oluşur ve sonuç olarak yandığında su üretilir.

Amin arıtma ve/veya harmanlama ile elde edilen RFG'deki sabit bir H_2S konsantrasyonu için RFG'nin kompozisyonuna bağlı olarak (S-olmayan bileşikler) yanma sırasında su oluşmasından dolayı bacada farklı bir SO_2 konsantrasyonu ölçülecektir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

Bakınız Bölüm 4.23.5.1.

Uygulamadaki itici güç

Rafinerinin baca gazının sülfür içeriğini azaltmak için.

Örnek fabrikalar

Rafineri yakıt gazının amin yıkayıcılarda arıtılması tüm rafinerilerde yaygın olarak kullanılır.

Başvuru literatürü

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [221, İtalya 2000].

4.10.2.3 Sıvı rafineri yakıtlarının hidro-arıtmadan geçirilmesi

Tanım

Rafinerilerde kullanılan nitrojen, sülfür, partikül maddelerin ve metallerin içeriği, rafineride kullanılan ham petrole ve bu maddelerin içinden geçtikleri proses ünitelerine göre belirlenmektedir. Sıvı rafineri yakıtı akışları, ham petrol damıtma üniteleri, vakumlu damıtma, ısı parçalama, katalitik parçalama ve artık maddelerin hidro-parçalamadan geçirilmesi gibi çeşitli proseslerden kaynaklanmaktadır. Bunlardan sonuncusu hariç olmak üzere, bu artık maddelerin sülfür içeriği sadece besleme stokunun seçimi ile kontrol edilebilmektedir. Genel olarak, sıvı rafineri yakıtı yukarıda sayılan fraksiyonlardan birini ya da birkaçını içerebilmekte olup sülfür içeriği ise büyük ölçüde değişkenlik gösterebilmektedir. Tablo 4.37’de sıvı rafineri yakıtı olarak kullanılmaya uygun farklı fraksiyonların sülfür içeriği gösterilmektedir.

Tablo 4.37: Sıvı rafineri yakıtları olarak kullanılmaya uygun fraksiyonların sülfür, nitrojen ve metal içeriği

Sıvı rafineri yakıtı olarak kullanılması uygun fraksiyon	Ham petrolün menşei	S (%)	N (%)	Metal içeriği (%)
Atmosferik artık	Kuzey denizi	0,6 – 1,1	0,03– 0,32	0,03– 0,06
Atmosferik artık	Orta Doğu	2,3– 4,4		0,04– 0,06
Vakum artığı	Kuzey denizi	1,1– 1,8	0,18– 0,58	
Vakum artığı	Orta Doğu	3,6– 6,1		0,07– 0,13
Parçalanmış kalıntı	Orta Doğu	3,5– 6,5		

Yakıtların hidro-arıtmadan geçirilmesi rafineri fraksiyonlarının sülfür, nitrojen ve metal içeriğini azaltabilmektedir. Sıvı yakıtların hidro-arıtmadan geçirilmesi ise sülfür içeriğini %0,03 – 1’e kadar düşürebilmektedir. Hidro-arıtmalar hakkında daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 2,13. Bu teknik beslemenin kullanılmadan önce artıldığı bir ön-yanma işlemidir.

Elde edilen çevre faydaları

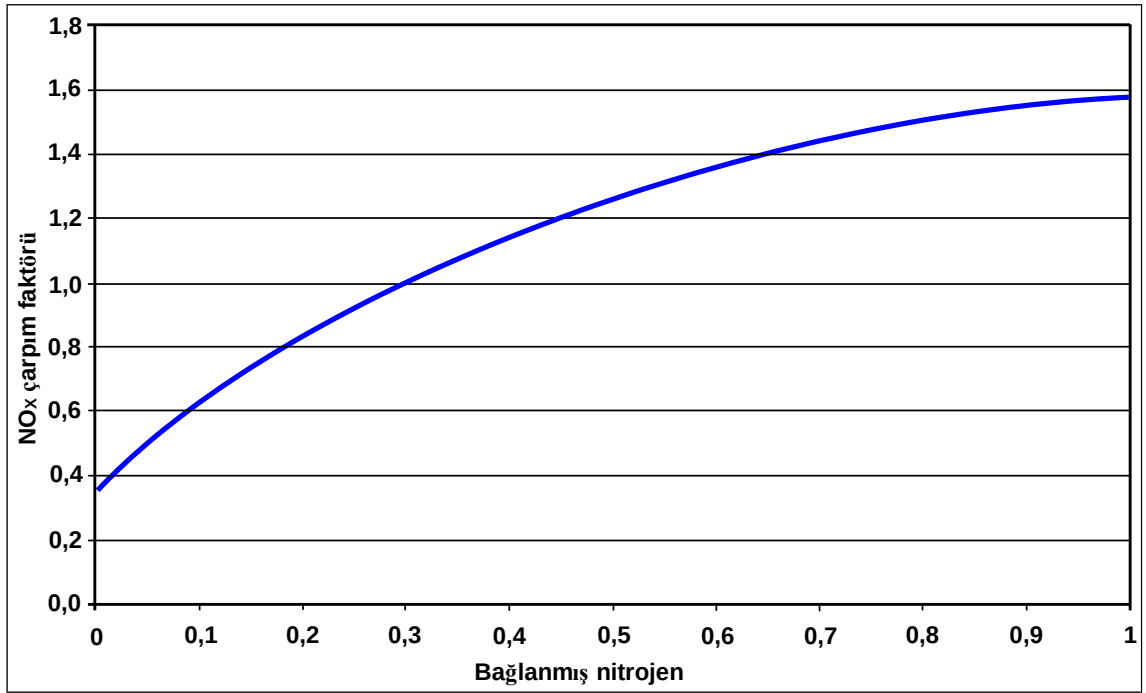
Yakıt beslemelerinin hidro-arıtmadan geçirilmesi beslenen nitrojen, sülfür ve metal içeriğini azaltmakta olup bu da SO₂, NO_x ve partikül madde emisyonlarının azaltılması anlamına gelmektedir. %1 ya da altında sülfür içeriğine sahip akaryakıt kullanımına geçilmesinin Birleşik Krallıkta rafinerilerde SO₂ emisyonlarının %19 - 64 oranında azaltılmasını sağlayabildiği hesaplanmıştır. Düşük sülfürlü yakıtı geçilmesinin sağladığı bir diğer avantaj ise çiy noktası korozyonunun en aza indirgenmesi veya bir sorun olmaktan çıkması nedeniyle baca gazı istifindeki ısı kayıplarının azalmasıdır (ısı eşanjörlerinin sayısının ya da ısı alışveriş yüzeylerinin artırılması için yatırım yapılması gereklidir).

Çapraz-medya etkileri

Yakıtların hidro-arıtmadan geçirilmesi hidrojen tüketen ve sonucunda artan CO₂ emisyonlarına yol açan oldukça enerji yoğun bir prosestir. Ayrıca, akışkan atık su ve su (kullanılan katalizör) oluşmaktadır (bakınız Bölüm 3.13).

Operasyonel veriler

Ağır akaryakıtın bağlı nitrojen içeriğinin bir işlevi olarak NO_x emisyonlarının ayarlanma faktörleri literatürde bulunmaktadır. Bu konu hakkında iyi tanınan bir başvuru Hollanda yetkili makamlarınca 1987’de yayınlanan bir kılavuz belge olan ‘Besluit Emissie-Eissen Stookinstallaties Milieubeheer A’ (BEES)’te sağlanmıştır. BEES raporunda önerilen karşılama faktörü (sadece mevcut kuruluşlar için geçerli) Şekil 4.34’te gösterilmiştir.



Şekil 4.34: Bağlı nitrojen konsantrasyonunun fuel oil yakmadan NOX emisyonları üzerinde etkisi

Hidro-arıtmanın performansı ve tüketimi hakkında diğer bilgiler Bölüm 2.13 ve 3.13'te bulunabilir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

Yoğun olarak uygulanan bir hidro-arıtma işlemi oldukça pahalıdır ve sıvı rafineri yakıtının maliyetini artırmaktadır. Tablo 4.38 4.14'te sıvı rafineri yakıtı desülfürizasyon prosesinin örnek maliyeti göstermektedir.

Tablo 4.38: Bir sıvı rafinerisi yakıtında sülfür giderimin maliyeti

Rafinerinin kapasitesi	5 Mt/yıl
Rafineride kullanılan yakıt	120 000 t/yıl sıvı rafineri yakıtı 180 000 t/yıl rafineri yakıt gazı
Yayılan baca gazının hacmi	$1,68 \times 10^9$ Nm ³ /yıl
Sülfür emisyonu	5000 mg/Nm ³ (%3 S içeren sıvı rafineri yakıtları için) 8400 t/yıl (Hidro-arıtmalı 750 mg/Nm ³)
Sülfür giderme verimliliği	%85'e kadar
Yatırım Maliyetler (EURO)	100 – 300 Milyon
İşletim maliyeti (EURO/ yıl)	20 – 50 Milyon

Uygulamadaki itici güç

Rafineri konfigürasyonlarının optimizasyonu.

Örnek fabrikalar

Rafineriler tarafından yakılan rafineri gazının miktarı sıvı yakıtla karşılaştırıldığında, yakılan megawatt cinsinden tipik olarak %60 rafineri gazından ve %40 sıvı rafineri yakıtından oluşmaktadır. Bununla birlikte, Birleşik Krallık'taki 1996 yılına ait resmi kayıtlardan alınan veriler bazı rafinerilerde yakılan akaryakıtın miktarının %60'a yaklaşabildiğini göstermektedir.

Başvuru literatürü

[36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [168, VROM 1999], [192, Ademe 2001], [218, HMIP İngiltere 2000].

4.10.3 Enerji üretim teknikleri

Rafinerilerde bulunan tüm enerji üretim teknikleri bu bölümün kapsamına dahil edilmiştir. Bununla birlikte, her bir teknikten kaynaklanan emisyon seviyeleri, bu bölüme sadece iyi performans seviyeleri dahil edilmiş olduğu için bu belgenin 3. Bölümünde yer alan emisyon seviyelerinden farklıdır. Bu enerji üretim tekniklerinden kaynaklanan emisyonların önlenmesine yönelik teknikler de bu bölüme dahil edilmiştir.

4.10.3.1 Fafinerilerde bulunan

Tanım

Fırınlara ve kazanlarla ilgili olarak bu bölümde göz önünde bulundurulacak birincil tedbirler şunlardır: (ayrıca bakınız LCP MET-Ref [7, COM 2006]):

- Fırının verimliliğini büyük ölçüde (%5'ten fazla) artıracak olan yanma havası ön ısıtıcılarının monte edilmesi.
- İşlem değişkenlerinin ileri düzeyde kontrol edilmesiyle fırın çalışmasının optimize edilmesi ve böylelikle de yanma veriminin artırılması (Yakıt karışımları için hava/yakıt oranı, fazla havanın optimize edilmesiyle hassas ısı kayıplarının önlenmesi).
- İyi denetim sistemleriyle yüksek ısı verimliliğinde ısıtıcı/kazan tasarımlarından yararlanılması (ör: oksijen düzeltmesi).
- Işınım ya da egzoz gazıyla gerçekleşen ısı kayıplarının en aza indirilmesi (ör: yanmamış gazlardan (H_2 , CO) ya da yanmamış artıklardan kaynaklı ısı kayıplarının en aza indirilmesi yani ateşleme kayıplarının).
- Yanma optimizasyonu için baca gazının sıcaklığının ve O_2 derişiminin sürekli olarak izlenmesi. Ayrıca CO'nun izlenmesi de değerlendirilebilecektir.
- Yüksek kazan basıncını korumak.
- Kazanlara yüklenen yakıtın önceden ısıtılması.
- Kazan besleme suyunun buharla önceden ısıtılması (Ayrıca bakınız Bölüm 4.10.3.2).
- Egzoz gazının yüzeyler üzerinde yoğunlaşmasının önlenmesi.
- Yüksek verimli pompaların, havalandırma deliklerinin ve diğer ekipmanların ihtiyaçlarının en aza indirilmesi.
- Yanma koşullarının optimizasyonu.
- CO emisyonlarının kontrol alınmasına yönelik teknikler şunlardır:
 - İyi işletim ve denetim
 - İkincil ısıtmada sıvı yakıtın sabit dağıtımı
 - Egzoz gazlarının iyi bir biçimde karıştırılması
 - Katalitik son yakma.
- Düzenli bağlı sıcak tüp kazınması ve sıcak konveksiyon temizliği (kuru işlem).
- Sıvı yakıt veya karışık yakma için ısıtma yüzeylerinin düzenli temizliği (kurum üfleme).
- Oksidasyona karşı veya taş oluşumunu önlemek için proses tüpü korunması için seramik kaplamalar.
- Radyan ısı transferinin iyileştirilmesi için yüksek salıcılıkta refrakterler, örneğin seramik kaplama uygulayarak.

Elde edilen çevre faydaları

Tablo 4.39 - 4.46'da fırınlarda ve kazanlarda her bir hava kirletici madde için birincil tedbirler uygulandığında erişilebilen emisyon seviyeleri verilmiştir. . Düşük NO_x, baca gazı desülfürizasyon vb. diğer tedbirler bu bölümün ilerleyen kısımlarında incelenecektir. Bu tablolarda verilen değerler aksi belirtilmediği sürece, sürekli işletimde erişilebilen mg/Nm³ cinsinden ifade edilmiş olup (yarım saatlik ortalama değerler) atık gazda %3'lük bir oksijen hacmi baz alınmıştır. Gaz için aşağıda verilen aralıkların alt ucunda yer alan değerler doğal gaz yakan tesislere aittir. Sıvı rafineri yakıtı ısı parçalanmış, vakum artığı, vb.'dan bahsetmektedir.

Tablo 4.39: Optimal brülöre ve tasarıma sahip fırınlardan ve kazanlardan yayılması beklenen CO emisyonları

Kaynak	Gaz	Sıvı rafineri yakıtı(*)
Proses fırınları	5– 80	20– 100
Kazan	5– 80	20– 100
Motorlar	10– 150	
(*) Sıvı yakmak için 50 mg/Nm ³ 'ün altında bir konsantrasyon seviyesi yeterli tutma zamanı ile 800 °C'nin üstünde sıcaklıklarda elde edilebilir. Kaynak: [228, TWG 2000]		

Tablo 4.40: Optimal brülöre ve tasarıma sahip fırınlardan ve kazanlardan yayılması beklenen NO emisyonları

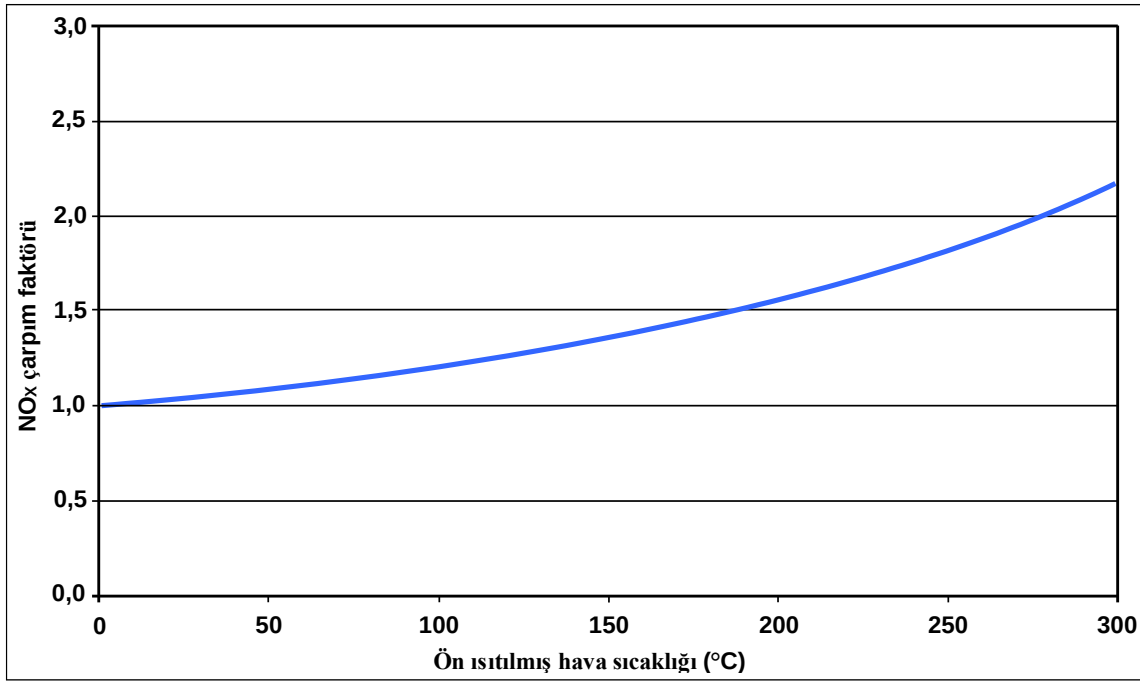
Kaynak	Gaz	Sıvı rafineri yakıtı	
		%0,3 N	%0,8 N
Proses fırınları	80 – 120 ⁽¹⁾	280- 450	280– 450
Kazan	250 Bazı durumlarda eski Teçhizatlar Yeniden donatma ⁽²⁾	300– 450	350– 600
Motorlar	250– 400	Uygulana maz	Uygulana maz
(1) TWG 2010 veri koleksiyonu (karışık yakma için Tablo 4.46'ya bakınız). Hem yakma optimizasyonu hem de brülör tasarımını içeren birkaç faktör sonucu beklenen emisyonlar. (2) TWG 2010 veri koleksiyonu anket numarası 14 (bakınız Tablo 4.46)			

Tablo 4.41: Optimal brülöre ve tasarıma sahip fırınlardan ve kazanlardan yayılması beklenen parçacık madde emisyonları

Kaynak	Gaz	Sıvı rafineri yakıtı
Kazanlar ve fırınlar	<1	20– 250

Çapraz-medya etkileri

Hava ısıtıcılar tipik olarak NO_x oluşumunu artırmaktadır. Ön ısıtılmalı hava sıcaklığının bir fonksiyonu olarak NO_x emisyonlarının ayarlanma faktörleri literatürde bulunmaktadır. Bu konu hakkında iyi tanınan bir başvuru Hollanda makamlarınca 1987'de yayınlanan bir kılavuz belge olan 'Besluit Emissie-Eissen Stookinstallaties Milieubeheer A' (BEES)'te sağlanmıştır. BEES'te önerilen karşılama faktörü (sadece mevcut kuruluşlar için geçerli) Şekil 4.35'te gösterilmiştir.



Şekil 4.35: Havayı ön ısıtmanın yakıt gazı yakmadan NO_x emisyonlarının üzerindeki etkisi (sadece mevcut tesislerde geçerli)

Bu faktör doğrudan rafineri yakıt gazı ile yakılan ünitelere uygulanır ve sadece termal NO_x üretimindeki artışı ele alır. Akaryakıt veya karışık sıvı/gaz yakıt yakma durumunda yakıt nitrojen dönüştürmeden dolayı NO_x artışını çift sayma endişesinden kaçınmak için bu faktör ilk önce bağlı yakıt nitrojeni sıfıra (bakınız Şekil 4.34 , Bölüm 4.10.2.3), ayarladıktan sonra uygulanmalıdır.

Operasyonel veriler

Doğrudan doğruya gaz yakan ısıtıcılar ve kazanlar normalde %85'in üzerinde ısı verimlilik oranlarına ulaşabilmektedir. Hava ön ısıtması uygulandığında ve yanma ürünleri (baca gazı) çiyleşme noktasına yakın bir değere kadar soğutulduğunda, ısı verimlilik %90- 93 kadar yüksek olabilir.

Mevcut proses fırını tüplerine yeniden seramik kaplama yapıldıktan sonra %3 civarında yakıtta ortalama bir azalma elde edilmiştir (örneğin katalitik reformasyon ve vakum damıtma fırınları). Buhar düzeltici fırını duvarlarının mevcut refrakterlerine yüksek salıcılıkta seramik kaplama uygulandıktan sonra da %2'lik bir azalma görülmüştür. Her iki durumda da ilişkili NO_x emisyonu azalmasının geleneksel brülörlerle donatılmış fırınlar için %30 ve düşük NO_x brülörler ile donatılmış olanlar için %5 olduğu tahmin edilmektedir.

Uygulanabilirlik

Bu bölümde bahsedilen tekniklerin çoğu genellikle uygulanabilir. Ancak mevcut üniteleri yeniden donatmanın uygulanabilirliğindeki bazı kısıtlamalar dikkate alınmalıdır. Seramik kaplama durumunda %100 ağır sıvı yakıtla yakılan fırınları bu teknikle yeniden donatmak tavsiye edilmez.

Ekonomi

0,5 Mt/yıllık katalitik reformasyon fırınının ve 2,1 Mt/yıllık bir vakum damıtma fırınının refrakter duvarlarını ve tüplerini seramik kaplama ile yeniden donatmak fırın başına 0,2 - 0,4 milyon EURO'ya mal olur (2004). İlgili geri ödeme zamanı artan üretkenlik (kapasite ve/veya devir çalışma uzunluğu) için altı ay ve tamamen enerji tüketimi bahis konusu olduğunda iki yıl olarak tahmin edildi.

Uygulamadaki itici güç

Enerji tüketimi ve ısı ve buhar üretimi gerektiren proseslerden emisyonların azaltılması.

Örnek fabrikalar

Bu bölümde bahsedilen tüm teknikler tüm dünyada işletilen sayısız proses fırınında yaygın olarak kullanılmaktadır. Tüp ve/veya refrakter seramik kaplama durumunda Avustralya, Kanada, Almanya, İtalya, Meksiko, Japonya ve ABD’de 2000’den bu yana 30’dan fazla proses fırını işlenmiştir.

Başvuru literatürü

[7, COM 2006], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [177, WRA 1999], [193, BMUJF 1999], [207, TWG 2001], [221, İtalya 2000], [Anket n° 25].

4.10.3.2 Gaz tt n° 25].**Tanım**

Gaz türbinlerinin bir tanımı LCP MET-Ref’te bulunabilir [7, COM 2006]. Kısa bir açıklanması Bölüm 2.10’da bulunabilir. Havaya salınan emisyonları azaltmak için gaz türbinlerinde uygulanabilen tekniklerden bazıları aşağıda sıralanmıştır:

- Buhar enjeksiyonu
- gaz türbinlerinde yanma havası olarak egzoz gazının kullanılması
- su buharının optimize bir biçimde elektrik enerjisine dönüştürülmesi (buhar türbininde mümkün olabilen en yüksek basınç farkı, su buharının yüksek sıcaklık ve basınçla üretilmesi, bu buharının çok kademeli olarak yeniden ısıtılması)
- kuru düşük NO_x brülörleri gibi diğer birincil teknikler aşağıdaki kısımlarda yer almaktadır (Bölüm 4.10.4.1 - 4.10.4.3);
- örneğin türbin tasarımının optimize edilmesiyle yüksek verimlilikte türbinlerin kullanılması, geri basınç türbinindeki çıkış buhar basıncının teknik olarak mümkün olabildiğinde düşürülmesi.

Elde edilen çevre faydaları

Tablo 4.42 gaz türbinleri için birincil önlemlerin uygulanmasından elde edilebilecek emisyon seviyelerini özetlemektedir.

Tablo 4.42: Birincil teknikle gaz türbinlerinden beklenen havaya emisyonlar

Kirletici	Gaz ⁽¹⁾ (mg/Nm ³)	Sıvı rafineri yakıtı ⁽²⁾ (mg/Nm ₃)
CO	5– 100	<50
(NO ₂ olarak) NO _x 15 % O ₂ ’de	20-50 (yeni türbinler) 20-90 (mevcut türbinler ⁽³⁾)	200 (su enjeksiyonu ile)
Parçacık maddeler (%15 O ₂ ’de)		Azaltma ile <5 – 30
(1) Daha düşük aralık doğal gaz yakılmasıyla ilişkilidir. (2) Gaz yağı/ jet yağı (3) Daha düşük aralık kuru düşük-NO _x brülörleri (DLN) ile. Kaynak: [7, COM 2006]		

Örneğin SCR ile NO_x emisyonlarını 65 mg/Nm kadar düşüğe indirmek için ek önlemler de mevcut gaz türbinleri için olanak dahilindedir. Bakınız Bölüm 4.10.4.7.

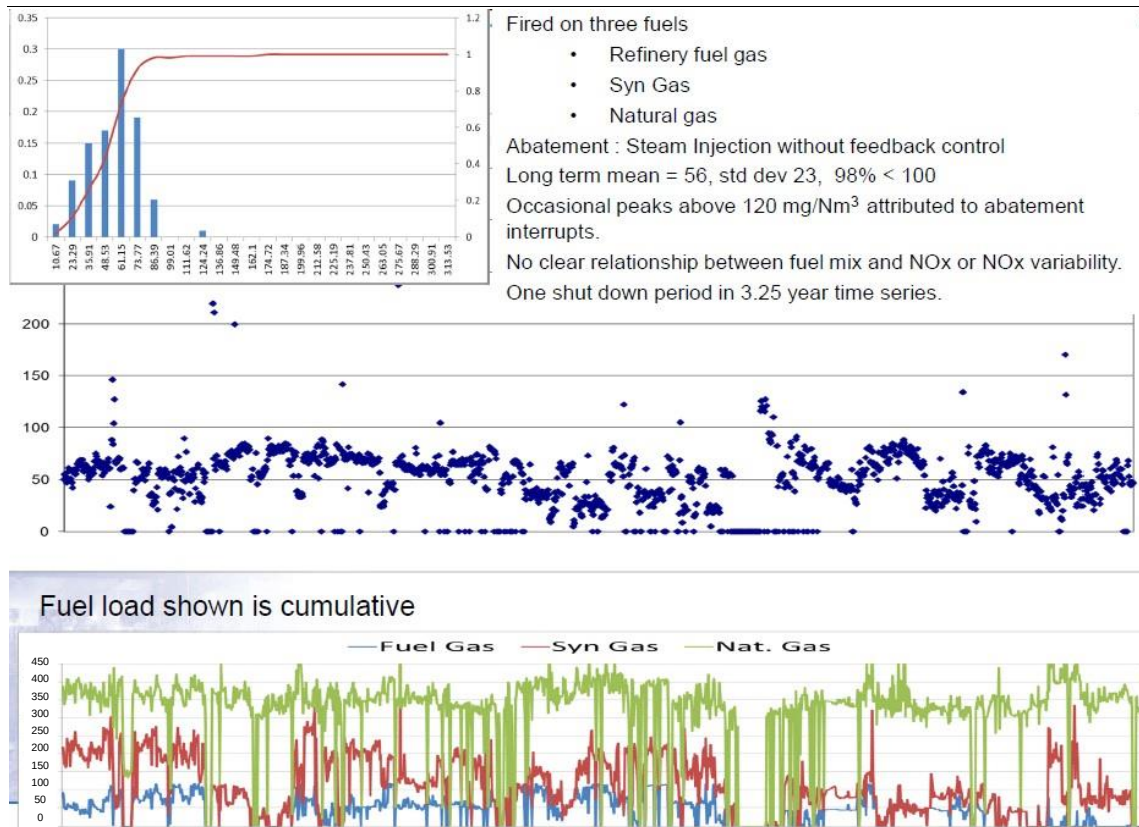
Çevre performansı ve operasyonel veriler

Tablo 4.43 Avrupa’da işletilen ve en azından daha önce anlatılan NO_x azaltma tekniklerinden birini kullanan bazı gaz türbinlerinde elde edilen emisyon değerlerini göstermektedir.

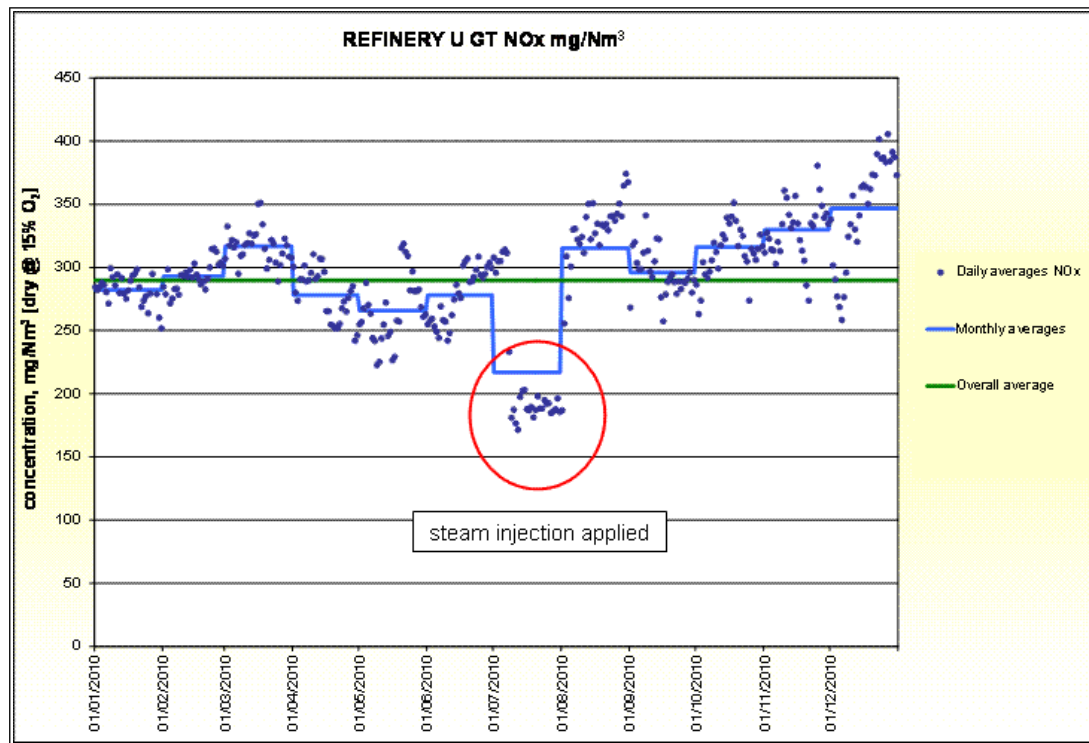
Bu veriler Avrupa'daki birkaç rafineri gaz türbininden sürekli izlemeyle görülmüş aylık minimum ve maksimum NO_x konsantrasyonları (%15 O₂ seviyesinde) halen uygulanan teknikler ve çalışma şartlarını göstermektedir. [145, TWG CONCAWE 2012]

Tablo 4.43: Gaz türbinlerinden NOX emisyonları - Avrupa rafinerileri örneğinden veriler

Rafineri Koku	NOX Aylık minimum	NOX Aylık maksimum	Uygulanan teknikler - Operasyonel şartlar
J2	40	70	
P	52	75	Buhar enjeksiyonu, FCCU çıkış gazında yakılan
J1	40	80	Buhar enjeksiyonu, RFG sentez gazı, NG karışım değişiklikleri
F	85	95	Buhar enjeksiyonu, veri süresi sırasında NG yakmakta
K	80	110	Buhar enjeksiyonu takviye sağlama amaçlı uygulama (yüksek yük faktörü değişikliği)
S	95	110	RFG/ Ng'de yakılan dört küçük 6 MW türbin
M	110	120	SCR takılmış RFG yakan
H	85	135	Dönem içinde buhar enjeksiyonu değişti. NG/RFG/ orta damıtıkla yakıldı
V	130	160	Buhar enjeksiyonu, NG %96) + RFG karışımı - NOX emisyonu işlenen ham petrolden etkilenmiştir
W1	230	340	Kısmi yük operasyonu: 150 mg/Nm ³
NB: Tüm konsantrasyon değerleri %15 O ₂ içeriğinde mg/Nm ³ olarak ifade edilmiştir. Kaynak: [145, TWG CONCAWE 2012]			



Şekil 4.36: Üç yakıt kullanan gaz tribünlerinden havaya emisyonların günlük değişimleri (örnek rafineri J-GT A -170 MW'den)



Şekil 4.37: Doğal gaz ve rafineri yakıt gazı (%75 RFG) ile çalışan bir gaz türbinine buhar enjeksiyonu uygulamanın etkisi (75 % RFG)

Çapraz-medya etkileri

Buhar enjeksiyonu tipik olarak daha yüksek CO ve hidrokarbon emisyonları üretir. Rafineride mevcut değilse buhar üretilmelidir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir Buhar enjeksiyonu yüksek hidrojen (H₂) içeren yakıtlar kullanılan yerlerde özellikle uygulanabilir. [145, TWG CONCAWE 2012], [266, Chiesa ve ark. 2003].

Ekonomi

85 MW_e kapasiteli bir türbine buhar enjeksiyonu uygulanmıştır. Kontrolsüz NO_x emisyonları 500 mg/Nm³, %15 O₂'de seviyesinden 50 - 80 mg/Nm³, %15 O₂'de seviyesine düşmüştür. Yatırım Maliyetler (1998): 3,4 milyon EURO (buhar üretme maliyeti dahil) İşletme maliyeti: 0,8 milyon EURO (sermaye maliyeti hariç)

Uygulamadaki itici güç

Elektrik üretimi için kullanılan proses tekniği.

Örnek fabrikalar

Rafinerilerde birçok örnek vardır. Bazı rafineriler rafineri için buhar ve enerji üretmek için tasarlanmış kombine çevrimli gaz türbinleri (CCGT) tesis etmişlerdir ya da tesis etme aşamasındadırlar. Bu yeniden yapılandırmalar işletme maliyetlerini azaltmak ve diğer elektrik jeneratörlerine olan bağımlılığı azaltmak için kısmen ya da tümüyle yağ yakıtlı eski kazan ünitenin değiştirilmesiyle gerçekleştirilmektedir. Qatargas LNG tesisinde (Katar) altı gaz türbinini yükseltmek için yeni bir örnek (Aralık 2011) 25 ppm (<50 mg/Nm³) emisyon seviyelerini elde etmek için tasarlanmış kuru bir düşük-NO_x sistem göstermektedir.

Başvuru literatürü

[7, COM 2006], [145, TWG CONCAWE 2012], [151, Sema, Sofres 1991], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [266, Chiesa ve ark. 2003].

4.10.3.3 Birleşik ısı ve enerji santralleri (CHP)

Tanım

Kısa bir açıklanması Bölüm 2.10'da bulunabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Rafineri ile Diğer Elektrik Jeneratörlerinin birleştirildiği durumlarda (OPG), enerji tüketimi ve CO₂ emisyonları CHP konseptinin uygulanmasıyla azaltılmaktadır. OPG'de yakıt tüketimi ve ilgili tüm emisyonlar azalmakla birlikte rafineride, yakıt tüketimi ve emisyonlar artabilecektir. Kendi buharını ve elektriğini üreten (OPG'den satın alım yapmayan) bir rafineri artırılmış) orta üretimden yararlanabilir. Bu durumlarda, rafinerideki yakıt tüketiminin azalacak ve buna bağlı olarak ilgili emisyonların da azalacaktır.

Çapraz-medya etkileri

Hiçbir çapraz medya etkisi saptanmamıştır.

Operasyonel veriler

Birçok türbin alev stabilizasyonunu kesin olarak temin etmek için yakıt karışımını belirli bir oranda sabit tutmaya ihtiyaç duymaktadır ve temel olarak doğal gaz yakacak biçimde tasarlanmıştır. Rafineri yakıt gazı bileşenleri, hidro-arıtma ünitesinin geçici olarak kapatıldığı ve bunun bir sonucu olarak da hidrojen fazlasının yakıt gazı sistemine gönderildiği durumlarda olduğu gibi fazladan hidrojen oluştuğunda büyük ölçüde değişiklik arz edebilmektedir. Bununla birlikte, bu sorunlar yakıttaki hidrojenin yaklaşık olarak %70'le sınırlandırılmasıyla aşılabilmektedir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak uygulanabilir. Buhar ve enerjinin birlikte üretilmesi konsepti aynı zamanda, örneğin sıvı rafineri yakıtı gibi yakıtlar yakmakta olan brülörler için de uygulanabilir. Bu kazanlar yüksek

basıncılı buhar üretecek ve basıncın bir genişletirici/turbo-jeneratör üzerinde azalmasına olanak verecek biçimde tasarımlanabilmektedir. Ekonomizerler ve hava-yakıt kontrolü de birleşik ısı ve enerji santrallerinde uygulanabilen tekniklerdendir.

Uygulamadaki itici güç

Rafineri içinde veya dışında kullanılacak buharın ve enerjinin üretilmesi için.

Örnek fabrikalar

Bazı rafineriler rafineri için buhar ve enerji üretmek için tasarımlanmış kombine çevrimli gaz türbini (CCGT) veya Kombine Isı ve Enerji tesisi (CHP) tesis etmişlerdir ya da tesis etme aşamasındadırlar. Bu yeniden yapılandırmalar işletme maliyetlerini azaltmak ve diğer elektrik jeneratörlerine olan bağımlılığı azaltmak için kısmen ya da tümüyle yağ yakıtlı eski kazan ünitenin değiştirilmesiyle gerçekleştirilmektedir.

Başvuru literatürü

[168, VROM 1999].

4.10.3.4 Ağır yağların veya kok kömürünün gazlaştırılması (IGCC)

Tanım

Entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) de düşük dereceli yakıt türlerinden mümkün olabilen en yüksek dönüştürme verimi ile buhar, hidrojen (tercihi) (bakınız Bölüm 2.14) ve elektrik enerjisi üretmek için uygulanan bir diğer tekniktir. Daha fazla bilgi Bölüm 2.10'da bulunabilir.

Elde edilen çevre faydaları

Bu proste üretilen sentez gazı %0,01 - 0,05 aralığında düşük bir sülfür içeriğine sahip olup hidrojen ya da kimyasal üretiminde rafineri yakıt gazı olarak kullanılabilir. Kurum parçacıkları içeren su filtrelenmekte ve filtre keki kontrollü bir yanma prosesine tabi tutulmaktadır. Bu proses ilkesel olarak oto-termik olup yanma ısısı filtre kekinin nem içeriğini buharlaştırmak için yeterli seviyededir.

IGCC enerji hidrojen ve buhar üretiminde kullanılabilen yüksek seviyede entegre olmuş ve etkili bir prosestir. Ayrıca, bu proses ilkesel olarak, rafineri çamurlarının beslemenin %1'inden daha az olması koşuluyla ağır artıklar ve besleme stokları ve hatta rafineri çamurları için kabul edilebilir bir çıkış değeri sağlamaktadır. Sıcak gazlı temizleme sistemleri sistemin verimliliğini artırma ve sistem maliyetlerini azaltma potansiyeline sahiptir. Bu sistemle erişilebilen atmosfere salınan emisyon seviyeleri şöyledir: SO₂: 50 mg/Nm³, NO_x: %3 O₂'de 65 mg/Nm³, Parçacık maddeler: 5 mg/Nm³ ve karbon monoksit: 10 – 30 mg/Nm³.

IGCC sisteminden kaynaklanan emisyonlar, konvansiyonel enerji/buhar santralleriyle karşılaştırıldığında belirgin bir azalma göstermektedir. Rafineri egzoz gazındaki SO₂ derişimi %80 oranında azalmakta olsa da CO₂ emisyonları artmaktadır.

Rafinerilerin yakıt ihtiyaçlarını karşılamak için yan ürünlerin ve artık akışların kullanılması sadece maliyet etkin olmakla kalmamakta aynı zamanda, diğer türlü enerji geri kazanımı olmaksızın gaz yakma bacasında yakılacak olan atık rafineri akışlarını değerlendirerek çevresel açıdan da faydalı bir uygulamadır.

Çapraz-medya etkileri

Bazı durumlarda, oluşan düşük kalorili gazın yakılmasında bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Sulu akışkan atık normalde rafinerinin mevcut atık su arıtma tesisine gönderilmektedir. Bu akışkan atık V, Cr ya da Ni ve PAHlar gibi önemli miktarlarda metal içerebilmektedir.

Operasyonel veriler

Gazlaştırma proseslerinin yan gereksinimleri 1800 - 4900 kW/t enerji ve 1140 kg/t buhar tüketimidir. Oluşan kurum küttele yaklaşık %50 – 75'lik V₂O₅ artığı şeklinde olup metal arıtma tesislerine satılabilmektedir. IGCC kompleksi aynı zamanda, soğutma suyu (büyük ölçekli kullanıcılar için açık deniz suyu devreli karma sistem ve diğer kullanıcılar için kapalı bir temiz su devresi), ham su, hava, nitrojen, su ve yakıt gazı şebekeleri, yangın söndürme, gaz yakma bacası,

Bölüm 4

depolama, elektrik dağıtımı, binalar vb. de dahil olmak üzere gerekli tüm yardımcı sistemlerle teçhiz edilmektedir.

IGCC, farklı bölümler arasındaki entegrasyonun seviyesine bağlı olarak devreye alma, devreden çıkarma ve kısmi yükte işletimde yüksek seviyede esneklik sağlayan bir teknolojidir. Tipik olarak, ısı alışverişi sağlayan ekipmanların kullanıldığı sistemler, söndürmeli soğutma yönteminin kullanıldığı sistemlere kıyasla daha yüksek verimli olsa da ısı alışverişine dayalı sistemin sermaye maliyeti daha yüksektir ve arızalanma riski mevcuttur. Kurumun ve filtre kekinin elleçlenmesi, artık maddenin toksik özellikte olması nedeniyle (%80 nem oranına sahip) toz oluşumundan kaçınmak için dikkatli bir biçimde yapılmalıdır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik, besleme hidro-arıtmasından yararlanılarak sülfür giderme işlemine alternatif bir yaklaşım olarak görülebilir (bakınız Bölüm 4.10.2.3). Normal rafineri işletimi sırasında, IGCC tesisinin gazlaştırma üniteleri neredeyse tüm rafineri artıklarını (atmosferik artıklar, vakum artıkları, visbroken ya da ısı katranlar vb.) ısıya ve enerjiye dönüştürebilmektedir. Bu besleme stokları yüksek bir sülfür içeriğine sahiptir.

Ekonomi

Tablo 4.44 Avrupa'daki rafinerilerde uygulanan iki örnek IGCC tesisinin ekonomik boyutu gösterilmektedir.

Tablo 4.44: Avrupa rafinerilerindeki iki IGCC tesisinin ekonomisi

Rafineri kapasitesi		Mt/yıl
Rafineride kullanılan yakıt	120 000 sıvı 180 000 gaz	t/yıl
Rafineride üretilen baca gazının hacmi	$1,68 \times 10^9$	Nm ³ /yıl
IGCC uygulamasından önce SOX emisyonları (SO ₂ olarak)	5000 (%3 S'lü Sıvı rafineri yakıtları için ⁹)	mg/Nm ³
SO _x emisyon yükü	8 400	t/yıl
Gaz yakıtın sülfür içeriği cinsinden ölçülen proses verimi	0,01	%
Yatırım maliyeti	200– 400	(EURO milyon)
İşletim maliyeti	20– 40	EURO milyon/yıl

IGCC'nin boyu	280	MW
Net birleşik üretim verimi	47,2	%
Yatırım maliyeti	648	(EURO milyon)
Kullanılan besleme stokunun özellikleri	Yoğunluk: 1,05– 1,1	kg/m ³
	Vizkozite: 100 – 3 500	150 °C'de cts
	Sülfür: 3,5– 7	%
	Metaller: 300– 800	ppm
	Isıtma değeri: 8 800 – 9 200	kcal/kg

Örnek fabrika(lar)

IGCC konsepti bu itibarla enerji istasyonlarında kullanılan oldukça yeni bir teknolojik uygulamadır. Bir IGCC tesisinin ana bölümleri olan Gazlaştırma, Hava Ayırma, Gaz Temizleme ve Kombine Çevrim üniteleri daha önce farklı uygulamalar için ve farklı besleme stoklarıyla kullanılmış olan tanınmış teknolojilerdir. Fakat entegrasyon (IGCC'deki "I"), daha yeni bir fikirdir. Yağ gazlaştırma yöntemi uzun yıllardan bu yana uygulanmakta olan bir prosestir. Ağır artıkların IGCC ilkelerine uygun olarak gazlaştırılması da oldukça yeni bir uygulamadır. Şu an itibarıyla Avrupa'daki rafinerilerde en az dört IGCC tesisi hizmete alınmış olup bazı IGCC tesisleri de henüz tasarım/inşaat aşamasındadır. IGCC konseptine dayalı olarak uygulanan kömür gazlaştırma üniteleri de yeni tesislerdendir ve bazıları hizmete alınmış durumdadır.

Başvuru literatürü

[151, Sema, Sofres 1991], [221, İtalya 2000], [232, İtalya 1996].

4.10.3.5 Akışkan yataklı kazan

Tanım

Ağır artık yağların ve petrol kokunun bertarafında kullanılan alternatif bir yöntem de, sülfürün yakalanması için kireç taşı enjeksiyonu ile birlikte bu maddelerin akışkan yataklı bir kazanda yakılmasına dayalıdır.

Elde edilen çevre faydaları

Yakıtın sülfür içeriğinin yaklaşık %90'ı yakalanmakta olup kireç taşıdaki kalsiyumun yaklaşık %50'si sülfür soğurmada kullanılmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Oluşan kalsiyum sülfat ve yakıt içindeki nikel ve vanadyumla birlikte dönüşmemiş kalsiyum oksit kazandan katı artık olarak deşarj edilmekte olup bu katı artıklar karayolu inşaatında agrega olarak kullanılabilmekte ya da atık gömme sahalarına gönderilerek bertaraf edilmektedir.

Bununla birlikte, bu sistemler gazlaştırmaya kıyasla daha düşük bir sülfür yakalama performansına sahip olup hidrojen üretimine yönelik herhangi bir seçenek de sunmamaktadır. Ayrıca, kireç taşının madenlerden temin edilmesi ve taşınması ve artıkların bertarafı çevreye zararlı oldukları iddiasıyla itirazlara neden olabilmektedir. Bu nedenlerle, gazlaştırma genellikle uzun vadede daha çekici görülebilmektedir.

Uygulanabilirlik

Akışkan yataklı kazanların akış yukarı solventli asfalt ayırma ya da geciktirmeli koklaştırma ile kombine edilmesi kurulu bir FCCU kapasitesine sahip rafinelerin buhar/enerji eksiklerinin giderilmesinde maliyet etkin bir çözüm olabilir.

Ekonomi

Tipik olarak gazlaştırmadan daha ucuzdur.

Uygulamadaki itici güç

Katı atık üretiminin azaltılması

Başvuru literatürü

[168, VROM 1999].

4.10.4 Nitrojen oksit kontrolü ve azaltma teknikleri

NO_x emisyonlarının azaltılmasına yönelik teknikler başlıca iki kategoriye ayrılmaktadır. Birincil teknikler ön yanma işletimi ayarları ve yanma modifikasyonları gibi NO_x kontrol tekniklerini içermektedir. İkincil teknikler ise yanma sonrası baca gazı arıtma işlemlerini ya da NO_x azaltma tekniklerini kapsamaktadır. NO_x azaltma teknikleri hakkında daha fazla bilgi Bölüm 4.23'te bulunabilir. Bu bölümde birincil ve ikincil teknikler ele alınmıştır. Enerji sistemlerinde göz önünde bulundurulanan NO_x kontrolü ve azaltma tekniklerinin çeşitli türleri Tablo 4.45'te özetlenmiştir.

Tablo 4.45: Enerji sistemlerine uygulanması değerlendirilecek NO_x kontrolü ve azaltma teknikleri

Tekniklerin türü	Yakılan ısıtıcılar	Kazanlar	Gaz türbinleri
Birincil önlemler (kontrol teknikleri)	Düşük-NO _x brülörler ve çok düşük-NO _x brülörler Yeniden yakma	Baca gazı devridaimi Çok düşük NO _x brülörleri Düşük-NO _x brülörleri Yeniden yakma	Kuru düşük NO _x yanma odaları Buhar enjeksiyonu Su enjeksiyonu Kuru düşük-NO _x yanma odaları
İkincil önlemler (Azaltma teknikleri)	SCR SNCR	SCR SNCR	SCR

4.10.4.1 DCRRI_{max} brülörleri ve diğer teknikleri) teknik**Tanım**

Düşük- NO_x brülörleri, hava kademeli ya da yakıt kademeli işletim seçeneklerine sahiptir ve zirve sıcaklığını azaltarak, primer yanma alanındaki oksijen derişimini azaltarak ve yüksek sıcaklıkta bekletme süresini azaltarak ısı yollardan oluşan NO_x'i azaltırlar. Ayrıca yakıt kademeli brülörlerde yakıtın tamamlayıcı olarak eklenmesinden sonraki ikincilalevin yarattığı stokiyometrik altı şartlarda N₂'de NH₃, HCN ve CO radikalleri ile NO_x'un kimyasal olarak daha da azalmasını oluşturur.

Çok düşük NO_x brülörleri baca gazların dahili ve harici devridaimini temel düşük NO_x brülör tasarımına ekleyerek yanma alanında oksijen konsantrasyonunun azalmasını ve özellikle yakıt yanmasında hareket ederek NO_x 'un daha da azalmasını sağlar. Çeşitli brülör tasarımı ve özellikleri hakkında daha fazla bilgi Büyük Yanma Tesisleri hakkındaki MET-Ref'in Bölüm 3.4.1.6'sında bulunabilir [7, COM 2006].

Elde edilen çevre faydaları

Başarıyla uygulandığında aynı termal kapasitedeki geleneksel brülörlerle kıyaslanıldığında düşük- NO_x brülörleri gaz yakıtlar için %40-60 ve sıvı yakıtlar için %30-50'lik bir NO_x indirgemesi performansına sahiptir. Gazla yakılan proses ısıtıcıları ve kazanlarına başarıyla uygulanan ultra düşük NO_x brülörleri NO_x emisyonlarının %60-75 azaltılmasını sağlayabilir.

TWG 2008 veri toplama anketlerine dayanarak (bakınız Tablo 4.46), bazı AB-27 + rafinerilerindeki işletim verilerinden aşağıdaki aralıklar bildirilmiştir:

- 253 mg/Nm³ değerinin görüldüğü eski bir yeniden donatılan haricinde tüm durumlarda gaz yakan için 65 – 150 mg/Nm³
- Karışık gazı sıvı-yakan için (%50 sıvı yakan için bildirilen üst uç) 190 – 470 mg/Nm³

Hava/yakıt kontrol sistemi ile eski brülörlerin yeni düşük NO_x brülörlerle değiştirilmesi aşağıdakiler üzerinde de olumlu bir etkiye sahip olabilir:

- Yeni brülörler genellikle daha enerji verimli olduğu için proses enerjisi verimi;
- Küresel bir iyileştirme fırsatı olarak yakma tesisinin ürettiği gürültü.

Çapraz-medya etkileri

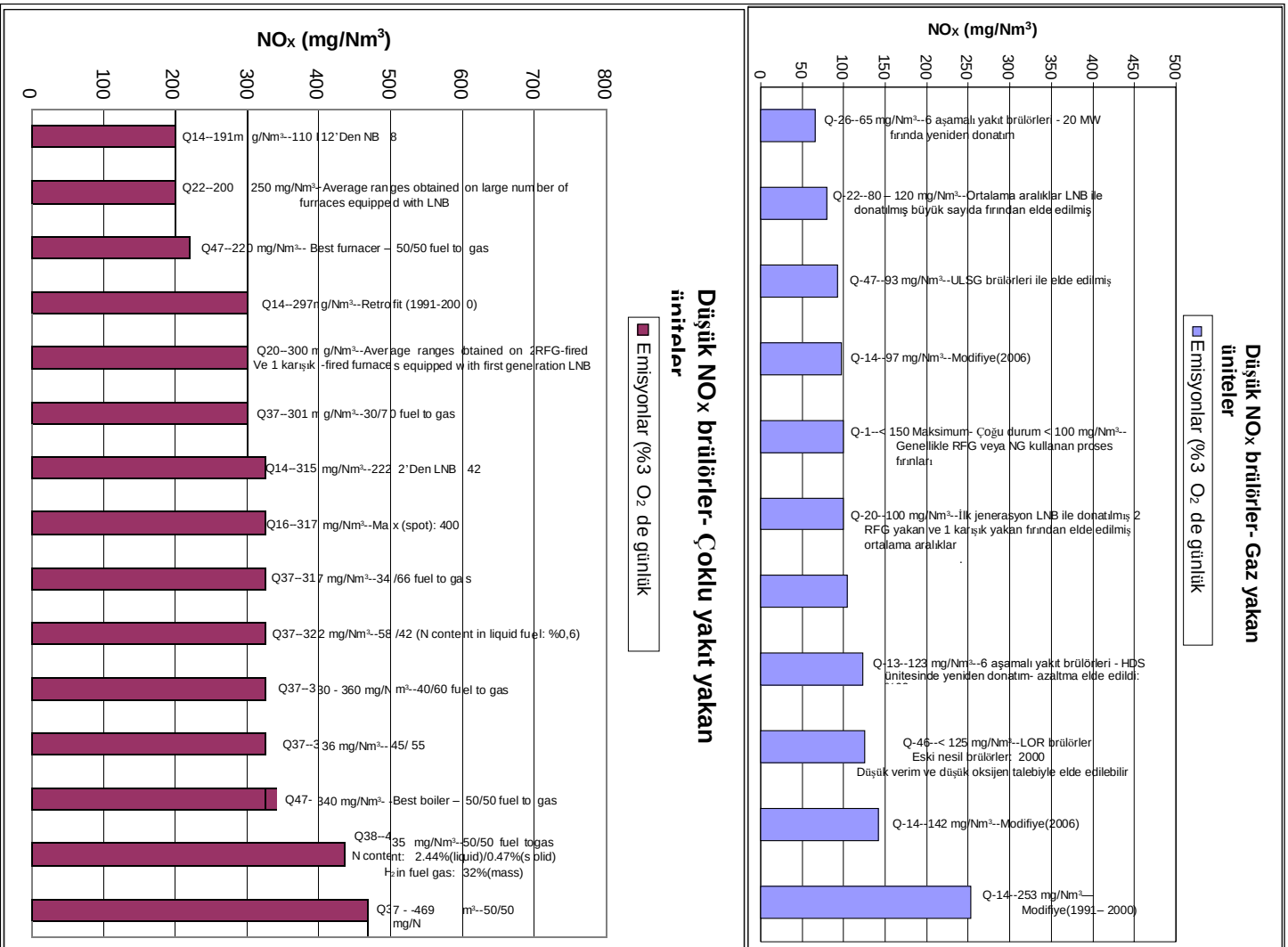
Ağır sıvı yakmaya dayalı sistemlerde NO_x (NO_x indirgemesi) ve partikül maddeler arasında doğrudan bir bağlantı bulunmaktadır ve alev sıcaklığı düştükçe partikül maddelerin miktarı artmaktadır. CO emisyonları da artmaktadır.

Operasyonel veriler

Tablo 4.46 ve Şekil 4.38 MET-Ref incelemesi için (TWG 2008) yapılmış veri toplama sürecinde çeşitli Avrupa rafinerisi tarafından bildirilen sonuçlardan seçilenleri vermektedir.

Tablo 4.46: TWG tesis seviyesi ankette düşük-NOX brülörlerin rapor edilen performansı

Referans [Anket]	Yakıt/brülör tipi	Emisyonlar (günlük ortalama) %3 O ₂ 'de mg/Nm ³	Mevcut yorumlar
[No 1]	Gaz yakıtlı LNB	<100	Genellikle RFG veya NG kullanan proses fırınları Buhar parçalayıcı için değerler <150
[No 13]	Gaz yakıtlı LNB	123	6 aşamalı yakıt brülörleri - modifiye (2008) HDS ünitesi - elde edilmiş azaltma %60
[No 14]	Gaz yakıtlı LNB	253 142 97	Modifiye (1991 – 2000) Modifiye (2006) Modifiye (2006)
	Karışık yakıtlı LNB	297 191 315	Modifiye (1991 – 2000) 128'den 110 LNB 242'den 222 LNB
[No 16]	Gaz yakıtlı LNB	104 (aylık)	Maksimum (spot): 194
	Karışık yakıtlı LNB	317 (aylık)	Maksimum (spot): 400
[No 20]	Gaz yakıtlı LNB	100	Birinci nesil LNB ile donatılmış 2 RFG yakan ve 1 karışık yakan fırında elde edilen ortalama aralıklar
	Karışık yakıtlı LNB	300	
[No 22]	Gaz yakıtlı LNB	80– 120	LNB ile donatılmış büyük sayıda fırından elde edilen ortalama aralıklar
	Karışık yakıtlı LNB	200– 250	
[No 26]	Gaz yakıtlı LNB	65	6 aşamalı yakıt brülörleri - modifiye (2002) 20 MW fırın üzerinde
[No 37]	Karışık yakıtlı LNB	301 317 330– 360 336 469 322	30/70 yakıt gaz 34/66 yakıt gaz 40/60 yakıt gaz 45/55 50/ 50 58/ 42 (Sıvı yakıtta N içeriği: %0,6)
[No 38]	Karışık yakıtlı LNB	435	50/ 50 yakıt gaz N içeriği: %2,44 (sıvı)/ %0,47 (katı) yakıt gazda H ₂ : %32 (kütle)
[No 39]	Gaz yakıtlı LNB	54	15 mg/MJ Vakum ısıtıcı- yeniden donatılmıştan hesaplanan konsantrasyon (1991) Elde edilen azaltma: %80
	Gaz yakıtlı LNB	72	20 mg/MJ Ham petrol ısıtıcı- yeniden donatılmıştan hesaplanan konsantrasyon (1998) Elde edilen azaltma: 65 %
[No 46]	Gaz yakıtlı LNB	<125	LNB brülörleri Brülörlerin son nesli 2 000 Düşük verim ve düşük oksijen talebiyle elde edilebilir
	Sıvı yakıtlı LNB	<250	
[No 47]	Gaz yakıtlı LNB	93	ULSG brülörleriyle elde edilen
	Karışık yakıtlı LNB	340	En iyi brülör- 50/ 50 yakıt gaz
	Karışık yakıtlı LNB	220	En iyi fırın- 50/ 50 yakıt gaz



Şekil 4.38: Reported performance of low-NO_x burners for gas-fired Ve çoklu yakıt coGaz yakan yakma üniteleri için düşük NO_x brülörlerinin

NO_x emisyonlarının nasıl yakıt tipi ve yanma (özellikle yakıtta bağlı nitrojende), yanma havası ön ısıtma sıcaklığı ve yanma odası sıcaklığı gibi operasyonel parametrelerdeki değişikliklerle ilişkili olduğunu açıklayan ilişkiler geliştirmek için kapsamlı çalışma yapılmıştır Hollanda'da geliştirilen ve 1987'de izin hazırlayanlara ulusal bir rehberlik olarak sağlanan bir grup ayarlama faktörü iyi bir örnektir. [36, CONCAWE 4/09 2009 (Ek 1)].

Tablo 4.47 gerçek rafinaj çalışması şartlarında elde edilen tipik NO_x emisyon aralıklarının bir özetini göstermektedir. Bu aralıklar bu değişken şartların sonucu olan farklı sonuçların bir.

görüntüsünü kapsamaktadır ve ortam havası sıcaklığına geri dönüştürülen hava yanması için düşünülmüştür.

Tablo 4.47: İyileştirme durumlarında çeşitli rafine etme şartları altında ölçülmüş tipik emisyon aralıkları

Yakıt	Brülör tipi	Emisyonlar (günlük ortalama)	Yorumlar
Rafineri yakıt gazı	Temel hava veya yakıt kademeleme ile Düşük-NOX brülör	80 – 140 ⁽¹⁾	Ortam sıcaklığında yakma havası için .
	Çok- Düşük-NO _x brülörü Birinci nesil	60 – 90 ⁽¹⁾	Ortam sıcaklığında yakma havası için.
	Çok-düşük NOX brülörü Son nesil	30 – 60 ⁽¹⁾⁽²⁾	Ortam sıcaklığında yakma havası için ve yanma odası sıcaklığı için. <900°
Karışık gaz/ sıvı	Çiftli yanma Düşük-NO _x brülör (Sadece gaz için yakıt kademeleme)	200– 350 ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾	Ortam sıcaklığında yakma havası için. %25-50 sıvı yakmak için (%0,21 - 0,5 N içeriği) elde edilen en düşük değerler. %50-70 sıvı yakmak için (%0,4 - 0,55 N içeriği) elde edilen en yüksek değerler.
(1) Daha düşük değerler <800 °C yanma odası ısısı ve <%10 v/v hidrojen veya rafineri yakıt gazı kompozisyonunda C3+ ile elde edilebilir. (2) Daha düşük değerler amonyak veya başka yakıtla bağlı nitrojen içermeyen yakıt gazı ile elde edilebilir. (3) Daha düşük değerler yakılan sıvı yakıtta <0,1 % yakıtla bağlı nitrojen kütlesi içeriği ile elde edilebilir. NB: Üniteler %3 O₂'de mg/Nm³. Kaynak: [36, CONCAWE 4/09 2009]			

Norveç'teki gaz rafinaj sektörü için aşağıdaki tablo çok düşük NOX brülörlerinin son örneklerini göstermektedir.

Tablo 4.48: Norveç'teki doğal gaz santralinde çok-düşük-NOX brülörlerinin son örneği

Tesis	Termal girdi kapasitesi	Brülör/ yakıt/ yıl tipi	NOX emisyonları	Yorumlar
Ormen Lange	2 x 42,1 MW	Baca gazı devridaimi ile çok düşük NO _x brülörü/ Doğal gaz/ 2007	20 mg/Nm ³	Ölçümler 2008'de 20 – 90 mg/Nm ³ (30 – 10 MW) aralığında NO _x emisyonları ocaklara uygulanan sıcaklığın MW'sine ters orantılı değişmekte.
Kollsnes	18,4 MW	Çok- Düşük-NOX brülör/ Doğal gaz/2012 ⁽²⁾	30 mg/Nm ³ ⁽¹⁾	
(1) Değer ısıtıcının %60-100 çalışma görevi aralığı için tedarikçi tarafından garanti edilmiş. (2) Isıtıcının 2012'de çalışır durumda olması ve mevcut ısıtıcının yerine kullanılması planlanmakta. NB: Üniteler %3 O₂'de mg/Nm³.				

Uygulanabilirlik

Yeni teçhizatlar

Yakıtta özel sınırlayıcı şartlar (aşağıya bakınız) dışında uygulama yeni ısıtıcılar ve kazanlar için basittir.

Mevcut teçhizatları yeniden donatmak

Geleneksel brülörlerle kıyasla aynı termal kapasitede düşük ve çok düşük NO_x brülörleri alev uzunluğunu %50'ye kadar ve alev çapını %30-50'ye kadar uzatma eğilimindedir. Yakıt enjektörlerinin bulunması ve/veya brülör karosunun içinde ve dışındaki fırın gazının devridaimi

için olan cihazların birleştirilmesinden dolayı ayak izleri arttığından kurulması için de daha fazla alan gerektirirler (dahili ve harici alan ve hacim). Son olarak çalışma şartlarını vermek, çalışma sınırlamalarını yükseltmek ve potansiyel güvenlik endişeleri için en yüksek ve en düşük erişilebilir yakma oranları arasında genellikle daha düşük esneklik ('devrilme' kapasitesi oranı) sunarlar.

Bu nedenle bazı daha eski yakılan ısıtıcılara yeni düşük NO_x brülörler ile yeniden kolayca donatılamayan büyük yüksek yoğunlukta brülörler takılmıştır. Bunun bir göstergesi olarak bu MET-Ref'in incelenmesi için veri toplama sürecinde bazı umut kırıcı sonuçlar bildirilmiştir. Başka bir örnek teorik olarak %100 gaz yakıtla çalışma kapasitesinde olan ancak primer ve ikincil süper ısıtıcı bölümlerinde tüp dış katmanı ısı sınırlarından dolayı maksimum gaz miktarında pratik bir sınırlaması olan yeniden donatılmış çift-yakıtlı brülörlerdir. [Anket n° 31, 32, 37, 45].

Düşük NO_x brülörlerin yeniden donatılması genel olarak mümkündür ancak tesise özel şartlara bağlı olacaktır (fırın tasarımı ve çevredeki ortam gibi). Yine de bazı özel durumlarda fırının üniteye teknik entegrasyonunu ağır biçimde modifiye etmek veya fırını değiştirmeye yol açabilir.

Bazı gelişmiş brülörler mevcut tesislere yeniden donatılmak için özellikle tasarlanmıştır ve yağ rafine eden gaz yakıtlı ısıtıcıların yükseltilmesine çok iyi adapte olmuş olabilirler. İleri hesaplamalı akışkanlar dinamiği (CFD) modellemesinden yararlanırlar ve geliştirilmiş devrilme kapasitesiyle ilişkili kompaktlık gösterirler.

Yakıtta özel sınırlayıcı şartlar

Gelişmiş gaz yakan çok düşük NO_x brülörlerinin uygulanabilirliği propan ve düşük olefinik içerikten daha ağır çok az bileşeni olduğundan yakıt gazlarıyla sınırlıdır. Çok düşük NO_x brülörlerinde (ULNB) NO_x performansı fazla oksijene daha duyarlıdır. Bu nedenle bu performans ataş odasındaki oksijen konsantrasyonu kontrolünün uygulanabilirliği ve güvenilirliğine bağlı olacaktır (bakınız Bölüm 4.10.3.1 ve Şekil 4.35).

Ekonomi

Aşağıdaki tablo rafinerilerdeki çeşitli yeniden donatma projelerinden çıkartılan düşük NO_x brülörlerinin kurulması için farklı maliyet örnekleri vermektedir.

Tablo 4.49: Düşük- ve çok düşük-NOX brülörlerinin yeniden donatılması için özel maliyet örnekleri

Proje/ referans	Yatırım maliyeti	Yorumlar
/ 40 cebri çekişli brülörlerden oluşan tipik bir ham petrol fırınının yeniden yanması <i>Başvuru yok</i>	2 milyon GBP (1998) ayrı brülör başına ortalama: 50 000 GBP	Aynı zamanda rafineri tarafından yürütülmesi olası olan fırın hava, yakıt ve kontrol sistemlerinin genel yükseltilmesi dahil .
2/ Birkaç tesisin aşağıdaki şekilde gaz yakan düşük NOX brülörlerle yeniden donatılması: - Vakum ısıtıcılar - Ham petrol ısıtıcıları [Tesis anketi n°39]	Toplam yatırımlar: - SEK 11 milyon (1991) - SEK 41 milyon (1998)	5 yıllık bir çalışma ömrü var sayarak: - Yılda 25 000 SEK/t (80 t/yıl NOX tasarruf edilmiş) - Yılda 34 000 SEK/t (220 t/yıl NOX tasarruf edilmiş)
3A/ aşağıdakiler içinde çalıştırılan birkaç proses ısıtıcılarının yeniden donatılması: - bir CDU (10 Mt/yıl – 20 brülör) - Bir termal parçalayıcı (3 Mt/yıl - 120 brülör) - bir HDS ünitesi (12 brülör) Aşağıdakiler ile: - Gaz yakan düşük-NOX brülörleri - Çok- Düşük-NOX brülörleri [Tesis anketi n°42]	Ön değerlendirme adımı: toplam için ortalama+ 152 brülörü içeren proje (1007 başları) Ayrı brülör başına maliyet - 16 200GBP - 17 200GBP	Hava, yakıt ve kontrol sistemlerinin genel yükseltilmesini içermemekte. CDU ünitesi için: varsayılan 5 yıl çalışma ömrü: - Yılda GBP 639/t (141 t/yıl NOX tasarruf edilmiş) - Yılda GBP 472/t (202 t/yıl NOX tasarruf edilmiş)
3B/ son olarak aşağıdakileri içeren birkaç proses ısıtıcının yeniden donatılması: - bir CDU (10 Mt/yıl – 20 kazan) - Bir alkilasyon ünitesi (0,4 Mt/yıl – 6 brülör) - bir VDU (7 Mt/yıl – 16+ 13 brülör) - HDS ünitesi (12+ 12 brülör) Aşağıdakiler ile: - Çok- Düşük-NOX brülörleri [Tesis anketi No 42]	Yukarıda 2A'dan güncellenen değerlendirme adımı (Ön tasarım): 79 brülör içeren nihai genel proje için ortalama (2009 başları) Ayrı brülör başına maliyet - 40 200GBP	Hava, yakıt ve kontrol sistemlerinin genel yükseltilmesini içermekte CDU ünitesi için: varsayılan 5 yıl çalışma ömrü: - Yılda GBP 644/t (202 t/yıl NOX tasarruf edilmiş)
4/ 2008'de vizbreyker fırınındaki 20 düşük NOX brülörün yeniden donatılması [Tesis anketi No 13]	Sadece toplam brülörlerin maliyeti: 140 000EURO (EURO 7 000/brülör) Toplam kuruluş maliyeti: EURO 756 000	Brülörlerin kurulması için ek maliyet: + 37 800 EURO/ ortalama brülör (+ brülörün bireysel maliyetinin %540'ı)

Tablodaki örnekler 2 ve 3 arasındaki kıyaslama yüksek güçlü teçhizata yeniden donatma mümkün olduğunda düşük NO_x brülörlerle kıyaslandığında küçük fiyat farkı çok düşük NO_x brülörünün mükemmel bir uygun maliyetli seçenek olduğunu çok açık gösteriyor.

2007'de bu tekniği Colorado rafinerilerinde (ABD) RFG ve doğal gaz yakan proses ısıtıcılarda uygulamak için toplam yıllık maliyet olarak ifade edilen potansiyel yatırım ve işletme maliyeti aşağıdaki şekilde tahmin edilmişti:

- Düşük-NO_x brülörleri için: Sonuçtaki NO_x emisyon azalmasının %28-50 olduğu varsayılarak kaçınılan NO_x'un yılı ve tonu başına 2818 EURO (3817 USD),
- Çok- Düşük-NO_x brülörü (birinci nesil): Sonuçtaki NO_x emisyon azalmasının %55 olduğu varsayılarak kaçınılan NO_x'un yılı ve tonu başına 4087 EURO (5536 USD 1/97/2007'de 0,73822 olan para birimi kambiyo oranına dayalı olarak),
- Çok- Düşük-NO_x brülörü (Eski nesil): Sonuçtaki NO_x emisyon azalmasının %75-85 olduğu varsayılarak kaçınılan NO_x'un yılı ve tonu başına 613 EURO (831-1230 USD),

Uygulamadaki itici güç

İyi maliyet-avantaj şartları ile birlikte NO_x emisyonlarının azaltılması

Örnek fabrikalar

Avrupa rafinerilerinde birçok uygulama örneği vardır. Preem Lysekil'de (SE) 21 fırın ve kazandan 16'sında düşük NO_x brülörleri kullanılmaktadır. Shell Gothenburg (SE) rafinerisinde fırınlardan %85'i düşük NO_x brülörü ile donatılmıştır.

Başvuru literatürü

[17, Jeavons ve Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009].

4.10.4.2 Kuru dCONCAWE n°4/09 2009 J08**Tanım**

LCP MET-Ref'te daha fazla bilgi bulunabilir [7, COM 2006].

Elde edilen çevre faydaları

Doğal gaz yakan gaz türbini uygulamasında NO_x emisyonlarında %90 azalma mümkündür.

Ana tedarikçiler %15 O₂ kuru şartlarda ≤ 9 to 40 ppmv (18 – 80 mg/Nm³) NO_x emisyonu garantisi ile (doğal gaz için) kuru düşük NO_x yanma odaları ile donatılmış gaz türbinleri sağlamaktadır.

Tablo 4.50: Farklı ekipman türleri için düşük ve ultra-düşük- NO_x brülörleriyle erişilen NO_x emisyonları

Yakıt tipi	Yakılan ısıtıcılar	Kazanlar	Gaz türbinleri
Rafineri yakıt gazı veya Doğal gaz	Uygulanamaz	Uygulanamaz	20 – 90(*)
NB: Veriler %15 O ₂ 'de mg/Nm ³ olarak (g/GJ). NA: Uygulanamaz (*) DLN'in uygulanabilir olduğu yerlerde. Kaynak: [7, COM 2006], [264, G. Electric 2012], [265, Siemens 2012]			

Çapraz medya etkileri

Özellikle olan yok.

Operasyonel veriler

Performansları daha yüksek yüklerle arttığından kuru yabma odaları brülörlerden farklıdır.

Uygulanabilirlik

Gaz türbinlerine uygulanabilir. Kuru düşük -NO_x yanma odaları hacmen %10'dan fazla hidrojen içeren rafineride karıştırılmış gaz yakan gaz türbinleri için uygun değildir. Gaz türbinlerinde yüksek hidrojen içerikli RFG kullanırken seyreltici enjeksiyonu gibi ek teknikler gerekebilir. [264, G. Electric 2012]

Ekonomi

85 MWe kapasiteli bir türbin için yatırım maliyeti 2,2 milyon EURO (1998) olup işletme maliyeti sıfırdır.

Uygulamadaki itici güç

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Başvuru literatürü

[166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000], [264, G. Electric 2012], [265, Siemens 2012]

4.10.4.3 Baca gazı devridaimi

Tanım

Harici baca gazı devridaimi (FGR), seyreltik etkisini azaltmak ve böylece yanma sıcaklığını düşürmek için kazanlara ve ısıtıcılara uygulanır. Kazan yığımından çıkan mevcut baca gazının tipik olarak %20'si borularla taşınarak temiz yanma havasıyla karıştırılır.

Elde edilen çevre faydaları

Devridaimli baca gazının yanma havasının bir parçası olarak kullanılması NO_x oluşumunu ek olarak azaltmaktadır.

Operasyonel veriler

Özellikle devrilmesi sırasında bu prosesin kontrolü zordur.

Uygulanabilirlik

Kazanlar ve yakıtlı fırınlar için uygulanmaktadır. Yeniden uyarlanmış (cebri çekil modunda çalışmada özel kazanlar ve fırınlarda) bir kazanda, FGR hidrolik yükleri artırmakta ve ısı yükünü konvektif bölüme/bölmelere kaydırmakta olup kolayca uygulanamamaktadır.

Ekonomi

Diğer birincil önlemlerden daha yüksek maliyet

Uygulamadaki itici güç

Kazanlar ve ısıtıcılardan NO_x emisyonlarını azaltmak için

Başvuru literatürü

[166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000].

4.10.4.4 Sulandırıcı enjeksiyonu

Tanım

Baca gazı, buhar, su ve nitrojen gibi yanma ekipmanına eklenen inert seyreltikler alev sıcaklığını azaltmakta ve dolayısıyla da baca gazlarındaki NO_x derişimini düşürmektedir.

Elde edilen çevre faydaları

Gaz türbininin yanma odalarındaki NO_x'in kontrol edilmesi su buharı/su enjeksiyonu ile gerçekleştirilebilecek olup bu yöntem %80-90'lık bir indirgeme performansı sağlayabilecektir. Gaz türbinlerinden havaya NO_x emisyonlarının detaylı verileri Tablo 4.43'te gösterilmiştir. Bazı Avrupa rafinerilerinde çalıştırılan gaz türbinlerinin örneklerinin sürekli izlenmesinden bu verilere dayanarak seyreltici enjeksiyonunda elde edilebilir karşılık aralık Tablo 4.51'de bildirilmiştir.

Tablo 4.51: Sulandırıcı enjeksiyonu ile gaz türbünlerinin elde ettiği NO_x emisyonları

Yakıt tipi	Gaz türbinlerinden NO _x emisyonları
Rafineri yakıt gazı	40– 120
NB: Veriler %15 O ₂ 'de mg/Nm ³ olarak Kaynak: [145, TWG CONCAWE 2012]	

Çapraz-medya etkileri

Buhar üretmek için fazladan enerji gerektiğinde bu daha yüksek emisyonlar ve genel sistem verimliliğinde azalma ile sonuçlanabilir. NO_x konsantrasyonlarını önemli derecede azaltmak için artan buhar eklemenin enerji açığının bir örneği 109 MW br ünite için bildirilmiştir: 12,7 t/sa'lık bir buhar tüketimi bunu üretmek için 11 MW yakıt gerektirmektedir (buharın tonu başına 3 GJ yakıt).

Operasyonel veriler

Buhar kullanılması nitrojen kullanılan yöntemle kıyasla sistemde daha çok korozyona neden olmaktadır.

Bazı Avrupa tesislerinde rafineri yakıt gazının değişen karışımlarıyla çalıştırılan ve buhar enjeksiyonu kullanan gaz türbinlerinin bir örneğinin sürekli izlenmesinden gelen veriler %15 O₂'de 40 – 120 mg/Nm³ operasyonel aralık göstermektedir. Bakınız Tablo 4.43.

Uygulanabilirlik

Buhar ve su enjeksiyonu gerek yeni tesisatlarda gerekse de yeniden uyarlanan tesisatlarda gaz türbinlerinde yaygın bir biçimde uygulanmaktadır ve aynı zamanda yakıtlı ısıtıcılar ve kazanlar için de uygulanabilmektedir. Su enjeksiyonunun kazanlarda ve fırınlarda uygulanmasında teknik güçlükler söz konusudur. Nitrojen seyreltme yöntemi sadece nitrojenin rafineride kullanıma hazır bulunduğu durumlarda uygulanmaktadır.

Ekonomi

Buhar ve su enjeksiyonuna dayalı bu yöntemin sermaye maliyeti SCR'ninden daha azdır ve bu da bu teknolojiyi önemli düzeyde bir NO_x indirgemesi için öncelik verilmesi gereken iyi bir seçenek haline getirmekte olup daha da yüksek bir NO_x indirgemesine ihtiyaç duyulduğunda genellikle SCR ilave edilmektedir. Bununla birlikte yüksek saflık derecesine sahip su buharı üretmek için yüksek ve mükerrer işletme maliyetleriyle karşılaşmaktadır ve türbin kanatlarının

yeniden düzenlenmesinin bakım masrafları da yüksek olabilir.

Uygulamadaki itici güç

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

Rafineri artıklarını gazlaştırma projelerinde hava ayırma ünitesinden yan ürün olarak çıkan nitrojenin gaz türbinindeki NO_x indirgemesi için seyreltici bir etkiye sahip olduğu yakın bir tarihte gösterilmiştir. Buhar enjeksiyonu rafinaj endüstrisinde ağırlığını korumaktadır.

Başvuru literatürü

[145, TWG CONCAWE 2012], [163, FWE 1999], [166, CONCAWE 1999],
[207, TWG 2001].

4.10.4.5 Yakıt kademeleme (yeniden yakma)

Tanım

Yeniden yakma olarak da bilinen yakıt kademeleme yakıtın ve havanın kademelendirilmiş enjeksiyonu ile fırın içinde farklı alanların oluşturulmasına dayalıdır. Bundaki amaç halihazırda yeniden nitrojene dönüştürülmüş olan NO_x emisyonlarını azaltmaktır. Bu teknik, alev soğutma işlemine, organik radikallerin NO_x'in parçalanmasına yardımcı olduğu bir tepkime ilave etmektedir. Daha fazla bilgi LCP MET-Ref'te bulunmaktadır [7, COM 2006].

Elde edilen çevre faydaları

Özellikle en düşük seviyelerin daha kolay elde edilebildiği gaz yakma için olmak üzere elde edilebilir seviyeler <200 mg/Nm³ NO₂ eşdeğeridir

Çapraz-medya etkileri

Ek enerji tüketimi (yardımcı enerji kazanımı olmadan %15 civarında tahmin edilmiştir).

Uygulanabilirlik

Teknik fırın veya kazan seviyesinde uygulanmıştır ancak brülör tekniğiyle güçlü bağlantıları vardır. Gaz yakmak için yaygın olarak kullanılır. Karışık veya sıvı yakmak için özel bir brülör tasarımı gereklidir.

Uygulamadaki itici güç

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Başvuru literatürü

[163, FWE 1999].

4.10.4.6 Seçici katalitik olmayan indirgeme (SNCR)

Tanım

Bakınız aşağıda Bölüm 4.23.3.2..

Elde edilen çevre faydaları

Petrol rafinerilerinde tam boy yakma tesisleri için olumlu şartlar altında %25'ten %70'e kadar NOX azalması gösterilmiştir.

Çapraz-medya etkileri

Genel çapraz medya etkileri aşağıda Bölüm 4.23.3.2'de gösterilmiştir.

Özellikle petrol rafinajı kapsamında aşağıda verilen etkiler kaydedilmelidir.

- Özellikle endişe yaratan bir yan etki sıvı rafineri yakıtı gibi sülfür içeren yakıtları yakarken amonyum sülfatların oluşmasıdır. Sülfat çökeltileri daha soğuk akış aşağı ekipmanda bozulma ve korozyona neden olur. Amonyum sülfat bacadan areosol emisyonlarıyla da sonuçlanıp PM emisyonlarına katkıda bulunabilir.
- Gaz ve sıvılaştırılmış anhidroz amonyakın depolanması ve kullanımı büyük tehlike potansiyeline sahiptir. Böyle bir depolamadan kaçınılamıyorsa risk değerlendirilmesi yapılmalıdır ve uygun önleme tedbirleri gereklidir. Teknik olarak mümkün olduğunda amonyakın sıvı bir çözümü (%25) her zaman tercih edilmelidir. Enerji geri kazanım potansiyelini engelleyen üre ve amonyak enjeksiyonundan sonra baca gazı sıcaklığı düşer.

Operasyonel veriler

Tablo 4.52 petrol rafinerilerinde çalıştırılan üç kazan için bunu gösteren örnekler vermektedir.

Tablo 4.52: Farklı rafineri brülörleri için modifiye SNCR ile elde edilen NOX emisyonları

Referans [Anket]	Termal kapasite	Yakıt tipi	Sıvı yakıtta N%	% sıvı yakıt/top lam	Giriş konsantrasyo nu	% NOX Azaltma	Yorumlar
[No 13]	98 MW	Karışık	0,40– 0,50	30– 95	244– 810	25– 40	Spesifik kazan yükü için sadece %40 elde edilir
[No 15]	45 MW	Karışık	0,34– 0,45	80– 95	667– 877	25– 30	Amonyak kayması >30 % azaltma için >15 ppm
[No 15]	45 MW	Karışık	0,34– 0,45	70– 90	568– 780	25– 30	

NB: emisyonlar %3 O₂'de mg/Nm³ olarak (Kuru Gaz). Başvuru için sürekli emisyon izleme sistemi [no 13]
Kaynak: [36, CONCAWE 4/09 2009]

Bu rakamlar bir Fransız rafinerisinde 99 MW'lık bir kazanda 2008'den 2009'a kadar yapılan üre testleri ile tutarlıdır. 600 – 800 mg/Nm³ (%3 O₂ kuru) of NO_x içeren 104 t/sa baca gazı akışında başlangıç üre enjeksiyonu oranı 150 - 200 l/s idi ve bu artılacak NO_x'un kg'ı başına yaklaşık 1 kg üreye karşılık gelmekteydi. Elde edilen NO_x azaltması 380 – 400 mg/Nm³ aralığında konsantrasyonlar ile %35-45'ti. Ancak korozyondan dolayı bazı tüp delinmelerinden sonra enjeksiyon oranı azaltıldı ve daha sonra enjeksiyon şartlarının değiştirilmesi ve optimize edilmesi için durduruldu.

Göthenburg ST1 rafinerisinde (SE) bir kazanda (45 MW) çalışan bir SNCR ünitesinin aşağıdaki azaltmaları elde ettiği bildirildi:

- Gaz yakma için 300 ila 150 mg/Nm³ ;
- Yağ yakma için 1 100 ila 550 mg/Nm³.

Uygulanabilirlik

SCNR aşağıdaki pencerede sıcaklıklar gerektirir:

- Amonyak ve kostik amonyak için 850 – 1 000 °C (optimum 870 °C);
- Üre için 800 – 1 100 °C (optimum 1 000 °C).

Gereken sıcaklık seviyelerinde yeterli tutma zamanı (enjeksiyon bölgesinde 0,2 - 0,5 saniye) olmayabileceği için mevcut kazanlar ve fırınları yeniden donatmak sınırlı olabilir.

Bu nedenle mevcut fırınlar ve kazanlarda SNCR tekniğinin uygulanması yeterli NO azaltımına imkan vermek için uygun bir sıcaklık ile iyi seçilmiş enjeksiyon yerleri ve karıştırma bölgesi gerektirir.

Arıtılacak baca gazı amonyak kaymalarının amonyum sülfat oluşumuna yol açabileceği yüksek sülfür içerikli aşır akaryakıt yanmasından geldiğinde uygulama karmaşık olabilir.

Yeniden donatırken özellikle amonyak depolama ve enjeksiyon ekipmanı için yeni alan gereksinimleri çok sınırlı olabilir.

Ekonomi

Tablo 4.53 farklı kaynaklardan yanma proseslerinden gelen baca gazının işlenmesi için SNCR uygulamasının ekonomik yönünü göstermektedir. Farklı boylar ve azaltma verimleri için yanma ünitelerinde kullanılan SCR ve SNCR için maliyet verileri Tablo 4.55'te gösterilmiştir.

Tablo 4.53: Seçici katalitik olmayan redüksiyon (SNCR) için örnekler ve ana maliyet faktörleri

100 GJ/s'lik bir tesisata karşılık gelen değerler – Mevcut tesisat yeniden uyarlanmaktadır.	Yakıtlı ısıtıcılar ve rafineride karıştırılmış rafineri gazı yakan Kazanlar	Artık akaryakıt yakan kazanlar
%3 O ₂ 'ye de ppm'e kadar	50	100
Yatırım Maliyetler (1998) (EURO milyon)	0,4– 0,5	0,4– 0,9
Yıl başına çalışma maliyeti (sermaye bedeli hariç) (EURO milyon)	0,025	0,05– 0,07

Rafinerinin kapasitesi	5	Mt/yıl
Yakıt tüketimi	120 000 (sıvı rafineri yakıtı) 180 000 (rafineri yakıt gazı)	t/yıl
Baca gazının hacmi	3 10 ⁹	Nm ³ /yıl
SNCRnin verimliliği	60– 80	%
NO_x emisyonları(NO₂ olarak)	200	mg/Nm ³
Yatırım	3– 5	(EURO milyon)
İşletim maliyeti	0,2– 1	EURO milyon/yıl

Maliyet parametreleri		EURO/ ünite	EURO/yıl
Çalışma saati (sa/ yıl)	8 000		
Yatırım (EURO)	1 090 093		
Yıllık harcama için girdi faktörleri Yıl sayısı	15		
Faiz oranı (%)	6		
Faiz dahil yıllık geri ödeme (EURO/ yıl)	112 239		
Faiz dahil orantılı yatırım			112 239
Bakım + yıpranma (Yatırım maliyetleri %'si)	2		
Bakım + yıpranma (EURO/ yıl)	21 802		
Bakım + yıpranma			21 802

Maliyet parametreleri		EURO/ ünite	EURO/yıl
Elektrik enerjisi (kWh/sa)	40	0,07 EURO/kWh	20 930
Hava (Nm ³ /sa)	1 200	0,01 EURO/ Nm ³	118 602
NH ₃ sıvı (kg/sa)	83,15	0,25 EURO/ kg	169 201
Toplam maliyet			442 774
NB: Esas oksijen içeriği ile ilişkili olarak 500 mg/Nm ³ NOX emisyonu azaltması elde eden bir rafineride bir elektrik santralinden sonra 250 000 Nm ³ /sa egzoz gazı hacmi üzerinde ve <200 mg NOX/Nm ³ temiz gaz konsantrasyonu üzerinde kurulum.			

Bu tekniği 2007’de Colorado rafinerilerinde (ABD) proses ısıtıcılar üzerinde uygulamak için potansiyel yatırım ve operasyonel maliyet sonuçtaki NO_x emisyon azalmasının %43-60 olduğu varsayılarak yıl ve kaçınılan NO_x’un tonu başına 3 644 EURO (4 936 USD - 1/07/2007’de 0,73822 olan para birimi kambiyo oranına dayalı olarak) olarak tahmin edilmiştir. Bir Fransız rafineri tesisinde (detaylar operasyonel verilerin altındadır) uygulanabilirlik testi sırasında toplanan başka bir veri grubu aşağıda Tablo 4.54’te gösterildiği gibi daha az pahalı bir maliyet vermektedir.

Tablo 4.54: 99 MW rafineri brülörünün üre SNCR iyileştirmesi için maliyet değerlendirmesi (2009)

99MW’lik bir kazana üre SNCR’sini yeniden donatma maliyeti	Maliyetler (EURO)	Yorumlar
Yatırım maliyeti	500 000	Proje yılı 2009
Operasyonel maliyet: Aşağıdakiler dahil: Üre 200 l/h Ekipman kiralama Buharlaştırma için enerji (suda %40 üre) bakım	539 000 376 000 100 000 55 000 8 000	(Sermaye bedeli hariç 180 EURO/t - 1980 t/yıl 180 Kw tahmin edildi 120 saat
Giriş konsantrasyonu: 700 mg/Nm ³ Çıkış konsantrasyonu: 420 mg/Nm ³ Redüksiyon %40 NO _x : 330 t/yıl	EUR/t NO _x 1 935	37,7 kg/t (sermaye bedeli hariç)
2009 için spesifik maliyet		

Tablo 4.55: Yanma ünitesi NOX azaltma teknikleri (SCR ve SNCR) için maliyet verileri

Yakma Ünitesinde NOX Azaltma (%30 SNCR Verimi Varsayılarak)															
Dayanak				SNCR					SCR						
				Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP (50MW)		Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP (50MW)			
				%	%	%/y	k€/yıl		%	%	%/y	k€/yıl			
				%30	%7,4	%4	70		%85	%7,4	%4	64			
	Yakılan Isı	Pet rol	Baca NOx	Baca NOx	Alınan NOx (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temeld)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği: Temelden	Çıkış NOx	Alınan NOx (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temeld)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği: Temelden	Artan Maliyet-Verimlilik	SNCR'den
	MW	% Toplam MW	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/tNOX	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/tNOX		
Ünite 1	289	%72	450	315	328	2,9	730	2 225	70	924	18,3	2 445	2 645	2 876	
Ünite 2	179	%75	450	315	204	2,2	496	2 434	70	574	13,7	1 788	3 117	3 492	
Ünite 3	123	%31	356	250	111	1,7	368	3 318	55	312	10,9	1 401	4 491	5 136	
Ünite 4	254	%30	351	245	225	2,7	657	2 923	54	634	16,9	2 247	3 546	3 889	
Ünite 5	76	%45	425	298	81	1,3	251	3 099	66	229	8,2	1 025	4 483	5 245	
Ünite 6	51	%77	450	315	58	1,0	187	3 218	70	163	6,5	799	4 890	5 811	
Ünite 7	158	%21	305	213	122	2,0	448	3 684	47	343	12,7	1 649	4 807	5 425	
Ünite 8	89	%10	250	175	56	1,4	285	5 075	39	158	9,0	1 138	7 185	8 346	
Ünite 9	215	%5	227	159	123	2,4	573	4 658	35	346	15,3	2 010	5 804	6 434	
Ünite 10	170	%0	200	140	86	2,1	475	5 533	31	242	13,3	1 728	7 142	8 028	
Ünite 11	63	%0	200	140	32	1,2	219	6 873	31	90	7,3	915	10 173	11 989	
Ünite 12	46	%0	200	140	23	0,9	172	7 438	31	65	6,0	746	11 453	13 662	
Yakma Ünitesinde NOX Azaltma (%40 SNCR Verimi Var sayılarak)															
Dayanak				SNCR					SCR						
				Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP (50MW)		Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP (50MW)			
				%	%	%/y	k€/yıl		%	%	%/y	k€/yıl			
				%40	%7,4	%4	70		%85	%7,4	%4	64			
	Yakılan Isı	Pet rol	Baca NOx	Baca NOx	Alınan NOx (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temeld)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği: Temelden	Çıkış NOx	Alınan NOx (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temeld)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği: Temelden	Artan Maliyet-Verimlilik	SNCR'den
	MW	% Toplam MW	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/tNOX	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/tNOX		
Ünite 1	289	%72	450	270	437	2,9	730	1 669	70	924	18,3	2 445	2 645	3 522	
Ünite 2	179	%75	450	270	272	2,2	496	1 825	70	574	13,7	1 788	3 117	4 277	
Ünite 3	123	%31	356	214	148	1,7	368	2 488	55	312	10,9	1 401	4 491	6 289	
Ünite 4	254	%30	351	210	300	2,7	657	2 192	54	634	16,9	2 247	3 546	4 762	
Ünite 5	76	%45	425	255	108	1,3	251	2 324	66	229	8,2	1 025	4 483	6 423	
Ünite 6	51	%77	450	270	77	1,0	187	2 413	70	163	6,5	799	4 890	7 116	
Ünite 7	158	%21	305	183	162	2,0	448	2 763	47	343	12,7	1 649	4 807	6 643	
Ünite 8	89	%10	250	150	75	1,4	285	3 806	39	158	9,0	1 138	7 185	10 220	
Ünite 9	215	%5	227	136	164	2,4	573	3 494	35	346	15,3	2 010	5 804	7 879	
Ünite 10	170	%0	200	120	115	2,1	475	4 150	31	242	13,3	1 728	7 142	9 830	
Ünite 11	63	%0	200	120	43	1,2	219	5 155	31	90	7,3	915	10 173	14 682	
Ünite 12	46	%0	200	120	31	0,9	172	5 579	31	65	6,0	746	11 453	16 730	
Yakma Ünitesinde NOX Azaltma (%50 SNCR Verimi Var sayılarak)															
Dayanak				SNCR					SCR						
				Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP (50MW)		Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP (50MW)			
				%	%	%/y	k€/yıl		%	%	%/y	k€/yıl			
				%50	%7,4	%4	70		%85	%7,4	%4	64			
	Yakılan Isı	Pet rol	Baca NOx	Baca NOx	Alınan NOx (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temeld)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği: Temelden	Çıkış NOx	Alınan NOx (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temeld)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği: Temelden	Artan Maliyet-Verimlilik	SNCR'den
	MW	% Toplam MW	mg/Nm ³	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/tNOX	mg/Nm ³	t/y	M€	k€/yıl	€/tNOX		
Ünite 1	289	%72	450	225	547	2,9	730	1 335	70	924	18,3	2 445	2 645	4 542	
Ünite 2	179	%75	450	225	339	2,2	496	1 460	70	574	13,7	1 788	3 117	5 516	
Ünite 3	123	%31	356	178	185	1,7	368	1 991	55	312	10,9	1 401	4 491	8 111	
Ünite 4	254	%30	351	175	375	2,7	657	1 754	54	634	16,9	2 247	3 546	6 142	
Ünite 5	76	%45	425	213	135	1,3	251	1 859	66	229	8,2	1 025	4 483	8 283	
Ünite 6	51	%77	450	225	97	1,0	187	1 931	70	163	6,5	799	4 890	9 177	
Ünite 7	158	%21	305	152	203	2,0	448	2 210	47	343	12,7	1 649	4 807	8 567	
Ünite 8	89	%10	250	125	94	1,4	285	3 045	39	158	9,0	1 138	7 185	13 180	
Ünite 9	215	%5	227	114	205	2,4	573	2 795	35	346	15,3	2 010	5 804	10 161	
Ünite 10	170	%0	200	100	143	2,1	475	3 320	31	242	13,3	1 728	7 142	12 678	
Ünite 11	63	%0	200	100	53	1,2	219	4 124	31	90	7,3	915	10 173	18 934	
Ünite 12	46	%0	200	100	39	0,9	172	4 463	31	65	6,0	746	11 453	21 576	

Kaynak: [139, CONCAWE 6/11 2011.]

Uygulamadaki itici güç

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrikalar

Bu proses rafineri tesislerinin ısıtıcılarına ve kazanlarına uygulanmıştır. Yağ yakan ısıtıcılara SNCR uygulanması tecrübesi daha sınırlıdır. Bir ABD araştırması SNCR'nin NO_x kontrolü için SCR'den daha az kullanıldığını ve sekiz rafinerinin 150 kazan/ ısıtıcı ekipmanının sadece 12'sinin bu tür teknik kullandığını bildirmektedir. Örneğin AB'de Gothenburg'daki (SE) Shell rafinerisi bir kazanda SNCR çalıştırmaktadır.

Başvuru literatürü

[17, Jeavons & Francis 2008], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [194, Winter 2000], [246, AL Group 2001], [Anket N° 13].

4.10.4.7 Seket N° 13roup 2001 [91][8] raf**Tanım**

Bakınız aşağıda Bölüm 4.23.3.3.

Elde edilen çevre faydaları

SCR gaz türbini baca gazının yanı sıra rafinaj kazanları ve ısıtıcı uygulamalarında NO_x'u %80-95 azaltabilir.

Çapraz-medya etkileri

Jenerik çapraz medya etkileri Bölüm 4.23.3.3'de gösterilmiştir.

Özellikle petrol rafinajı kapsamında aşağıda verilen etkiler kaydedilmelidir.

- SNCR tekniği için özellikle endişe yaratan bir yan etki sıvı rafineri yakıtı gibi sülfür içeren yakıtları yakarken amonyum sülfatların oluşmasıdır. Sülfat çökeltileri daha soğuk akış aşağı ekipmanda bozulma ve korozyona neden olur. Amonyum sülfat bacadan aerosol emisyonlarıyla da sonuçlanıp PM emisyonlarına katkıda bulunabilir.
- SNCR tekniği için olduğu gibi gaz ve sıvılaştırılmış anhidroz amonyağın depolanması ve kullanımı büyük tehlike potansiyeline sahiptir. Böyle bir depolamadan kaçınılmıyorsa risk değerlendirilmesi yapılmalıdır ve uygun önleme tedbirleri gereklidir. Teknik olarak mümkün olduğunda amonyağın sıvı bir çözümü (%25) tercih edilir.

Operasyonel veriler

Bir Shell rafinerisinde (SE) 68 MW bir kazana bir SCR ünitesi kurulmuştur (1998). Akaryakıt kullanılmaktadır ve NO_x emisyonları 16 mg/MJ'dir (55 mg/Nm³, %3 O₂). NO_x azaltılması %94 civarındadır ve amonyak kayması 5 ppm'in çok altındadır. Preem Lyseki (SE) FCC ünitesi üzerinde bir SCR ünitesine sahiptir (bakınız Bölüm 4.5.4.1). Gothenburg'daki Preem rafinerisi (SE) reformasyon ünitesi üzerinde iki SCR ünitesine ve iki ham petrol damıtma ünitesinin birinde bir SCR ünitesine sahiptir.

STEAG santralinde (Almanya'da TOTAL Mitteldeutschland rafinerisi) üç yağ yakan ısıtıcı (her biri 160 t/sa - 100 bar - 505 °C buhar üretmekte ve %3,7 S 12t/saat ağır akaryakıt tüketmekte) bir SCR teçhizatı (yüksek toz) ile donatılmıştır; 150 mg/m³'ün altında NO_x emisyonlarına ulaşmaları gerekmektedir. Tablo 4.56 bu özel örnek ile ilgili daha fazla veri vermektedir.

Tablo 4.56: TOTAL Mitteldeutschland rafinerisinin elektrik santralının gaz konsantrasyonu

Parametreler (yıllık ortalama 2009)	Ham gaz	Temiz gaz
Baca gazı Hacim, ıslak (m^3/saat , %7 O_2)	171 690	188 249
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	<180	<76
Toz (mg/m^3 , %3 O_2)	220	<10
NO_2 olarak NO_x (mg/m^3 , %3 O_2)	800	<150
SO_2 (mg/m^3 , %3 O_2)	<4 100	
SO_3 (mg/m^3 , %3 O_2)	650	<10
SO_2 olarak SO_x (mg/m^3 , %3 O_2)		<220

Ayrıca CONCAWE biri karışık gaz/ yağ yakan ısıtıcıyı kapsayan ve diğeri karışık gaz/yağ yakan kazanların ortak bacasını kapsayan rafinerilerde SCR için iki diğeri veri grubu bildirmektedir. Her iki durumda da 90-120 mg/Nm^3 çıkış konsantrasyonu %3 O_2 ile sonuçlanan %80-82 giderme bildirilmektedir.

Son olarak Fransa'da 19 Mw'lık bir rafineri gaz türbini uygulaması için yeni bir SCR örneği bildirilmiştir. 2009'Da operasyon yeniden başlatıldıktan sonra ilk sonuçlar daha önce kaydedilen konsantrasyonlardan (maksimum 350 mg/Nm^3) 65 mg/Nm^3 'ün (%15 O_2) altında yeni maksimum konsantrasyon ölçümüne %80 NO_x azalması göstermiştir. Genel enerjide %2'lik bir kayıp bildirilmiştir.

Uygulanabilirlik

Aşağıdaki Bölüm 4.23.3.3 bilhassa alan bulunurluğu, sıcaklık ve basınç düşüşü bakımından mevcut yakma tesislerine SCR tekniğinin yeniden donatılması için normal sınırlamalar hakkında genel düşünceleri vermektedir.

Ağır yakıtlar yakan rafinerilerinin kazanları ve ısıtıcıları bakımından uçucu kül metal oksitleri, kurum ve kok içerir. Azaltılmamış uçucu kül konsantrasyonları 100 – 600 mg/Nm^3 aralığındadır (en yüksek değerler vakum artıklarına karşılık gelir). Bu şartlar altında uygulanan SCR'da uçucu kül ve sülfatlarla tıkanma sıkıntısı yaşanabilir. Yüksek sülfür içeriğinden dolayı (%2,5-4) sülfat çökeltisi potansiyeli vakum artığı ile genellikle daha yüksektir.

NO_x giderme verimliliği de azaltılacak NO_x giriş konsantrasyonuna bağlı olacaktır çünkü özel karıştırma şartları ve kimyasal kinetikinden dolayı optimal termal şartlar altında bile teknik olarak elde edilebilir azaltma verimi ve çıkış konsantrasyonlarında bir alt sınır vardır.

Ekonomi

Yakıtlar, egzoz hacmi ve gereken NO_x azaltımına bağlı olarak SCR maliyetleri değişir.

Yeni enerji üretimi tesisatları için maliyet aralığı 25 EURO - 110/ Kw olabilir. Bakım masrafları asgari düzeyde olup büyük bölümü NH_3 tüketimiyle ilgilidir.

Yeniden donatma durumları için rafineri elektrik santrallerinde SCR uygulamasının iki örneği Tablo 4.57 ve Tablo 4.58'de gösterilmiştir. Elektrik santrali baca gazının arıtılması için SCR tesisinin kullanımı ham gaz (Tablo 4.58) ve temiz gaz (Tablo 4.57) çalışma modları için tahmin edilmiştir. Bu iki maliyet tablosu Tablo 4.56'da performans tablosu verilmiş olan daha önce bahsedilen iki durumda TOTAL Mitteldeutschland rafineri projesine başvuru yapmaktadır

Tablo 4.57: Temiz gaz operasyonunda Seçici katalitik redüksiyon (SCR) için ana maliyet faktörleri

Maliyet detayları (temiz gaz operasyonu) 1998	Miktar	EURO/ ünite	EURO/yıl
Çalışma saati (sa/ yıl)	8 000		
Yatırım (EURO)	3 270 278		
Yıllık harcama için girdi faktörleri Yıl sayısı	15		
Faiz oranı (%)	6		
Faiz dahil yıllık geri ödeme (EURO/ yıl)	336 717		
Faiz dahil orantılı yatırım maliyetleri			336 717
Katalizör hacmi (m ³)	20		
Dayanma (yıl)	15		
Katalizörün yenilenmesi (m ³ /yıl)	1,33	14 535 EURO/m ³	
Katalizörün ortalama yenilenmesi (EURO/ yıl)	19 379		
Katalizörler			19 379
Bakım + yıpranma (Yatırım maliyetleri %'si)	2		
Bakım + yıpranma (EURO/ yıl)	65 406		
Bakım + yıpranma			65 406
Basınç düşüşü (mbar)	35		
Yeniden ısıtma için enerji (MJ/sa)	11 806,67	3,63 EURO/ GJ	343 210
Elektrik enerjisi (kWh/sa)	610	0,07 EURO/kWh	319 187
NH ₃ sıvı (kg/sa)	46,20	0,25 EURO/ kg	94 001
Toplam Maliyetler (1998)			1 177 900
NB: Esas oksijen içeriği ve <100 mg NOX/Nm ³ temiz gaz konsantrasyonu ile ilişkili 500 mg/Nm ³ NOX emisyonu azaltması elde eden bir rafineride bir elektrik santralinden sonra tozu giderilmiş çıkış gazında 250 000 Nm ³ /sa egzoz gazının hacmi üzerindeki kurulum.			

Tablo 4.58: Temiz gaz operasyonunda Seçici katalitik redüksiyon (SCR) için ana maliyet faktörleri

Maliyet detayları (ham gaz operasyonu) 1998	Maliyet	EURO/ ünite	EURO/yıl
Çalışma saati (sa/ yıl)	8 000		
Yatırım Maliyetler (EURO)	2 180 185		
Yıllık harcama için girdi faktörleri Yıl sayısı	15		
Faiz oranı (%)	6		
Faiz dahil yıllık geri ödeme (EURO/ yıl)	224 478		
Faiz dahil orantılı yatırım maliyetleri			224 478
Katalizör hacmi (m ³)	35		
Dayanma (yıl)	8		
Katalizörün yenilenmesi (m ³ /yıl)	4,38	14 535 EURO/m ³	
Katalizörün ortalama yenilenmesi (EURO/ yıl)	63 589		
Katalizörler			63 589
Bakım + yıpranma (Yatırım maliyetleri %'si)	2		
Bakım + yıpranma (EURO/ yıl)	43 604		
Bakım + yıpranma			43 604
Basınç düşüşü (mbar)	8		
Yeniden ısıtma için enerji (MJ/sa)	0	3,63 EURO/ GJ	0
Elektrik enerjisi (kWh/sa)	160,07	0,07 EURO/kWh	83 753
NH ₃ sıvı (kg/sa)	46,20	0,25 EURO/ kg	94 001
Toplam Maliyetler (1998)			509 425
NB: Esas oksijen içeriği ve <100 mg NOX/Nm ³ temiz gaz konsantrasyonu ile ilişkili 500 mg/Nm ³ NOX emisyonu azalması elde eden bir rafineride bir elektrik santralinden sonra 250 000 Nm ³ /sa egzoz gazı hacmi üstünde kurulum (ham gaz).			

Tablo 4.59 yine 1998’de İsveç Preem rafinerisinde eski fırın için başka bir yeniden donatma maliyeti örneğini göstermektedir.

Tablo 4.59: Reformasyon ünitesi fırınına SCR iyileştirmesi yapmak için yatırım maliyetleri (1998)

	Veriler	Yorumlar
Kapasite	68 MW	Toplam reformasyon ünitesi termal kapasitesi
Verimlilik (tasarım)	%90	Düşük sıcaklıklar için tasarlanmış: 185 °C
Verimlilik (operasyonel)	%91	5 ppm amonyak kayması 2009’da elde edilen değer
Yatırım Maliyetler (1998)	EURO 3,2 Milyon	2009’da Revizyon için bir ay çalışma dışı olmak dahil %75

Farklı boylar ve azaltma verimleri için yanma ünitelerinde kullanılan SCR ve SNCR için maliyet verileri Tablo 4.55’te gösterilmiştir.

Ayrıca Colorado rafinerilerinde (ABD) 2007’de bu tekniği mevcut kazanlar ve proses ısıtıcılarına uygulamak için potansiyel yatırım ve operasyonel maliyet sonuçta %70-90’lık bir NO_x emisyonu azalması ve sayılarak yıl ve kaçınılan NO_x tonu başına 2000 ila 6054 EURO (2708 ila 8201 USD) aralığında tahmin edilmiştir (1/07/2007’de 0,73822 olan para birimi kambiyo oranına dayalı olarak).

Fransa’da 19 MW’lık bir rafineri gaz türbinini yeniden donatmak için aşağıdaki maliyetler rapor edilmiştir:

- Toplam yapım maliyeti (2008): EURO 7 Milyon;
- Yıllık maliyet: EUR 200 000.

Uygulamadaki itici güç

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Örnek fabrika(lar)

Rafineri enerji sistemleriyle ilgili olarak SCR gaz türbinleri, proses kazanları, petrol reformasyon üniteleri, buhar iyileştiriciler, ham petrol ve vakum damıtma üniteleri, termal parçalama ve hidro-ışılama üniteleri gibi proses ısıtıcılarına uygulanmıştır. ABD’deki rafineriler hakkında hazırlanan bir raporda sekiz rafinerideki 150 adet kazanın/ısıtıcının %20,7’sinde (ya da 31 kazanda/ısıtıcıda) denetim teknolojisi olarak SCR uygulanmakta olduğu görülmektedir. Aynı araştırma 3 SCR ünitesinin, analiz edilen sekiz rafineride yer alan dört türbine uygulanmış olduğunu ortaya koymaktadır.

Başvuru literatürü

[17, Jeavons & Francis 2008], [36, CONCAWE 4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [246, AL Group 2001], [Anket n° 9].

4.10.4.8 D.ket n° 9Group 2001 J91 J08

Tanım

Bakınız Bölüm 4.23.3.1.

Elde edilen çevre faydaları

Çıkış konsantrasyonunun 10 ppm’ye düşürülmesi ile NO_x emisyonunun %90-95 azaltılması.

Bakınız Bölüm 4.23.3.1.

Çapraz-medya etkileri

Düşük sıcaklıkta oksidasyon (LoTO_x) uygun şekilde artırılması gereken atık su üreten yeni veya mevcut bir yıkama ünitesi ile ilişkilidir. Mevcut AAT'ye artan nitrat yükü nitratları kontrol etmekle ilişkili maliyetle birlikte dikkate alınmalıdır. Nitrik asit üretilir ve yıkama bölümünde bir alkali ile nötrleştirilmesi gerekir.

NO_x'u çözünebilir daha yüksek oksitlere okside etmek için ozon gerekir ve oksijen ve elektrik enerjisi tüketen ozon jeneratörü kullanarak yerinde üretilmelidir.

Operasyonel veriler

NO_x giderme performansı doğrudan ozon enjeksiyon oranı ile bağlantılıdır. NO_x çıkış konsantrasyonu oranıyla ilişkili olarak gerçek zamanlı düzenlenebilir. Çıkış NO_x'u sistem kontrolöründe ayar noktasını değiştirerek ayarlanabilir. Bildirilen değerler kontrol seviyesinin 20 ppm olan izin şartlarına uymak için ayarlandığını göstermektedir.

Uygulanabilirlik

LoTO_x prosesi en ideal olarak 150 °C'den yukarıda çalışır ve baca gazından ısı geri kazanımını mümkün kılarak operasyonel verimi sürdürmek için ısı girdisi gerektirir. Yem yeni hem de yeniden donatılmış uygulamalarda uygulanabilir.

Yeniden uyarlama durumunda gerekli ek ozon enjeksiyonu ve tepkime aşamasını sağlamak için ayrı bir kulenin yapılması gerekebilir. Bacadan ozon kayması bu teknoloji ile ilişkili olacaktır. Ozon üretimi ve personel güvenliği ile ilişkili ek prosesler için uygun tasarımın dikkate alınması gerekir.

Uygulama ek atık su arıtımı ihtiyacıyla sınırlı olabilir. Ozon üretimi için sıvı oksijenin uygun tedariki de dikkate alınmalıdır. Tekniğin uygulanabilirliği önemli ölçüde alan bulunmasını da gerektirebilir.

Ekonomi

Mevcut veri yok.

Uygulamadaki itici güç

Islak yıkama sistemi ile donatılmış olan veya bu şekilde artırılması hedeflenen teçhizatla çok düşük NO_x emisyonu talebi.

Örnek fabrikalar

İki küçük gaz yakan kazan (California) ve bir kömür yakan 25 MW elektrik santrali (Ohio) için ABD'de 1997'den beri uygulama örnekleri olmuştur.

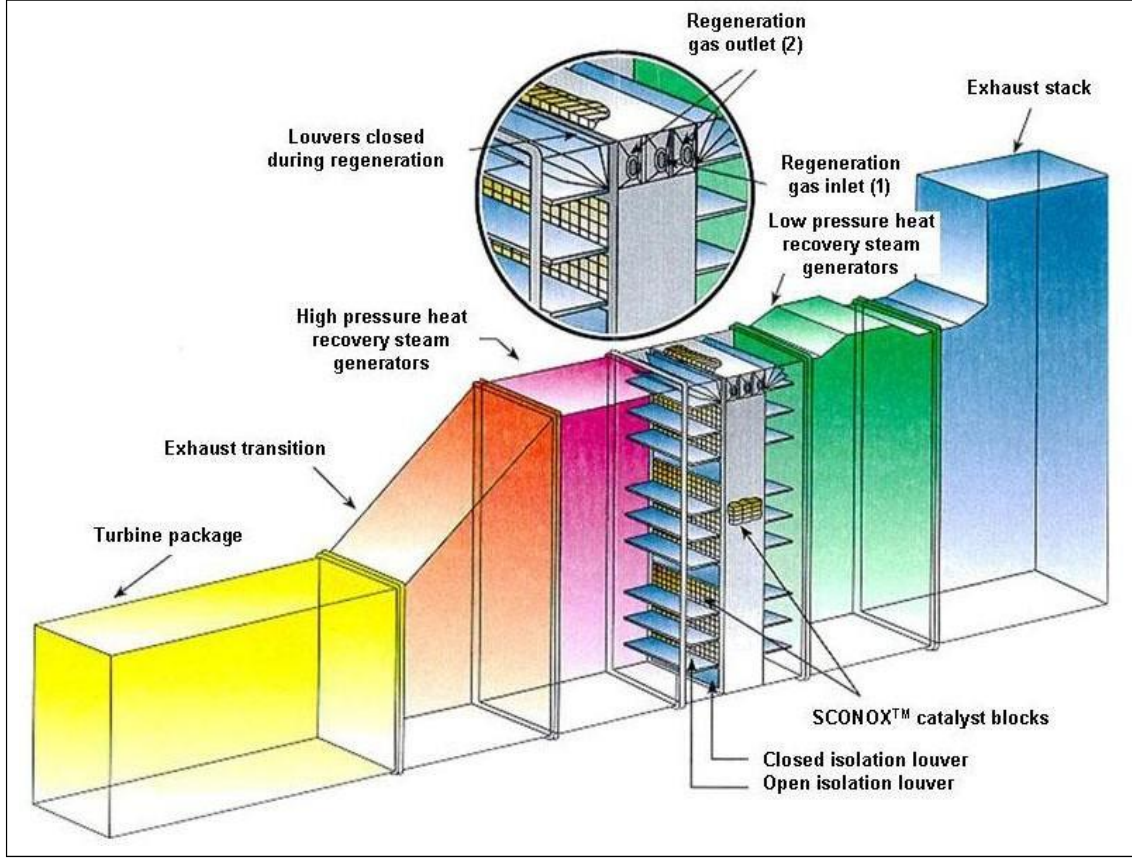
Başvuru literatürü

[18, Confuorto 2007].

4.10.4.9 CO ve NO_x'in katalitik azaltılması**Tanım**

Bu teknoloji iki döngü içinde işlev gösteren potasyum karbonatla kaplanmış tek bir platin bazlı katalizör kullanmaktadır: oksitleme/soğurma ve rejenerasyon. Bu katalizör, eşzamanlı olarak CO'ı oksitleyip CO₂'ye dönüştürerek ve NO'ı NO₂'ye dönüştürerek ve sonra da NO₂'yi bir potasyum karbonat soğurucu tabakası vasıtasıyla kendi yüzeyi üzerinde soğurarak çalışmaktadır. Katalizörün yeniden üretilmesi (rejenerasyon), yenileme gazlarının kontrollü bir karışımının oksijenin olmadığı bir ortamda katalizör yüzeyi üzerinden geçirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Yenileme gazları su buharı, hidrojen ve karbon dioksittir. Dolayısıyla nitratlar nitrojene indirgenmektedir. Yakıt içinde sülfür olması durumunda SO₂ emisyonlarını azaltmak ve CO- ve NO_x – indirgeme katalizörünü korumak için ek bir katalizör katmanı gereklidir.

Yenileme döngüsü oksijensiz bir ortamda gerçekleşecek olduğundan katalizörün yenileme işleminde geçen bir bölümünün egzoz gazlarından yalıtılması zorunludur. Bu yalıtma işlemi, biri yenilenecek olan kısmın akış yukarısında ve diğeri de ardında olmak üzere iki dizi hava klapesi kullanılarak gerçekleştirilir. Yenileme döngüsü sırasında, bu hava klapeleri kapanır ve bir valf açılarak yenileneme gazının ilgili bölüme girmesine olanak verir.



Şekil 4.39: Katalizör sisteminin şematik sunumu

Elde edilen çevre faydaları

Bu teknoloji kullanarak, kombine çevrimli gaz türbinleri oldukça düşük NO_x emisyonu seviyeleriyle çalıştırılabilir. Aynı zamanda, bu sistem CO ve metan içermeyen uçucu organik bileşik emisyonlarını da azaltmaktadır. Bu yöntemde amonyak kullanılmamaktadır. Bu sistem, gerektiğinde bir sülfür giderme katalizörü teknolojisi ile birlikte egzoz gazlarından kaynaklanan sülfür bileşiklerini azaltmak için de kullanılabilir. Erişilebilen seviyeler aşağıdaki gibidir:

- NO_x emisyonları 2 ppm'in altındadır (4 mg/Nm³ NO₂ standart koşullarda: 0 °C; 1013 mbar)
- CO'nin CO₂'ye dönüşme hızı %90'dır
- metan içermeyen uçucu organik bileşiklerin (NMVOC) imha oranı 315 °C'de %90'dan fazladır °;
- Formaldehit ve asetaldehit imha oranı 150 °C'de sırasıyla %97 ve %94 olarak ölçülmüştür.

Çapraz-medya etkileri

Katalizör baca gazındaki sülfürden bozulmaya çok duyarlıdır ve ek spesifik sülfür soğurma katalizörüne gerek duyabilir. Bu sistem CO₂, H₂O, N₂ ve eser miktarlarda da SO₂ yaymaktadır. Katalizörün maskelenmesi ve zehirlenmesinden dolayı deiyonize su ve bir potasyum karbonat (K₂CO₃) solüsyonu ile her yıl katalizör temizliği yapılması gereklidir. Harcanan temizlik akışkanları nötrleştirilebilmekte ve kanalizasyon sistemi ile bertaraf edilebilmekte olup su ve toprak için zararsızdır.

Harcanmış katalizör üzerindeki değerli metaller değerlendirilebilir artık niteliği taşır ve geri kazanılabilir. Harcanmış katalizör nedeniyle atık bertarafı sorunu yaşanmaz.

Operasyonel veriler

Bu sistem, denetim sistemlerinin, valflerin ve kumanda tahrik tertibatlarının çalışması için elektrik enerjisi, yenileme gazının üretilmesi için doğal ve hem yenileme gazının üretimi hem de bir seyrelti madde taşıyıcısı olarak su buharı gerektirmektedir. Tipik basınç düşüşü 8.5 mbar ile 15 mbar arasındadır. Bu sistem 150 °C ile 370 °C arasında değişen sıcaklıklarda etkili bir biçimde çalışabilmektedir. 25 MW'lık bir gaz türbini için gerekli yan gereksinimler buhar (333 ile 389 °C): 1 590 kg/sa ve doğal gaz: 14 kg/sa.

ABD EPA böyle bir tekniğin özellikle büyük kombine döngülü türbinlere uygulama konusunda teknik belirsizlikler hakkında endişelerini bildirmiştir (19 Kasım 1999 yazısı).

Uygulanabilirlik

Bu sistem hem yeni hem de yeniden uyarlanmış tesislerde uygulanabilmekte olup 150 °C ile 370 °C'lik sıcaklıklarda etkili bir biçimde çalışabilir ve gaz türbininin performansını sınırlamaz. Bu ünite kazanın arkasına ya da konvansiyonel bir SCR sistemi için ayrılmış olanla aynı zarf içinde ısı geri kazanımı buhar jeneratörünün içine monte edilebilir.

Ekonomi

Bildirilen tahmini maliyet rakamları, tipik bir 400 MW ölçeğine sahip kombine-çevrimli gaz-yakıtlı enerji santraline aittir. Aşağıda verilen yaklaşık maliyet rakamları yılda 8000 saatlik bir işleme ve 25 ppm ile 5 ppm aralığında NO_x indirgemesine (0 °C; 1013 mbar standart koşullarda 50 ile 10 mg/Nm³ NO₂), dayalı olup bu değerler yılda yaklaşık olarak 666 ton NO_x'in giderilmesine karşılık gelmektedir. Bu rakamlara yatırım maliyeti, işletme & bakım masrafları ve dolaylı yıllık maliyetler de dahildir.

Maliyet	EURO milyon	Aşağıdakiler dahil
Yatırım	19,2	Teslimat, montaj ve hizmete alma/devreye alma
Çalışma ve Bakım	1,6	Genel bakım; Yenileme döngüsünde buhar ve doğal gaz tüketimi; Ünitedeki basınç düşüşü (yaklaşık 10 mbar) (enerji tüketimine çevrilmiştir) Yıllık ortalama katalizör yenileme maliyeti (katalizör kullanım ömrü 7 yıl); Katalizör bertarafı/geri ödenmesi
NB: Yükleniciye ait ek yıllık maliyetler dahil edilmemiştir.		

NO_x'in 25 ppm'den 2 ppm'e indirgenmesi (0 °C; 1013 mbar standart koşullar altında NO₂ olarak 50'den 4 mg/Nm³'e) ek katalizöre ihtiyaç duyulacak olmasından dolayı yatırım maliyetinde bir artışa neden olacaktır. Bu, aynı zamanda, doğal gaz ve buhar tüketiminin ve basınç düşüşünün artması nedeniyle işletme ve bakım maliyetinde de belli bir artışa yol açacaktır.

İkinci örnekte bu tekniğin 25 MW'lık bir gaz türbinine uygulanması için 6,2 milyon EURO'luk bir montaj maliyeti gerektiği görülmektedir. İşletme maliyetleri bakım, buhar ve doğal gaz, sistem genelinde basınç düşüşü ve katalizör yenileme masrafı da dahil olmak üzere yılda yaklaşık olarak 0,42 milyon EURO olarak tahmin edilmiştir.

Uygulamadaki itici güç

Özellikle nüfus yoğunluğunun yüksek olduğu alanlarda kurulmuş olan tesisler için oldukça düşük NO_x emisyonlarına duyulan ihtiyaç ve amonyak kullanımına dayalı hava kirliliği kontrol ekipmanıyla ilgili sınırlamalar.

Örnek fabrikalar

ABD'deki küçük enerji santrallerinde örnek uygulamaları mevcuttur. Örneğin California'da Federal Soğuk Depolama Birleşik Üretim Tesisinde 32 MW'lık bir yanma türbini çalışmaktadır.

Başvuru literatürü

[91, JEA 2008], [207, TWG 2001], [211, Power 2000].

4.10.5 Parçacık madde azaltma teknikleri

Rafinerinin yanma ünitesinden kaynaklanan (metal içeren) partikül madde yükleri, ağır yakıtlar yakılması süreci normalde oldukça düşüktür. Bu partikül maddeler Kısım 4.23.4'te daha önce tanımlanmış elektrostatik çöktürücüler (ESP), torba süzgeçler ve ıslak yıkama dahil olmak üzere bir dizi yöntemle azaltılabilmektedir.

4.10.5.1 Düşük kül içerikli yakıtlara geçmek

Tanım

Rafineri yakıt gazı ve hidro-arıtmadan geçirilmiş sıvı rafineri yakıtları, ağır sıvı rafineri yakıtlarından daha az partikül madde yükleri içermektedir. Bu yakıtlara geçilmesi partikül maddeler emisyonlarının azaltılmasında olumlu bir etki yaratmaktadır. Bu bağlamda erişilen emisyon seviyeleri, partikül madde seviyeleri, çapraz ortam etkileri, işletim verileri, uygulanabilirlik ve ekonomik boyut Bölüm 4.10.2 ve 4.10.3.1'de verilmiştir).

4.10.5.2 S.v. yak.3.1 verilmiştir hidro-arıtm

Tanım

Sıvı rafineri yakıtı yakarken buhar enjeksiyonu atomizasyona ve parçacık madde konsantrasyonunun düşürülmesine yol açar.

Elde edilen çevre faydaları

Daha eski fırınlarda sıvı rafineri yakıtı yakmanın baca gazında PM içeriği 500 ila 1 000 mg/Nm³ arasında olabilir. Buhar atomizasyonu ile yeni optimal brülör tasarımlarında bu 20 – 250 mg/Nm³ aralığındadır (bakınız Bölüm 4.10.3.1). Kazanlar içinse tüm bu rakamların ortalama olarak daha düşüktür. 150 - 500 mg/Nm³ aralığı, kullanılan sıvı yakıtlar (kül içerikleri) ve kurulu kazanlar (buhar atomizasyonlu düşük-NO_x) için mevcut tipik aralığı temsil etmektedir.

Çapraz-medya etkileri

İyileştirilmiş akaryakıt aromizasyonu damlacık boyunu küçültür ve yanmanın kuvvetinde bir artışa yol açar. Bu, daha yüksek alev sıcaklıklarıyla sonuçlanır ve artan NO_x emisyonlarına yol açabilir.

Uygulanabilirlik

Yanan fırınlar/kazanlarda buhar enjeksiyonu sıvı yakıt ile yaygın olarak uygulanır.

Uygulamadaki itici güç

Parçacık maddeler emisyonlarının azaltılması.

Başvuru literatürü

[168, VROM 1999].

4.10.5.3 Elektrostatik 99 İlticiler (ESP)

Tanım

Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 4.23.4.2.

Elde edilen çevre faydaları

ESPlar %95'e varan indirgeme oranlarıyla <10 – 50 mg/Nm³'lük parçacık madde (PM) emisyonlarına erişebilmektedir. Kurum üfleme, fırın ekipmanı üzerinde biriken ve ekipmanların

işleyişini aksatan kurumu temizlemek için düzenli aralıklarla yapılan bir işlemdir. Bu işlem

sırasında, egzoz gazının PM içeriği 2000 mg/Nm³ seviyelerine çıkabilmektedir. Normal işletimler için monte edilen ESPlar ve benzer toz giderme teknikler PM emisyonlarının kabul edilebilir bir seviyeye düşürülmesinde etkilidir. Bu nedenle, proses fırınlarında çalıştırılan ESPlar normalde kurum üflemeden kaynaklı olarak daha yüksek ortalama derişimlere neden olmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Elektrik tüketimi, tozun bertarafı ve bazı durumlarda amonyak emisyonu. Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 4.23. 4.

Operasyonel veriler

Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 4.23. 4.

Uygulanabilirlik

ESP'ler FCC'lerde, ısıt enerji santrallerinde ve yakma ünitelerinde yaygın bir biçimde uygulanmaktadır. ESP'ler yüksek elektrik direnci olan bazı parçacık maddelerde uygulanamayabilir. Hem yeni hem de mevcut tesisler tarafından uygulanabilir. Uygulanmaları için alana ihtiyaç vardır.

Ekonomi

Kurulu ESP'lerin tipik sermaye maliyetleri 1 - 3,8 Milyon EURO'dan başlamaktadır.

Uygulamadaki itici güç

Parçacık maddeler ve metaller veya bunların üstünde bulunan tehlikeli maddelerin emisyonunun azalması.

Örnekler

Islak ESP'ler, ağır akaryakıtların yakıldığı proseslerde partikül maddelerin azaltılmasında kullanılan en yaygın ekipman türüdür. Rafinerilerde ESP'ler hem FCC ünitelerinde hem de ağır yağ ve artık parçalama ünitelerinde kullanılır. Ağır sıvı veya katı yakıt yakmadan emisyonları arıtmak için kullanılabilir.

Başvuru literatürü

[151, Sema, Sofres 1991], [191, UBA Avusturya 1998].

4.10.6 Sülfür oksit azaltma teknikleri

Sülfür dioksit salınımı rafineri yakıt gazının ve kullanılan akaryakıtların sülfür içeriğiyle doğrudan doğruya bağlantılıdır. Sülfür oksit emisyonlarını azaltmak için kullanılan teknikler yakıt optimizasyonu, yakıt desülfürizasyonu (hidro-arıtma işlemleri Bölüm 4.10.2.3'de anlatılmıştır) ya da baca gazı desülfürizasyonudur. Yakıtın sülfür içeriği ne kadar düşük olursa sülfür dioksit emisyonu o kadar az olur. Bu bölümde, yanma sonrasında baca gazından SO₂ yakalamak için kullanılan teknikler ya da desülfürizasyon teknikleri ve katkı maddelerinin kullanımı ele alınmaktadır. Bu tekniklerle ilgili daha genel bilgi Bölüm 4.23.5.4'te verilmiştir.

4.10.6.1 Yak3.5.4'te verilmiştir

Tanım

- Teknik 1: Sülfür oksitleri yakalamak için yakıtlara bir katkı maddesi olarak kireç veya kireç taşı kullanmak.
- Teknik 2: SO₂'nin SO₃'e oksidasyonunu azaltmak için magnezyum bazlı katkı maddesi kullanmak. Magnezyum ağır sıvı yakıtın yanması sırasında üretilen vanadyum pentoksitle birleşir.

Elde edilen çevre faydaları

- Teknik 1: Bu teknik SO₂ salınımını %90 kadar azaltır. Stokiyometrik miktardan %100 fazla kireç taşı gereklidir.

- Teknik 2: Bu tekniğin amacı SO_x emisyonlarını değil görünebilirliğini azaltmak için sisteki SO₃ miktarını azaltmaktır.

Çapraz-medya etkileri

- Teknik 1: Kireçtaşı/ alçı taşı karışımının bertaraf edilmesi gerekir.
- Teknik 2: Bahsedilen dikkat edilen etki yoktur.

Operasyonel veriler

Teknik 2: Kullanılan enjeksiyon oranı yakılan sıvı yakıtın her 5,6 tonu için bir litre civarındadır.

Uygulanabilirlik

- Teknik 1: Geleneksel rafineri kazanları ve fırınları için sülfür yakalamak için fırına kireç veya kireç taşı enjeksiyonu uygulanamaz. Eğer ısıtıcılar ve kazanlar petrol koku veya solvent asfalt gidermenin sonucu olan ağır bitümü yakmak için akışkan yataklı veya devridaimde akışkan kazanlarsa o zaman azaltma için fırına kireç/ kireçtaşı enjeksiyonu uygulanabilir.
- Teknik 2: Bu teknik bir Avrupa rafinerisinde altı kazandan ikisinde görülür sisin azaltılması için bir deneme olarak (2008) uygulanmıştır. 2010'da tesis elde edilen gelişmeleri kantitatif olarak kanıtlayamadığı için teknik hizmet dışı kalmıştır.

Uygulamadaki itici güç

Sülfür oksit emisyonlarında azalma.

Başyuru literatürü

[151, Sema, Sofres 1991], [Anket No 45].

4.10.6.2 Baca gazı 45].ofres 1991]a azalma.t

Tanım

Baca gazı desülfürizasyonunun uygulanmasında göz önünde bulundurulabilecek teknikler şunlardır: Islak kireç taşı yıkama, Walther prosesi, Wellman Lord prosesi, SD-prosesi, AI-prosesi, SNO_x prosesi ve deniz suyu yıkama. Prosesler hakkında detaylı bilgi Bölüm 4.23.5.4'te bulunabilir.

Ekonomi

Yakıt ikamesi (rafineri akaryakıtının yerine geçen doğal gaz) ile kıyasla ıslak gaz yıkayıcıların kullanımı için yeni maliyet verileri Tablo 4.60'ta sunulmuştur (veriler [139, CONCAWE 6/11 2011'den]).

Tablo 4.60: Yakma ünitesi SO₂ azaltma teknikleri için maliyet verileri: ıslak gaz yıkayıcı ve rafineri fuel oil'ünün (RFO) yerine doğal gaz getirme arasında kıyaslama

Yakma Ünitelerinde SO2 Azaltımı (net 75€/tFOE'de Ng'den RFO'ye yayılım)															
Dayanak			Rafineri Akaryakıtının Doğal Gazla değiştirilmesi							Islak Gaz Yıkayıcı Kurulması					
										Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP(50MW)		
			Doğal Gazın Net Maliyeti (Değiştirilen RFO'nun Maliyet-Değeri)							75	%	%	%TEC/ y	k€/yıl	
			(Rafineriye NG tedarik etmek için projenin yıllık hesaplanmış maliyeti)								%90	%7,4	%4	433	
	Yakılan Isı	Petrol	Petroldeki S	Baca SO2'si	Baca SO2'si	Alman SO2 (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temelde)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği Temelden NG'ye	Baca SO2'si	Alman SO2 (Temelden)	Toplam Tesis Edilmiş Maliyet(Temelde)	Yıllık hesaplanmış Maliyet: Temelden	Maliyet etkinliği: Temelden	
	MW	% Toplam MW	%	mg/Nm³	mg/Nm³	t/y	M€	k€/yıl	€/tSO2	mg/Nm³	t/y	M€	k€/yıl	€/tSO2	
Ünite 1	289	%72	%1,8	2 616	484	5 180	Uygulanmaz	12 091	2 334	262	5 721	34,4	6 422	1 123	
Ünite 2	179	%75	%1,7	2 282	165	3 194	Uygulanmaz	7 812	2 446	228	3 098	25,8	4 497	1 452	
Ünite 3	123	%31	%3,9	2 222	163	2 133	Uygulanmaz	2 251	1 056	222	2 072	20,6	3 416	1 649	
Ünite 4	254	%30	%0,9	569	118	964	Uygulanmaz	4 473	4 642	57	1 095	31,8	5 832	5 326	
Ünite 5	76	%45	%0,9	777	102	429	Uygulanmaz	1 991	4 642	78	444	15,4	2 408	5 418	
Ünite 6	51	%77	%0,4	531	10	224	Uygulanmaz	2 284	10 212	53	205	12,2	1 828	8 901	
Ünite 7	158	%21	%0,5	191	16	232	Uygulanmaz	1 938	8 337	19	228	24,0	4 103	17 961	
Ünite 8	89	%10	%1,1	209	21	141	Uygulanmaz	522	3 714	21	141	17,0	2 705	19 179	
Yakma Ünitelerinde SO2 Azaltımı (net 100€/tFOE'de Ng'den RFO'ye yayılım)															
			Doğal Gazın Net Maliyeti (Değiştirilen RFO'nun Maliyet-Değeri)							100	%	%	%TEC/ y	k€/yıl	
			(Rafineriye NG tedarik etmek için projenin yıllık hesaplanmış maliyeti)								%90	%7,4	%4	433	
Ünite 1	289	%72	%1,8	2 616	484	5 180	Uygulanmaz	16 121	3 112	262	5 721	34,4	6 422	1 123	
Ünite 2	179	%75	%1,7	2 282	165	3 194	Uygulanmaz	10 416	3 261	228	3 098	25,8	4 497	1 452	
Ünite 3	123	%31	%3,9	2 222	163	2 133	Uygulanmaz	3 002	1 407	222	2 072	20,6	3 416	1 649	
Ünite 4	254	%30	%0,9	569	118	964	Uygulanmaz	5 964	6 189	57	1 095	31,8	5 832	5 326	
Ünite 5	76	%45	%0,9	777	102	429	Uygulanmaz	2 654	6 189	78	444	15,4	2 408	5 418	
Ünite 6	51	%77	%0,4	531	10	224	Uygulanmaz	3 045	13 617	53	205	12,2	1 828	8 901	
Ünite 7	158	%21	%0,5	191	16	232	Uygulanmaz	2 584	11 116	19	228	24,0	4 103	17 961	
Ünite 8	89	%10	%1,1	209	21	141	Uygulanmaz	696	4 951	21	141	17,0	2 705	19 179	
Yakma Ünitelerinde SO2 Azaltımı (net 150€/tFOE'de Ng'den RFO'ye yayılım)															
			Doğal Gazın Net Maliyeti (Değiştirilen RFO'nun Maliyet-Değeri)							150	%	%	%TEC/ y	k€/yıl	
			(Rafineriye NG tedarik etmek için projenin yıllık hesaplanmış maliyeti)								%90	%7,4	%4	433	
Ünite 1	289	%72	%1,8	2 616	484	5 180	Uygulanmaz	24 181	4 669	262	5 721	34,4	6 422	1 123	
Ünite 2	179	%75	%1,7	2 282	165	3 194	Uygulanmaz	15 624	4 892	228	3 098	25,8	4 497	1 452	
Ünite 3	123	%31	%3,9	2 222	163	2 133	Uygulanmaz	4 503	2 111	222	2 072	20,6	3 416	1 649	
Ünite 4	254	%30	%0,9	569	118	964	Uygulanmaz	8 946	9 284	57	1 095	31,8	5 832	5 326	
Ünite 5	76	%45	%0,9	777	102	429	Uygulanmaz	3 981	9 284	78	444	15,4	2 408	5 418	
Ünite 6	51	%77	%0,4	531	10	224	Uygulanmaz	4 568	20 425	53	205	12,2	1 828	8 901	
Ünite 7	158	%21	%0,5	191	16	232	Uygulanmaz	3 875	16 673	19	228	24,0	4 103	17 961	
Ünite 8	89	%10	%1,1	209	21	141	Uygulanmaz	1 044	7 427	21	141	17,0	2 705	19 179	
Kaynak: [139, CONCAWE 6/11 2011]															

Kaynak: [139, CONCAWE 6/11 2011]

4.10.7 Yakma üniteleri azaltma tekniklerinin performansı ve emisyonların değişkenliği

Tablo 4.61 SO₂ ve NO_x için Avrupa'daki birkaç Rafineri ünitesi için sürekli izlemiden gözlemlenmiş minimum ve maksimum konsantrasyonlar (%3 O₂ seviyesinde) olarak ifade edilen elde edilmiş emisyon değerlerini ve çalışmanın belirleyici şartlarını veya bu ünitelerde uygulanan teknikleri göstermektedir.

Tablo 4.61'da özetlenen veriler genellikle 2011'i içeren birden dört yıla kadar bir dönem için zaman serilerinden günlük değerlere dayanmaktadır. [145, TWG CONCAWE 2012]

Bu verilerden ve kullanımda olan işletim şartları ve tekniklerden yakma ünitesinin havaya emisyonlarını etkileyen ana faktörler aşağıdaki gibidir:

- SO₂ emisyonları için ana faktör yakıtın sülfür içeriğidir: yakma ünitesine giden sülfür (S) aşağıdakilerin bir kombinasyonunun sonucudur:

- Yağdaki sülfür içeriği (akaryakıt sülfür içeriği zaman içinde değişebilir);
- Gazdaki sülfür içeriği;
- Yağın gaza oranı.
- NO_x emisyonları için birkaç faktörün düşünülmesi gerekir:
 - Brülör ve fırın şartları (örneğin brülör tasarımı, fırın verimi, havanın ön ısıtılması);
 - Yakma görevi (yakma oranı/ tasarım derecesi);
 - Yakıt kompozisyonu (örneğin H₂ içeriği, ısıtma değeri);
 - Yağ yakma için yakıt nitrojen (N) içeriği;
 - Bulunan azaltma tekniği.
- Toz emisyonları esasen aşağıdakilerden etkilenir:
 - Yakıt türü;
 - Brülör ve fırın şartları;
 - Yakma görevi.

Ayrıca İtalya'daki rafinerilerde halen çalışan birkaç çoklu yakan yakma ünitesinde (50 MW'den fazla) yapılan bir anket SO₂ ve NO_x emisyonlarının günlük değişkenliklerinin enerji dengesi ihtiyaçlarına rafinerinin uyması ve akaryakıttaki sülfür içeriğinden dolayı doğrudan akaryakıt ve rafineri yakıt gazının kullanım yüzdesine bağlantılı olduğunu onaylamaktadır.

Bu araştırmaya göre akaryakıt/ yakıt gazı kullanımının yüzdesindeki değişkenlik yerden yere ve tesisten tesise değişmekte ve sonuçta SO₂ ve NO_x'un havaya emisyonlarında geniş bir günlük değişkenliğe yol açmaktadır. [278, TWG-IT 2012]

Tablo 4.61: Bazı Avrupa rafinerilerinde yakma üniteleri örneğinden emisyon verileri

Tesis ve ünite	Paylaşılan baca	Derecelendirme, MW	Yakıt	RFG'nin H ₂ içeriği % v/v	Teknik	NOX		SO ₂		Toz		Yorumlar
						Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum	
Tesis J Fırın B	evet	130	Gaz	0- 90	Hava kademeli LNB	200	250					Değişken yakıt özellikleri ve yakma görevi. Fırın ortak bir bacaya bağlıdır ancak ayrı bir NOX analizörüne sahiptir. Değişken işletme şartları NOX konsantrasyonunu etkiler: görev yakma (%50-100) ve toplam yakıt gazı konsantrasyonunda büyük değişiklikler : H ₂ içeriği (0 – 90 % H ₂).
Tesis J Fırın B		160	Gaz	5- 26	LNB	80	90					
Tesis J Fırın E		66	Gaz	12- 47	LNB	200	300					NOX hava ön ısıtma sıcaklığı ve yük ve yakıt hidrojen içeriği ile değişmekte . Yakıtta hidrojen değişiklikleri bulunmamakta
Tesis J Fırın F		66	Gaz	12- 47	LNB	180	300					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis J Fırın G		55	Gaz	12- 47	LNB	140	300					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis J Fırın H		66	Gaz	12- 47	LNB	70	250					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis J Fırın I		66	Gaz	12- 47	LNB	120	180					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis J Fırın J		66	Gaz	12- 47	LNB	60	230					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis J Fırın K		55	Gaz	12- 47	LNB	80	130					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis J Fırın P		37	Gaz	30- 60	LNB	70	140					
Tesis J Fırın Q		40	Gaz	30- 60	LNB	140	180					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis J Fırın R		40	Gaz	30- 60	LNB	60	130					Aynı önceki yorum - J Fırın E
Tesis G	birkaç		Gaz		LNB Geleneksel	200	250					Birkaç fırının paylaştığı ortak baca Rafineri yakıt gazı yakılmakta.
Tesis B Baca 1	8 fırınlar	296	Gaz	20- 45	LNB ve/veya ULNB	80	100					8 fırından baca gazının birleştirilmesinin ortalama etkisi NOX konsantrasyonundaki düşük değişkenliğin sebebi olabilir.

Bölüm 4

Tesis ve ünite	Paylaşılan baca	Derecelendirme, MW	Yakıt	RFG'nin H ₂ içeriği % v/v	Teknik	NOX		SO ₂		Toz		Yorumlar
						Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum	
Tesis B Baca 3	5 fırınlar	86	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	180	220					Dönem içinde asıl değişiklik hakkında bilgi bulunmamaktadır. İlk yarıdaki daha yüksek emisyonların sebebinin yakıt olduğundan şüphelenilmektedir (bacada ortalama bireysel fırın şartı değişikliklerini telafi edecektir).
Tesis B Baca 2	5 fırınlar	90,2	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	230	290					
Tesis B Baca 4	3 fırınlar	112	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	160	210					Paylaşılan baca 3 fırın (20,8, 25,7 ve66 MW). En büyük fırın düşük yükteyken Daha düşük NOX konsantrasyonu bulundu
Tesis B Baca 5	3 fırınlar	110	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	120	155					
Tesis B Baca 6	1	6	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	90	175					
Tesis B Baca 7	1	21,5	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	180	300					
Tesis B Baca 8	1	10	Gaz		LNB ve/veya ULNB	135	230					
Tesis B Baca 9		24	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	180	335					
Tesis B Baca 10		18	Gaz	22,5- 50,5	LNB ve/veya ULNB	170	220					
Tesis B Baca 11	1	16	Gaz		LNB ve/veya ULNB	230	305					
Tesis B Baca 12	1	29	Gaz		LNB ve/veya ULNB	100	125					
Tesis B Baca 13	1	106	Gaz		LNB ve/veya ULNB	190	235					Yılın başındaki dalgalanmalar yük, çalışma şartları ve yakıt kalitesi ile açıklanmamış.
Tesis V Ünite 4			Gaz		LNB	40	70					Yük ve çalışma şartlarıyla ilgili bilgi bulunmamakta
Tesis V Ünite 5			Gaz		LNB	50	90					Yük ve çalışma şartlarıyla ilgili bilgi bulunmamakta Yükün değişken olması beklenmekte ve servis dışı bir aralığı içermekte.
Tesis V Ünite 6			Gaz		LNB	105	145					Düşük yükte çalışan ünite.

Tesis ve ünite	Paylaşıl an baca	Derecele ndirme , MW	Yakıt	RFG'nin H ₂ içeriği % v/v	Teknik	NOX		SO ₂		Toz		Yorumlar
						Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum	Aylık minimum	Aylık maksimum	
Yer W Tesis 5			Gaz		LNB	120	200					Genel yakma tesisinin devre dışı olması sırasında çalışmakta bu nedenle olası buhar gereksinimi .
Tesis w Fabrika 6			Gaz		LNB	135	200					
Yer W Tesis 7			Gaz		LNB	130	160					
Tesis N		164	RFO+VRO			420	510					NOX eğilimleri yağ yakma miktarındaki değişiklikleri takip etmekte . VRO vakum artık yağ.
Tesis G	4		VGO+RFG		Standart brülörler	250	370	120	650			VGO vakum gaz yağdır
Tesis AZ	3	185	%1 – 3 S petrol %0,015 S gaz					400	1 500			Denetleme: Yakıt S içeriğinden hesaplanmış
Tesis AY CDU fırını	1	254	Yağ % 0,75-3 Gaz % 0,03					750	1 700			Denetleme: Yakıt S içeriğinden hesaplanmış
Tesis AY Kazan 7			Yağ % 0,75-3 Gaz % 0,03					<100	1 500			Denetleme: Hesaplama yakıtın sülfür içeriği ölçümü ile ilişkili veya CEM her iki sistem
Tesis AY Kazan 5		49	Yağ % 0,75-3 Gaz % 0,03					<100	1 550			Denetleme: Hesaplama yakıtın sülfür içeriği ölçümü ile ilişkili veya CEM her iki sistem
Tesis AZ		200	Yağ % 0,75-1 Gaz % 0,05					600	1 000			Denetleme: Hesaplama yakıtın sülfür içeriği ölçümü ile ilişkili
Tesis N		164	%25 – 50 petrol VRO+ RFG yakan					900	1 250			Akaryakıt S içeriği ve yakılan akaryakıt miktarı SO ₂ emisyonunu belirliyor,
Tesis U Ünite 1		100	%83 yağ- Yakan, %1,9 S %0,3 N			250	480	1 500	2 800	25	70	Aynı zamanda SO ₂ yüksek ve NOX düşük olduğundan Haziran'da veri hatasından şüpheleniliyor. Toz konsantrasyonları yılın ikinci yarısında daha düşük ve daha az değişken. SO ₂ ve NOX da daha düşük: yakıt karışımında bir farkı veya opasite sayacında yeniden kalibrasyonu yansıtabilir. .
Tesis U Ünite 2		164	Yağ dönem içinde %13 ve %35 arasında			180	315	750	1 300	10	55	Ağustos SO ₂ sıfır veriden etkilenmiş görülüyor. SO ₂ , NOX ve Toz konsantrasyonu zaman serilerinde üç dönem farklı yağ/ gaz oranı yansıtmaktadır.

Bölüm 4

Tesis ve ünite	Paylaşılan	Derecelendirme, MW	Yakıt	RFG'nin H ₂ içeriği % v/v	Teknik	NOX		SO ₂		Toz		Yorumlar
						Aylık minim um	Aylık maksimum	Aylık minim um	Aylık maksimum	Aylık minim um	Aylık maksimum	
Tesis U ünite 3		280	%61 FO %1,9 S %03 N			350	550	1 600	2 300	35	65	Zaman serisi yakıt karışımının değiştirildiğini öneriyor.
Tesis V Ünite 1		34	%19 petrol RFO: %1,77 w/w S			47	325	177	1 210	25	48	Düzeltilmiş veri (orijinal aylık ortalamalar eksik verileri sıfır konsantrasyon olarak dahil etmekteydi)
Tesis V Ünite 2		321	Tipik: %14 akaryakıt, %86 gaz. RFO: %1,77 w/w S			72	265	55	415	1	13	Ünite yılın yarısında gaza geçti Düzeltilmiş veri (orijinal aylık ortalamalar eksik verileri sıfır konsantrasyon olarak dahil etmekteydi). Gaz yakmaya geçtikten sonra bildirilen PM ve SO ₂ değerleri çok düşük, olasılıkla bu, analizörde sorun veya yüksek miktarda yağ yakmak için kalibrasyonu yansıtmakta.
Tesis V Ünite 3		337	%25 RFO- %75 RFG, RFO: %1,77 w/w S			150	360	450	1 100	2	45	Zaman serisi Nisan'dan sonra daha yüksek (veya tam) RFG yakmayı önermekte (cf. V ünitesi 2).
Tesis w Ünite 1			%60 RFO		LNB	380	490	-	-	-	-	
Tesis W Ünite 2			%33 RFO			280	360	-	-	-	-	
Tesis W Ünite 3			%40 RFO			320	400	400	1 100	19	44	Eksik/ sıfır değerler için SO ₂ zaman serileri toplandı ve aylık ortalamalar kontrol edildi.
Kaynak: [145, TWG CONCAWE 2012]												

4.11 Eterleşme

4.11.1 Katalitik damıtma

Tanım

Katalitik damıtma prosesi tepkime ve fraksiyonlamayı tek bir ünitenin çalışmasında birleştirir. Bir kaynama noktası sabit yataklı reaktör ve bunu izleyen bir katalitik damıtma sütununda son dönüştürmenin olduğu iki reaktörlü bir tasarım gerektirir. Reaktörler asidik bir iyon değiştirme reçinesi katalizör kullanır. Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 2.11.

Elde edilen çevre faydaları

Dönüştürme prosesinin veriminin artması sistem içinde imal edilen ürünün tonu başına harcanan enerjiyi azaltmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Bu teknik ek bir reaktör gerektirir. Montaj sırasında yüksek yerlerdeki katalizör elleçlemesi ve katalizörlerin değiştirilmesi güvenlik açısından çeşitli risklere neden olabilir.

Operasyonel veriler

Bu prosesin ve damıtma sütunu içindeki tepkime katalizörünün sağladığı avantajlar temel olarak tam izoolefin dönüşümlerini içerir. Eterleşme MTBE, ETBE ya da TAME üretimi için uygulanabilir. Rafineri besleme stokları için %98'lik izobütülen dönüşümleri tipiktir. Dönüşüm oranı ETBE için, MTBE için olduğundan biraz daha azdır. TAME için > %95 oranlarda izoamilen dönüşümlerine erişilebilir.

Tipik yan gereksinimler (1 m ³ ürün için)	Teknolojiyi lisansa bağlayan kuruma bağlı aralık lisans sahibi	Ünitede
Elektrik	1,3– 3,1	kWh
Buhar (10,3 barg)	600 – 1 150	kg
Buhar (3,4 barg)	100 – 1 150	kg
Su soğutma ($\Delta T=17\text{ }^{\circ}\text{C}$)	1,5– 4	m ³

Ekonomi

Yatırım maliyetleri EUR 18 850 m³/gün başına. MTBE ürünü.

(Maliyetlerin hesaplanması 1500 bpsd kapasitede bir ünite ve MRBE'nin bpsd'si başına 3500 USD için 1999 kuru EURO = 1,1680 USD'ye dayanmaktadır).

Örnek fabrikalar

Bu teknik yaygın olarak uygulanır.

Başvuru literatürü

[76, Hidrokarbon işleme 2011], [183, HP 1998].

4.11.2 Biyolojik atıksu arıtma ünitesindeki karışıklıkların önlenmesi

Tanım

MTBE ve TAME üretiminden kaynaklanan sulu akışkan atıklar, metanol, formik asit ve eter salınımlarını içerir. Bu bileşikler ya da bu bileşiklerin yıkım ürünleri, biyolojik arıtma ortamındaki fauna için toksik olabilir. Bu bileşenlerin çok yüksek derişimlerde biyolojik ortamlara girmesi önlenmelidir. Bu maddeler, atıksu arıtmaya gönderilecek doğru debiyi ayarlamak için bir depolama tankı kullanılarak ya da üretim planlaması yapılarak kolayca kontrol edilebilir.

Elde edilen çevre faydaları

Atıksu biyolojik arıtma sistemindeki bozulmaları önlemek için eterleştirme proseslerinde oluşan atık sudaki metanol, formik asit ve eter içeriğinin kontrol edilmesi gereklidir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

Bu tekniğin uygulanması pahalı değildir.

Uygulamadaki itici güç

Biyolojik arıtma sistemindeki bozulmaların önlenmesi.

Başvuru literatürü

[210, Shawcross 2000].

4.11.3 Suda çözünebilir bileşiklerin sızıntı yapmasının önlenmesi

Tanım

Eterleştirme proseslerinde oluşan eterlerin suda çözünebilirliği çok yüksektir. Bunlar sızıntı yapmaları halinde toprağı, yüzey sularını ve yeraltı sularını kirletebilirler. Bu sızıntıların önlenmesine yönelik tedbirler toprağın ve yeraltı sularının kirlenmesinin önlenmesi, kirlilik tespiti ve denetimi programının bir parçası olarak görülebilir (bakınız Bölüm 4.25.1).

Elde edilen çevre faydaları

Suyun bu proseslerde kullanılan eterler ve alkoller tarafından kontamine olma riskinin azaltılması.

Uygulamadaki itici güç

Yeraltı suyunun ve yüzey suyunun eterlerle kontamine olmasının önlenmesi.

Başvuru literatürü

[247, FEI 2001].

4.12 Gaz ayırıştırma prosesleri

Gaz ünitesi görelî olarak basit bir proses içerir ve sıcaklık seviyeleri buhar üretimine olanak verecek kadar yüksek değildir. Bir gaz ünitesi dahilinde verimlilikte büyük artışlar beklenemeyecek olsa da akış yukarı tesislerdeki ısı entegrasyonunda genellikle yeniden kaynatma ve memba tesisinden gelen akışlardaki ısı gibi yöntemlerden yararlanılabilmekte olup bu sayede gaz ayırma tesisindeki doğrudan ısıtma kapasitesinden tasarruf sağlanmaktadır. Enerji yönetimi hakkında daha fazla bilgi Bölüm 4.15.1.2’de sağlanmıştır.

4.12.1 Kaçak emisyonların azaltılması

Tanım

Gaz ünitelerinde hafif bileşikler işlenmektedir ve bunun bir sonucu olarak kaçak emisyonlar üretme olasılıkları daha yüksektir. Pompalar kompresörler ve ajitatörler üzerinde çift mekanik sızdırmazlık elemanlarının kullanılması VOC emisyonlarını azaltabilmektedir. Ayrıca, sızıntıyı büyük oranda önleyen valflerin kullanılması da VOC emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunabilecektir. Kaçak emisyonların tüm rafineri proseslerinde kaçınılmaz olarak meydana gelecek olması nedeniyle bu konu Bölüm

4.23.6.1’de entegre bir tedbir olarak tanımlanmış olsa da kullanılan hafif bileşiklerin görelî olarak yüksek seviyelerde kaçak emisyonlara yol açmasından dolayı bu bölümde de ele alınmıştır.

Elde edilen çevre faydaları

Bu teknikler uygulanarak, VOC, H₂S ve diğer sülfür bileşikleri gibi kaçak emisyonlar büyük ölçüde azaltılabilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Bakınız Bölüm 4.23.6.1.

Operasyonel veriler

Bakınız Bölüm 4.23.6.1.

Uygulanabilirlik

Bakınız Bölüm 4.23.6.1.

Ekonomi

Bakınız Bölüm 4.23.6.1.

Uygulamadaki itici güç

Ürün kaybını azaltmak

Örnek fabrikalar

VOC emisyonlarını en aza indirmek için programlar birçok Avrupa ve Avrupa dışı rafineride bulunabilir.

Başvuru literatürü

Bakınız Bölüm 4.23.6.1.

4.12.2 LPG koku maddesinden kaynaklı emisyonların önlenmesi

LPG üretiminde kullanılan koku maddelerinin depolanması ve elleçlenmesi EFS MET-Ref’te kapsamıştır [5, COM 2006]. Bununla birlikte LPG ürünündeki koku maddelerin doz ayarlamasının yapılması, çevreye salınacak emisyonların önlenmesi için uygun bir biçimde yerine getirilmelidir. Bu teknik Bölüm 2.21’e dahil edilmiştir.

4.13 Hidrojen-tüketen prosesler

4.13.1 Hidrojenle kükürt giderme prosesleri

Tanım

Bakınız Bölüm 2.13.

Elde edilen çevre faydaları

Çeşitli fraksiyonlardaki sülfür içeriğinin azaltılması. Modern teknikler damıtıkların sülfür içeriğini 10 ppm'nin altına düşürebilmektedir. Örneğin, ara damıtlara bir Co/Mo katalizörü aracılığıyla tek adımlı hidrasyon uygulanması (30 - 40 bar) sülfür içeriğini ürüne, beslemenin S içeriğine ve tepkime koşullarına bağlı olarak %90'ın üzerindeki oranlarda azaltmaktadır (yaklaşık 100 ppm'lik bir azalma). Dizel yakıtlara olan talebin artması durumunda, bu üretim prosesinde ek bileşikler (ör: FCC'den çıkan LCO) kullanılmalıdır. Bununla birlikte bu besleme stokları sert koşullar altında hidratlanması gereken çeşitli aromatik bileşikler içermektedir (yüksek sıcaklık, yüksek basınç, yüksek düzeyde aktif katalizörler, iki adımlı step prosesler).

Yeni dizel teknik gereklilikleri, mevcut reaktörlere seri bağlı bir reaktör uygulanarak ve kırsal motorin hidrojenleme üniteleri için mevcut olan en son katalizör üretim tekniği kullanılarak tek kademeli konvansiyonel ünitelerde saatlik boşluk hızının (LSV) 3,7'den 0,8 ila 1,1'e düşürülmesiyle yerine getirilebilmektedir. Rus malı karışımın, %0,12 S içerikli son desülfürizasyon ünitesinden önce kütleye %1,3'lük S ile ve ortalama bir sülfür içeriğiyle işlenmesiyle normal işletimde artıkta nihai olarak 8 ppm'li bir sülfür içeriğine erişilebilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Enerji tüketimi, atık üretimi, akışkan atık su ve havaya salınan emisyonlar.

Operasyonel veriler

Kırsal motorin hidrojenleme ünitelerinde, geri dönüştürme hidrojen akışından çıkan hidrojenin taze beslemenin hidrokarbonlarıyla yeniden birleşmesini engelleyecek yüksek basınçlı bir amin yıkama tertibatı ile ek tedbir alınmalıdır. Bu üniteye kırsal motorin beslemesinin tonu başına 30-40 Nm³ hidrojen kullanarak 45 bar basınçta çalışacak olup tahmini işletme uzunluğu 30 ay olacaktır.

Uygulanabilirlik

Neft yağı ve ağır artık damıtıklarına uygulanabilir.

Ekonomi

İndirgenmiş –ham petrol sülfür giderme prosesi ünitesinin (132 m³/s kapasiteli bir ünite baz alındığında) tahmini montaj maliyeti 47 milyon EURO'dur. Artık akışkanının katalitik parçalama beslemesini hazırlamak için kullanılacak artık sülfür giderme sisteminin hidrojenleme ünitesinin tahmini yatırım maliyeti ise aşağıda gösterilmiştir.

Besleme oranı Mt/yıl	3,8
Çalışma uzunluğu, gün	335
Çalışma faktörü	0,92
Tesis içi boru tesisatı için gerekli yatırım tutarı, milyon EURO	272
Tesis dışı boru tesisatının toplam maliyeti (tesis için boru tesisatı maliyetinin %30'u), milyon EURO	82
Değiştirme başına katalizör maliyeti, milyon EURO	10
NB Temeli: 1995'In 2. Çeyreği ABD Gulf Coast	

Uygulamadaki itici güç

AB spesifikasyonlarını elde etmek için besleme stokundaki sülfür içeriğini azaltmak: Direktif 2009/30/EC'ye göre sülfür için güncel değer 10 mg/kg (10 ppm)'dir.

Örnek fabrikalar

Rafinerilerde birçok desülfürizasyon prosesi mevcuttur.

Başvuru literatürü

[175, Meyers 1997].

4.13.2 Katalitik damıtma**Tanım**

Benzinin iki kademeli bir proste desülfürizasyonu için uygulanan katalitik damıtma prosesidir.

Elde edilen çevre faydaları

1800 ppm sülfür içeren FCC-benzinindeki sülfür içeriğinin %95 azaltılması. Bu teknik, geleneksel desülfürizasyon proseslerinden daha az enerji tüketmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Enerji tüketimi, atık üretimi, akışkan atık su ve havaya salınan emisyonlar.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir Bu teknik aynı zamanda dönüştürülen maddedeki benzerinin azaltılması için de kullanılabilir.

Ekonomi

İki kademeli proses, 1800 ppm sülfür içeren FCC-benzinini günde 7950 m³ hızda arıtmak üzere tasarlanmıştır. Verimliliği %95 olarak bildirilmiştir ve yatırım maliyetleri yaklaşık 20 milyon EURO'dur.

Uygulamadaki itici güç

AB spesifikasyonlarını elde etmek için gazolindeki sülfür içeriğini azaltmak: Direktif 2009/30/EC'ye göre sülfür için güncel değer 10 mg/kg (veya ppm)'dir.

Örnek fabrikalar

Avrupa'da FCC gazolininin 7950 m³/d'sinin desülfürizasyonu için en az bir katalitik damıtma tesisi bulunmaktadır. 2010'da Rusya Federasyonunda 1,26 Mt/yıllık bir FCC ünitesi Euro-5 emisyon gereksinimlerini karşılamak için katalitik damıtma patentli bir prosesle tasarlanmıştır.

Başvuru literatürü

[191, UBA Avusturya 1998].

4.13.3 Yüksek metal beslemeleri için akış üstü katalizör değiştirme teknolojisi**Tanım**

Bu prosesin asıl amacı bir yandan yüksek hidro-demetalizasyon performansı sağlamak suretiyle ardıl sabit yataklı reaktörlerdeki katalizör kullanım ömrünü uzatırken diğer yandan, katalizörün yüksek oranlarda hidro-desülfürizasyon/hidro-demetalizasyon ve hidrosülfürizasyon Conradson karbon giderimi/hidrodemetalizasyon gerçekleştirmesini sağlamaktır.

Elde edilen çevre faydaları

Akış üstü katalizör değiştirme teknolojisi rafinerideki artık desülfürizasyonu artırmak suretiyle atık oluşumunu azaltmaktadır.

Operasyonel veriler

Reaktör tipik olarak 390 °C sıcaklıkta ve 138 bar (2000 psi) ile çalışmaktadır.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Uygulamadaki itici güç

Hidrojenleme proseslerinde katalizörün kullanım ömrünü uzatmak.

Örnek fabrikalar

1997 yılı itibarıyla dünya genelinde 15 adet akış üstü sistem kurulu bulunmaktadır.

Başvuru literatürü

[175, Meyers 1997].

4.13.4 Hafif dienlerin hidrojenlenmesi.

Tanım

Hafif dienlerin hidrojenlenmesi, öncül sistemlerdeki zamk oluşumunu azaltarak daha kararlı bir rafineri akışı sağlamayı amaçlar. Bu proses dienleri yararlı olefinlere dönüştürür. Daha fazla bilgi için bakınız Bölüm 2.13.

Elde edilen çevre faydaları

Bu proses ardıl proseslerdeki asit kayıplarının azaltılmasına yardımcı olur (ör: alkilasyon). Seçici hidrojenleme prosesi ünitesindeki tipik dien seviyeleri 25 ila 1 ppm aralığında değişmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Düşük enerji tüketimi.

Operasyonel veriler

Düşük sıcaklıkta sıvı fazı işletimi, beslemenin ve hidrojenin her ikisinin de uygun koşullarda olması durumunda hiçbir yan gereksinime ihtiyaç olmayacağı anlamına gelmektedir. Isıtma ya da soğutma görevleri beslemede görece olarak yüksek dien derişimleri olduğu durumlarla sınırlıdır. Ticari uygulamalarda tipik olarak katalizörün yeniden üretilmesine ya da değiştirilmesine ihtiyaç duyulmaksızın iki yıldan fazla işletim sağlanabilmektedir.

Uygulanabilirlik

Ünitenin tasarımı basittir. Ünitelerin büyük bölümü ürünlerdeki 5 ppm'den daha düşük bir dien azaltması sağlayacak biçimde tasarlanmıştır.

Ekonomi

Ünitelerin tasarımı basittir ve düşük sermaye ve nominal işletme maliyetleri gerektirir. Katalizörün maliyeti kurulum maliyetiyle karşılaştırıldığında düşüktür. Ünite için katalizör dahil sermaye yatırımı az olup genellikle 0,6 - 1,2 milyon EURO aralığı içindedir. Yakın tarihli projelerdeki yatırım maliyeti temel olarak yılda 100000 ton kapasiteli bir tesis için yaklaşık 3 milyon EURO'dur.

Uygulamadaki itici güç

Ardıl proseslerdeki zamk oluşumunun azaltılması. Bu teknolojinin sahip olduğu esneklik ve maliyetinin asgari seviyede olması üniteyi değerli bir işleme aracı haline getirmektedir.

Başvuru literatürü

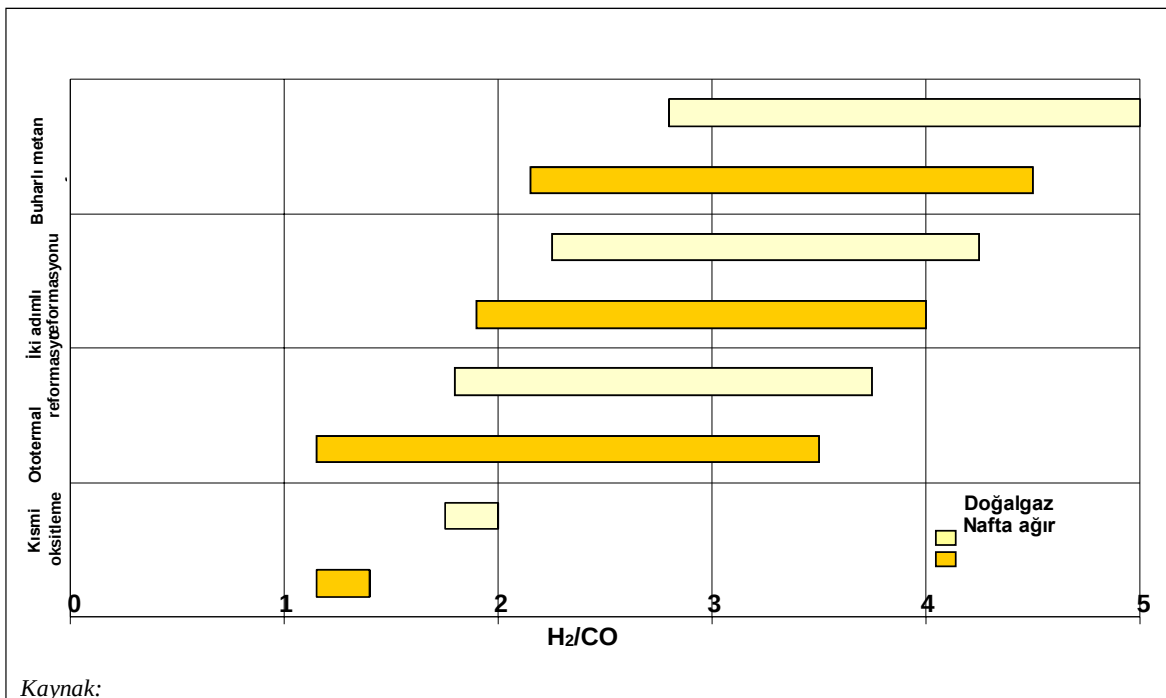
[175, Meyers 1997], [204, Canales 2000].

4.14 Hidrojen üretimi

SO₂ emisyonlarının indirgenmesi bakımından, ara hammaddelerin ve nihai ürünlerin kükürtsüzleştirilmesi ve niteliklerinin yükseltilmesi için artık kilit önemde olan hidrojenlenme birimlerinin sağlanmasındaki temel tepkime maddesi olarak hidrojen önem kazanmaktadır.

Hidrokarbonca zengin hammaddenin kullanıldığı hidrojen üretiminde ilk adım olarak hammaddenin karbondioksitlerce ve hidrojenle zengin sentez gazına dönüştürülmesi gerekmektedir. Sentez gazı üretimi; buharlı reformasyon (bkz. Madde 4.14.1), gaz ısıtmalı reformasyon (GHR) (bkz. Madde 4.14.2) ve kısmi oksitleme (bkz. Madde 4.14.3) gibi farklı tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu durumda ise ilave bir saflaştırma adımına ihtiyaç vardır (bkz. Madde 4.14.4). Şekil 4.40'ta farklı hidrojen üretimi teknikleri için mevcut olan H₂/CO oranı verilmektedir.

Madde 2.14'te belirtildiği gibi, hidrojen üretimi rafineri sektörüne mahsus değildir. Dolayısıyla, bu bölümde sektör bazında verilen bilgiler, LVIC-AAF [92, COM 2007] gibi diğer MET-Ref dokümanlarındaki bilgilerle ihtiyaca göre tamamlanabilirler.



Kaynak:

Şekil 4.40: Rafineride mevcut bulunan hidrojen üretim proseslerine ait H₂/CO oranı

4.14.1 Buharlı metan reformasyonu

Tanım

En yaygın olarak kullanılan bu prosesi tanımı Madde 2.14'te verilmektedir.

Buharlı dönüştürücünün, yakıtın tutuşturulması suretiyle buharlı reformasyon tepkimesi için yüksek sıcaklığa sahip büyük miktarda ısıyı sağlaması gerekmektedir ve bunun sonucunda ise baca gazında yüksek miktarda ısı kaybının ortaya çıkması muhtemeldir. Sonuç olarak, çoğu rafineride ısı entegrasyonunun bir parçası olarak ısı geri kazanımı yapılmaktadır. Bununla birlikte, Şekil 4.40'ta verilen değerlerde ortak üretim sinerjilerinin sağlayabildikleri emisyon azaltma potansiyeli, genel bir yaklaşım olarak, hesaba katılmamaktadır. Şekil 4.40'ta verilen proseslerin tamamı, kıymetli bir ürün olarak buhar açığa çıkarılması ve böylece diğer kısımlarda özel buhar üretimi ihtiyacının ortadan kaldırılması ve doğrudan enerjiye çevrilerek CO₂ emisyonlarının azaltılması amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, CO₂ müşterilerinin söz konusu olması durumunda civardaki tarım, gıda ve meşrubat sektörü

gibi segmentlerden veya diğer kimya tesislerinden bir miktar talep gelebilir ve CO₂ halinde yayılmak yerine verimli bir şekilde kullanılmasını sağlayan karbondioksit talebi de söz konusu olabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

- Tek başına ya da esasen hidrojen üretim prosesi olarak buharlı metan reformasyonu, hem üretim verimi hem de enerji tüketimi bakımından doğası gereği avantajlıdır (bkz. farklı proseslere ilişkin olarak hidrojenden karbon monoksit dönük üretim verimi aralıklarının gösterildiği Şekil 4.40). Bunlara ek olarak, buharlı metan reformasyonunda daha hafif hammaddelere gereksinim duyulması sayesinde CO₂ emisyonları potansiyeli de azalmaktadır.
- Doğal gazın buharlı metan reformasyonunda tipik olarak küçük karbon ayak izi söz konusudur. Mevcut olması durumunda, termal enerji üretimi yerine hidrojen üretimi için rafineriye alınan harici metanın kullanımının azamiye çıkarılması durumu, hidrojen üretiminin yükseltilmesine ihtiyaç duyulan halde tercih edilebilir bir seçenek olmaktadır.
- Buharlı metan reformasyonunda, minimum değer güvenlik nedenleriyle sınırlanarak tipik olarak %10-15 fazla havaya ihtiyaç vardır. Görece düşük olan bu miktar, NO_x emisyonlarının azaltılmasına ilişkin özgün ve birincil ölçüdür.
- Kapalı döngü prosesi olması nedeniyle, SMR baca gazındaki fazla O₂ ve/veya CO içeriğinin baştan sona izlenmesi mecburiyeti aynı zamanda CO'nun ve yanmamış hidrokarbon emisyonlarının kontrolünü ve azaltımını iyileştirme fırsatını da sunmaktadır.
- Buharlı metan reformasyonu prosesinde katalizörün zehirlenmesini önlemek için beslenen hammaddede oldukça derinlemesine kükürtsüzleştirme işlemi gerçekleştirilmelidir. Sonuç olarak, PSA kaynaklı artık gazda hemen hemen hiç kükürt bulunmaz. Yakıtın %90'a kadar olan kısmını meydana getirmesi nedeniyle, SO_x emisyonları da indirgenmektedir ve yalnızca tamamlayıcı yakıttaki kükürt içeriğine bağlı olacaktır.

Çapraz-medya etkileri

Hem yakılan yakıtın miktarı hem de alev sıcaklığı üzerinde etkisi olacağından, ısı geri kazanımı sisteminin seçimi NO_x üretimi üzerinde anlamlı etkiye sahip olabilmektedir. Yanma havasının önceden ısıtılması tutuşturmayı düşürecek, ancak alev sıcaklığının NO_x oluşumunda artışa yol açması nedeniyle NO_x yoğunluğunda genel olarak artış yaşanacak ve bu durum ise genel NO_x kütle debisi düşüşünü sınırlandıracaktır. Ön reformasyon veya gaz ısıtmalı buharlı reformasyon (bkz. Madde 4.14.2) gibi diğer tutuşturma indirgeyici yöntemler alev sıcaklığını etkilemez ve gerek duyulan genel tutuşturma işini NO_x yoğunluğunu yükseltmeden indirger ve böylece NO_x üretimini azaltır. CO₂ üretimi de önemlidir. Üretilen her bir H₂ ton için yaklaşık 10 ton CO₂ de üretilmektedir ve buhar üretimi kaynaklı tutar da buna dahildir. Bu değer, buhar üretimi stratejisine bağlı olarak büyük oranda değişebilmektedir. SO_x veya su emisyonları gibi diğer etkiler minimaldir, zira tipik olarak düşük kükürtlü yakıt kullanılmaktadır.

Operasyonel veriler

Yüksek sıcaklık ve basınç kombinasyonu, pahalı alışımlardan imal edilmesi gereken buharlı dönüştürücü borulara ciddi talep oluşturmaktadır. Fırın kutusu, baca gazından borulara yapılan ısı transferinin yüksek miktarda olmasına yetecek büyüklükte olmalıdır. Bu birleşik etkenler buharlı dönüştürücüyü hidrojen tesisinin en büyük ve en pahalı ekipmanı haline getirmektedir. Birim ebadının büyük olması durumu, ısıtma ve soğutma için uzun süre gerektiği anlamına gelmektedir ve böylece bu birim ilk çalıştırma ve durdurma işleminin en çok zaman alan bölümü haline almaktadır.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

İşletme giderleri kullanılan hammadde türüne ve 3 ila 3,4 Gcal/1 000 Nm³ (12.5 – 14.2 kJ/Nm³) arasındaki tipik özgül enerji tüketimine (hammadde + yakıt - çıkan buhar) bağlıdır.

Uygulamanın itici gücü

Rafinerideki Hidro-arıtma kapasitesinin azamiye çıkarılması ve nihai ürün kalite standartlarında öngörülen kükürt düzeyi ve SO_x zorluklarının aşılması amacıyla ilave hidrojen kaynaklarına duyulan ihtiyaç, giderek artan çok önemli bir gereksinime dönüşmektedir.

Örnek tesisler

Avrupa'daki petrol rafinerileri ile ilişkili olarak faaliyette bulunan pek çok buharlı metan reformasyonu tesisi örneği vardır.

Referans literatür

[56, EIGA 2009], [76, Hidrokarbon işleme 2011], [163, FWE 1999].

4.14.2 Gaz ısıtımali reformasyon (GHR)

Tanım

Gaz ısıtımali reformasyon (GHR) tekniğinde genel olarak, çoğunlukla konvansiyonel sentez gazı jeneratörünün aşağı akış yönündeki ısı eşanjörü tipi reaktör marifetiyle ham sentez gazından gelen yüksek sıcaklıktaki atık ısıyla ısıtılan kompakt birim kullanılır. Diğer örneklerde ise GHR, sentez gazı jeneratörüne de tamamen entegre edilebilmektedir.

Geri kazanılan ısı, bu ısının salt buhar kazanındaki buhar üretiminde kullanılması yerine GHR'deki endotermik reformasyon tepkimelerini harekete geçirmek için de kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak, GHR biriminin yer aldığı hidrojen üretimi tesisinde, buhar dönüştürücüye veya kısmi oksitleme reaktörüne dayalı olarak konvansiyonel sentez gazı üretim tesisinden daha az miktarda buhar fazlası üretilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Gaz ısıtımali buharlı reformasyon sayesinde sentez gazı üretimi prosesindeki enerji tüketimi azalmaktadır. Bu, diğer üretim birimlerinin işletimi için yüksek basınçlı buhara kesinlikle ihtiyaç duyulan rafineriler için özellikle uygundur.

Çapraz-medya etkileri

GHR'nin uygulanması durumunda, hidrojen tesisindeki buhar üretimi çok azdır veya hiç buhar üretilmez. Sahanın enerji sistemine özgü konfigürasyona bağlı olarak, diğer birimlerdeki buhar üretiminin yükseltilmesi gerekebilir. Buna göre, GHR'nin uygulanmasından elde edilen faydalar, hidrojen üretim tesisinin buhar üretimindeki artışa eşlik edecek olan ilave enerji tüketiminin ve havaya yayılan emisyonların ve/veya endüstriyel buhar ağının ihtiyacı olan ilişkili buhar üretimi ile dengelenmelidir.

Operasyonel veriler

İlave reaktördeki endotermik reformasyon tepkimesini tetiklemek amacıyla GHR, proses gazındaki hissedilir ısıyı geri kazanmaktadır. GHR biriminin tasarlanmasında pek çok farklı olasılık vardır ve toplam besleme hammaddesinin parçası olarak sadece az miktarda ilave besleme hammaddesi (yani %10-20) kullanılabilir. Sonuç olarak elde edilen ekonomi büyük oranda değişebilmektedir. Temelde oldukça aktif katalizörle doldurulmuş özel ısı eşanjörü, bu GHR uygulamasının somut örneğidir.

Ağır işletme koşullarında (yüksek sıcaklık) oldukça dikkatli projelendirme yapılmalıdır. Isı alışverişi yüzeyindeki cidar sıcaklıklarının konvansiyonel buhar kazanlarına kıyasla daha yüksek olması ve gaz atmosferinin azalması nedeniyle, metal tozlaşması korozyonu fenomenine bağlı olarak özellikle yüksek alaşımlı malzemelerin ciddi ve anlık korozyonu yüksek olasılık dahilindedir. Isı alışverişi ekipmanlarındaki arızaya bağlı işletim riskinin yanı sıra, sonuçta ortaya çıkan metal ve karbon partikülleri proses yoğunlaşma sıvısında birikmekte ve tesis işletimini etkileyebilmektedir. Dolayısıyla, GHR teknolojisinin uygulanmasında spesifik SEÇ ve güvenilirlik/kullanılabilirlik gerekliliklerinin hesaba katılmaları gerekmektedir.

GHR teknolojisinin sentez gazı tesisine entegrasyonu için ilk çalıştırma, işletim ve kapatma ile ilgili özel prosedürlere ihtiyaç vardır ve dolayısıyla katalizör kullanım ömrünün muhafaza edilmesi amacıyla operasyonel çaba gerekmektedir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir. Bununla birlikte, GHR'nin buhar indirgeme prosesi teknolojisi olarak uygulanması durumu, aralarında fazla buharın enerji üretiminde veya döner ekipmanların mekanik

gücünde kullanılmasının da yer alabildiği diğer tasarım seçeneklerine kıyasla incelenmelidir. Gaz ısıtmalı buharlı reformasyon; yüksek basınçlı buharın sentez gazı üretim biriminin dışındaki diğer birimlerce tüketilememesi durumunda cazip bir alternatif proses teknolojisi halini alabilmektedir.

Ekonomi

Ekonomi, büyük oranda özgün saha konfigürasyonuna bağlıdır. Gaz ısıtmalı buharlı reformasyonun ağır koşulları (yüksek sıcaklık, aşındırıcı atmosfer) nedeniyle, yukarıda belirtilen tipik somut örnek - oldukça aktif katalizörle dolu olan özel ısı eşanjörü - ciddi sermaye harcaması gerektirmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Rafineride gerçekleştirilen hidro-arıtma işlemlerinde giderek daha fazla hidrojene ihtiyaç duyulmaktadır.

Örnek tesisler

GHR; amonyak ve metanol üretimi gibi birkaç uygulama bakımından ticari olarak kanıtlanmış yeni bir alternatiftir. Rafine etme işlemi bağlamında ise GHR, tipik olarak mevcut konvansiyonel SMR tabanlı hidrojen tesislerindeki darboğazın giderilmesi için uygulanmaktadır.

Referans literatür

[56, EIGA 2009].

4.14.3 Kısmi oksitleme

Tanım

IGCC tesisi aynı zamanda hidrojen tedarikçisi olarak da işlev görebilmektedir ve bu durumda hidrojen sentez gazından giderilmekte (kükürt giderme sonrasında) ve burada hammadde yüksek ısıda oksijenle tepkimeye girmektedir. Daha fazla bilgi için bkz. Madde 2.14, 2.10 ve 4.10.3.4.

Elde edilen çevresel yararlar

Kok gazlaştırması

Emici olarak yenilenebilir çinko ferriti kullanılan sabit yataklı kükürtsüzleştirme sistemi, gazlaştırma çürük gazının arıtılmasının devamı olarak test edilmiştir. Bu sistemle arıtılan gazda 10 - 20 ppm kükürt düzeyleri elde edilmiştir. Ürün gazında ayrıca hammaddedeki azotun türevleri olarak eser miktarda amonyak (%5'ten az) ve hidrojen siyanür (HCN) de bulunmaktadır. Gazlaştırıcıda kireçtaşı kullanılması ile bu bileşenlerin düzeyi azalma eğilimine girmektedir. Amonyak, harici kükürtsüzleştirme prosesindeki çinko ferriti ile giderilmemektedir. Hammaddede alkali olması durumunda, bu alkalinin bir bölümü gazlaştırıcıda buharlaşabilir ve alkali emici ile ya da filtreye giden gazın soğutulması yoluyla giderilmesi gerekebilir. Ürün gazındaki parçacıklar, engelleme filtresinde 5 ppm'nin altındaki düzeye kadar giderilmektedir.

Ağır yağ gazlaştırması

Gazlaştırmanın diğer bir çevresel yararı, başka bir şekilde kullanılmaları halinde çevreye çok daha fazla zarar verebilecek olan ağır yağları indirgemesidir. Ayrıca bkz. Madde 4.10.3.4.

Çapraz-medya etkileri

Kısmi oksitleme için, maliyet artışına yol açacak şekilde oksijen tesisi (%95-99 saflıkta) gereklidir.

Operasyonel veriler

Normalde, IGCC tesisinde aşağıdaki birimleri olan su saflaştırma bölümü bulunur:

- Nafta yıkaması ve nafta/kurum karışımının gazlaştırma bölümüne geri gönderilmesi ve/veya filtrasyon yoluyla kurumun geri kazanımı,
- Biyolojik tesisteki (ör. gri su artımı (GWT)) nihai arıtma öncesinde filtrasyon yoluyla katıları gidermek amacıyla (karbon, metaller, tuzlar) su ön arıtması.

Grisi su arıtması (GWT), karbon ekstraksiyonu biriminden üflenen suyu sentez gazı yoğunlaşma sıvısı ve mümkünse amin rejenerasyonu havai sistemi ile arıtmak üzere tasarlanmıştır; gri su arıtmasından gelen su nihai olarak biyolojik arıtmaya gönderilir. GWT'de siyanür imhası ve ağır metallerin giderimi için fiziksel ve kimyasal arıtmadan yararlanılabilir ve bunun ardından sudaki sülfürlerin, amonyakın ve karbondioksitin giderildiği acı su sıyırıcı süreci işletilir.

Kirleticilerin giderilmesi amacıyla gaz akışları tamamen yıkanır ve bu proseste normal olarak gaz saflaştırması için aşağıdaki ikincil birimler kullanılır:

- Kurum ve partiküllerin giderilmesi için suyla ve bazen yağla yıkama,
- Sulu ayırışım marifetiyle COS veya siyanürler için reaktör,
- Aminle asitli gaz soğurma veya eşdeğer sistem ve Claus biriminde H₂S'ten elementel kükürt üretimi.

Uygulanabilirlik

Nispi hidrojen üretimi maliyetleri, esas olarak hammadde maliyetinin fonksiyonudur. Gazlaştırma tesisine yatırım yapılmasındaki başlı sorun, sermaye ve işletme gideridir. Ticari açıdan cazip olabilmesi için çoğunlukla büyük ölçekte ele alınması gerekmektedir. Kimyasallar üretimine yönelik tipik gereklilikler, IGCC vasıtasıyla 200 MW'e'nin üzerine elektrik enerjisi üretimi veya büyük ölçekli hidrojen, karbonmonoksit ve buhar kullanımıdır.

Ekonomi

200+ MW'e aralığındaki yağ gazlaştırması esaslı kombine çevrim tesisine ilişkin genel kabul gören yatırım maliyeti, ısı verim %40 civarında ve kükürt emisyonu azaltımı ise %99'a yakın olacak şekilde kurulu 1 kW başına 1 300 – 1 700 AVRO'dur. Genellikle bir rafinerinin elektrik gereksinimi ortalamada 80 MW'e'den daha düşüktür ve IGCC yatırımı çoğunlukla üretilen elektriğin fazlasının satılması imkanına bağlıdır. Bununla birlikte, yüksek basınçlı buhar da kıymetli bir gazlaştırma ürünü olabilmektedir ve rafineriye çok iyi uyan çok daha küçük gazlaştırma birimleri örnekleri vardır.

Prosesin nispi hidrojen üretimi maliyetleri, esas olarak hammadde maliyetinin fonksiyonudur. Metanın buharlı reformasyonunda çoğunlukla akaryakıtın kısmi oksitlemesinden daha düşük maliyetle hidrojen üretilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Hidrojen üretimi maliyetleri, üretilen ağır yağların indirgenmesi, enerji satışı ve petrokimya hammaddesi olarak üretilen sentez gazı, gaz ısıtmalı buharlı reformasyonun uygulanmasına yönelik itici güçlerdir.

Örnek tesisler

Avrupa'da bulunan rafinerilerde en az beş adet gazlaştırma prosesi halihazırda faaldir.

Referans literatür

[175, Meyers 1997], [221, Italy 2000].

4.14.4 Hidrojenin saflaştırılması

Tanım

Saflaştırma proseslerine ilişkin bilgiler Madde 2.14'te de yer almaktadır. Hidrojen saflaştırma birimlerinde daha iyi çevresel performans elde edilmesi için uygulanabilen bazı teknikler aşağıda verilmektedir.

- Basınç indirgemesi ve tahliyesi marifetiyle adsorban rejenerasyonuna olanak tanımak için gaz akışını bir kaptan diğerine periyodik olarak aktararak birden fazla adsorbe edici yatak kullanımı ve böylelikle adsorbe edilen bileşenlerin serbest bırakılması. Adsorbe edilen gaz, uygun bir mahalde yakıt olarak kullanılır.

- Havaya yayılan emisyonların azaltılması amacıyla yalnızca hidrojen saflaştırmasında PSA sistemlerinin kullanımı.
- Fırın reformasyonunda daha yüksek C/H oranına sahip yakıtların yerine rafineri yakıtı olarak PSA artık gazının kullanımı.
- Hacmen (v/v) %80 oranında saflaştırmanın elde edilebildiği membran tekniklerinin kullanılması.

Elde edilen çevresel yararlar

Atık yakıt gazının proste yakıt olarak yeniden kullanımı.

Çapraz-medya etkileri

PSA artık gazına hidrojen hidrojen kaybedilmesi nedeniyle, PSA tesisinin dönüştürücüsü ve ön ucu ıslak yıkama tesisine göre daha büyüktür. Bununla birlikte, PSA tesisinde daha az proses buharı kullanılır ve direkt temaslı kondenser için ısı gerekmez. Kullandığı vakum/basınç sistemlerinin yüksek olması nedeniyle PSA'nin enerji tüketimi yüksektir.

Operasyonel veriler

PSA sistemi tamamen otomatiktir ve yüksek saflıkta ürün sağlar. PSA biriminin işletilmesi ıslak yıkama sisteminden daha basittir, zira dönen ekipmanları veya devridaim yapan çözümleri yoktur. Konvansiyonel proste azami %97-98 v/v saflıktaki hidrojen ürünü elde edilirken, basınçlı döner adsorpsiyon prosesinde %99,9 v/v ile %99,999 v/v arasında oldukça saf hidrojen ürünü elde edilir. Ürün gazının artık bileşikleri büyük oranda metan ve 10 ppm'den daha düşük CO'dur. PSA sisteminin şebeke tüketimine ilişkin bazı veriler örnek olarak şunlardır: En az %85 H₂ içeriği ve 37 ila 47 bar arasındaki basınç ile 3 700 Nm³/s. Ürün akışı: En az %99,5 yoğunlukta 2 400 Nm³/s saflaştırılmış H₂; sıcaklık: 45 °C, basıncı: 35 bar; atık gaz: 1 300 Nm³/s, P: 3 bar, T: 30°C, yüksek kaynama noktalarındaki muhtevalar: %60 H₂, %1,4 H₂S ve %40 C₁-C₆ bileşikleri.

Uygulamanın itici gücü

Hidrojen saflaştırması. PSA sistemi ile yıkama sistemi arasındaki seçim, gerek duyulan ürün saflaştırmasına, güvenilirliğe ve proses ekonomisine bağlıdır. Büyük tesis kapasitelerine ilişkin olarak ilave PSA sistemi yatırımı normalde işletme giderindeki azalmayla dengelenebilmektedir. Ayrıca, PSA sistemi daha yüksek H₂ saflığı sağlayacaktır.

Örnek tesisler

PSA'nın yaygın kullanımda olması sayesinde pek çok örnek vardır.

Referans literatür

[175, Meyers 1997], [182, Ecker 1999], [221, Italy 2000].

4.15 Entegre rafineri yönetimi

Bu madde, 2nci ve 3üncü Bölümlerle aynı şekilde yapılandırılmıştır ve diğer bölümlerde yer almayan entegre rafineri yönetimi faaliyetlerini içermektedir. Değerlendirilecek olan ilk teknikler çevre yönetimi faaliyetleri ile diğer şebeke yönetimi teknikleridir.

4.15.1 Çevre yönetimi araçları

4.15.1.1 Çevre yönetim sistemi

Tanım

Çevresel hedeflere uygunluk sağlandığını göstermeye yarayan resmi sistem.

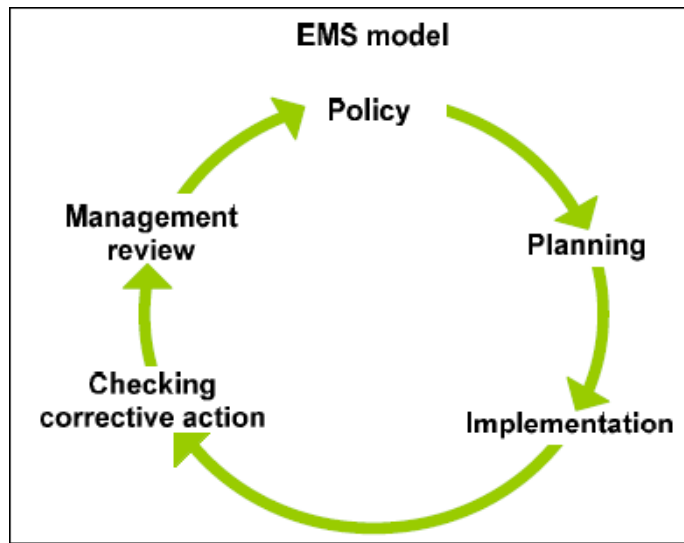
Teknik açıklama

Yönergede 'teknikler' ifadesi ('mevcut en iyi teknikler' tanımı altında) 'hem kullanılan teknolojiyi hem de tesisin projelendirilme, inşa, bakım, işletim ve devreden çıkarılma şekli' olarak tanımlamaktadır.

Bu bakımdan çevre yönetim sistemi (ÇYS), tesis işletmecilerinin çevre sorunlarını sistematik ve kanıtlanabilir bir yolla ele almalarına imkan tanıyan bir tekniktir. ÇYS'leri, bir tesisin genel yönetiminin ve işletiminin içsel parçasını oluşturmaları durumunda en fazla etki ve verimi ortaya koyarlar.

ÇYS, işletmecinin dikkatini tesisin çevre performansına odaklar ve bunu özellikle de hem normal hem de normal dışı işletme koşullarına ilişkin açık işletme prosedürlerinin uygulanması ve ilişkili sorumluluk alanlarının belirlenmesi yoluyla gerçekleştirir.

Etkili ÇYS'lerinin kapsamında sürekli iyileştirme yer alır, yani çevre yönetimi süregelen bir süreçtir ve bir noktada sona eren proje değildir. Çeşitli proses tasarımları vardır, ancak ÇYS'lerin çoğu planla-yap-kontrol et-harekete geç döngüsüne dayalıdır (diğer şirket yönetimi bağlamlarında yaygın olarak kullanıldığı gibi). Bu döngü, yinelemeli bir dinamik modeldir ve bu modelde bir döngünün tamamlanması sonrakini başlatmasını tetikler (bkz. Şekil 4.41).



Şekil 4.41: ÇYS Modelinde Sürekli İyileştirme

Bir ÇYS'nin kapsamında aşağıdaki bileşenler yer alır:

1. Üst yönetim de dahil olmak üzere, yönetimin taahhüdü,
2. Yönetim tarafından tesisin sürekli olarak iyileştirilmesini de kapsayacak olan çevre politikası tanımı,
3. Gereken prosedürlerin, hedeflerin ve amaçların finansal planlama ve yatırım ile birlikte planlanması ve belirlenmesi,
4. Prosedürlerin, aşağıdakilere özellikle dikkat edilerek yürütülmesi:
 - (a) Yapı ve sorumluluk
 - (b) Eğitim, farkındalık ve yeterlik
 - (c) İletişim
 - (d) Çalışan katılımı
 - (e) Dokümantasyon
 - (f) Etkili proses kontrolü
 - (g) Bakım programları
 - (h) Acil durumlara hazırlık ve müdahale
 - (i) Çevre mevzuatına olan uygunluğun korunması;
5. Aşağıdaki hususlara özellikle dikkat edilerek performansın kontrol edilmesi ve düzeltici önlem alınması:
 - (a) İzleme ve ölçme - ayrıca Genel İzleme İlkeleri hakkındaki referans belgeye de bkz. [46, COM 2003]
 - (b) Düzeltici ve önleyici tedbir
 - (c) Kayıtların tutulması
 - (d) ÇYS'nin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığını ve uygun şekilde uygulanıp uygulanmadığını belirlemek amacıyla bağımsız (uygulanabilir olduğunda) iç ve dış denetimin yapılması
6. ÇYS'nin kesintisiz uygunluğunun, yeterliliğinin ve etkililiğinin üst yönetimce gözden geçirilmesi,
7. Düzenli çevre beyanının hazırlanması;
8. Belgelendirme kuruluşu veya kurum dışı ÇYS doğrulayıcısı tarafından yapılan validasyon;
9. daha temiz teknolojilerin geliştirilmesinin takibi;
10. Yeni bir tesisin tasarlanması aşamasında ve işletim süresinin tamamında tesisin nihai olarak devreden çıkarılmasından kaynaklanan çevresel etkilerin göz önünde tutulması;
11. Karşılaştırmalı sektörel değerlendirmelerin düzenli olarak yapılması.

Elde edilen çevresel yararlar

Bir ÇYS, tesisin çevresel performansının sürekli iyileştirmesini teşvik eder ve destekler. Eğer tesisin çevresel performansı genel anlamıyla zaten iyi durumda ise ÇYS, işletmeciye üst düzey performansı korumasında yardımcı olur.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Veri yok.

Çapraz-medya etkileri

Rapor edilmedi. İlk çevresel etkilerin sistematik analizi ve ÇYS bağlamındaki iyileştirmelerin kapsamı, tüm çevresel ortamlara ilişkin en iyi çözümlerin değerlendirilmesine ilişkin dayanağı belirler.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Yukarıda açıklanan bileşenler tipik olarak tüm belgenin kapsamına giren tüm tesislere uygulanabilirler. ÇYS'nin kapsam (ör. ayrıntı düzeyi) ve niteliği (ör. standartlaştırılmış veya standartlaştırılmamış) tesisin nitelik, ölçek ve karmaşıklığı ile ve ortaya koyabileceği çevresel etkilerin aralığı ile ilişkili olacaktır.

Ekonomi

İyi bir ÇYS'nin uygulamaya alınması ve sürdürülmesinin maliyet ve yararlarının kesin olarak tespit edilmesi güçtür. ÇYS'nin kullanılmasının sonucu olan ekonomik faydalar da vardır ve bunlar sektörden sektöre farklılaşırlar.

Sistemin doğrulanmasıyla ilgili işletme dışı giderler, Uluslararası Akreditasyon Forumu tarafından yayınlanan kılavuz esas alınarak tahmin edilebilir.

Uygulamanın itici gücü

ÇYS'nin uygulanmasının itici güçleri arasında aşağıdakiler yer alır:

- Çevresel performansta iyileşme,
- Müşterilerin, düzenleyici makamların, bankaların, sigorta şirketlerinin veya diğer paydaşların (ör. tesisin yakınlarında yaşayan veya çalışan kişiler) çevresel gerekliliklerinin karşılanmasında kullanılabilecek şekilde, şirketin çevreyle ilgili yönlerine daha iyi dair kavrayış,
- Gelişmiş karar alma dayanağı,
- Personelin motivasyonunda artış (ör. yöneticiler çevresel etkilerin kontrol altında olduğuna dair güven duyabilirler ve çalışanlar ise çevreye karşı duyarlı bir şirkette çalışıyor olduklarını hissedebilirler),
- Operasyonel maliyetin azaltılması ve ürün kalitesinin iyileştirilmesi ile ilgili ek fırsatlar,
- Şirket imajının pekişmesi ve
- Sorumluluk, sigorta ve uygunsuzluk giderlerinde azalma.

Örnek tesisler

ÇYS'leri AB genelindeki bir dizi tesiste uygulanmaktadır.

Referans literatür

[93, DG Environment 2010], [94, ISO 2010], [95, ISO 2004], [96, Reg.1221/2009].

4.15.1.2 Enerji korunumu teknikleri

Enerji kullanımının azaltılması, operasyonların iyileştirilmesi, iyi dertoplamanın sürdürülmesi amaçlarına dönük entegre yaklaşıma dayalı olan uyumlu ve iyi yönetilen çaba, yönetim ve seçili yatırımlar burada vurgulanmaya değer en iyi uygulamalardır. Rafineri sektöründe MET'nin belirlenmesi ile ilgili olarak hesaba katılan tekniklerin listesi aşağıda verilmektedir. Görüleceği üzere, bunlardan bazıları diğerleri ile bir şekilde ilişkilidir.

Tekniğin tanımı	Performans ve açıklamalar
Yönetimi enerjiye odaklamak	Kararların prosese entegre bir esasta alınmalarını sağlamak
Enerji tüketimi raporlaması sistemini özendirmek	İlerlemeyi ölçmek ve hedeflere ulaşılmasını sağlamak
Enerji tasarrufuna ilişkin teşvik programını uygulamak	Geliştirilmesi gereken alanları teşvik etmek
Düzenli enerji denetimleri yapmak	Faaliyetlerin talimatlara uygun olmalarını sağlamak
Resmi enerji tüketimi azaltma planına sahip olmak	İyileştirmelere ilişkin hedef ve stratejileri belirlemek
Yanmayı iyileştirme kampanyalarını yürütmek	İyileştirilecek olan alanları belirlemek (ör. hava/yakıt oranı, basa sıcaklığı, brülör konfigürasyonu, fırın tasarımı)
Enerji tüketimindeki derecelendirme / karşılaştırmalı değerlendirme faaliyetlerine katılmak	Bağımsız bir kuruluş tarafından doğrulanma
Birimler ve sistemler arasındaki entegrasyonun gözden geçirilmesi	Rafinerideki birimler arasında sağlanan entegrasyon yetersiz olabilir. 'Kritik nokta' çalışmaları

Elde edilen çevresel yararlar

Enerji tüketiminin azaltılmasına yönelik tüm önlemlerin sonucunda CO₂'de dahil olmak üzere havaya yayılan emisyonlar azalacaktır. Bir enerji korunumu önleminin, yakıt tüketimindeki gerileme nedeniyle kirlilik üzerinde etkisi vardır.

Uygulanabilirlik

Özgül enerji tüketiminin yüksek olduğu rafineriler için özellikle uygulanabilir (bkz. Madde 3.10.1).

Referans literatür

[168, VROM 1999], [221, Italy 2000].

4.15.2 Üretimin planlanması ve kontrolü

Tanım

Başlıca azaltım tekniklerinden tam olarak yararlanılmasını teminen (hem kullanılabilirlik hem de kapasite), bazı prosedürler, atık gazın veya atık arıtma sisteminin işletme parametrelerinin genel olarak elde edilen giderme verimi (ör. alkalin ayırıcının miktarı, çalışma sıcaklığı, atık gaz akışı, baypas operasyonları) üzerinde anlamlı etkiye sahip olabildiği spesifik şartlar bakımından tanımlanabilirler.

Spesifik işletme koşulları için özel prosedürler tanımlanabilir. Özellikle de:

- İlk çalıştırma veya durdurma operasyonları,
- Sistemlerin düzgün çalışmasına engel olabilecek diğer özel operasyonlar (ör. fırının ve/veya atık gaz arıtma sisteminin düzenli ve olağanüstü bakım çalışmaları ve temizlik işlemleri veya ciddi üretim değişikliği),
- Sistemin tam kapasitede kullanılmasına engel olacak şekilde yetersiz atık gaz akışı veya sıcaklığı.

4.15.3 Güvenlik yönetimi

Rafineride güvenlik yönetimi esas olarak Seveso II ve Seveso III Yönergelerinin (sırasıyla 96/82/CE ve 2012/18/EU) hükümleri ile ele alınmaktadır.

4.15.4 Su yönetimi

4.15.4.1 Su akışı entegrasyonu (WSI)

Tanım

Enerji tasarrufu olanaklarının belirlenmesine benzer şekilde, proses suyu entegrasyonu seçeneklerini ve su azaltımı ve yeniden kullanımı fırsatlarını belirlemek için su değerlendirme çalışmaları yürütülebilir. Birçok rafineride bazı dahili su akışları, yoğuşma suyu ve buharla sıyırılmış acı su gibi tuz giderme ünitesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su sarfiyatının azaltılmasına ve suyun rafinerilerde yeniden kullanılmasına yönelik bir faaliyet alanı mevcuttur ve bu faaliyetler gerek katkı suyu gerekse de boru sonu arıtma tesislerinin ebadının ve maliyetlerinin azaltılmasını sağlayacaktır.

Teknik açıklama

Amaç ve ilke

Su akışı entegrasyonunun (WSI) amacı, işletme giderlerinden tasarruf etmek amacıyla deşarjdan önceki son arıtma için üretilen proses suyunun azaltılmasıdır. Bu sayede, bazı yerlerde oldukça pahalı olabilen yüksek kalitede içme suyundan ve demineralize sudan tasarruf sağlanacak ve su tedarik ve atıksu arıtma tesislerinin büyüklüğü, yatırım maliyetleri ve işletme masrafları azaltılacaktır. Bunun yanı sıra, bu tedbirler atıksu deşarjlarının hacmini ve çevre üzerindeki etkisini

de azaltacaktır.

WSI'nın ilkesi, mümkün olan hallerde boru çıkışı arıtma için gerekli proses suyunun miktarını azaltmak amacıyla proses suyunun, yağmur sularının, soğutma suyunun ve kimi zaman kontamine yeraltı sularının önlenmesini, azaltılmasını, geri dönüştürülmesini ve yeniden kullanılmasını sağlamaktır. WSI'nın, rafinerinin su ana planının bir parçası olarak yürütülmesi gereklidir. Bu plan, rafinerideki tüm su akışlarının kullanımının ve yeniden kullanımının optimize edilmesini amaçlamaktadır.

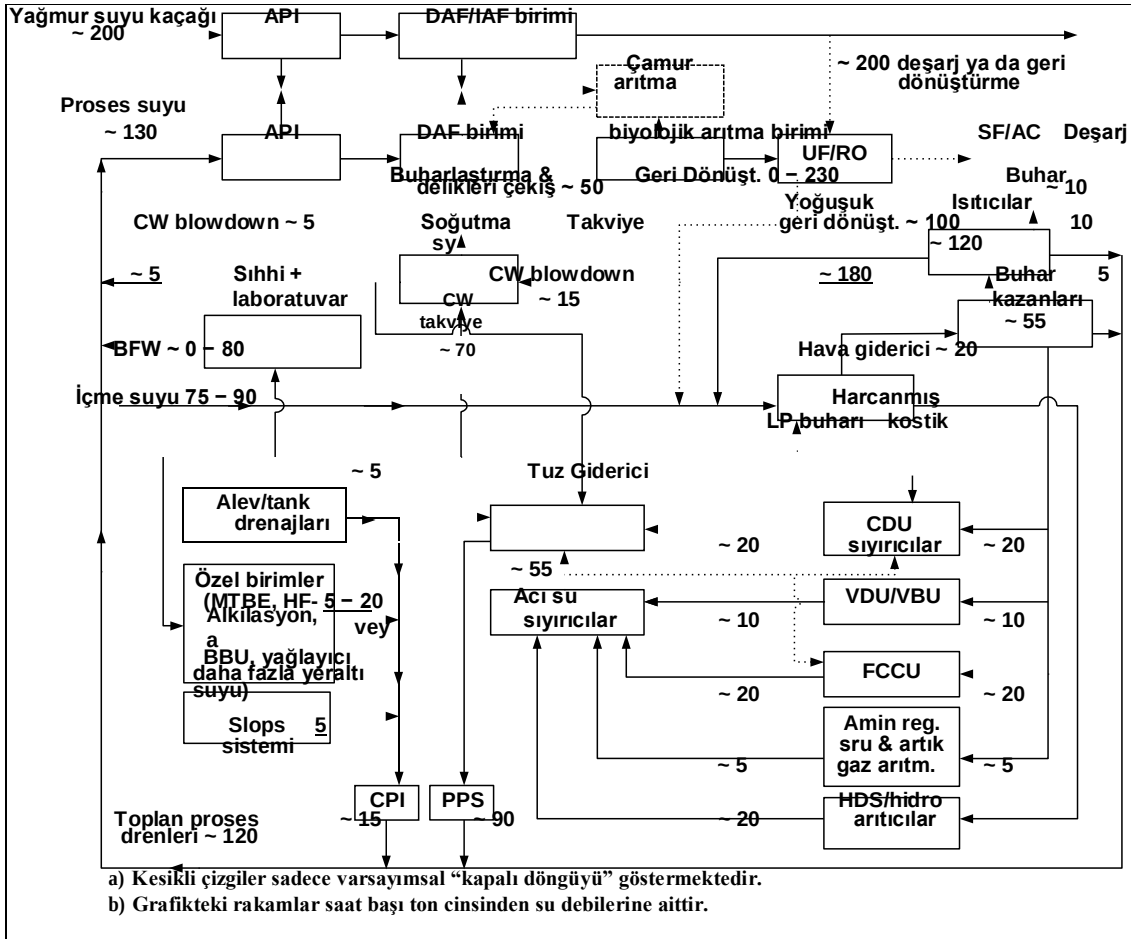
Bir rafinerideki proseslerde kullanılan su, hammaddenin tonu başına 0,1 ila 0,6 m³ büyüklüğündedir. Temiz su tüketiminin azaltılmasında göz önünde bulundurulacak tekniklerden bazıları aşağıdaki gibidir:

- Sıyrılmamış/sıyrılmış acı suyun yıkama suyu olarak kullanımı,
- Yağmur suyunun proses suyu olarak kullanımı.

Konsept tanımı

Her bir rafineriye yönelik olarak bir atıksu/su entegrasyonu sistemini tasarlamak için gerekli konsept ya da metodolojide her bir rafineri ünitesinin su ihtiyacı ve atıksu üretimi için envanter sayımı yapılacak ve su kayıpları değerlendirilecektir. Bu envanter, rafineri genelinin su dengesini belirleyecektir. Su dengesinin Şekil 4.42'de sunulan örnekteki gibi bir blok şema şeklinde görselleştirilmesi önerilir. Bir sonraki adım, atıksuların bir su optimizasyonu planı kullanılarak (nicel ve nitel olarak) eşleştirilmesi suretiyle gerekli suyun miktarını azaltacak ve mümkün olabildiğince yeniden kullanılmasını sağlayacak tüm olasılıkların tespit edilmesidir. Bu 'su-tasarruf' metodolojisi, arıtılmış atıksuların yeniden kullanılmasının hesaba katılmasını kapsamaktadır. WSI konsepti 'su devresini kapatmayı' amaçlamaktadır.

Temel olarak WSI, rafineri konfigürasyonuna, lokasyonuna, işlenmemiş suyun kullanılabilirliğine ve türüne, ham petrol kalitesi ve gereken tuz giderme düzeyine, içme suyunun maliyetine, soğutma suyunun kalitesine ve yağmur sularının kullanılabilirliğine bağlıdır. Bir rafineri bünyesinde bir dizi standart prosese entegre atıksu/su arıtma tedbirleri ve ayrıca su azaltımı ve yeniden kullanımına yönelik bir dizi standart olasılıklar mevcuttur.



Şekil 4.42: Bir katalitik parçalama rafinerisi konfigürasyonuna ait proses suyu entegrasyonu şemasının örneği (10 Mt/yl)

Elde edilen çevresel yararlar

Su buharı entegrasyonu esasen tatlı su tüketimini azaltma amacını taşır. Bir proses suyu entegrasyonu planının sağlayacağı kavramsal yaklaşım çevre üzerinde olumlu etkilere sahiptir. Kapalı sistemler ve kapalı su döngüleri havaya salınan hidrokarbon emisyonlarını ve yüzey suyuna yapılan deşarjları sınırlandıracak ve aynı zamanda çamur biçiminde atık oluşumunu da azaltacaktır. Kullanılan suyun (ve ürün kayıplarının) ne miktarda azaltılacağı yerden yere farklılık göstermekte olsa da önemli seviyelere (>%50) çıkabilecektir.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Deşarj edilen su hacminin azaltılması, ihtiyaç duyulan atıksu arıtma tesisinin büyüklüğünü, kullanılan kimyasal ve enerji miktarını ve çevre deşarj edilen kirleticilerin miktarını da azaltmaktadır. Tatlı su kullanımına ilişkin veriler Madde 3.1.1.2, Tablo 3.3 ve Madde 3.15'tedir. TWG veri koleksiyonuna dayalı olarak, özgül tüketim esasen hammaddenin 0,2 ve 25 m³/tonu başına değişmekte olup, en büyük bölümü soğutma için kullanılmakta ve tatlı su kütlelerine geri gönderilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Su hacminin azaltılması, atık su arıtma tesisine giren kirleticilerin yoğunluğunda artışa neden olabiliyorsa da, uygun tasarıma sahip olması durumunda proses bu sorunla başa çıkabilmektedir. Bu artış ise, bir veya birkaç öncelikli maddenin değerini Su Çerçeve Yönergesine (WFD) ait çevresel kalite standardının önüne geçmektedir. Bu durumlara özellikle dikkat edilmelidir ve özel çalışmayla gerekebilir.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Mevcut tesislere genel olarak uygulanabilir, ancak avan projeye dahil edilmesi durumunda daha da yüksek verim sağlayabilir.

Ekonomi

Veri yok.

Uygulamanın itici gücü

İki temel nedenden dolayı tatlı su kullanımının azaltılması birçok rafinerinin ortak hedefidir. İlkın, tatlı su, özellikle de yüksek kaliteli su Avrupa'nın birçok bölümünde giderek daha da az bulunur hale gelen değerli bir kaynaktır. Düşük kalitede su kullanıldığında, kabul edilebilir standartlara göre yapılacak olan arıtma da enerji ve kimyasal kullanılmasını gerektirecektir. İkincisi, kullanılan suyun deşarj edilmesi gereklidir.

Örnek tesisler

Tayland'da yeni inşa edilen bir rafineride bu yaklaşım sayesinde yılda 8 Mt ham petrol işlenmesi durumunda sadece 40 t/s'lik proses suyu oluşmaktadır. Ayrıca Avrupa'daki tesislerde ham petrolün tonu başına 0,5 m³ gibi değerlere erişilmiş bulunmaktadır.

Referans literatür

[77, REF TWG 2010], [164, Noyes 1993], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [207, TWG 2001].

4.15.4.2 Su ve drenaj sistemi**Tanım**

Bir su ve drenaj sistemlerinde ani yağışlar, yangın söndürme, proses aksaklıkları, proses değişiklikleri, ek tesisler, kapasite artırımları ve yeni mevzuat gibi değişen koşullarla başa çıkmak için esnekliğe ihtiyaç vardır. Taşkın engellemesini ve su akışlarının arıtılmadan veya arıtıldıktan sonra yeniden kullanımını da içerecek şekilde entegre su yönetimine ilişkin dayanağa ihtiyaç vardır. Buradaki ilke, farklı su ve atıksu akışlarının kapsamlı niteliksel ve niceliksel analizine ve maksimumu güvenilirlik ve çevre koruma ile yeniden kullanılma değerlendirmesine dayalıdır. Esnek su ve drenaj tasarımı, su entegrasyonuna imkan tanımakta ve optimum maliyetli kısa ve uzun vadeli değişikliklere olanak sağlamaktadır. Kontamine suyun tanklardan ve proseslerden ayrıştırma tesislerine aktarıldığı kapalı kanalizasyon sistemi de göz önünde tutulması gereken bir tekniktir.

Teknik açıklama

Bir sanayi sitesinin su ve drenaj sistemi, çok sayıdaki birimin operasyonlarının su yönetiminin optimize edilmesine olanak verecek biçimde konumlandırıldığı kavramsal tasarımla elde edilir. Bu konsept farklı su akışlarının yağ içermeyen su akışlarına, kazayla yağla kirlenen (AOC) su akışlarına ve sürekli olarak yağla kirlenen (COC) su akışlarına bölünmesine dayalıdır. Sürekli olarak yağla kirlenen su akışlarının, biyolojik arıtma, arıtılan atıksuyun kalitesini artırmak ve yeniden kullanım olasılıklarıyla birlikte düşük ve yüksek BOİ akışlarına ayrılması gereklidir (bkz. Şekil 4.43).

Bölümleme konseptinin uygulanmasında belli derecede bir bakım ve temizlik ve işletim disiplini hesaba katılır. Belirli bir atıksu türünün farklı bir biçimde yönlendirilmesi seçmek için verilecek karar, gerek dahili akışlarda gerekse de toplu deşarjlarda su özelliklerinin izlenmesine dayalıdır. Rafinerinin çevresel performansı ve atıksu yönetimi, sürekli bir dikkat ve özen, yeterli düzeyde eğitim ve motivasyon talimatları ve kapsamlı bir izleme (numune alma ve analiz) planı gerektirmektedir. Kontamine olma olasılığı taşıyan rafineri yüzeyindeki ilk yağmur suyu şarjının toplanmasını, ayrıştırılmasını ve arıtılmasını içeren ilk basınçlı yıkama adımı temel husustur. İlk basınçlı yıkamadan sonra, yağmur suyunun geri kalanı toplanıp analiz edilir ve kabul edilebilir olması durumunda arıtılmaksızın deşarj edilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Tüm rafineri drenaj sisteminden gelen suyun yeterli arıtmadan geçirilmeksizin deşarjına bağlı kirliliğin önlenmesi.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Veri yok.

Çapraz-medya etkileri

Enerji gereklilikleri temel olarak atık suların pompalanması ile ilgilidir ve kullanılan sisteme ve sahaya bağlıdır.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Yeni su ve drenaj sistemine yönelik mevcut tasarım yaklaşımının bir takım öğeleri mevcut rafinerilerde uygulanmak üzere göz önünde tutulabilir. Bununla birlikte, eski rafinerilerin genel drenaj sistemi aynı kaldığından, drenaj akışlarının ayrılmasının uygulanabilirliği sınırlı olabilir.

Ekonomi

Veri yok.

Uygulamanın itici gücü

İyi bir bakım ve temizlik uygulanarak kaynak azaltma ve sızıntı önleme tedbirleri de CPI, API, DAF birimleri ve biyolojik arıtma birimlerinde VOC ve koku emisyonunu azaltılması için yaşamsal önem taşıyan unsurlardır.

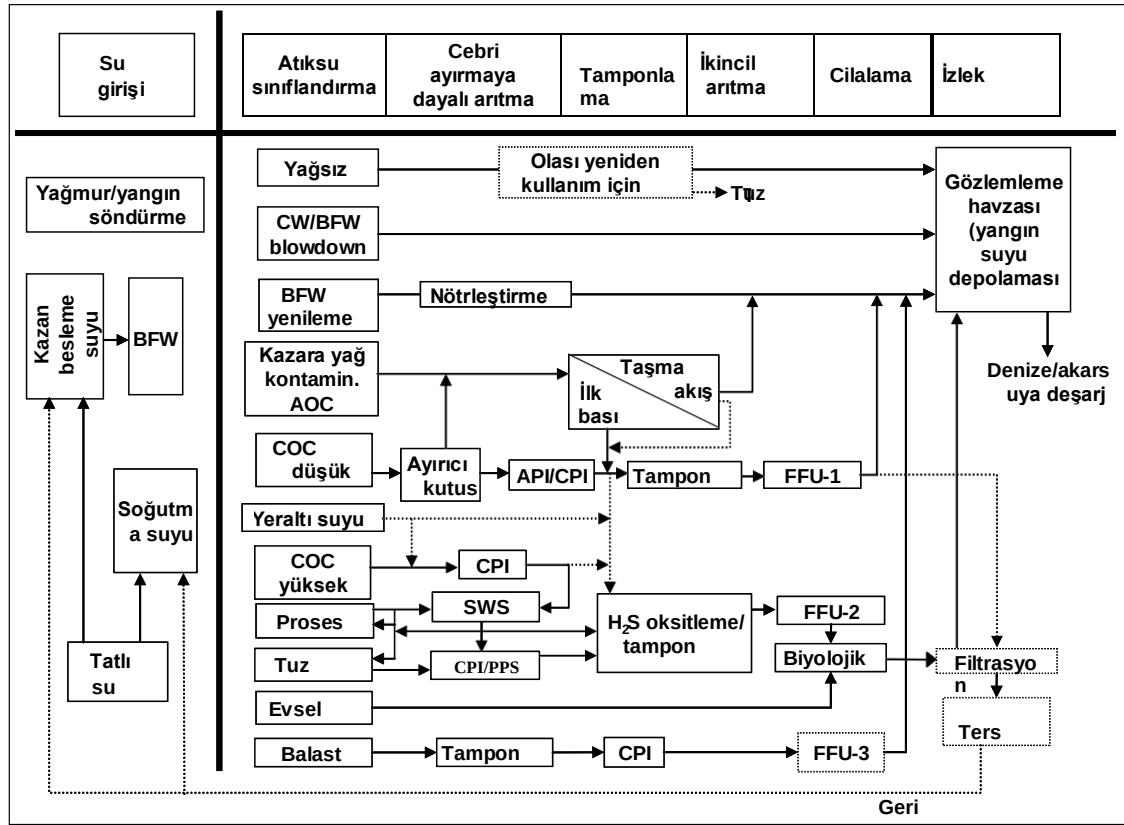
Örnek tesisler

Proses suyu ve yağmur suyu boşaltma alanının birbirinden ayrılmış olduğu rafineri sayısı çok değildir. Böyle bir bölümlenme yapıldığında, bu akışlar ayrı ve hususi arıtma sistemlerine yönlendirilirler. Bölümlenmenin kapsamı (tasarıma ya da yeniden uyarlamaya göre) rafineriden rafineriye değişmektedir. Çoğu rafineride acı su ve bazı yoğunlaşma sıvısı akışları tuz giderme biriminde yıkama suyu olarak kullanılmaktadır (bkz. Madde 4.9). Arıtılan atıksuyun (biyolojik arıtma, ters ozmosdan sonra kumlu filtreleme) kazan besleme suyu kaynağı olarak kullanılması teknik olarak mümkündür. Bazı yerlerde arıtılmış atıksu soğutma suyu katkısı olarak değerlendirilmektedir. Çeşitli rafinerilerde ilk basınçlı yıkama ilkesi takip edilmektedir DAF ve biyolojik arıtma öncesinde proses suyundan kaynaklanan toksik ve kokulu emisyonların önlenmesi amacıyla bazı rafinerilerde H₂S oksitlemesi kullanılmaktadır.

Şekil 4.43'te bir rafinerinin optimize su/atıksu yönlendirmesinin örnek bir blok şeması görülmektedir.

Referans literatür

[148, Irish EPA 1993], [168, VROM 1999], [223, Bakker et al.1994].



Şekil 4.43: Bir rafineriye ait optimize edilmiş su/atıksu yönlendirmesi örneğinin blok şeması

4.15.4.3 Yağmur suyu

Yağmur suyu için uygulanabilecek tekniklerden bazıları şunlardır:

- Yüzey suyu akış alanı ya da yağmur suyu, kazara yağla kontamine olmuş ve sürekli olarak yağla kontamine olmuş atıksulara bölümlenebilmektedir. Bu atıksular arıtma gerektirebilir. Kontamine olmuş yüzeylerdeki yağmur suyu, bir CPI/API'de arıtılması gereken atıksu oluşmasına neden olabilir.
- Belirli durumlarda yağmur suyu, proses suyu tamamlayıcısının, kazan besleme suyunun ve soğutma suyunun hazırlanmasında kullanılabilecek bir ham su kaynağı olabilir.
- Bazı rafinerilerde birbirinden ayrılmış atıksu ve drenaj sistemleri bulunmaktadır. Bazı rafinerilerdeki su ve drenaj sisteminde, akışkan atıksu deşarjlarının çevre üzerindeki etkisini en düşük maliyetlerle en aza indirmek için proses suyu, yoğunlaşma sıvısı blöf akışları, yağmur suyu ve soğutma suyu birbirinden ayrılmaktadır. Ayrıca, yeterli bir proses suyu entegrasyonu ve su yönetimi için alınan tedbirler, su akışlarının boru çıkışı arıtmada belirgin bir azalma sağlayacak biçimde geri dönüştürülmesine yönelik tüm seçeneklerin gözden geçirilmesini de içermektedir. Proses suyu deşarjlarının, yüzey suyu akış alanlarının, soğutma suyu ve kazan besleme suyu blöf akışlarının ve diğer atıksuların birbirinden ayrılması düşünülebilir. Taşkın suyu ve farklı kökenlere sahip diğer atıksular uygun arıtma seçeneklerine olanak vermek için ayrılabilir. Bazı durumlarda, yeniden uyarılma maliyeti son derece yüksek olabilmektedir.

Referans literatür

[164, Noyes 1993], [168, VROM 1999].

4.15.4.4 Balast suyu

Balast suyu tipik olarak yüksek hacimli atıksu piklerinin oluşmasına yol açacak derecede çok yüksek hızlarda deşarj edilmekte ve yüksek oranda tuzun (deniz suyu) yan sıra, yüksek yağ içeriğine de sahiptir. Bu durum, mevcut atıksu arıtma sistemlerinin kolayca bozulmasına neden olabilmektedir. Dolayısıyla, KOİ'nin 100 ppm'den daha düşük olması durumunda suyun atık su arıtma tesisine kontrollü bir biçimde beslenmesi için balast su tanklarının kullanılması önemli bir dengeleme aracıdır. Bundan dolayı (ve dalgakıranların sıklıkla rafinerinin geri kalanının uzağında olması nedeniyle) balast suyu çoğu zaman ayrı hususi bir üniteye artılır. Ham petrol tankerleri giderek artan bir biçimde çift cidarlı olarak üretilmekte olduğundan balast suyu sorunu yavaş yavaş ortadan kalkmaktadır.

4.15.4.5 Yangın söndürme suyu

Göz önünde bulundurulacak tekniklerden bazıları şunlardır:

- Yangın söndürme suyu sistemi bazı durumlarda rafineri içinde açılacak bir su yeniden kullanım kuyusu şeklinde olabilecektir.
- Yangın söndürme faaliyetlerinin sonucundaki kirlilik potansiyelini azaltıcı tedbir alınmalıdır (ör. yangın söndürme suyunun havuzda biriktirilmesi için). Bir acil durumda yangın söndürme suyunun salınması halinde ciddi seviyede kirlilik oluşturabilmektedir. İnşaat Sektörü Araştırma ve Bilgilendirme Kurumunun 1996 tarihli 164 sayılı Raporunda, Endüstriyel Kazalardan kaynaklı Su Kirliliğinin Önlenmesine yönelik Çevreleme Sistemlerinin Tasarımı ile ilgili bilgi verilmektedir.

4.15.4.6 Öncelikli maddeye dayalı yönetim

Tanım

Avrupa mevzuatının çerçevesi dahilinde (özellikle de Su Çerçeve Yönergesi olan 2000/60/EC sayılı Yönerge) bu teknik, 'öncelikli maddeler' olarak anılan maddelerin belirlenmesi ve suya salınmasının önlenmesi için kullanılan bir stratejidir.

Uygulanma mümkün olan uygun bir strateji aşağıdaki adımlardan oluşur.

- Rafineri sahalarından salınması muhtemel olan maddelerin listesinin oluşturulması.
- Normal işletme koşullarının izlenmesine ilişkin olarak numune alma talimatlarının hazırlanması (geçici veya kalıcı plan).
- Geçici izleme planına ilişkin en çok ilgili dönemin belirlenmesi (ör. değerlerin çok düşük olması durumunda altı aylık veya yıllık) ve yürütülmesi
- Sonuçların analiz edilmezi ve ÇYS'ne dahil edilecek olan ilgili maddelerin emisyonlarının azaltılmasına yönelik somut eylem planının belirlenmesi. Bunun sonucunda, örnek olarak izleme planına maddeler eklenebilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Su Çerçeve Yönergesine uygun olarak rafinerilerden öncelikli madde deşarjının aşamalı olarak azaltılması. Öncelikli tehlikeli maddeler bakımından, deşarjların durdurulması veya aşamalı olarak sonlandırılması.

Operasyonel veriler

Fransız bir izleme programından elde edilen sonuçlara dayalı olarak, altı aylık geçiş planında aylık olarak izlenecek olan maddelerin belirlenmesinde aşağıdaki tablodan yararlanılabilir. Son adımda, her tesis için izlenecek olan maddelerin listesi tanımlanır. Uygun olan hallerde ve yerel makamların kontrolü altında, azaltmanın gerçekleştirilmesi için işletmecilerin özel önlemleri alması gerekmektedir.

Tablo 4.62: Rafinerilerin deşarjlarında izlenen tehlikeli maddelere örnekler

Maddeler	CAS ⁽¹⁾ numarası	WFD ⁽²⁾ numarası	Ölçüm sınırı (µg/l)	Geçiş izlemesi ⁽³⁾
Benzen	71 – 43 – 2	4	1	Yalnızca benzen üretim sahalarında sistematik
Ksilenler (o, m, p)	1 330 – 20 – 7		2	Sistematik
Antrasen	120 – 12 – 7	2	0,01	Sistematik
Flüoranten	206 – 44 – 0	15	0,01	Sistematik
Naftalin	91 – 20 – 3	22	0,05	Sistematik
Benzo (a) piren	50 – 32 – 8	28	0,01	Sistematik
Benzo (b) flüoranten	205 – 99 – 2	28	0,01	Sistematik
Benzo (g, h, i) perilen	191 – 24 – 2	28	0,01	Sistematik
Benzo (k) flüoranten	207 – 08 – 9	28	0,01	Sistematik
İndeno (1, 2, 3-cd) piren	193 – 39 – 5	28	0,01	Sistematik
Kadmiyum ve bileşikleri	7 440 – 43 – 9	6	2	Sistematik
Kurşun ve bileşikleri	7 439 – 92 – 1	20	5	Sistematik
Cıva ve bileşikleri	7 439 – 97 – 8	21	0,5	Sistematik
Nikel ve bileşikleri	7 440 – 02 – 0	23	10	Sistematik
Arsenik ve bileşikleri	7 440 – 38 – 2		5	Sistematik
Çinko ve bileşikleri	7 440 – 66 – 6		10	Sistematik
Bakır ve bileşikleri	7 440 – 50 – 8		5	Sistematik
Krom ve bileşikleri	7 440 – 47 – 3		5	Sistematik
Bifenil	92 – 52 – 4		0,05	İlaveten
Tribütil fosfat	126 – 73 – 8		0,1	İlaveten
Hekzaklorobenzen	118 – 74 – 1	16	0,01	İlaveten
Kloroform	67 – 66 – 3	32	1	İlaveten
Perkloroetilen	127 – 18 – 4		0,5	İlaveten

(1) CAS: Kimyasal Madde Servisi.

(2) WFD: Su Çerçeve Yönergesi.

(3) İlaveten ifadesi durum bazında yaklaşım anlamına gelir.

Kaynak: [263, TWG 2010] FR Tehlikeli maddelerin deşarjlarını azaltmak için Fransız Stratejisi.

Uygulanabilirlik

Mevcut tesislerde uygulanabilir.

Ekonomi

Maliyetler, sahaya özgü olan izlenen maddelerin toplam sayısına ve uygulanan geçiş dönemi izleme programının süresine bağlı olarak büyük oranda değişebilmektedir. Bazı durumlarda (ör. yaygın rastlanan maddelerin tespiti halinde), bu maddelerin rafineri tarafından alınan ham suda da ölçümleri gerekebilmektedir ve bu durumun numune ve analizlerin sayısını artırması muhtemeldir. Bir düzine maddenin analiz maliyetinin (2010 yılında) 1 500 EUR ila 3 000 EUR arasında olduğu tahmin edilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

AB mevzuatı.

Örnek tesisler

Fransa'da 13 rafinerinin bu konuyla ilgisi vardır.

4.15.5 Hava emisyonlarının saha düzeyinde yönetimi: 'baloncuk yaklaşımı'

Tanım

Rafineriler, enerji gereksinimlerinin bir bölümünü veya tamamını çeşitli proseslerin yan ürünü olan gaz ve akar yakıtlardan karşılamaktadır. Bu bakımdan, rafineriler kullandıkları genellikle dışarıdan tedarik eden diğer sektörlerden farklıdır. Rafineri sektörünün diğer bir özelliği ise rafinerilerin karmaşıklığıdır. Çağdaş bir rafineride bu karmaşıklığın unsurları arasında şunlar yer alır: hammaddeler arasında var olan çok sayıdaki emisyon noktası karşılıklı ilişkileri, proses türleri ve ürünün durumu ile ve ürün kalite gereklilikler ile ilgili farklı işletme koşulları. Ayrıca, bir rafineri, a rafineride üretilen farklı yakıtları farklı tesislerde ve zamanlarda kullanarak işlemektedir.

Hava Emisyonlarının saha düzeyindeki yönetimin ilişkin en çok kullanılan tekniklerden birisi 'baloncuk yaklaşımı' olarak bilinmektedir ve aşağıdaki gibi tarif edilebilir.

'Baloncuk yaklaşımı,' rafineri sahası düzeyinde elde edilen veya beklenen ve açıkça tanımlanmış olan yanma ve proses birimlerinden kaynaklan emisyonların düzeyinin belirli bir madde veya parametre bakımından ifade edilmesi ve karşılaştırılması ile ilgili genel bir araçtır. Şekil 4.44'te ifade edildiği gibi bu yaklaşım, ilgili emisyonların tamamının 'tek bir sanal bacadan' yayılıyor gibi değerlendirilmesinden oluşmaktadır.



Şekil 4.44: 'Baloncuk yaklaşımının' tek 'sanal bacası'

Bu yaklaşım, özellikle saha düzeyindeki çevresel performansın ifade edilmesi veya değerlendirilmesi için bir miktar esnekliğin gerektiği petrolün rafine edilmesi sürecine uygundur. Bu esnekliğin en önemli gerekçesi aşağıdaki etmenlerdir:

- Hammadde ve enerji ikmali bakımından birbiriyle genellikle ilişkili olan yanma ve proses birimleri nedeniyle rafineri sahalarının kabul edilen karmaşıklığı;
- Teslim alınan ham petrolün kalitesi bağlamında sıklıkla proses ayarlamaları yapılması (ör. haftalık veya hatta günlük) ihtiyacı;
- Pek çok sahada kendi iç artıklarının bir bölümünü enerji yakıtı olarak yakmayı sürdürme ve sahadaki yakıt karışımını proses gerekliliklerine göre ayarlama yönündeki teknik gereksinim,
- Bazı önemli spesifik tesis kontrollerinin mümkün olmadığının ve diğer bölümlerde telafi edilmesinin yeterli biçimde gerçekleştirildiği sahalarla yönelik net saha düzeyi emisyonun azaltımının olanaklı kılınmasına, ölçümlerine ve izlenmesine duyulan ihtiyaç.

TWG dahilindeki bilgi alışverişine dayalı olarak, baloncuk hesaplaması için uyumlulaştırılmış metodoloji önerisi Ek 8.6'da verilmektedir. Bu örnek, MET'e dayalı olarak saha düzeyinde hava emisyonu değerinin belirlenmesine imkan tanımaktadır. SO₂ ve NO_x eşdeğeri yoğunluk hesaplamalarının (mg/Nm³) yöntemini sunmaktadır ve genel yüklerin belirlenmesinde (ör. yıllık ton) kullanılabilir. Ön koşul olarak bu yaklaşımda çevre üzerindeki genel sonucun, en azından MET-ALE'lerin he bir münferit proste elde edilmiş olmaları durumundaki kadar verimli olmaları gerektiği varsayılmaktadır.

Bu teknikler kümesi, işletmecinin aşağıdakileri yapabilmesini teminen rafineri yönetim sisteminde uygun hedeflerin, özel prosedürlerin ve hususi izleme araçlarının belirlenmesinden oluşur:

- Saha düzeyinde net emisyon hedeflerinin belirlenmesi,
- Sahanın çevresel performansının belirlenen hedeflere göre sürekli olarak izlenmesi,
- Sahanın olası enerji gereksinimlerinin, kendileriyle ilişkili hava emisyonlarıyla birlikte optimize edilmesi,
- Daha da azaltılmış emisyonlar için yeni birincil veya boru çıkışı tekniklerinin uygulanması yoluyla en fazla maliyet etkin olan yerlerin tespiti,
- Yeniden uyarlama zorluklarına daha iyi hazırlık ve bunları öngörme,
- Azaltım proses ve ekipmanlarının kullanılabilirlik ve kararlılığını azamiye yükseltme.

Teknik açıklama

Saha düzeyi yönetimde en çok kullanılan tekniğe odaklanılan ve Ek 8.6'da açıklanan 'baloncuk yaklaşımı,' aşağıdaki temel öğelere dayalıdır.

Baloncukun çeperi

Belirli bir sahaya ilişkin olarak hesaba katılacak olan net baloncuk çeperi, baloncuk aracının kullanım amacına göre değişir. MET'in uygulanması bakımından Ek 8.6'da sunulan metodoloji önerisi bir rafinerinin tüm kalıcı emisyon kaynaklarını gerektiği şekilde kapsayacak şekilde tasarlanmıştır: yani yanma tesisleri, katalitik parçalayıcılar, kükürt geri kazanımı birimleri, kok kalsinatörleri ve ilgisine göre diğer prosesler.

Baloncuk maddeleri veya parametreleri

Sahanın enerji tüketiminin ve havaya yayılan emisyonların tutarlı bir şekilde ele alınması ve çoğunlukla birbirine bağımlı olan bu parametrelerin tamamı için aynı saha düzeyindeki esnekliğin kullanılması amacıyla bazı yetkili makamlar, genel başlıca parametrelerin (CO, PM, NO_x, SO₂ ve mevcutsa VOC'ler) tümünün baloncuk yaklaşımında aynı anda kapsama alınmasını değerlendirmişlerdir.

Bu belgenin revizyonunda üstlenilen çalışmanın bağlamında SO₂ ve NO_x, saha düzeyindeki baloncukla ifade edilen EAL hesaplaması için genel MET-Ref metodolojisinde öncelik verilmesi gereken ve kendisi için yeterli destekleyici bilgi ve verinin sunulduğu iki parametre olarak kabul edilmektedir.

Dolayısıyla, Ek 8.6'da geliştirilen metodolojide SO₂ ve NO_x'e odaklanılmaktadır ve sunulan mevcut verilere dayalıdır. Bununla birlikte, diğer kirleticilerin (ör. PM, CO) kapsama dahil edilmesine engel bir durum yoktur.

Baloncuk ortalama süresi

Göz önüne alınacak olan ortalama süre, baloncuk aracının kullanım amacına göre değişir. Bu belgenin kendine mahsus bağlamı dahilinde önerilen metodoloji, temel olarak yıllık ortalamaya dayalıdır, zira normal işletme koşullarında gerçekleştirilebilir olan en iyi performansların yansıtılması için ve gereken hammadde, proses ve yakıt ayarlamalarının entegrasyonuna yeterli süre ve esneklik tanınması için en uygun periyot olarak uzun vadeli süre göz önünde tutulmuştur.

Bununla birlikte, yıllık baloncuğun etkili kontrolü için ilgili tüm emisyonların çok sıklıkla ve sürekli olarak izlenmesi gereklidir. İzleme sonuçlarından yararlanılması suretiyle uzun vadeli baloncuktan daha kısa vadeli baloncuk türetilmektedir.

Baloncuk hesaplaması

Saha düzeyindeki baloncuk iki terimin toplamıdır.

Birinci terim en azından bütün fırınları, bağımsız kazanları, merkezi CHP'yi veya konvansiyonel enerji santrallerini ve gaz türbinlerini içerecek şekilde enerji sistemiyle alakalıdır. Bu terim, MET'nin uygulanması halinde her bir tesisat kategorisine ilişkin olarak beklenen uygun AEL yoğunluğu aralıklarıyla yönlendirilmektedir. İkinci terim ise, aralarından en azından varsa bir FCC biriminin ve SRU'nun da yer aldığı proses birimleriyle alakalıdır. Bu terim, MET'nin uygulanması halinde her birinde beklenen uygun AEL yoğunluklarıyla veya hususi emisyon aralıklarıyla yönlendirilmektedir.

Bu belgenin bağlamında ve saha ya da kısmi saha düzeyinde anlamlı AEL'lerin ifade edilmesi amacıyla, baloncuk tespitinde her zaman MET'nin uygulanması durumunda ilgili tesislerin tamamında beklenen yoğunluk ve spesifik emisyon aralıkları esas alınmalı ve aşağıdaki adımlar göz önünde tutulmalıdır:

- 1. Adım: dahil edilen tüm kaynakların kapsamlı olarak belirlenmesi ve coğrafi haritasının çıkarılması,
- 2. Adım: dahil edilen kaynakların tamamından beklenen çıkış gazı hacimsel katkılarının belirlenmesi,
- 3. Adım: dahil edilen kaynakların tamamından beklenen kütle katkılarının belirlenmesi,
- 4. Adım: baloncukla ilişkili izleme rejiminin belirlenmesi.

Hesaplamaya ilişkin ayrıntılar ve bu adımların her birine dair gereken bilgiler Ek 8.6'da verilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Rafineri emisyonlarının düşürülme şekline ilişkin esneklik sağlayan baloncuk yaklaşımı, dikkati münferit kaynak uygunluğu yerine çevresel yarara (genel emisyonların azaltılması) odaklanmaktadır.

Farklı azaltma vasıtalarıyla çevresel hedeflerin ne şekilde gerçekleştirilecek olduğuna ilişkin örnekler aşağıdaki başlığın altında verilmektedir.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Örnek 1, halihazırda akaryakıt yakma oranı %32 olan ve %98 geri kazanım verimiyle çalışan bir SRU'su olan küçük bir FCC birimidir. Kükürt emisyonlarının azaltılmasında potansiyel olarak uygulanabilir olduğu düşünülen seçenekler şunlardır:

- Akaryakıt yakmanın bir bölümünü doğalgazla değiştirmek,
- FCC biriminde kükürt azaltıcı katkı maddelerini (SRA) kullanmak,
- FCC birimine yaş gaz yıkama kulesi tesis etmek,
- Kükürt geri kazanımı artık gaz arıtma birimini, seçilen prosese karşılık gelecek şekilde iki düzeye kadar yükseltmek.

Halihazırdaki toplam saha baloncuğu (SO_2), aşağıdaki katkılarla birlikte $1\,165\text{ mg/Nm}^3$ 'tür (%3 O_2 'de):

- Yanma sisteminden 795 mg/Nm^3 ,
- FCC'den $2\,500\text{ mg/Nm}^3$ ve
- SRU'dan $19\,000\text{ mg/Nm}^3$.

Yanma sistemi baca gazının %88'ine, FCC'nin %11'ine ve SRU'nun %1'ine katkı yapmaktadır.

Emisyon kütlesi olarak yanma sistemi toplam SO₂'nin %88'ine, FCC %24'üne ve SRU %16'sına katkı yapmaktadır.

Tablo 4.63'te farklı kontrol seçeneklerinin uygulanmasının etkisi gösterilmektedir. Bu rafineride baz SRU kapasitesi sınırlıdır ve bu durum yeniden oluşturulması gereken FCC'de maksimum SRA kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bunun ticari yakıt olmadığı ve dönüştürmenin göz önünde tutulması gerektiği gerçeğini yansıtmak amacıyla akaryakıt ikamesinin iki derecesi göz önünde tutulmaktadır.

1. Seçenekte sıvı yakmanın kısmen yerini alacak, %30 azaltıcı SRA kullanılacak ve SRU artık gaz birimini yoğunlaşma noktasının altındaki bir sistem olarak iyileştirecek şekilde üç kaynağın tamamına (Yanma, FCC ve SRU) ilişkin önlemler değerlendirilmektedir. Bu seçimin nedeni, mevcut birimin SuperClaus biriminin montajı için ekonomik avantaj sunmayan iki yataklı Claus birimi olmasıdır. Kütle emisyonlarında bu, %31 oranında düşüş sağlamaktadır.

2. Seçenek yalnızca sıvı yakmanın giderilmesine odaklıdır. Emisyonlarda bu seçenek, %42 oranında düşüş sağlamaktadır.

3. seçenekte SRU artık gaz biriminin SCOT tesisi halinde ıslahına odaklanılmakta, ancak yalnızca %16 oranında emisyon düşüşü sağlanmaktadır.

4. Seçenek FCC biriminden kaynaklanan yıkama emisyonlarına odaklanmakta ve emisyonlarda %21 oranında düşüş sağlamaktadır.

5, 6, 7 ve 8. seçeneklerde ise, FCC (5), SRU (6, 7) ve hem FCC hem de SRU (8) üzerindeki önlemlerle tamamlanacak şekilde doğal gazla tam yakıt geçişine dayandırılan kombine önlemler yer almaktadır. Kütle azaltımındaki kademeli iyileştirmeler, tek başına yakıt geçişinde %7 (5) ila %15 (7) arasında değişmektedir.

Tablo 4.63: Saha düzeyindeki yönetimle SO₂ emisyonları için azaltma seçenekleri örneği

Baca gazı hacmi %'si	%100	%88	%11	%1	Kombinasyon
	Toplam baloncu mg/Nm ³	Yanma mg/Nm ³	FCC mg/Nm ³	SRU mg/Nm ³	
Mevcut durum	1 165	795	2 500	19 000	FCC: akaryakıt yakmada %32 - SRU %98
1. Seçenek	802	583	1 750	9 700	Kısmi yakıt geçişi + FCC SRA %30 + SRU %99
2. Seçenek	675	239	2 500	19 000	Tam yakıt geçişi
3. Seçenek	984	795	2 500	990	SRU %99,9
4. Seçenek	917	795	250	19 000	FCC gaz yıkama kulesi %90 SO ₂ giderme
5. Seçenek	593	239	1 750	19 000	Yakıt geçişi ve FCC SRA %30
6. Seçenek	582	239	2 500	9 700	Yakıt geçişi ve SRU %99
7. Seçenek	495	239	2 500	990	Yakıt geçişi ve SRU %99,9
8. Seçenek	500	239	1 750	9 700	SRU %99 ve FCC SRA %30 ve yakıt geçişi

Not: 1. Örnek: 32% yağ yakma, küçük ölçekli FCC, SRU %98.
Kaynak: [125, CONCAWE 2011]

2. Örnekte NO_x kontrolü seçeneklerinin nasıl değerlendirilebilecek oldukları gösterilmektedir. Rafineri yanma sistemi, ortak bacalara kanaliz edilen pek çok küçük birimden oluşur. Bacalardaki baca gazı sıcaklığı, SCR'nin yanma sistemine teknik olarak uygulanabilmesi için

çok düşüktür. SRU'dan açığa çıkan ihmal edilebilir NO_x emisyonları vardır. Bu durumda, yanma sistemini ilgilendiren ve gaz yakmaya komple geçişi meydana getiren ve brülör sisteminin iyileştirildiği (1. Seçenek) kontroller sayesinde NO_x emisyonları %58 oranında azalacaktır. Her iki NO_x kaynağını ilgilendiren (3. Seçenek) ve kısmi yakıt geçişini meydana getiren ve FCC birimine SNCR uygulanan önlemlerle %35 azalma sağlanacaktır. Tek başına FCC önlemleri (2. Seçenek) etkisizdir ve %11 oranında azalmayla sonuçlanırlar.

Tablo 4.64: Saha düzeyindeki yönetimle NO_x emisyonları için azaltma seçenekleri örneği

	Toplam baloncuk mg/Nm³	Yanma mg/Nm³	FCC mg/Nm³	
Mevcut durum	501	492	600	
1. Seçenek	210	161	600	Akaryakıt ikamesi + LNB
2. Seçenek	446	492	100	FCC SCR %84
3. Seçenek	327	332	300	Kısmi yakıt geçişi + LNB + FCC SNCR (%50)
Not: 2. Örnek: 32% yağ yakma, küçük ölçekli FCC. Kaynak: [125, CONCAWE 2011]				

Bu iki örnek, rafineriden kaynaklanan genel emisyonların azaltılmasının farklı yollarının verim bakımından farklılaşabildiklerini göstermektedir.

Çapraz-medya etkileri

Optimizasyon prosesinin birim düzeyinden daha ziyade, yalnızca saha düzeyinde ayarlanan eşdeğer yoğunluklarla zorluk yaşadığı ve değerlendirildiği durumda, kuramsal olarak alçak bacalardaki (ör. SRU) emisyonların daha yüksek olmasıyla ilintili kaygı ortaya çıkabilir. Buna rağmen, tüm kaynaklar baloncuğun içinde olsa dahi, yerel hava kalitesi gereklilikleri bakımından sınırlanacak olan belirli kaynak emisyonlarına (ör. alçak bacalardan kaynaklanan) ilişkin ek kısıtlar söz konusu olabilir.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Salım yapan birim ve proseslere sürekli izlemenin sağlanması kaydıyla (emisyon ölçümleri veya proses parametrelerinin izlenmesi de dahil olmak üzere) bu teknik tam olarak uygulanabilir (bkz. Ek 8.6).

Ekonomi

Emisyonların sahaya özgü baloncuk limitine göre izlenmesi durumu münferit kaynaklar bakımından izlenmesinden farklı değildir. Bu husus iki amaca hizmet eder:

- Toplam emisyonların sürekli farkında olarak ve bunların kontrolüne olanak tanıyarak çevrenin bütün halde daha iyi korunmasını sağlamak ve
- Belirlenmiş olmaları halinde münferit sınır değerlere uyulduğunu kanıtlayan ölçüm/hesaplama verilerini sağlamak.

Bir baloncuğun izlenmesi için, saha çapındaki emisyonları değerlendirmek için gereken tüm bilgilerin otomatik bir şekilde bir araya getirilmesi ve böylelikle net bir resim elde edilmesi gerekmektedir. Bunun için ise farklı yollardan elde edilen farklı bilgi türlerinin bir araya getirilmesi gerekmektedir, örneğin analitik numuneler, sürekli algılayıcı çıktıları, aradeğerleme hesaplamalarıyla birlikte ayrı ölçümler.

Bu bağlamda ise, sahadaki veri toplama sisteminin bu bilgileri bir araya getirebiliyor ve dinamik yönetime imkan tanıyacak şekilde uygun aralıklarla yeterli yönetim raporlarını üretebiliyor olmalıdır. Bu, münferit kaynak izni için uygulanması gereken sistem türü ile oldukça benzerdir.

Dolayısıyla, baloncuğun izlenmesine ilişkin ilave masraflar düşük olacak ve saha emisyonlarının gerçek zamanlı resminin elde edilmesinin yanı sıra, saha raporlamasında kullanılabilen resmi bilgilendirici verilerin elde edilmesiyle ilişkili olacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Hava emisyonlarının yönetimi ve azaltılması ve ilişkili maliyet-etkililik.

Örnek tesisler

SO₂, NO_x, PM ve CO emisyonlarının daha düzeyindeki yönetimiyle ilgili olarak Avrupa'daki bir dizi rafineride tam ölçekli yönetim ve izleme sistemi teşkil ettirilmiş durumdadır.

Belçika'daki iki adet tesiste uygulanan hava emisyonları saha yönetimi örnekleri 17/05/2011 tarihli EIPPCB raporunda verilmektedir. Kısa vadeli hava kalitesi gerekliliklerine dayalı olarak SO₂ hava emisyonlarının tanımlanmasına ilişkin Birleşik Krallık yaklaşımı 16/11/2011 tarihli EIPPCB raporunda açıklanmaktadır.

Referans literatür

[65, COM 2003], [77, REF TWG 2010], [90, COM 2011], [98, COM 2010],
[125, CONCAWE 2011], [126, CONCAWE 2011], [127, France 2010].

4.15.6 Olumsuz meteorolojik koşulların tahmini ve bunlara uygunluk sağlanması**Tanım**

Avrupa'da ortam hava kalitesi ve daha temiz hava hakkındaki 2008/50/EC sayılı Yönergede bir bütün olarak çevre ve insan sağlığı üzerindeki zararlı etkilerden kaçınmak, engellemek veya azaltmak amacıyla tanımlanan ortam havası kalitesine ilişkin hedefler tanımlanmakta ve belirlenmekte ve ayrıca ortam havası kalitesine ilişkin bilgilerin umumun erişimine açılması sağlanmaktadır. Belirli olumsuz meteorolojik koşullar altında, normal olarak işletilmeleri ve sahip oldukları izne uygun olarak beklenen birincil ve azaltıcı tekniklerin tamamı da uygulanıyor olsa dahi rafinerilerin civarında kirletici yoğunluğu pikleri tespit edilebilmektedir. Bu tür koşullar altında, sahanın civarındaki ortam havasında sınır değer yoğunluklarının sağlanabilmesini garanti etmek amacıyla gerektiği gibi emisyonların öngörülmesi, yönetilmesi ve azaltılması için belirli önlemlerin gerektiği anlaşılmaktadır.

Bu araçların iki örneği Operasyonel veriler maddesinde daha ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Tek endişe kaynağı SO₂ emisyonlarının yönetimidir.

- Donges'da (Fransa) bulunan Total rafinerisinin uyguladığı ilk örnek, en fazla maruz kalan kentsel alanlarda ulaşılması muhtemel olan yoğunlukların günlük olarak öngörülmesine dayalıdır. Bu amaca yönelik olarak yerel koşullara uygun olan hususi bir dağılım modeli geliştirilmiştir.
- İkinci örnek ise Notre-Dame-de-Gravenchon'da (Fransa) bulunan ExxonMobil rafinerisinin civarındaki kirlilik piklerinin öngörülmesi için ortaya konan hususi bir organizasyonla alakalıdır. Bu organizasyon, en fazla maruziyet yaratan rüzgar yönlerine uygun olarak dağıtılan çeşitli mahallerde ölçülen gerçek zamanlı ortam yoğunluğunun değişimine dayalıdır.

Her iki durumda da, ortam yoğunluklarının aşırı düzeye yükselmesi olasılığının araç tarafından öngörülmesi halinde saha düzeyinde uygun önlemler alınmaktadır. Birinci adımda, başlıca enerji tüketen birimlerde düşük kükürtlü yakıtlara artan oranda geçiş yapılması gerekmektedir. Gerekirse, üretimin kademeli olarak yavaşlatıldığı veya durdurulduğu diğer bir adım da atılmaktadır.

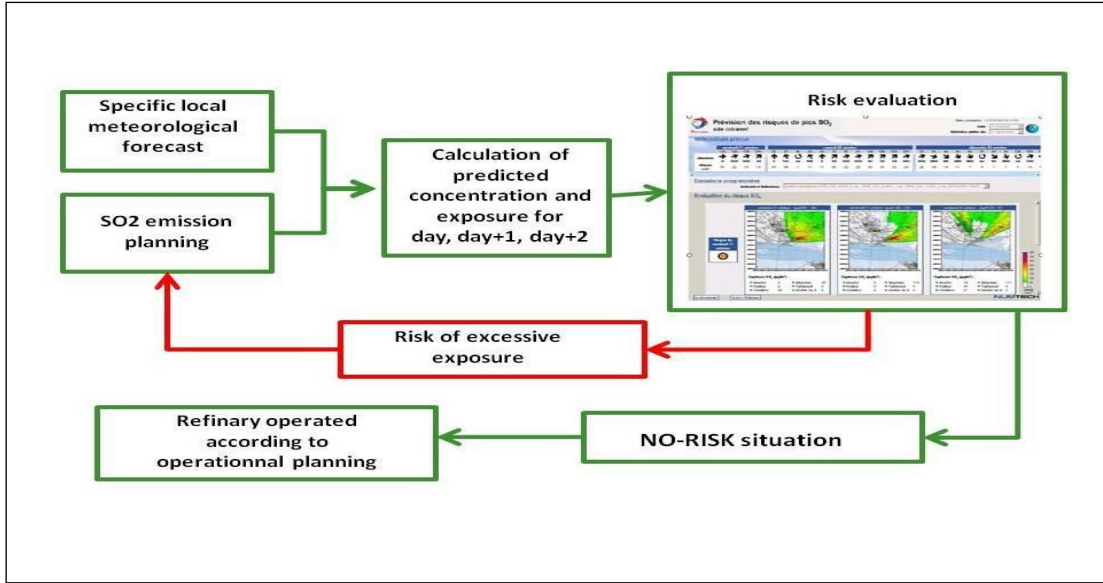
Elde edilen çevresel yararlar

Meteorolojik modele dayalı sistem, 2006'nın sonundan bu yana Donges rafinerisinde uygulanmaktadır. 2002 ve 2005 yılları arasında kaydedilen 28 olaya kıyasla, 2007 ve 2008 yılları arasında SO₂ ortam havası yoğunluklarının sınır değerleri aştığı beş meteorolojik olay bildirilmiştir.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Donges ile ilgili durumda

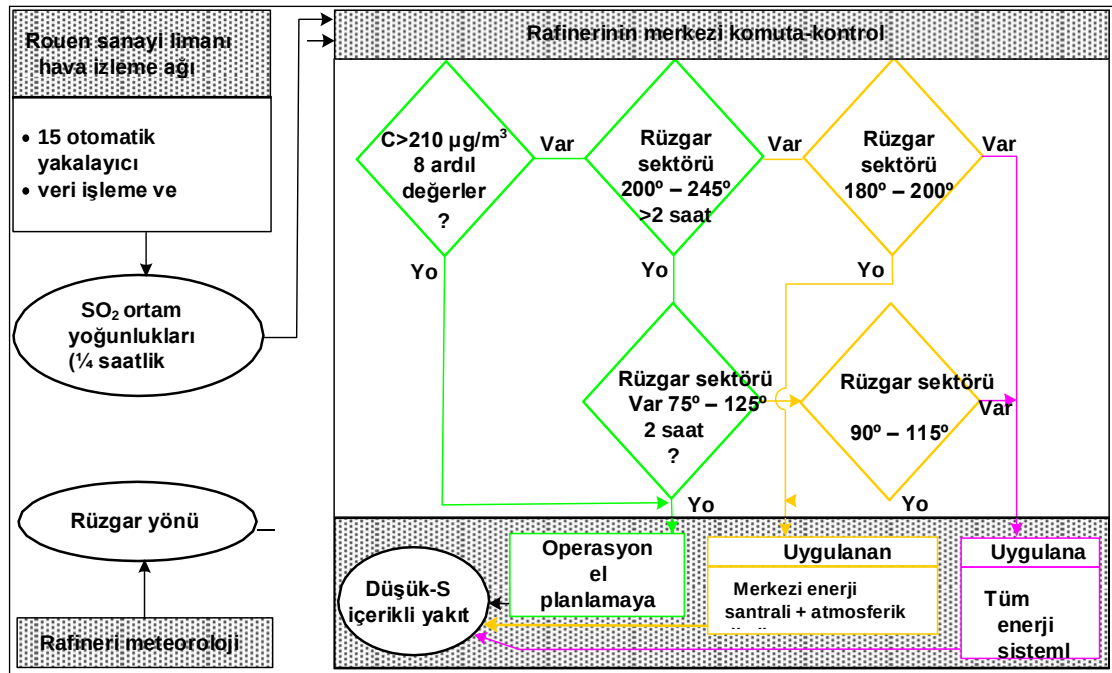
Özellikle ilgilenilen bölgelerdeki noktasal meteorolojik koşulları fiziki hesaplama yoluyla fiilen ayarlayan ve düzenleyen özel yazılımın kullanıldığı bu sistem öngörüye dayalı olarak işlemekte ve en azından günlük olarak ele alınan yerel hava tahminlerinde gösterilen adımları izlemektedir. Bu model başlangıçta geçmişe dönük ve fiziksel yerel verilerle yapılandırılmıştır. Katkıda bulunan başlıca emisyonların tamamının fiziki olarak tanımlandığı ve ayrı ayrı ele alındığı bu hesaplanan meteorolojik koşullara dayalı olarak yoğunluklar dağılım modellemesi bazında öngörülmektedir. Sonuçlar, rafinerinin operasyonel planlamanın günlük düzenlemesini yapan programlama bölümünce kullanılmaktadır.



Şekil 4.45: Olumsuz meteorolojik koşulların tahminine yönelik emisyon yönetim sisteminin akış diyagramı - Donges'da bulunan Total rafinerisi örneği

Rougen ile ilgili durumda

Tepkisel olan bu sistem, tüm Rouen'deki kentsel ve sanayi limanı bölgelerini kapsayacak şekilde yerleştirilen 15 adet kalıcı çok parametrelili otomatik ölçüm cihazı ağına dayalıdır ve kar amacı gütmeyen yerel hava izleme kuruluşu tarafından işletilmekte ve sürdürülmektedir. Bu ölçüm cihazlarının iki adedi coğrafi konumlarından dolayı seçilmiştir ve bunların sonuçları Şekil 4.46'da verilen iki prosedür uyarınca işlenmektedir.



Şekil 4.46: Olumsuz meteorolojik koşulların tahminine yönelik emisyon yönetim sisteminin akış diyagramı - Notre-Dame-de-Gravenchon'da bulunan Esso rafinerisi

Çapraz-medya etkileri

Veri sunulmamıştır.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Yerel modellemeye dayalı veriler için, gerek duyulan tahmin verilerini sürekli olarak sağlayabilen resmi veya özel meteoroloji hizmetlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Hedef kentsel alanlardaki ortam havası yoğunluklarının sürekli olarak ölçülmesine dayalı olan sistemlerin uygulanabilirliği, halihazırda uygun algılayıcılar ağımlı işleten ve sürdüren mevcut bir hava kalitesi izleme organizasyonuna bel bağlayabilmeleri halinde önemli oranda kolaylaşmaktadır.

Ekonomi

Donges ile ilgili durumda, sistemin geliştirilmesi ve temel yapılandırması için ilk yatırım tutarı 0,45 milyon EUR civarındaydı (2006). Yazılım ve donanım bakımını ve ayrıca sisteme hesaplama başlangıcı koşullarının sağlanması için gereken uygun sıklıkta ve coğrafi ölçekte günlük meteorolojik tahminlerin satın alınmasını kapsayacak şekilde yıllık faaliyet giderleri 0,1 milyon EUR/yıl olarak değerlendirilmektedir. Bu itibarla, SO₂ azaltımının kendisi için ilgili meteorolojik periyotlarda yapılan ölçümler yıldan yıla çok fazla değişkenlik göstermektedir. 2006, 2007 ve 2009 yıllarında yılda yılda 1-2 milyon EUR arasında değişmiştir.

Uygulamanın itici gücü

Sağlık ve çevre üzerindeki etkilerin önlenmesi ve azaltılması amacıyla olumsuz meteorolojik olayların tahmini ve erken tespiti için sınır değerlerin üzerine çıkan ortam hava yoğunluklarına olan muhtemel maruziyetin önlenmesi veya sınırlandırılması.

Örnek tesisler

Fransa'daki rafinerilerde her iki tür sistem uygulanmaktadır (yukarıya bakınız). İtalya'da ise, dört rafinerinin ve birkaç kimya fabrikası ile enerji santralinin olduğu yoğun nüfuslu bir bölge olan Syracuse (Doğu Sicilya) vilayetinde benzer sistemler 15 yıldan uzun süredir mevcuttur. Bu sistem, 24 adet sabit istasyondan oluşan ağda gerçekleştirilen kalıcı ölçümlerle (SO_x, NO_x, PM, VOC, benzen, vs.) işlemektedir. Termal inversiyon koşullarının ve hava kalitesindeki bozulmanın tahmin edilmesi için gereken aletlere sahip kalıcı bir meteoroloji istasyonunu içermektedir. Güney İspanya'da yer alan Cepsa La Rabida Rafinerisinde gerçek zamanlı meteorolojik verilerin kullanıldığı bir model uygulanmaktadır.

Referans literatür

[39, French contribution to TWG (item 4) 2009].

4.16 İzomerleştirme

4.16.1 Aktif klorürle başlatılan katalizör izomerleştirme prosesi

Tanım

Daha fazla bilgi Madde 2.16'da yer almaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Zeolitik katalizörler ve daha düşük tepkime sıcaklıklarıyla karşılaştırıldığında daha yüksek proses verimlilikleri (daha az enerji tüketimi).

Çapraz-medya etkileri

Klorürle başlatılan, (platin içeren) klorlü alüminyum katalizör, yüksek katalizör aktivitesini sürdürebilmek için çok küçük miktarlarda organik klorürlere ihtiyaç duyar. Bu organik klorür, reaktörde hidrojen klorüre dönüştürülür. Klorürle başlatılan katalizör yeniden üretilemez.

Operasyonel veriler

Oldukça aktif klorürle başlatılmış ve (platin içeren) klorürlü alüminyum katalizör görece düşük sıcaklıkta (150 - 175 °C ve 20 barg) çalışır ve en yüksek oktan iyileştirmesini sağlar. Böyle bir reaktörde, beslemenin deaktivasyonu ve korozyon sorunlarını önlemek için oksijen ve kükürt kaynaklarından arındırılmış olması zorunludur. Oksijen deaktivasyonu tersinemez olmakla birlikte, kükürt katalizör yüzeyinden ayrıştırılabilir. Kükürt türlerinin katalizörden ayrıştırma prosesinde yan gereksinimler ve enerji tüketilir.

Uygulanabilirlik

Bu katalizör kükürde karşı son derece duyarlı olduğu için beslemenin 0,5 ppm'e kadar derin kükürtsüzleştirilmesi gereklidir.

Ekonomi

Tahmini yatırımı (dayanak: ISBL, ABD Körfez Kıyısı 1998): m³/g başına 4 150 – 10 400 EUR. Montaj yatırım maliyeti (dayanak: 1998'i,n 2nci çeyreği, ABD Körfez Kıyısı) 1590 m³/günlük taze besleme kapasitesi için 8,8 milyon EUR (%±50) olarak değerlendirilmiştir.

Uygulamanın itici gücü

Üretim prosesi.

Referans literatür

[183, HP 1998], [228, TWG 2000].

4.16.2 Zeolit içeren izomerleştirme prosesi

Tanım

Madde 2.16'da daha detaylı bilgi verilmiştir. Bazı rafinerilerde, O-T zeolitik izomerleştirme prosesiyle elde edilmesi mümkün olmayan direkt distilasyon ürünü daha yüksek oktanlı hafif petrol yağı fraksiyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Buna yönelik olarak dönüştürülmemiş normal parafinlerin adsorpsiyonu için ayrıştırma teknolojisi kullanılabilecektir. Bu proses için gerekli yan gereksinimler oldukça düşüktür.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu tür proseslerde herhangi bir klorür bileşiği kullanılmamaktadır. Platinin geri kazanımı için katalizörün bir geri kazanım tesisine gönderilmesinden önce zeolit ve sülfatlı zirkon katalizörü birkaç kez yeniden üretilenmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Yüksek proses sıcaklığı, daha fazla ısıya ihtiyaç duyulması.

Operasyonel veriler

Zeolit katalizörü oldukça yüksek sıcaklıklarda (250 - 275°C ve 28 barg) çalışmakta olup elde edilen oktan iyileştirmesi daha az olsa da kirleticilere karşı çok daha toleranslıdır.

Uygulanabilirlik

Zeolit katalizörü temel olarak hidrojenle işlenmemiş besleme akışları için kullanılmaktadır. İzomerlerin denge dönüşümü düşük sıcaklıklarda daha kolay gerçekleşmekte olduğundan düşük tepkime sıcaklıkları yüksek sıcaklıklara tercih edilmektedir.

Eski katalitik dönüştürücüler ya da hidrodesülfürizasyon birimleri gibi âtıl hidro-işleme ekipmanlarına sahip rafineriler bu ekipmanları açık devre zeolitik izoemerleştirme prosesine dönüştürmeyi düşünebilirler. İzomerleştirme ile C₅ - 71 °C'lik hafif petrol yağı için 10 ila 12 aralığında bir oktan sayısı artışı sağlanabilir.

Ekonomi

Tepkime prosesinin tahmini maliyeti m³/gün başına 4 654 EUR'dur. Absorpsiyon prosesi için gerekli yatırım m³/gün başına 18 900 - 25 160 EUR'dur. Katalizör ve adsorban maliyeti ise m³/gün başına yaklaşık 1 700 EUR'dur.

Uygulamanın itici gücü

Üretim prosesi. Bir açık devre ya da geri dönüştürme planının seçimi, benzin havuzunda harmanlanacak hafif petrol yağının miktarı, benzin havuzunun gereken oktan sayısı ve diğer yüksek oktanlı benzin bileşenlerinin kullanılabilir olup olmaması gibi faktörlere bağlıdır. İzomerit ürününün 87'nin üzerinde bir oktan sayısına sahip olması durumunda, bir geri dönüştürme planı tek seçenektir. Fraksiyonlamaya dayalı bir planın ya da absorpsiyona dayalı bir planın seçimi besleme bileşimine ve belli bir dereceye kadar da ürün gerekliliklerine bağlıdır. Genel olarak fraksiyonlamaya dayalı bir planın yatırım maliyetlerinin daha düşük olacağı, ancak buna karşılık, yüksek enerji ihtiyaçları dolayısıyla işletme giderlerinin ise oldukça yüksek olacağı söylenebilir.

Referans literatür

[175, Meyers 1997], [183, HP 1998], [228, TWG 2000].

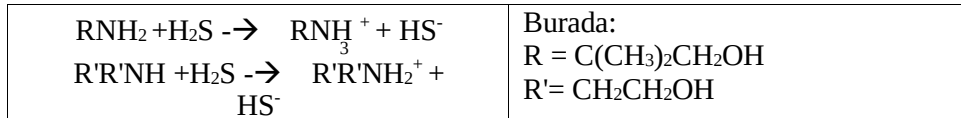
4.17 Doğal gaz tesisleri

Kapsam adlı bölümde ve Madde 2.17'de açıklanmış olduğu üzere, bu bölümde ele alınan prosesler doğal gaz rafinajında kullanılan proseslerdir. Madeni yağ rafinerilerinde olduğu gibi, üretim platformlarında kullanılan prosesler bu MET-Ref belgesine dahil edilmemiştir.

4.17.1 Doğal gazın aminle tatlandırılması

Tanım

Bu proseste gerçekleşen ve H₂S'nin esas olarak aşağıda görülen proton transferiyle sulu karışımli amin çözeltisine soğurulduğu birçok tepkime aşağıda verilmiştir.



Teknik açıklama

Proses, Madde 4.23.5.1'de bulunan Şekil 4.52'de gösterilmektedir.

Geri kazanılan H₂S gaz akışının ticari uygulamalar için hammadde olarak kullanılmayacak olması durumunda, bu gaz genellikle H₂S'nin oksitlenerek SO₂'ye dönüştürüldüğü ve ardından bir baca vasıtasıyla atmosfere salındığı bir artık gaz yakma ünitesine aktarılır. Daha fazla bilgi Madde 4.23.5.1'de yer almaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Doğal gazdaki H₂S yoğunluğunun azaltılması.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Bkz. Madde 3.17.

Çapraz-medya etkileri

Bkz. Madde 4.23.5.1.

Operasyonel veriler

Geri kazanılan hidrojen sülfür gazı:

- Tahliye edilebilir,
- Atık gaz yakma bacalarında ya da modern dumansız gaz yakma bacalarında yakılabilir,
- Yakma ünitesinde yakılabilir ya da
- Elementel kükürt ya da sülfürik asit üretiminde kullanılabilir.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

Bkz. Madde 4.23.5.1.

Uygulamanın itici gücü

Doğal gazla ilgili kükürt şartnamesine uygunluğun sağlanması.

Örnek tesisler

Şu an itibarıyla, amin prosesi (Girdler prosesi olarak da bilinir) H₂S'nin giderimi için en çok kullanılan yöntemdir.

Referans literatür

[99, Mandal ve ark. 2005], [172, MRI 1997], [173, HMIP UK 1997].

4.17.2 Kükürt geri kazanım birimi

Daha kapsamlı bilgi Madde 4.23.5.2'de yer almaktadır.

4.17.3 VOC emisyonlarını azaltma teknikleri

Doğal gaz terminallerinin ve diğer proseslerin rutin işletimi sırasında, doğal gazın havaya salınmasının önlenmesi gereklidir. Bu emisyonların azaltılmasında göz önünde bulundurulacak teknikler aşağıdaki gibidir:

- Deniz hatlarını yüksek hızda çalıştırarak küre pik kullanımının sıklığının en aza indirilmesi, yani 'buğu akış' koşullarının uygulanması,
- Birden fazla cihazı barındıran alıcılar kullanarak kürelerin geri kazanımının en aza indirilmesi,
- Yüksek basınçlı gaz içeren alıcıları küre piklere erişim için açmadan önce gazın geri kazanılması için prosesin düşük basınçlı bir bölümüne boşaltılması,
- Proses tesisinin zaman zaman (gerektiğinde; ör. bakım, aksamalar ve bir uygulamadan diğerine geçişlerde) devreden çıkarılması ve havasının tahliye edilmesi,
- Çevre üzerinde olumsuz etkileri olan soğutkan maddelerin (CFC'ler) gaz çiylenme noktası kontrolü için kullanılmaması,
- Havai hatların ve depolama ve glikol ve metanol yenileme ünitelerinden akan gazların yoğunlaştırması ve yakılması,
- Kaçak tespiti ve onarımı (LDAR) programı (bkz. Madde 4.23.6.1),
- Kaçak emisyonlar da dahil olmak üzere VOC emisyonlarının 200 ila 250 kg/s (300 - 350 kg/MNm³) aralığı içinde tutulması.

Referans literatür

[173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001].

4.17.4 NO_x emisyonlarını azaltma teknikleri

NO_x emisyonları doğal gaz tesisinde uygulanan yakma proseslerinden kaynaklanmaktadır. NO_x kontrolü ve azaltımı için uygulanabilen teknikler rafineri yakıt gazı için uygulananlarla aynıdır. Madde 4.10.4 ve 4.23.3'te detaylı bir açıklama yapılmıştır.

4.17.5 Su emisyonlarını azaltma teknikleri

Tanım

Suya salımları azaltmak için uygulanabilecek önleyici tekniklere aşağıdakiler örnek verilebilir:

- Mümkünse, kıyıda arıtılacak olan atıksuyun miktarının ve kontaminasyon seviyesinin 'kaynağında' en aza indirilmesi ve kontrol altına alınması; ör: kıyı-ötesi faaliyetlerden kaynaklanan atık su,
- Sulu halin hidrokarbon içeriğini denetlemek ve en aza indirmek için cüruf yakalama tertibatından çıkan sıvılarda üç fazlı bir ayırıcı kullanılması,
- Acı suyun bir acı su sıyırma ünitesinde arıtılması (bkz. Madde 4.24.2),
- Glikol veya metanol yenileme tesislerinden çıkan proses atıksuları ve yüzey suyu gibi diğer tüm yüksek BOİ/KOİ içerikli atıksuların diğer akışlardan ayrı tutulması ve sahadaki atıksu sistemine deşarj edilmeden önce arıtılması,
- Su yönetimi tekniklerinin uygulanması (bkz. Kısım 4.15.4).

Atık su arıtmada kullanılabilecek teknikler Madde 4.24'te tanımlanmıştır.

Elde edilen çevresel yararlar

Bir doğal gaz tesisi dahilinde iyi işleyen bir atıksu arıtma sistemiyle ulaşılabilecek emisyon seviyeleri Tablo 4.65'te gösterilmiştir.

Tablo 4.65: Doğal gaz tesislerindeki tipik AAT performansı

Su parametresi/bileşik	Yoğunluk (ppm)	Yük (hammaddede kg/MNm ³)
Atıksu		160 m ³ /MNm ³
Toplam katı muhtevası	0,1 – 5	0,4 – 0,6
TOC	60 – 100	3,5 – 12
KOİ	400	
Askıdaki katılar	25	
Fenol	0,1 - 0,5	
Not: Bu tabloda belirtilen değerler, günlük ortalama değerlerdir.		

Referans literatür

[77, REF TWG 2010], [173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001].

4.17.6 Atık üretimini azaltma teknikleri

Tanım

Atık üretimini azaltmak için uygulanabilecek önleyici tekniklere aşağıdakiler örnek verilebilir:

- Katalizörler, soğurucular, adsorbanlar vb. maddeler geri dönüştürülmek üzere imalatçılara geri gönderilebilir,
- Glikol tahliye sistemine tuz giderme işlemi uygulandığında, bu işlemde bertaraf edilmesi gereken katı maddeler ortaya çıkacaktır ve bu atıklardaki artık glikolün öncelikle düşük bir seviyeye indirilmesi gereklidir,
- Gaz alanlarının bazıları çok düşük yoğunluklarda cıva buharı içermektedir. Bu cıva bir 'soğuk tuzak' (ör; gaz genleştirmesiyle) içinde gazdan ayrılmakta ve cıva içeren çamur olarak geri kazanılmaktadır. Bu çamur bu alanda uzmanlaşmış bir şirket tarafından vakumlu arıtma ünitesi içinde işlenir.

Referans literatür

[173, HMIP UK 1997], [207, TWG 2001].

4.18 Polimerleştirme

4.18.1 Emisyonlarının azaltılması ve katalizörün proses dahilinde kullanımı

Tanım

Madde 2.18'de daha detaylı bilgi verilmiştir.

Elde edilen çevresel yararlar

Proses emisyonlarının ve asit tüketiminin azaltılması ve bunun sonucu olarak da atık oluşumunun azaltılması. İyi işleyen polimerleştirme birimleri, fosforik asit tüketimini oluşturan polimerin tonu başına 0,1 - 0,2 gr seviyelerine düşürebilmektedir. Bununla ilgili bir diğer kaynak da tipik katalizör tüketiminin (H_3PO_4 + destek) oluşturan polimerin tonu başına yaklaşık 1,18 kg katalizör civarında olmasıdır.

Çapraz-medya etkileri

Çapraz-medya etkileri yoktur.

Operasyonel veriler

Kullanılabilir veriler Tablo 4.66'da verilmektedir.

Tablo 4.66: Polimerleştirme tesisinin tipik yan gereksinim tüketimi durumu

Yan gereksinimler	
Elektrik enerjisi (C_5 + ürünün kW/tonu)	20 – 28
Buhar (C_5 + ürünün t/tonu)	0,7 – 1,1
Soğutma (C_5 + ürünün m^3 /tonu)	4,4 – 6,0

Uygulanabilirlik

Üretim prosesi olarak yaygın biçimde kullanılır.

Ekonomi

Katalitik yoğunlaştırma prosesinin uygulanması görece daha basittir ve asgari düzeyde işgücü gerektirir. Bu prosesin sadeliği, aşağıdaki Tablo 4.67'de özet olarak sunulan işletme gerekliliklerine yansımıştır.

Tablo 4.67: Katalitik yoğunlaştırma prosesinin tipik işletme giderleri

Katalizör ve kimyasal madde maliyeti (C_5 + ürünün EUR/tonu)	5,00 – 8,20
İşgücü ve işletme maliyeti	1 operatör-yardımcı eleman
Tipik işletme maliyeti (C_5 + ürünün EUR/tonu)	20 – 30
Yatırım (C_5 + ürünün 1 995 EUR(ton/yılı))	50 – 95

Sadece bir operatör gereklidir. Genel olarak, bir katalitik yoğunlaştırma biriminin işletme maliyeti C_5 + polimer benzininin m^3 'ü başına 16 ila 22,6 AVRO arasında değişmektedir. Bu maliyete yan gereksinimler, işgücü, katalizör, kimyasallar ve proses yasal hakları için ödenecek ücret karşılığı dahildir, ancak, doğrudan ya da dolaylı sermaye maliyetleri hariçtir.

Uygulamanın itici gücü

Üretim prosesi.

Örnek tesisler

Bazı polimerleştirme prosesleri Avrupa'daki rafinerilerde uygulanmaktadır. Günümüzde alkilasyon birimleri, polimerleştirme birimlerinin daha ucuza mal olmasına rağmen polimerleştirme ünitelerinden daha yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.

Referans literatür

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

4.18.2 Katalizörün yönetilmesi ve yeniden kullanılması

Tanım

Katalizör bertarafından kaynaklı etkileri en aza indirmek için iki teknikten yararlanılabilmektedir:

- Prosesten bertaraf edilecek katalizör muhtemelen fosforiktir ve özel arıtma gerektirecektir. Bununla birlikte, katalizörün buharla/suyla giderilmesi her türlü yangın riskini önleyecektir. Katalizör yerinde katılaştır ve azot arıtmasıyla manüel olarak ya da daha yeni bir teknik olan buharın bir su toplama sistemine bastırılmasıyla uygulanan 'patlayıcı' buhar basınç azaltımıyla giderilir. Daha sonra katalizör, özel atık olarak saha dışına bertaraf edilmek üzere gönderilebilir ya da sahada arıtmaya tabi tutulabilir. Sahada arıtma nötrleştirmeyi ve çimentoyla sabitlemeyi içerir. Bu işleme tabi tutulan malzeme özel atık olmaktan çıkabilir.
- Harcanmış katalizör gübre olarak ya da biyolojik arıtmada fosfor hammaddesi olarak değerlendirilebilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Katalizörlerin fosforik özelliklerinden dolayı yangın riskinin ve atık üretiminin azalması.

Çapraz-medya etkileri

Çapraz-medya etkileri yoktur.

Operasyonel veriler

Yılda 12 defaya kadar bertaraf sıklığı beklenebilir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

Katalizörün arıtılması ve fosforlu bileşiklerin rafineri dahilinde değerlendirilmesi.

Örnek tesisler

Ayrıntılı veri yoktur.

Referans literatür

[149, Ministero dell'Ambiente 1999].

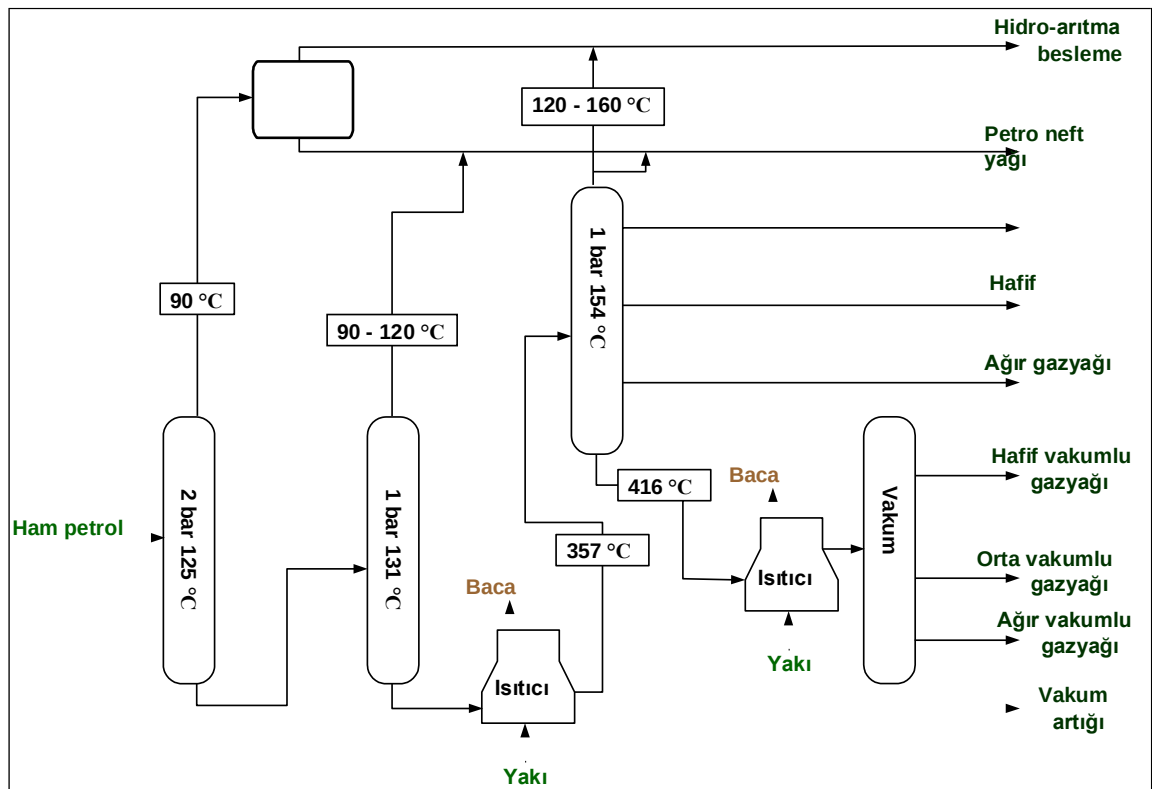
4.19 Birincil damıtma birimleri

Madde 3.19’da belirtilmiş olduğu üzere, atmosferik ve vakumlu damıtma birimleri yüksek miktarda ısı tüketirler. Ham petrol fırınlarına uygulanabilecek teknikler, enerji sistemiyle ilgili olan bölümde (Madde 4.10) tanımlanan tekniklerdir.

4.19.1 Kademeli damıtma birimleri

Tanım

CDU/HVU entegrasyonlu kademeli damıtma birimi, bu birimlerde toplam enerji tüketiminden %30'a kadar tasarruf sağlamaktadır. Bu teknik atmosferik damıtmayı (üst özütleme), vakumlu damıtmayı, benzin fraksiyonlamasını, gerekiyorsa petrol yağı stabilizörünü ve gaz tesisini içermektedir.



Şekil 4.47: Kademeli damıtma biriminin proses akış şeması

Elde edilen çevresel yararlar

Yılda 10 milyon ton damıtma kapasitesine sahip bir ısıtma prosesinin iş yapma kapasitesi (MW/100 ton ham petrol) hafif Arabistan ham petrolü için yaklaşık 17,3'tür. Kademeli ham petrol damıtma yöntemi kullanıldığında bu rakam 10,1'e düşmektedir. Yılda 10 milyon tonluk damıtma kapasitesine karşılık gelen özgül enerji tüketimi (100 ton ham petrole karşılık gelen yakıtın tonu cinsinden genel enerji tüketimi) hafif Arabistan ham petrolü için 1,7 - 2,0 iken, kademeli damıtma birimi kullanıldığında tüketim sadece 1,15'tir. Yılda 9 700 000 ton kapasiteli bir rafinerinin enerji tasarrufu konvansiyonel teknolojiyle karşılaştırıldığında 50 000 ton ağır yakıt seviyesindedir.

Toplam primer enerji tüketimi

Hafif Arabistan ya da Rus harman ham petrolü: 100 ton ham petrol başına 1,25 ton yakıt. Ağır Arabistan ham petrolü: 100 ton ham petrol başına 1,15 ton yakıt.

Kademeli damıtma, atmosferik ve vakumlu damıtma arasında ısı entegrasyonun en uç noktasına karşılık gelmektedir. Bu yöntem aynı zamanda hafif sınıf ürünlerin ayrıştırılmaları için gerekli

sıcaklıklardan daha fazla kızdırılmasını önlemekte ve ağır sınıf ürünlerin damıtılarak ayrılmasından kaynaklanan ısı seviyelerin düşmesini de önlemektedir.

Çapraz-medya etkileri

Çapraz-medya etkisi belirlenmemiştir.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Tablo 4.68: İki çeşit ham petrolün işlenmesi için aynı tesis kullanıldığında kademeli ham petrol damıtmada enerji tüketimi

	Ağır Arabistan ham petrolü (887 kg/m ³) 6,5 Mt/y			Ekofisk (810 kg/m ³) 5 Mt/y		
	Tüketim	TOE/s	TOE/100 t	Tüketim	TOE/s	TOE/100 t
Yakıt (MWs/s)	67,5	5,81	0,75	67,5	5,81	1,04
Buhar (ton/s)	15,95	0,8	0,11	21,0	1,05	0,19
Elektrik (MWs/s)	6,4	1,41	0,18	6,4	1,41	0,25
TOPLAM		8,02	1,04		0,27	1,48
Not: Enerji tüketimi şu varsayıma göre tanımlanmıştır: TO (ham petrol tonu eşdeğeri) = 11,6 MWs. 1 kg düşük basınçlı buhar = 0,581 kWs. Elektrik enerjisi santralinin verimi = %39. Ürünler depolamaya gönderilmektedir (soğuk ortam).						

Tablo 4.69: ABD'de ham petrol hammaddesinin tonu başına tipik yan gereksinimler

Ham petrol hammaddesinin tonu başına tipik yan gereksinimler		Biri mler
Yakılan yakıt	107 – 140	kWs
Enerji	6,6 – 8,8	kWs
Buhar, 4.5 barg	0 – 17	kg
Su soğutma ($\Delta T = 15^\circ C$)	1,4 – 2,8	m ³
Not: 7,3 varil ham petrol başına ortalama 1 ton değer kullanılarak dönüştürülen veri.		

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Bu proses, inşaatı tamamlanan birimlerin tümünde ya da bir kısmında uygulanabilir ve darboğazın aşılmasına yönelik tadilatlar da kullanılabilir. Örneğin, yakıt tüketiminin azaltılması amacıyla preflash sütununun ilave edilmesini de kapsar.

Ekonomi

Damıtma birimlerinin yakıt tüketimini ve böylelikle işletme maliyetini düşürür.

Yatırım (atmosferik ve vakumlu damıtma damıtma, gaz tesisi ve rektifikasyon kulesi dahil olmak üzere 11,45 Mt/yıllık kapasite baz alınmıştır): Yıllık 41 000-55 000 EUR/ton (ABD Gulf Coast tesisinin 1998 yılına ait verilerine göre).

Uygulamanın itici gücü

Rafinerilerdeki yakıt tüketiminin azaltılması.

Örnek tesis(ler)

Avrupa'daki bazı rafinerilerde CDU/HVU entegrasyonlu kademeli damıtma birimi kullanılmaktadır.

Referans literatür

[177, WRA 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998].

4.19.2 Ham damıtma birimlerinin ısı entegrasyonu

Tanım

Ham petrol birimi ve diğer birimlerle olan ısı entegrasyonunun iyileştirilmesi yönünde bir eğilim mevcuttur. CDU'nun enerji tüketiminin yüksek olması ısı entegrasyonunu büyük ölçüde gerekli kılmaktadır. Atmosferik damıtma kulesindeki ısı geri kazanımını optimize etmek için her bir üst ve orta pompa dönüşünde birkaç noktada iki ya da üç geri akış normalde sürekli devridaim halinde tutulur. Çağdaş tasarımlarda, yüksek vakumlu birimle ve kimi zaman da ısı parçalama birimiyle entegrasyon gerçekleştirilir. Uygulanan bazı teknikler aşağıda açıklanmaktadır.

- Optimal enerji entegrasyonun incelenmesi ve uygulamaya geçirilmesi vasıtasıyla ısı geri kazanımının optimize edilmesi. Bu doğrultuda, son yıllarda etkili ısı geri kazanımı ağlarının tasarımlarının anlaşılmasında büyük ilerleme katedilmiştir. "Pinch (gereklilik) analizi, yatırımların enerji tasarrufuna göre dengelenmesine yardımcı olmak suretiyle toplam sistem tasarımlarının değerlendirilmesinde bir araç olarak ortaya çıkmıştır.
- Ham petrol ön ısıtma hattı ısı entegrasyonu için pinch analizinin uygulanması. Ham petrol ön ısıtma sıcaklığının artırılması ve havaya ve soğutma kaybedilen ısının en aza indirilmesi.
- Ham petrol damıtma kulesi pompa dönüşlerinin ikiden dörde çıkarılması. Yan sıyrma ünitelerinin buhar sıyrma ile değil bir ısı aktarma yağı ile yeniden kızdırılması.
- Ham petrol ön ısıtmadaki ısı aktarımı, ısı eşanjörü hattında spesifik kirlenme önleyici arıtma işlemleri uygulanarak artırılabilir. Kirlenme önleyici maddeler çok sayıdaki kimyasal şirketten temin edilebilecek olup birçok uygulamada eşanjörlerin çevrim uzunluğunu artırmada etkilidirler ve kirlenme önleyici maddeler kirlenmenin niteliğine bağlı olarak tüp eşanjörlerin tıkanmasını önleyebilir ve ısı geri kazanımını artırarak hidrolik kayıpları önleyebilirler. Aynı zamanda çeşitli ünitelerin/hatların hizmet verim çarpanları ve ısı geri kazanımı (enerji verimliliği) da artacaktır.
- Ham petrol birimindeki enerji kullanımını optimize etmek için ileri proses denetimi uygulanması.

Elde edilen çevresel yararlar

Damıtma kulelerindeki yakıt tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Yüksek ısı entegrasyonlu birimlerle ilgili durumda, münferit bir birimde ortaya çıkan kararsız koşullar nedeniyle rafineri kompleksi bütün olarak daha hassas hale gelmektedir.

Uygulanabilirlik

Yeniden uyarılma uygulamasındaki entegrasyon, normalde kullanılabilir boş alan mevcudiyetine ve bu tadilatın durdurma süresinde yapılma olasılığına bağlıdır. Çok az sayıdaki bazı durumlar haricinde bu teknik yaygın bir biçimde uygulanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Rafinerilerdeki yakıt tüketiminin ve bununla ilişkili CO₂ emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

Ham petrol birimlerinde ısı entegrasyonu prosedürleri yoğun olarak uygulanmaktadır. Kademeli damıtma; atmosferik ve vakumlu damıtma arasındaki ısı entegrasyonu akışıdır.

Referans literatür

[155, API 1993], [174, HMIP UK 1995], [221, Italy 2000].

4.19.3 Vakumlu damıtma birimlerinin ısı entegrasyonu

Tanım

Bir yüksek vakum birimindeki yan akışların sayısı, yağlama yağı vakumlu damıtma birimleri hariç olmak üzere, gerekli ürünlerin sayısı ile eşleştirilecek biçimde değil, farklı sıcaklıklardaki üretim akışlarının ısı entegrasyonunu en üst seviyeye çıkaracak biçimde seçilmektedir. Ham petrol birimleriyle ısı entegrasyonu gerçekleştirilebilmektedir.

Bu sayede atmosferik artık doğrudan doğruya ham petrol damıtma biriminden alınmakta ve ürün akışları ve devridaim yapan yüksek vakumlu ünitenin geri akışları ham petrole karşı soğutulmaktadır.

Bir yüksek vakumlu birimin ana besleme akışı, ham petrol damıtma biriminin dip akışı olup buna atmosferik ya da uzun artık adı verilir ve bu dip akışı doğrudan doğruya depolama tanklarından sıcak olarak ya da (göreceli) soğuk olarak sağlanır. Soğuk olarak alındığında yüksek enerji tüketimi gereklidir.

Ham petrol birimindeki enerji kullanımını optimize etmek için ileri proses denetimi uygulanması.

Elde edilen çevresel yararlar

Rafinerideki yakıt tüketiminin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Yüksek ısı entegrasyonlu birimlerle ilgili durumda, münferit bir birimde ortaya çıkan kararsız koşullar nedeniyle rafineri kompleksi bütün olarak daha hassas hale gelmektedir.

Uygulanabilirlik

Yeniden uyarlama uygulamasındaki entegrasyon, normalde kullanılabilir boş alan mevcudiyetine ve bu tadilatın durdurma süresinde yapılma olasılığına bağlıdır. Çok az sayıdaki bazı durumlar haricinde bu teknik yaygın bir biçimde uygulanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Rafineri içindeki yakıt tüketiminin ve bununla ilişkili CO₂ emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

Vakum birimlerinde ısı entegrasyonu prosedürleri yoğun olarak uygulanmaktadır. Kademeli damıtma; atmosferik ve vakumlu damıtma arasındaki ısı entegrasyonu akışıdır.

Referans literatür

[174, HMIP UK 1995], [155, API 1993], [221, Italy 2000].

4.19.4 Vakum pompalarının ve yüzey kondenserlerinin kullanılması

Tanım

Bu teknikte, buharlı ejektörler yerine yerine vakumlu sıvı halka kompresörler kullanılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Vakum pompaları ve yüzey kondenseri birçok rafineride büyük ölçüde yağlı atıksu akışını bertaraf etmek için barometrik yoğunlaştırıcıların yerini almış bulunmaktadır. Buharlı ejektörlerin yerine vakum pompalarının kullanılması acı su debisini 10 m³/s'den 2 m³/s'e düşürmektedir. Enerji verimliliğini optimize etmek amacıyla vakum, bir vakum pompaları ve püskürtücüler kombinasyonu ile üretilebilmektedir. Bu yöntemin sağladığı diğer yararlarsa çapraz medya etkileriyle bağlantılıdır.

Çapraz-medya etkileri

Buharlı ejektörler yerine vakum pompalarının kullanılması, vakum üretimi için gerekli elektrik tüketimini artırmakla birlikte ısı tüketimini, soğutma suyu tüketimini, soğutma pompalarının elektrik tüketimini ve soğutma suyunun şartlandırılması için kullanılan ajan tüketimini azaltmaktadır. Rafineri içinde buhar fazlasının geri kazanılabilirliği ve vakum üretimi için kullanılabilirliği birçok proses bulunmaktadır. Bununla birlikte, yapılacak bir enerji yönetimi analizi vakum pompalarının uygulanması yerine buhar püskürtme için buhar fazlasının kullanılmasının, bu buharın başka amaçlarla kullanılmasından daha verimli olup olmayacağına karar verilmesinde yardımcı olacaktır. Buharlı ejektörlerin vakum pompalarından genellikle daha güvenilir olmaları nedeniyle her iki sistemin güvenilirliği de hesaba katılmalıdır.

Operasyonel veriler

Vakum pompalarının kullanımı elektrik tüketmektedir.

Uygulanabilirlik

Tadilat durumlarında uygulanamamaktadır. Yeni birimler bakımından vakum pompalarının, buharlı ejektörle kombine olarak veya olmayarak yüksek vakum (10 mm Hg) elde etmeleri gerekmektedir. Vakum pompası arızasına karşı yedeğinin olması da gereklidir.

Uygulamanın itici gücü

Atıksu oluşumunun azaltılması.

Örnek tesisler

Şu an itibariyle, vakum pompaları ejektör takımlarından daha fazla kullanılmaktadır.

Referans literatür

[155, API 1993], [207, TWG 2001].

4.19.5 Vakumlu damıtma birimindeki vakum basıncının azaltılması**Tanım**

Vakum basıncının 20 - 25 mm Hg gibi düşük seviyelere indirilmesi bir yandan fırın çıkış sıcaklığında bir düşüşe olanak verirken diğer yandan vakum artığının hedeflenen aynı kesme noktasında tutulmasını sağlar.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu teknik, gerek enerjinin korunması gerekse de kirliliğin önlenmesi açısından bazı avantajlar sağlayacaktır. Çevresel faydaları şunlardır:

- Fırın tüplerindeki parçalama ya da koklaştırma potansiyelinin azalması,
- Beslemenin daha hafif ürünlere parçalanmasının azalması ve
- Fırında yakmaya dayalı iş yükünün azalması ve böylece yakıt tüketiminin düşmesi.

Çapraz-medya etkileri

Vakum üretmek için enerji (elektrik ya da buhar) gereklidir.

Uygulanabilirlik

Bu yöntemin uygulanabilirliği genellikle kule kapasitesiyle, yoğunlaştırma akışkanının sıcaklığıyla ya da malzemeye sınırlanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Vakumlu damıtma prosesinin ısı yükünün azaltılması.

Referans literatür

[155, API 1993], [221, Italy 2000].

4.19.6 Vakumlu ejektör takımı yoğunlaştırıcısındaki yoğunlaşmayan maddelerin arıtılması**Tanım**

Vakum birimlerinden kaynaklanan salınımların kontrol altına alınmasını amaçlayan bu teknikler, amin yıkaması (bkz. Madde 4.23.5.1), rafineri yakıt gazı içine sıkıştırmayı ve bitişik proses fırınlarında yakmayı ve bunların kombinasyonlarını içerir. Bazı birimlerden çıkan gazlar önemli miktarlarda hava içerebilmektedir ve bu gazlar için normalde en iyi seçenek lokal olarak yakılmalarıdır. Hidrokarbon kontaminasyonu amin yenileme birimlerinde köpüklenme sorunlarına yol açabileceğinden amin yıkama tekniklerinin uygulanması gerekebilir.

Havai hat yoğunlaştırıcılarındaki yoğunlaşmayan maddeler hafif uçların artıldığı bölüme ya da geri kazanım sistemlerine veya rafineri yakıt gazı sistemlerine aktarılabilecek olup vakum damıtma birimlerinin yalıtılmış barometrik pompalarından tahliye edilen asitli gazlar özütlenecek ve asitli gazın niteliğine uygun bir biçimde işlenecektir.

Vakum püskürteçlerinden ya da pompalardan tahliye edilen ve yoğunlaşmayan emisyonlarını kontrol etmeye yarayan bu teknik, blöf sistemlerine ya da rafineri yakıt gazı sistemlerine tahliye ve fırınlarda ya da atık ısı kazanlarında yakma işlemi uygulamayı kapsar.

Elde edilen çevresel yararlar

Vakumlu damıtma kulesi yoğunlaştırma birimleri $0,14 \text{ kg/m}^3$ oranında vakum beslemesi yayabilirler ve ısıtıcıya ya da yakma ünitesine tahliye edilmeleri halinde ihmal edilebilir seviyelere kadar düşürülebilirler. Vakum gazı akışlarının (çekiş gazı) doğrudan doğruya proses ısıtıcısında yakılmak yerine uygun bir amin yıkama ünitesine yönlendirilmesi halinde kirlilik azaltılabilecektir. Vakum çekiş gazının yıkama ünitesine yönlendirilmesi kompresör maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı önemli miktarda yatırım gerektirecektir.

Yakma kontrolü tekniklerinin verimliliği, NMVOC emisyonları bakımından genel olarak %99'dan daha fazladır.

Çapraz-medya etkileri

Bu yakma tekniğinde, yanma ürünlerinin göz önünde bulundurulması gereklidir.

Havai geri akış tamburunda üretilen atıksuyun değerlendirilmesi, tuz gidericinin pH değerini ve bazı bileşenlerin tuz giderme verimini etkileyebilir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Operasyonel veriler

15inci Soru Formunda vakumlu damıtmadan kaynaklanan ve halihazırda fırına yönlendirilen yoğunlaşmaz akışların tipik olarak düşük debili ve yüksek H_2S yoğunluklu oldukları görülmektedir. Bunun, toplam kükürt rafinerisi emisyonlarının yaklaşık %15'ini oluşturduğu tahmin edilmektedir. Bu emisyonların azaltılması için bu akışları amin biriminde arıtmaya yönelik bir proje devam etmektedir. Başka rafineri sahalarında da benzer projeler yürütüldüğü bildirilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

'Baloncuk' yaklaşımı bağlamındaki gibi kirlenici madde emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

Avrupa'daki bazı rafinerilerde uygulanmaktadır.

Referans literatür

[171, UN/ECE 1998], [172, MRI 1997], [Questionnaire 15].

4.19.7 Atıksu arıtma ve değerlendirme

Tanım

Bu konu Madde 4.15.4'te de işlenmiştir. Göz önünde bulundurulacak teknikler şunlardır:

- Havai hat geri akış tamburunda üretilen atıksuyun değerlendirilmesi. Bu su tuz giderme ünitesinde yıkama suyu olarak kullanılabilir.
- Atmosferik ve vakum biriminin yoğunlaşma sınırlarından çıkan acı su kapalı sistemlerde bir acı su sıyrıcıya aktarılır.
- Blöf akışlarına yan akış yumuşatması uygulanarak suyun yeniden kullanımı optimize edilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Su tüketiminin azaltılması ve kirletici maddelerin yeniden soğurulması.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

Su tüketiminin azaltılması.

Referans literatür

[155, API 1993].

4.19.8 Atmosferik birimlerde dikkate alınacak diğer teknikler**Tanım**

Göz önünde bulundurulacak tekniklerden bazıları şunlardır:

- Uygulandığı yerlerde, amonyak enjeksiyonu kapalı sistemlerde yapılmalıdır. Alternatif nötrleştirme teknikleri mevcuttur ve bu teknikler acı su ve kükürt geri kazanımı sistemlerindeki amonyak/amonyum yükünü azaltabilmektedir.
- Kok gideriminde kullanılan tahliye noktalarında uygun silkeleme ve toz bastırma donanımları sağlanmalıdır; temizlik prosedürleri sırasında emisyonları önlemek için uygun yöntemler kullanılmalıdır.
- Yağlı çamurun çoğu rafineri ürünleriyle birleştikleri ham petrol damıtma ünitesine (ya da alternatif bir koklaştırma ünitesine (bkz. Madde 4.7.5) gönderilebilir. Bu teknik, hafif sulu çamurların tipik olarak yüzer tavanlı tanklara (çift mühürlü) ve ağır sulu çamurların da tipik olarak sabit tavanlı tanklara gönderilmesini içerir. Tipik olarak ağır sulu çamurlar çökeltme sonrasında sıvı yakıtla karıştırılırlar. Karıştırılan hafif sulu çamurlar yeterince çökeldikten ulaştıktan sonra da sıvı yakıtla karıştırılabilir ya da kirlenmeyi önleyecek bir karıştırma hızında ham petrol damıtma ünitesine gönderilebilirler.
- Sütun havai hatlarındaki basınç tahliye valfleri; havai hat toplayıcısı üzerindeki gaz yakma bacasına ve tahliye noktalarına borularla bağlanmalıdır.
- Damıtma biriminde korozyon kontrolü için taze kostikler yerine harcanmış kostiklerin kullanılması (daha fazla bilgi için bkz. Madde 4.20.2).
- Korozyon kontrolü için kostik yerine yeni katkı maddeleri (aminler) kullanılabilir.
- Naftenik hammaddelerin arıtılmasında özel katkı maddeleri (tiyofosfatlar) kullanılabilir.
- Isıtıcı konveksiyon kesimlerinin fala durumda iken temizlenmesi (yaş veya kuru).
- Yüzey basınç kontrolü: sütunun mümkün olan en düşük basınçta işletilmesi sayesinde ayırıştırmanın enerji maliyeti en aza düşer ve tepsi verimi ile içsel buharlaşma ısıyı artar. İşletme sıcaklığının artık bileşimin göstergesi olmaması durumu ise dezavantajdır.

Operasyonel veriler

Yağlı çamurların ham petrol damıtma ünitesinde işlenmesi prosesi tuz gidericide sorunlara yol açabilmekte ya da damıtma kulesinin ısı eşanjörlerinde kir birikmesine neden olabilmektedir.

Referans literatür

[155, API 1993], [207, TWG 2001].

4.20 Ürün arıtma işlemleri

Bu maddeye dahil edilen proses türlerinin kısa açıklaması Madde 2.20’de ve Kapsam başlıklı bölümde verilmiştir.

4.20.1 Kostik çözeltilerin basamaklanması

Tanım

Bir arıtma biriminden çıkan yarı harcanmış kostiğin bir diğer arıtma ünitesinde yeniden kullanılabilir olması halinde yağ arıtma birimlerindeki kostik tüketiminde genel bir azalma sağlanabilecektir. Bu işlemin tipik bir örneği, katalizlenmeyerek parçalanmış benzin tatlandırma proseslerinin bir ön yıkama adımında yeniden üretilen ve tahliye edilen kostiğin kullanımıdır (ör.: parçalanmış benzin için ya da H_2S veya tiyofenollerin giderilmesi için merkaptan arıtıcılarında). Kostik entegrasyonu planının bir örneği Şekil 2.31’de verilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Kostik çözeltilerin tüketiminin azaltılması.

Operasyonel veriler

Harcanmış kostiğin işlendiği sistemler, kükürt bileşikler bakımından özel dikkat gerektirirler.

Ekonomi

Tablo 4.70: Çeşitli benzin ve distilat tatlandırma prosesleri

Ürün	Benzin tatlandırma prosesi türleri	Tahmini sermaye bedeli, milyon AVRO	Tahmini işletme maliyeti, AVRO/m ³
LPG	Özütleme ⁽¹⁾	2,2	0,05
Hafif petrol yağı	Minalk	1,1	0,04
	Kostiksiz	1,1	0,15
Ağır petrol yağı ve kerosen	Konvansiyonel sabit yataklı	2,6	0,18
	Kostiksiz	2,6	0,40

(1) Ön arıtma ve son arıtma sonrası tesislerini içerir. MEROX prosesinin örnek ekonomik boyutunda çeşitli uygulamalar için günde 1 590 m³’lük bir akış kapasitesi baz alınmıştır. Sermaye maliyetleri MEROX tesislerinin modüler tasarımına, fabrikasyonuna ve montajına aittir. Tahmini modüler maliyet, ABD’deki. Gulf coast tesisinin, imalatçının FOB noktasındaki çalışma sahası sınırları içindedir. Tahmini işletme maliyetleri katalizörleri, kimyasalları, yan gereksinimleri ve işgücünü içermektedir.

Tatlandırma işlemi, sermaye yatırımı ve işletme masrafları bakımından hidrojenlemeden çok daha ucuzdur. Kostikler normalde neredeyse tümüyle yeniden üretilmekte ve sadece küçük bir kısmı dışarı kağımaktadır.

Referans literatür

[158, CONCAWE 1990], [166, CONCAWE 1999], [175, Meyers 1997].

4.20.2 Harcanmış kostiğin yönetimi

Tanım

Kostikler, ara ve nihai ürün akışlarındaki hidrojen sülfürü, merkaptanları ve fenol kirleticileri soğurmak ve gidermek için kullanılmaktadır. Bazı tatlandırma ünitelerinden çıkan harcanmış kostik solüsyonları kokuludur ve kontrollü bir hızda atıksu sistemine salınmadan önce gerektiği gibi kapalı sistemlerde elleçlenmeleri ve arıtılmaları gerekir. Bir rafineri içindeki kostiklerin yeniden kullanımını en üst seviyeye çıkarmaya yönelik bazı teknikler mevcuttur. Bu teknikler rafineri içinde ya da dışında geri dönüştürmeyi ya da yakma fırınlarındaki imha işlemini içerir.

Göz önünde bulundurulacak teknikler şunlardır:

- Nötrleştirme ve sıyırma.
- Harcanmış kostik çözeltileri içindeki kresiliklerin, naftenlerin, merkaptanların ve diğer organik bileşiklerin çok yüksek yoğunluğa sahip olmaları nedeniyle ($KO\dot{I}>>> 50 \text{ g/l}$), atık su arıtması için yakma işlemi uygun bir alternatif olabilecektir.
- Harcanmış kostiğin toz oluşmasına engel olunacak bir biçimde elleçlenmesi ve bertaraf edilmesi gereklidir. Harcanmış kostik açık araziye bırakılmamalıdır.
- Harcanmış kostiğin rafineri dahilinde yeniden kullanılması.
- Taze kostik yerine harcanmış kostiklerin kullanılmasıyla ham petrol damıtma birimlerinde korozyon kontrolü. Tuz gidericide ham petrolden çıkarılmamış olan kararsız kloridik (magnezyum) tuzları, ham petrol damıtıcısının ısıtılması esnasında çözünerek kloridik korozyona neden olmaktadır. Açıkta kalan ekipmanların korozyona uğramasını önlemek için küçük miktarlarda kostik (sodyum) ham petrolün içine enjekte edilmekte ve bu surette kloridik bileşenler kararlı sodyum klorür oluşumu sayesinde nötrleştirilmektedir. Kloridik çözünme ürünlerinin nötrleştirilmesi amacıyla atık oluşumunu en aza indirmek için tavsiye edildiği üzere, harcanmış kostikler çoğu zaman kullanılabilir.
- Ham petrol tuz gidericisine ya da acı su sıyrıcılara geri dönüştürme.
- pH kontrolü için biyolojik arıtma birimlerinin ilave edilmesi.
- Fenol içeren kostiklerin, fenoller çözünemez hale gelip fiziksel ayırmaya olanak verinceye dek kostiklerin pH'nın azaltılmasıyla sahada geri dönüştürülmesi. Kostikler bunun ardından rafineri atık su sisteminde arıtılabilir.
- Harcanmış kostiklerin rafineri dışında yeniden kullanılması (genellikle şöyle sınıflandırılır: sülfidik, kresilik ve naftenik):
 - Kağıt fabrikalarında (sadece sülfidik kostikler).
 - Na_2SO_3 için hammadde olarak (farklı kostiklerin ayrılmasını gerektirebilir).
 - Fenol ya da hidrojen sülfür yoğunluklarının yeterince yüksek olması durumunda kimyasal geri kazanım şirketlerinde. Kirleticilerin geri kazanımını ekonomik hale getirmek için kostiklerin içindeki fenollerin yoğunluğunu artırmak amacıyla rafineride proses değişikliklerine gerek duyulabilir.
- Harcanmış kostiklerin aşağıdaki yöntemlerle yeniden üretilmesi ya da oksitlenmesi:
 - Hidrojen peroksitli işlem,
 - Sabit yataklı katalizör,
 - Basınçlı hava: 120 - 320°C; 1,4 - 20,4 MPa,
 - Biyolojik sistem.

Elde edilen çevresel yararlar

Koku emisyonlarının ve kostik kullanımının azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Yukarıda anılan farklı tekniklerde yer alan çapraz medya etkileri aşağıda verilmektedir.

- Kostiklerin ham petrol birimindeki varlığı daha sonraki birimlerde kok oluşumunu artırabilecektir.
- Atıksu arıtımına fenol ve BTX yüklerinin ilave edilmesi. Bunun bir sonucu olarak, biyolojik arıtma biriminin degradasyon verimliliği olumsuz yönde etkilenebilir ya da bu bileşiklerle ilgili olarak atık su arıtma tesisinden kaynaklanan emisyonlar artabilir. Merkaptanlar, kresiller ve naftenler biyolojik arıtma sistemine olumsuz etki edebilirler.

Operasyonel veriler

Harcanmış kostiğin işlendiği sistemler, kükürt bileşikler bakımından özel dikkat gerektirirler.

Uygulamanın itici gücü

Kostik kullanımının azaltılması.

Örnek tesisler

Rafinerilerin büyük bölümü kendi harcanmış kostiklerini yeniden üretebilmekte olsalar da bazı durumlarda temel olarak ön yıkama işlerinden çıkanlar başta olmak üzere aşırı miktarlardaki kostikleri bertaraf etmeleri zorunlu hale gelmektedir. Bu miktarlar çoğu zaman küçüktür ve rafinerilerin atıksu arıtma sistemleri dahilinde yönetilebilmektedir ya da bunun mümkün olmadığı durumlarda kağıt ve kağıt hamuru sanayiinde ağartma ajanı olarak kullanılmak üzere yüklenicilere verilerek bertaraf edilmektedir. Bazı rafineriler konsantre fenolik kostiklerini kresilik asit geri kazanımı için satmaktadırlar. Bazı rafinerilerse fenolik kostikleri kendileri işlemektedir. Ekstraksiyon prosesinden geri kazanılan disülfür, ürün olarak satılabilmekte ya da bir hidrometre veya yakma ünitesine geri dönüştürülebilmektedir.

Referans literatür

[166, CONCAWE 1999], [202, Dekkers 2000], [207, TWG 2001].

4.20.3 Tatlandırmadan tahliye edilen kirli havanın yakılması**Tanım**

Tatlandırma prosesinden tahliye edilen kirli hava tipik olarak güçlü kokuya sahip sülfür bileşikleri içermektedir. Tatlandırma prosesinden tahliye edilen kirli havadaki kükürt miktarı günde 10 000 ton ham petrol işleme kapasitesine sahip bir birim için 0,7 – 7 kg civarında olup (disülfür yoğunluğu 400 ppm'ye varabilir) yakıldığı baca gazları içindeki yüzdelik payı ise %0,16 – 2,48 olarak tahmin edilmektedir. Bu nedenle, bir yakma ünitesinden önce azaltım yapılması doğru bulunmamaktadır ve tatlandırma prosesinden tahliye edilen kirli hava lokal fırınlarda yakılmaktadır.

Referans literatür

[207, TWG 2001].

4.20.4 Kil filtrasyonunun hidrojenlenmeyle değiştirilmesi**Tanım**

Renkli maddelerin ve olefinlerin giderilmesine ihtiyaç duyulduğunda, hidrojenlenme bir yöntem seçimi olarak kil filtrelemenin yerini almaktadır. Hidrojenleme, rengin iyileştirilmesinde ve oksitlenmeye karşı kararlılığın artırılmasında daha iyi bir performans göstermektedir ve verim kaybına neden olmamaktadır (harcanmış filtre kilinde ölçülen yağ bir rafineride üretilen en değerli ürünlerin bazılarının kaybolduğunu göstermektedir). Bu yöntem aynı zamanda harcanmış kil bertarafı sorununu da ortadan kaldırmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atık oluşumunun azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Hidrojen ve enerji tüketimi ihtiyacı. Bkz. Madde 4.10.2.3.

Operasyonel veriler

Bkz. Madde 4.10.2.3.

Ekonomi

Bkz. Madde 4.10.2.3.

Uygulamanın itici gücü

Ürün gereklilikleri.

Referans literatür

[164, Noyes 1993].

4.20.5 Katalitik parafin giderme

Tanım

Parafinin giderilmesi tipik olarak düşük sıcaklık özelliklerini karşılayan makina yağının üretilmesi için gerekmektedir. Çoğu proseste ayrıştırma için çözücü, soğutma ve filtrasyon evrelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Seçici moleküler filtre tabanlı katalizörün esas alındığı katalitik parafin giderme prosesleri ise tipik olarak çözücülü parafin giderme işlemine kıyasla daha düşük akışlı ürün vermektedir. Bu sistemde parafinlerin yerine yakıt bileşikleri üretilmektedir. Bu tekniğin kısa açıklaması Madde 2.20'de yer almaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu teknikle üretilen ürünlerin köktü kokuları ve sülfür içeriği çözücülü parafin gidermeden daha düşüktür. Parafinin parçalanmasıyla üretilen ürünler ürünün bir parçası olarak kalmaya devam etmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Hidrojen tüketimi, tipik olarak hammaddenin tonu başına $20 - 62 \text{ m}^3$ ($100 - 300 \text{ scf/bbl}$).

Uygulanabilirlik

Yeni birimler için tümüyle uygulanabilir. Tümüyle farklı bir proses olması nedeniyle, katalitik parafin gidermenin diğer parafin giderme proseslerine yeniden uyarlanması olası değildir. Katalitik parafin giderme prosesi bir akma noktası avantajına sahip olmakla birlikte çözücülü parafin gidermeyle karşılaştırıldığında bir vizkosite indisi dezavantajı da içermektedir.

Ekonomi

Tablo 4.71'de yılda 300 kt kapasiteli bir çözücü özütleme kompleksinin kapasitesinin yılda 500 kt'a çıkarılması için gerekli tadilatın maliyeti ile yılda 200 kt çözücü özütleme kapasiteli yeni bir tesisin inşa edilmesi ve bir katalitik parafin giderme biriminin hibrit tadilatı için gerekli maliyet karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.71: 200 kt çözücü özütlemeli parafin giderme biriminin maliyet verileri

Maliyet parametreleri	Yeni çözücü özütleme (200 kt/yıl) (toplam maliyetin %'si)	Hibrit birimin tadilatı (300 kt/yıldan 500 kt/yıla yükseltme) (Çözücü özütleme toplam maliyetin %'si)
Sermaye değişikliği	36	24 – 36
Sabit giderler	20	7 – 9
Değişken giderler	8	8
Hidrokarbon maliyeti	35	11
Toplam	100	50 – 64
Not: Yatırım hesabının dayanağı: Yakıtların hidro parçalayıcısı hariç, makine baz yağlarının $795 \text{ m}^3/\text{günü}$. Toplam tutar (1998 US Gulf Coast): 80 milyon ABD\$.		

Uygulamanın itici gücü

Düşük parafin içerikli distilat üretimi.

Örnek tesisler

AB'de bulunan bir rafinerinin düşük parafin içerikli distilat elde etmek için bu prosesi uyguladığı tespit edilmiştir.

Referans literatür

[76, Hydrocarbon processing 2011], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [207, TWG 2001].

4.21 Malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi

Daha önce de belirtilmiş olduğu üzere malzemelerin depolanması ve elleçlenmesiyle ilgili olarak göz önünde tutulacak tekniklere dair daha fazla EFS MET-Ref'de [5, COM 2006] yer almaktadır. Bunlar arasında yer alan aşağıdaki teknikler rafineri sanayiinde kullanılanlardır.

4.21.1 Yeraltı depoları

Tanım

Tüm yeraltı deposu türlerine ilişkin daha fazla bilgi Madde 2.21'de ve EFS MET-Ref'te yer almaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

- Yeraltı depolarından kaynaklanan VOC emisyonları son derece düşüktür ya da sıfırdır. Bunun ana nedenleri şunlardır: yeraltı depolarının sıcaklığının düşük ve kararlı olması, ürünün basınç altında olması, yeraltı deposundan nefes alan gazların atmosfere değil bir diğer yeraltı deposuna salınmasıdır.
- Yeraltı depolarının üzerindeki alan boş olup başka amaçlarla kullanılabilir.
- Güvenliğin artması.

Çapraz-medya etkileri

Yeraltı deposunun içine sızan yeraltı suyunun giderilmesi ve diğer yağlı sularla birlikte arıtılması zorunludur.

Uygulanabilirlik

Sahanın jeolojisi bir yeraltı deposunun kurulabilmesi için yeterli özelliklere sahip olmalıdır; gözenekli kaya yapısı barındırmamalıdır.

Ekonomi

Yeraltı depolarının inşaat maliyeti, yerüstü tank sahalarınınkinden belirgin bir biçimde daha düşüktür. Finlandiya'da, karlılık (büyük ölçüde kayaç türüne ve depolanacak olan hidrokarbon ürününe bağlı olarak) olumlu koşullar altında 50000 m³'te başlamaktadır. Bakım masrafları yerüstü tank depolamadakinin altıda biri olarak hesaplanmıştır.

Uygulamanın itici gücü

Görüntü kirliliğinin önlenmesi, enerji tüketiminin azaltılması, alandan tasarruf ve büyük depolama sistemleri için ekonomik olma. Bu teknik büyük miktardaki hidrokarbon ürünlerinin depolandığı en güvenli yollardan biridir.

Örnek tesisler

Avrupa'daki bazı ülkelerde kullanılmaktadır.

Referans literatür

[5, COM 2006], [199, Lameranta 2000].

4.21.2 Dahili yüzer tavanlı tanklar

Tanım

EFS MET-Ref'te daha ayrıntılı açıklandığı üzere, dahili yüzer tavanlı tank (IFRT) hem kalıcı sabit tavana hem de içeride yüzer tavana (veya tabliyeye) sahiptir. IFRT'nin içinde yer alan tabliye sıvı seviyesiyle birlikte yükselir ve alçalır ve ya doğrudan sıvı yüzeyin üzerinde yüzer (temas tabliyesi) ya da sıvı yüzeyinin birkaç santimetre üzerindeki dubaların üstünde durur (temassız tabliye). Temaslı yüzer tavanlar şu şekilde olabilirler:

- Merkezinde alüminyum petek bulunan ve civatayla tutturulan alüminyum sandviç paneller,
- Düz çelik tabliyeler veya dubasız,
- Reçine kaplı, fiberglas takviyeli polyester (FRP) yüzer paneller.

Halihazırda kullanımda olan doğrudan temaslı yüzer tavanların büyük bölümü alüminyum sandviç panel tipinde veya düz çelik tipindedir.

Daha fazla bilgi Madde 2.21'de ve EFS MET-Ref'te yer almaktadır.

Birincil / ikincil mühürlerin, VOC emisyonlarını azaltabilen daha sıkı contalarla değiştirilmesi de IFRT'ler için geçerli bir uygulamadır.

Elde edilen çevresel yararlar

VOC emisyonlarının azaltılması. Sabit tavanlı tankların dahili yüzer tavana dönüştürülmesi ve conta sızdırmazlık elemanlarının kullanılması depolanan ürünün buharlaşmasını en aza indirecektir. Bu yöntemin kontrol verimi kurulu çatının ve contanın cinsine ve depolanan sıvının gerçek buhar basıncına bağlı olarak %60 ila 99 arasında değişmektedir. EFS MET-Ref'te birincil contaya sahip IFRT kurulumunun emisyon azaltma potansiyelinin %62,9 ila 97,4 arasında olduğu bildirilmektedir (EPA AP-42 yöntemiyle yapılan tahmin).

Çapraz-medya etkileri

Sabit tavanlı bir tankın net depolama kapasitesi yaklaşık %10 oranında azaltılmaktadır. Projelendirmede parlayıcı atmosfer sorunlarının göz önünde tutulması gerekmektedir.

Operasyonel veriler

Emisyonlarla ilgili performans verileri ve IFRT'ye ilişkin diğer yararlı bilgiler [100, API 2002]'de yer almaktadır.

Uygulanabilirlik

IFRT'ler petrol sanayiinde yaygın olarak kullanılıyor olmakla birlikte, sadece düşey sabit tavanlı tanklara uygulanabilmektedirler. Küçük tanklardaki dairesel contanın düşük verimli olması nedeniyle, IFRT küçük çaptaki tanklarda daha az verimlidir. Depolanan ürünler ile IFRT'nin konstrüksiyon malzemeleri arasında uyumluluk sorunları olması muhtemeldir; ör. alüminyum sac / dubalar ve conta/mühürleme malzemeleri. Prosesin aşağı yönünde kostik işlem yapılması durumunda, IFRT'deki korozyon uygulanabilirlik sorunları doğurmaktadır. Mevcut tanklardaki yüzer soğurmalar, yüksek doldurma hızı rejimleri, karıştırıcılar ve diğer çıkıntıların tamamı da tadilat zorluklarına yol açmaktadır.

Ekonomi

Tadilat maliyetleri Tablo 6.72'de verilmektedir. Maliyetler tankın çapına bağlıdır.

Tablo 4.72: Depolamadaki VOC kontrolleri

Emisyon kaynağı	Rafineri depolama		
Kontrol teknolojisi	Sabit tavanlı tanklardaki dahili yüzer tavanlar	Yüzer tavanlı tanklardaki ikincil/çift contalar	Diğer tavan bağlantı elemanlarının emisyon kontrolleri (tavan ayakları, dinlendirme kuyuları) ve opsiyonları (tank boyası)
Verimlilik	%90 – 95	%95	İkincil contalarla birlikte %95'in üzerinde
Yatırım maliyetleri (milyon EUR)	20 – 60 metre çapındaki tanklarda 0,20 →0,40 ⁽¹⁾	20 – 50 metre çapındaki tanklarda 0,05 →0,10 ⁽²⁾	50 metre çapındaki tankta 0,006 →0,10 ⁽²⁾
İşletme giderleri	Düşük	Her 10 yılda bir kez yenisiyle değiştirme	Düşük
Diğer etkiler / açıklamalar	Tankın devre dışı bırakılmasını alınımasını gerektirir. Net depolama alanını %5-10 oranında azaltır.	Tankın maksimumu depolama kapasitesini azaltabilir	Piroforik tufal olasılığından dolayı yüksek sülfürlü ham petroller için uygun değildir
Referanslar: (Kurulu ve Tadilatтан geçirilmiş)			
(1) UN-ECE/IFARE ve Sınai Mülkiyet Bilgileri.			
(2) UN-ECE/IFARE ve Sınai Mülkiyet Bilgileri (UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5).			

Uygulamanın itici gücü

94/63/EC sayılı Avrupa Direktifinde (1. Aşama) sabit tavanlı benzin depolama tanklarının dahili yüzer tavanlarla donatılması (mevcut tanklarda birincil contayla ve yeni tanklarda ikincil contayla) ya da bir buhar geri kazanım birimine bağlanmasını öngörmektedir. Buhar imhası da, örneğin dönüş buharı hacmi nedeniyle enerji geri kazanımının güvenli olmaması veya teknik açıdan imkansız olması durumunda teknik açıdan geçerli bir seçenektir.

Referans literatür

[5, COM 2006], [100, API 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [171, UN/ECE 1998], [207, TWG 2001].

4.21.3 Sabit tavanlı tanklar

Tanım

Sabit tavanlı tank (FRT) aşağıda açıklandığı gibi emisyonlara yol açabilmektedir.

- Doldurma kayıpları; tankın doldurulması sırasında, bir dereceye kadar buharla doymuş olan mevcut tank buharı alanı atmosfere doğru itilirken tankın boşaltılması sırasında ise giriş yapan hava buharla yavaşça doygunluğa ulaşır ve sonra da müteakip doldurmalar ve/veya nefes alma ile dışarı doğru itilir. Genel olarak bu emisyonlar, durağan emisyonlardan daha büyüktür. Bu tanklardan kaynaklanan VOC emisyonlarının azaltılmasına yönelik bir teknik de yastıklama yoluyla depolama basıncının artırılmasıdır.
- Nefes alma kayıpları; sıvıların depolanması sırasında gündüz ve gece sıcaklıklarındaki farklılıktan ve atmosfer basıncındaki değişikliklerden dolayı tankın nefes alması esnasında buhar emisyonları ortaya çıkacaktır. Basınç / vakum tahliye vanalarının takılması ve tankın açık renge boyanarak termal etkilerin düşürülmesi ya da yalıtım tertibatı nefes alma kayıplarını bir dereceye kadar önleyebilmektedir.
- Suyun akaçlanması sırasında salınan buharlar.

Sabit tavanlı tanklardan kaynaklanan emisyonların azaltılmasında göz önünde bulundurulacak teknik, dahili yüzer tavan montajıdır.

Patlayıcı ortamın engellenmesi için alınacak güvenlik önlemi, soy gaz verilerek tankların yastıklanmasıdır, ancak bu yöntemin ürün buharlaşmasını engellemediği unutulmamalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Sabit tavanlı tanklara dahili yüzer tavanın monte edilmesi VOC emisyonlarını %90-95'e kadar azaltabilecektir (bkz. Tablo 4.72).

Çapraz-medya etkileri

Sabit tavanlı bir tanka dahili yüzer tavanın monte edilmesi tankın hizmetten çıkarılmasını gerektirmekte olup net depolamayı %5-10 oranında azaltmaktadır.

Operasyonel veriler

Emisyonlarla ilgili performans verileri ve FRT'ye ilişkin diğer yararlı bilgiler [100, API 2002]'de yer almaktadır.

Uygulanabilirlik

Sabit tavanlı tanklar tipik olarak kerosen, ısıtma yağı gibi gerçek buhar basıncı (TVP) 14 kPa'nın altında olan düşük seviyede uçucu ya da uçucu olmayan ürünler için kullanılmaktadır. Bu tanklar dahili yüzer tavanlı tanklara uyarlanarak dönüştürülebilmektedir. Ancak bu yöntem bütün ürünler için uygun değildir; örneğin dahili yüzer tavanlı bitüm tankı, cidarla dahili yüzer tavan arasındaki açıklıkta katılaştıran bitüm nedeniyle işe yaramamaktadır.

Ekonomi

Sabit tavanlı tanklara dahili yüzer tavanların monte edilmesinin yatırım maliyeti, çapı 20 ila 60 metre arasında olan tanklar için 0,2 - 0,4 Milyon EUR aralığındadır.

Uygulamanın itici gücü

VOC emisyonlarının azaltılması.

Referans literatür

[100, API 2002], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001].

4.21.4 Harici yüzer tavanlı tanklar**Tanım**

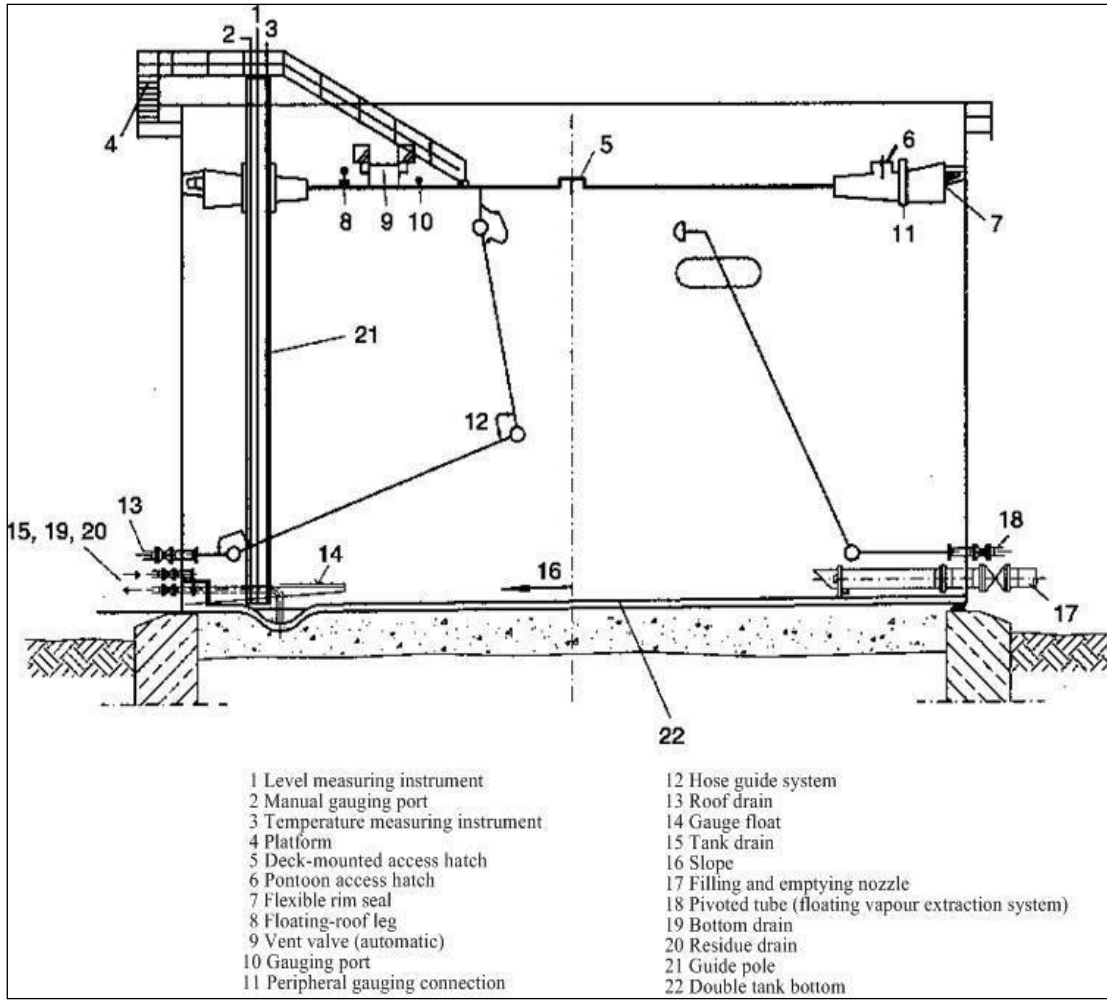
Harici yüzer tavanlı tanklar (EFRT), buhar basıncı normal depolama sıcaklığında 14 kPa'nın üzerinde ancak 86 kPa'nın altında olan ham petrolün, hafif ürünlerin ve ara maddelerin depolanmasında kullanılır. Daha fazla bilgi Madde 2.21'de ve EFS MET-Ref'te yer almaktadır.

Harici yüzer tavanlı tanklarda (EFRT) doldurma ve nefes alma kayıpları sabit tavanlı tanklara kıyasla büyük ölçüde azalmaktadır. Ancak, bu tip tanklarda aşağıdaki buhar kayıpları kaçınılmazdır ve en aza düşürülmeleri gerekir:

- Sıcaklığa bağlı stok buhar basıncı değişikliklerinden ve basınç değişimlerinden ve bunlardan da önemlisi rüzgar etkilerinden ve çatıdaki açıklıklardan kaynaklanan kenar contası ve çatı tespit elemanlarının emisyonları. Harici yüzer tavanlı tanklardaki durağan emisyonlar genel olarak uzaklaşım emisyonlarından çok daha belirgindir.
- Islanma kayıpları; sıvı seviyesinin deşarjla azaldığı durumlarda sıvının ıslak cidardan buharlaşmasıyla gerçekleşir.
- Suyun boşaltılması sırasında salınan buharlar.
- Birçok durumda, harici yüzer tavanlı tank için, bağlantı tespit elemanlarından yayılan emisyonlar, özellikle ikincil contalı tanklarda kenar contası kayıplarını aşabilmektedir. Bağlantı tespit elemanlarındaki kayıpların başlıca kaynağı slotlu dinlendirme kuyusudur (numune kuyusu ya da daldırma kuyusu).

Harici yüzer tavanlı tankların emisyonlarının azaltılmasında kullanılacak teknikler sınırlama olmaksızın şunları kapsamaktadır:

- Yüzer tabliyeye gelişmiş birincil contaların yerleştirilmesi; ör. buhar monteli contadan sıvı monteli contaya,
- Boruların çevresinde dinlendirme kuyusu sileceklerini içeren gömleklerin montajı,
- Yarıklı boru içinde silecekli yüzer aksamın montajı,
- Gereksiz buhar salınımlarını önlemek için yüzer tavanlı tankların mümkün olabildiğince düşük sıklıkta alçaltılması,
- Tüm yüzer tavan açıklıklarının (ör. ölçüm dikmeleri, mesnet ayakları) uygun sargılarla, gömleklerle veya dengeleyicilerle mühürlenmesi,
- Tank cidarları ile tavanın arasına ikincil veya üçüncül contaların takılması (bkz. Madde 4.21.6),
- Yağmur suyunun hidrokarbonla kontamine olmasını önlemek amacıyla yüzer tavanlı tanklara drenaj tertibatı montajı.



Şekil 4.48: Yüzer tavanlı tank örneği

Elde edilen çevresel yararlar

Benzin gibi maddeler söz konusu olduğunda EFRT'ler, atmosfere örneğin çok daha az VOC emisyonu salınması dolayısıyla sabit tavanlı tanklara göre avantajlıdır. Bir EFRT, sabit tavadaki kayıpların %95'ini önleyebilmektedir. Üründen tasarruf sağlanması işletme açısından avantajlar sunmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Yağmur sularının çatı contasından geçerek tanka girmesinin mümkün olması nedeniyle bu tanklar sabit tavanlı tanklara kıyasla daha çok suya salınan emisyon açığa çıkarma potansiyeli taşımaktadır. Bu durum ürün kalitesini ciddi bir biçimde zedeleyebileceğinden sızan suların ürün müşteriye sevk edilmeden önce akaçlanarak giderilmesi gereklidir.

Operasyonel veriler

Emisyonlarla ilgili performans verileri ve EFRT'ye ilişkin diğer yararlı bilgiler [100, API 2002]'de yer almaktadır. Harici yüzer tavanların tadilatıyla gerçekleşen emisyon azaltma verimine ilişkin örnekler (sabit tavanlı tanklara kıyasla) aşağıdaki tablolarda verilmektedir [77, REF TWG 2010].

Tablo 4.73: Tank konstrüksiyonunun çalışma hipotezi

Ürün	Çap (m)	Yüksekl ik(m)	Hesaplanan yıllık emisyonlar (kg/yıl)(*)
Nafta, ağır	23	14,5	3 942
Nafta, hafif	30	17	2 492
Ham petrol	57	16,5	5 519
(*) Kenar contası alanında, daldırma kuyularına / dinlendirme kuyularına, çatı bağlantı tertibatı penetrasyonlarına dayalıdır; ıslanma kayıpları olmadan. Kaynak: TWG 2010 DE			

Tablo 4.74: Sızdırmazlık seçenekleri ve beklenen verimleri

	Conta yapısı	Verim (%)		
		Nafta, ağır	Nafta, hafif	Ham petrol
1inci Olgu	Çift kenar contası (ikincil contalar takılarak), daldırma kuyuları / dinlendirme kuyuları yalıtılmamış, tavan mesnetleri yalıtılmamış	51,8	50	95,7
2nci Olgu	Çift kenar contası (ikincil contalar takılarak), daldırma kuyuları / dinlendirme kuyuları yalıtılmış, tavan mesnetleri yalıtılmış	92,5	92	98,3
3üncü Olgu	Çift kenar contası (ikincil contalar takılarak), daldırma kuyuları / dinlendirme kuyuları yalıtılmış, tavan mesnetleri Helicoat ile yalıtılarak	93,3	93	98,8
4üncü Olgu	Çift kenar contası (dubaya erişen ikincil conta), daldırma kuyuları / dinlendirme kuyuları yalıtılmış, tavan mesnetleri yalıtılmış	95,6	96,1	98,9
4inci Olgu	Üçlü kenar contası, daldırma kuyuları / dinlendirme kuyuları yalıtılmış, tavan mesnetleri yalıtılmış	97,1	97,5	99,1
6ncı Olgu	Üçlü kenar contası, daldırma kuyuları / dinlendirme kuyuları yalıtılmış + tavan mesnetleri Helicoat ile yalıtılmış	97,9	98,1	99,6
Kaynak: TWG 2010 DE				

Uygulanabilirlik

Yeniden uyarlamalarda, tankın hizmet tanımında herhangi bir değişiklik yapılması istenildiğinde, EFRT'nin kabul edilebilir bir alternatifi sabit tavanlı tankın dahili bir yüzer kaplamasına dönüştürülecek biçimde yeniden uyarlaması olacaktır.

Ekonomi

Sabit tavanlı tankın EFRT'ye dönüştürülmesi için gerekli yeniden uyarlamanın yatırım maliyeti 20 metrelik tank çapı baz alındığında tank başına 0,26 milyon AVRO'dur. Tankın tahliyesi için bir operatör gerekli olup bu da belli bir işletme maliyeti doğuracaktır.

Uygulamanın itici gücü

94/63/EC sayılı Direktifte (Ek 1) uygun bir yüzer tavanlı tank, buhar çevrelemesi kontrolleri olmayan sabit tavanlı tanka (yani sadece vakum / basınç tahliye vanası olan sabit tavanlı tank) kıyasla en az %95'lik bir VOC salınım verimliliğine sahip tank olarak tanımlanmaktadır.

Referans literatür

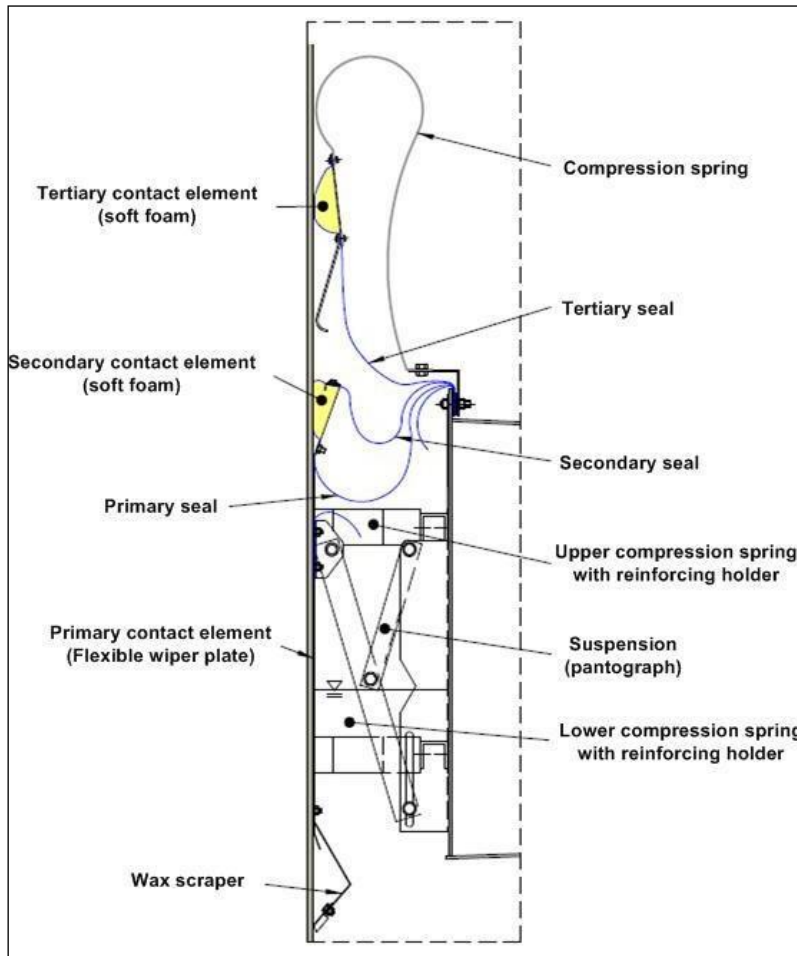
[5, COM 2006], [77, REF TWG 2010], [100, API 2002], [142, TWG DE 2012],
 [151, Sema, Sofres 1991], [196, CONCAWE 2000], [201, Manduzio 2000],
 [207, TWG 2001].

4.21.5 Basınçlı kaplar

Silindirik ya da küre şeklindeki basınçlı kaplar sıklıkla atmosfere ya da gaz yakma bacasına yönelik basınç tahliye valfleriyle teçhize edilmektedir. Bu valflerde ya da baypas kısma valflerinde dahili sızıntı olması halinde VOC emisyonları meydana gelebilmektedir. Bkz. EFS MET-Ref.

4.21.6 Harici yüzer tavanlı conta sistemleri**Tanım**

Harici yüzer tavanın çevresinde yer alan iki veya üç adet sızdırmazlık elemanı depolama tanklarından kaynaklanabilecek VOC emisyonlarını kontrol eden çoklu bariyeri sağlamaktadır. İkincil ve üçüncül dairesel sızdırmazlık elemanlarının takılması emisyonu azaltan verimli bir teknolojidir. Dairesel sızdırmazlık elemanlarının parafinsiz ürünler için yüzer tavanlı tanklara uyarlanması durumunda, ikincil veya üçüncül sızdırmazlık elemanı iç tank cidarının akaçlanması için temas elemanı ile donatılabilir (hava şartlarına karşı ilave mühürleme işlevi). Kenara monteli (dairese) sızdırmazlık elemanları, birincil contaların işlevini yitirmesi halinde emisyon kontrolü sağladıkları için (ayağa monteli olanlarıyla kıyasla) daha verimlidir.



Çekil 4.49: Almanya'daki bir rafineride kullanılan harici yüzer tavanlı tanka ait çoklu sızdırmazlık elemanı örneği

Elde edilen çevresel yararlar

Depolama tanklarına ikincil ve üçüncül sızdırmazlık elemanları monte edilerek VOC emisyonları büyük ölçüde azaltılabilmektedir. Amoco/US EPA tarafından ortaklaşa yürütülen bir çalışmada depolama tanklarından kaynaklanan VOC kayıplarının, yüzer tavanı olmayan aynı kapasitedeki sabit tavanlı tanktan açığa çıkan emisyonlara kıyasla %75-95 oranında azaltılabileceği hesaplanmıştır. Üçüncül sızdırmazlık elemanları %99'a kadar azalma sağlayabilmektedir (bkz. Madde 4.21.2). Bu sızdırmazlık elemanları EFRT'ye uygulandığında, ikincil sızdırmazlık elemanları aynı zamanda yağmur sularının tanka girmesi olasılığını da azaltacaktır. Benzin depolamasında kullanılan ikincil sızdırmazlık elemanları VOC emisyonlarını % 95'e kadar azaltabilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Yeniden uyarlanan sızdırmazlık elemanları çoğu zaman yaklaşık %5'lik bir işletme kapasitesi kaybına neden olmaktadır.

Operasyonel veriler

Dairesel contalarla ilgili performans verileri ve EFRT'ye ilişkin diğer yararlı bilgiler [100, API 2002]'de yer almaktadır.

Uygulanabilirlik

Birden fazla sızdırmazlık elemanı yeni ünitelere kolayca monte edilebilmekte (yani ikili veya üçlü contalar) ve genellikle yeniden uyarlanabilmektedir (ikincil sızdırmazlık elemanları olarak). Üçüncül sızdırmazlık elemanlarının yeniden uyarlanmalarının genellikle zor olduğu bildirilmektedir.

Ekonomi

Ortalama bir tankın ikincil conta sistemiyle teçhize edilmesinin maliyeti tahmini olarak 20 000 ABD\$'dır (1991 yılı itibarıyla). Yatırım maliyetleri: 20 - 50 metre çapındaki tanklar için 0,05 - 0,10 milyon AVRO. İşletme maliyetleri: muhtemelen her 10 yılda bir yenisiyle değiştirilmesi gerekecektir.

Uygulamanın itici gücü

94/63/EC sayılı Avrupa Yönergesinde (1. Aşama) rafinerilerde ve terminallerde benzin depolamada kullanılan harici yüzer tavanlı tanklarda ve yeni dahili yüzer tavanlı tanklarda ikincil sızdırmazlık elemanlarının kullanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Örnek tesisler

İkincil contalar dünya genelinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. İsveç'te hafif ürünlerin bulunduğu tüm tanklar (Reid buhar basıncı 27 kPa'dan yüksek olan) çifte contalı tavanlarla donatılmaktadır. Almanya'daki çeşitli rafineri ve depolarda üçüncül sızdırmazlık elemanları kullanılmaktadır.

Referans literatür

[28, Tebert et al.2009], [100, API 2002], [151, Sema, Sofres 1991], [196, CONCAWE 2000], [207, TWG 2001].

4.21.7 Depolama stratejisi**Tanım**

Bazı tanklara duyulan ihtiyaç çoğu zaman üretim planlamasının iyileştirilmesi ve daha sürekli işletimlerle ortadan kaldırılabilir. Bu teknik Madde 4.15.2 ile yakından bağlantılıdır. Hat-ıçi bir harmanlama sistemi bu tekniğin uygulamalarının örneğidir (bkz. Madde 4.21.14).

Elde edilen çevresel yararlar

Depolama tankları VOC emisyonlarının en büyük kaynaklarından biri olduğundan, depolama tanklarının sayısında gerçekleşecek bir azalma VOC emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunacaktır. Depolama tanklarının sayısının en aza indirilmesi aynı zamanda, tank dibinde biriken katı maddelerin ve dökülen atık suyun azalmasını da sağlayabilecektir.

Uygulanabilirlik

Tankların sayısının azaltılması tipik olarak ürün ve ara ürünlerin yönetiminde tam kapsamlı bir değişiklik yapılmasını gerektirir. Bunun bir sonucu olarak, bu teknik yeni birimlerde daha kolay uygulanabilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Faaliyetteki depolama tanklarının sayısının azaltılmasıyla alan kullanımı iyileştirilebilecektir.

Referans literatür

[207, TWG 2001].

4.21.8 Tank tabanlarındaki sızıntının önlenmesi

Tank tabanlarındaki sızıntının önlenmesi, tank tabanlarındaki sızıntının önlenmesine yönelik MET'in belirlenmesinde göz önünde bulundurulacak tekniklerin bir devamıdır. Bu konu EEMU tarafından yayınlanan 183 No.lu 'Dikey, Silindirik, Çelik Depolama Tanklarındaki Dip Sızıntılarını Önleme Kılavuzunda' yeterli kapsamda ele alınmıştır.

4.21.8.1 Çift tabanlı tank**Tanım**

Çift katmanlı tabanlar mevcut tanklara yeniden uyarlanabilmekte ya da yeni tankların tasarımına dahil edilebilmektedir. Yeniden uyarlandıklarında, mevcut tank tabanları normalde ikincil zemin kaplaması olarak kullanılmakta ve yeni birincil ve ikincil zemin kaplamaları arasına kum, çakıl ya da beton döşenebilmektedir. Bu durumda, ara boşluğu asgari seviyede tutarak bu sayede ikincil taban tabakasının birincil taban tabakasıyla aynı eğime sahip olmasını sağlamak genel bir uygulamadır. Tank tabanındaki eğimler dik, yukarıya doğru konik (merkezden tankın çeperine doğru eğimli) ya da aşağıda doğru konik (tankın çeperinin altına doğru eğimli) olabilir Neredeyse tüm tank taban kaplamaları karbon çelikten imal edilmektedir. Çift katmanlı bir taban monte edilecek olduğunda (yeniden uyarlama ya da yeni) yeni kaplama için farklı malzeme seçenekleri mevcuttur. İkinci bir karbon çelik kaplama kullanılabilir ya da korozyona karşı daha dayanıklı paslanmaz çelik kaplama monte edilebilir. Üçüncü bir seçenek de çelik üzerinde cam elyafıyla güçlendirilmiş epoksi kaplama kullanılmasıdır.

Çift tabanlı tankların kullanılması bir vakum sisteminin monte edilebilmesine olanak vermekte olup bu durumda alt ve üst kaplama arasındaki alan dolmamakta ve (tipik olarak çelik takviye hasırları şeklinde) ara levhalar kullanılarak bir hava boşluğu oluşturulmaktadır. Daha yakın zamanda uygulamaya alınan bu sistemde, kaplamalar arasındaki boşluk sürekli izlenen bir vakum altında tutulmaktadır. Birincil ya da ikincil kaplama içindeki tüm sızıntılar vakum yayararak bir alarmı tetiklemektedir. Çıkarılan hava üzerinde yapılacak bir başka teste ürün ya da buhar tespit edildiğinde üst kaplamada bozulma olduğu ya da (önceden kaplama altında kontaminasyon olup olmadığına bağlı olarak) ürün ya da buhar tespit edilmediğinde ise alt kaplamada bozulma olduğu anlaşılabilecektir.

Elde edilen çevresel yararlar

Tanka ikinci bir geçirimsiz taban tabakasının yerleştirilmesi durumu korozyona, hatalı kaynak birleştirmelerine veya taban malzemesindeki ya da inşaat detaylarındaki çatlaklara bağlı ciddi düzeylerdeki salınlara karşı bir tedbir sağlayacaktır. Çevrelemeye ek olarak, ikincil taban tabakası, kabuktaki deformasyonlar gibi operatör tarafından açıkça görülmesi mümkün olmayan dip sızıntılarının tespit edilmesine olanak verecektir.

Çapraz-medya etkileri

Yeniden uyarlama yapılması halinde, bu tekniğin uygulanması, çift tank tabanların montajı sırasında tankların hizmet dışı kalma süresini uzatabilir. Ayrıca, bu tekniğin uygulanması tankın kapasitesini de azaltabilecektir.

Operasyonel veriler

Çift tabakalı tank tabanlarının monte edilmesiyle iç yüzey denetimleri ile yıllık tank temizliği prosedürleri arasındaki süre azalacaktır.

Uygulanabilirlik

Yeniden uyarlama ya da yeni tank inşası şeklinde uygulanmaktadır.

Ekonomi

Almanya ve İsviçre'deki tedarikçilerden alınan verilere göre tipik çift tabakalı tabanların yeniden uyarlama maliyetleri aşağıda belirtilmiş olup bu maliyetlere vakumlu bir kaçak tespit sisteminin tedariki de dahildir:

- Karbon çelik: 110 EUR/m²,
- Paslanmaz çelik: 190 EUR/m²,
- Cam elyafı takviyeli epoksi: 175 EUR /m².

Birleşik Krallık'taki bir rafineri, 10 340 m³'lük bir tanka çift tabakalı bir taban montajının fiili maliyetinin 600 000 AVRO olduğunu belirtmiştir.

Uygulamanın itici gücü

Depolama tanklarından kaynaklanan sızıntıların önlenmesi.

Referans literatür

[163, FWE 1999], [197, MWV 2000].

4.21.8.2 Geçirimsiz membran kaplamalar**Tanım**

Geçirimsiz membran kaplaması, tankların tüm dip yüzeylerinin altında sürekli bir sızıntı bariyeri teşkil etmektedir. Bu kaplama çift tabakalı taban için bir alternatif olabilecek ya da çift tabakalı tankın altına ek bir güvenlik tedbiri olarak eklenebilecektir. Çift tabakalı taban gibi, bu kaplamanın asıl amacı da tankın tümündeki felaket boyutlarındaki bir arızadan ziyade küçük fakat süregelen sızıntıları önlemektir. Etkili bir kaplamanın en önemli unsuru, tankın çelik kabuğu ya da tankı taşıyan ve çevreleyen beton duvara karşılık gelen yerlerdeki ek yerlerinin sıvı geçirmez olmasıdır. Esnek membranın minimum kalınlığı 1 mm olmakla birlikte sıklıkla 1,5 ila 2 mm kalınlığındaki levhalar kullanılmaktadır. Membranın tank içinde depolanan ürüne kimyasal olarak dayanıklı olması gereklidir.

Elde edilen çevresel yararlar

Depolama tanklarından kaynaklanan sızıntıların önlenmesi.

Çapraz-medya etkileri

Kaplamanın mevcut tanka yeniden uyarlanması halinde tankın hizmet dışı kalma süresinin uzun olması.

Uygulanabilirlik

Geçirimsiz membran kaplamalar yeni inşa edilen tasarımlara monte edilebileceği gibi bir tankın kapsamlı olarak elden geçirilmesi başta gelecek şekilde yeniden uyarlama olarak da değerlendirilebilirler ve genellikle bir kaçak tespit sistemini içerirler.

Ekonomi

Birleşik Krallık'taki işletmecilerden alınan kısa süre önce güncellenmiş maliyet verisi (kaynak: UKPIA) Tablo 4.75'te verilmektedir.

Tablo 4.75: Geçirimsiz membran kaplamaların farklı tanklara uyarlanmasıyla ilgili keşif bedelleri

Küçük tanklar			Orta boy tanklar			Büyük tanklar		
3 küçük tank (22 m) (çap), 20 m (y), aynı seti paylaşan			3 orta boy tank (48,5 m) (çap), 20 m (y), aynı seti paylaşan			1 büyük tank (81 m) (çap), 20 m (y), özel seti olan		
Tank hacmi m ³ (tek tank)		7 603	Tank hacmi m ³ (tek tank)		36 949	Tank hacmi m ³		103 060
Tankın taban alanı m ² (tek tank)		380	Tankın taban alanı m ² (tek tank)		1 847	Tankın taban alanı m ²		5 153
Gereken set alanı (tüm tanklar, 2m duvar yüksekliği)(*)		4 942	Gereken set alanı (tüm tanklar, 2m duvar yüksekliği) (*)		24 017	Gereken set alanı (2m duvar yüksekliği) (*)		56 683
Tank zemininin altına membran imalatının maliyeti								
		EUR(*)			EUR(*)			EUR(*)
Set zeminin kaplanması		317 755	Set zeminin kaplanması		1 672 754	Set zeminin kaplanması		4 787 890
Set duvarlarının kaplanması		282 575	Set duvarlarının kaplanması		621 892	Set duvarlarının kaplanması		1 038 379
Tankların altlarının kaplanması		110 079	Tankların altlarının kaplanması		535 644	Tankların altlarının kaplanması		498 195
Kaldırma		680 904	Kaldırma		1 021 356	Tank zemininin kaldırılması ve yenilenmesi		907 872
Set başına toplam		1 391 314	Tipik imalatın set başına toplam maliyeti		3 851 647	Set başına toplam		7 232 335
Tank başına toplam		464 150	Tipik imalatın tank başına toplam maliyeti		1 284 639	Tipik imalatın tank başına toplam maliyeti		7 232 335
Tank zemininin değiştirilmesi, yeni tank temelini atılması maliyeti								
Set zeminin kaplanması		317 755	Set zeminin kaplanması		1 672 754	Set zeminin kaplanması		4 787 890
Set duvarlarının kaplanması		282 575	Set duvarlarının kaplanması		621 892	Set duvarlarının kaplanması		1 038 379
Yeni temelin atılması ve tank zemininin değiştirilmesi		1 429 898	Yeni temelin atılması ve tank zemininin değiştirilmesi		2 859 797	Yeni temelin atılması ve tank zemininin değiştirilmesi		1 815 744
Set başına toplam		2 030 229	Tipik imalatın set başına toplam maliyeti		5 154 443	Set başına toplam		7 642 013
Tipik imalatın tank başına toplam maliyeti								
Küçük tank		676 743	Orta boy tank		1 718 148	Büyük tank		7 642 013
(*) AVRO cinsinden maliyetler, 25.07.2011 tarihli 1.134,84 GBP kuru üzerinden hesaplanmıştır. Not: Gereken set alanı, setteki en büyük tankın tank anma kapasitesinin %100'una dayandırılmıştır. Proje yönetimi ve tasarımı, tankın tahliyesi ve temizliği ile ilgili maliyetler harıçtır , ancak tank başına toplam maliyetin %10-15'i olmaları beklenmektedir. >48,5m çapındaki büyük tanklarla ilgili olarak, tankın yükseltilmesi seçeneği söz konusu değildir ve dolayısıyla maliyetler tank zemininin kaldırılması ve yenilenmesi ile ilgili tahmine dayalıdır. İşlerin tamamlanması için uzun süreli devre dışı kalma durumundaki tank alanı kiralınması (tank başına muhtemelen 9 ay) ile ilgili masraflar da harıçtır . Set duvarlarının kaplanması işi, set duvarının üst kısmındaki sabitlemeyi ve mevcut set tabanı kaplamasıyla (ilgili ise) sızdırmazlığının sağlanmasını içerir. Zeminin aşırı geçirgen olduğu durumda veya tankın değiştirilmesi sonrasında kaplamanın evsafını koruyamayacağı kaygısının söz konusu olduğu durumda mevcut tank zemininin kaldırılması sırasında yeni tank temelini atılması daha etkili bir çözüm olabilir. İkincil ve üçüncül çevreleme iyileştirmelerinin ardından işletme rakamlarındaki artış dikkate alınmamıştır. Settin şekline bağlı olarak set duvarı yüksekliklerinin artırılması olasıdır ve ayrıca 2 metrelik set yüksekliğinde, alanı artıracak olan set duvarı şevi hesaba katılmamaktadır. Kaynak: CONCAWE/UKPIA 2011								

Uygulamanın itici gücü

Toprağın kirlenmesinin önlenmesi.

Örnek tesis(ler)

Avrupa dışındaki bazı ülkelerde çift tabakalı tabanlar yerine geçirimsiz membran iç kaplamalar kullanılmaktadır.

Referans literatür

[151, Sema, Sofres 1991], [207, TWG 2001].

4.21.8.3 Kaçak tespiti**Tanım**

Kanalizasyon kanallarında olduğu gibi, toprağı ve yeraltı sularını kontamisyondan korumanın bir yolu da sızıntıların erken aşamada tespit edilmesidir. Tankın taban bölümlerindeki sızıntılar bir kaçak tespit sistemi ile tespit edilebilmektedir. Konvansiyonel sistemler muayene deliklerini, stok kontrolünü ve muayene kuyularını içermektedir. Daha gelişmiş sistemler ise elektronik sensörlü sondaları ya da enerji titreşimli kabloları içermekte olup bu sistemlerde ürün sondaya temas ettirilmekte ya da kablonun empedansındaki bir değişikle alarmin tetiklenmesi sağlanmaktadır. Ayrıca, tankların bütünlüğünü kanıtlamak için düzenli aralıklarla çeşitli muayene prosedürlerinin yürütülmesi de yaygın bir uygulamadır. LDAR programını konun alan Madde 4.23.6.1’de de bu konuyla ilgili bilgi verilmiştir. Göz önünde bulundurulacak tekniklerden bazıları şunlardır:

- depolama tanklarının taşkın alarmlarıyla ve uygun olması durumunda otomatik pompa kapatma kontaklarıyla teçhiz edilmesi,
- mümkün olduğunda entegre kaçak tespit sistemleriyle donatılmış çift tabakalı taban kaplamalarının monte edilmesi.

Son olaylar göz önünde tutularak, tankların aşırı dolumunun önüne geçilmesi amacıyla yapılan tavsiyelerin uygulanması için sistematik risk analizine gerek vardır.

Basınçlı depolama sistemindeki tahliye valflerinde dahili sızıntı olup olmadığının tespit için düzenli aralıklarla kontroller yapılmalıdır. Bu kontroller taşınabilir akustik monitörler kullanılarak yapılabileceği gibi, erişilebilir açık ucla atmosfere tahliye yapılması halinde bir LDAR programı kullanılarak bir hidrokarbon analizörüyle de test yapılabilecektir.

Elde edilen çevresel yararlar

Toprağın ve yeraltı sularının kontaminasyondan korunması.

Uygulanabilirlik

Tespit edilecek kaçağın küçük olması durumunda sondaların ve kabloların oldukça yoğun bir biçimde yerleştirilmesi gereklidir. Bunun bir sonucu olarak, mümkün olan yerlerde yapılacak denetimler sondalardan daha güvenilir sonuçlar verebilecektir.

Ekonomi

Bir rafineride dört adet 12 metre çapa sahip bir tank grubu üzerindeki bir kaçak tespit sisteminin toplam montaj maliyetinin 55 000 AVRO olduğu ve işletme maliyetinin ise yılda 4 000 AVRO olduğu bildirilmiştir. Bir diğer rafineride tankların rutin muayenesinin yıllık maliyetinin ise tank başına 2 000 AVRO olduğu bildirilmiştir.

Uygulamanın itici gücü

Toprağın ve yeraltı sularının kontaminasyonunun önlenmesi.

Referans literatür

[197, MWV 2000].

4.21.8.4 Katodik koruma**Tanım**

Tank tabanının alt kısımlarındaki korozyonu önlemek için tanklar katodik korozyon koruması ile teçhiz edilebilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Korozyonun önlenmesi sayesinde toprağın ve yeraltı suyunun kontaminasyonunun ve havaya salınan emisyonların önlenmesi.

Çapraz-medya etkileri

Katodlama akımının (ICCP) DC güç kaynağını gerektirdiği durumda elektriğe ihtiyaç vardır.

Uygulamanın itici gücü

Tanklardaki ve borulardaki korozyonun önlenmesi suretiyle bakım masraflarının azaltılması.

Referans literatür

[101, INERIS 2008], [197, MWV 2000].

4.21.9 Tank depolama sahasının setle çevrenmesi**Tanım**

Çift tabanlı ya da geçirimsiz iç kaplamalar küçük fakat kesintisiz sızıntılar için koruma sağlayabilmekteyken, kabuk yırtılmaları ya da aşırı dolum esnasında çok miktarda maddenin ortama saçılması gibi büyük ölçekli sızıntı ve dökülmeleri çevrelemek için (güvenlik ve çevrenin korunması adına) geçirimsiz bir tank sahası seti tasarlanır. Bu set herhangi bir sızıntı halinde tankın içindeki maddenin tümünü ya da bir kısmını çevreleyecek biçimde tankın dış kısmında yer alan bir duvar ya da bentten ya da (bazı durumlarda) tank ile bent arasında yer alan ve dökülen ürünün zemine nüfuz etmesini önleyen geçirimsiz bir zemin bariyerinden oluşur. Bu bent tipik olarak iyice sıkıştırılmış topraktan ya da betonarme bir yapıdan imal edilir. Yüksekliği normalde, bendin çevrelediği hacim içinde en büyük tankın azami hacmini içine alabilecek bir ölçüde belirlenir. Yerel zemin koşullarına bağlı olarak alt katmana malzeme kaybedilmesi söz konusuysa, bariyer sağlama amacıyla asfalt, beton yüzey ya da yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kaplama kullanılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Sıvı depolama tanklarından kaynaklanan büyük ölçekli sızıntıların çevrenmesi.

Çapraz-medya etkileri

Bu teknik toprağın sıkıştırılmasını gerektirebilecek olup bu da olumsuz bir etki olarak değerlendirilebilir. Birleşik Devletlerde yapılan bir araştırmada iç kaplamaların güvenilir olmamaları ve bütünlüklerinin muayene ya da test edilmesinin zor olması nedeniyle iç kaplamaların çevreyi korumadaki etkilerinin sınırlı seviyede olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, bu iç kaplamalarla çevrelenebilecek salımların sayısı azdır ve bunların montajı da pahalıdır. Bundan dolayı, çevrenin korunmasında diğer önleyici tedbirlerin daha etkili ve uzun vadede daha maliyet etkin olduğu kanaatine varılmıştır.

Uygulanabilirlik

Bazı durumlarda yeniden uyarılma mümkün değildir.

Ekonomi

Bazı rafineriler altı büyük tankın altına beton kaplama imalatı yapılmasının toplam maliyetinin 1,3 milyon AVRO (tank başına 0,22 milyon), asfaltlı sızdırmaz bent duvarlarının maliyetinin (yaklaşık 10 tank) 0,8 milyon AVRO ve beton kaplama bentlerin maliyetinin 70 - 140 AVRO/m² olduğunu bildirmiştir. Bir rafineri saha sınırı boyunca monte edilen 200 metre uzunluğunda geçirimsiz HDPE bariyerinin maliyetinin 150 000 AVRO (750 AVRO/m) olduğunu bildirmiştir.

Uygulamanın itici gücü

Sıvı depolama tanklarından kaynaklanabilen büyük ölçekli sızıntıların çevrenmesi normalde ulusal kanunlarla düzenlenmektedir. İtalya'daki mer'i mevzuatta bent içinde yer alacak bazı sıvıların tank hacminin %100'ünden daha az olması öngörülmektedir. Fransa'daki yönetmelikte ise sıvı depolamasının aşağıdakilerden en yüksek olanın üzerine çıkan çevreleme hacmiyle ilişkilendirilmesini gerektirmektedir:

- En büyük tankın hacminin %100'ü,
- İlişkili tankların kapasitesinin %50'si.

Referans literatür

[174, HMIP UK 1995].

4.21.10 Tank tabanlarının oluşumunun indirgenmesi

Tanım

Tank tabanlarının en aza indirilmesi, tank dibinde arta kalan yağın ve suyun dikkatli bir biçimde ayrılmasıyla yerine getirilebilir. Filtreler ve santrifüjler de yağın geri kazanılmasında kullanılabilecektir. Göz önünde bulundurulacak diğer teknikler tanklarda yan girişlerin ya da jet mikserlerinin teçhize edilmesi ya da kimyasalların kullanılmasıdır. Bu sayede ana çökelti ve su alıcı rafinerilere aktarılmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Ham petrol depolama tanklarındaki tank tabanları, rafineri katı atıklarının büyük bir kısmını teşkil etmekte olup ağır metaller içermekte olduğu için oldukça zorlayıcı bertaraf sorununa neden olmaktadır. Tank diplerindeki madde ağır hidrokarbonları, katı maddeleri, suyu, pası ve kazan tufalını içermektedir.

Çapraz-medya etkileri

Ham petrol tanklarındaki çöktürlerin ve suyun rafineriye aktarılması nedeniyle bu maddeler tuz giderme ünitesine kadar ulaşabilmektedir.

Referans literatür

[174, HMIP UK 1995].

4.21.11 Tank temizleme prosedürleri

Tanım

Dahili rutin tank muayeneleri kapsamında ve onarım amacıyla ham petrol ve ürün tanklarının boşaltılması, temizlenmesi ve gazsızlaştırılması gereklidir. Tank diplerinin temizlenmesinde kullanılan bir teknik de tank diplerinde toplanan maddelerin büyük bölümünü (>%90) yaklaşık 50 °C sıcaklıkta sıcak dizel fraksiyonu ile çözdürülmesidir ve bu işlemde tank dibi muhtevasının büyük bölümü çözünmekte ve filtrasyondan sonra ham petrol tanklarına karıştırılmaktadır. Petrol tankının temizliği geleneksel olarak işçiler tarafından tankın tankın içine girilerek ve çamur manuel olarak giderilerek gerçekleştirilmektedir. Bundan dolayı işçiler potansiyel olarak patlayıcı ve toksik atmosfere maruz kalmaktadır. Tipik olarak aşağıdaki prosedürlerin uygulandığı tam otomatik tank temizleme teknikleri de vardır.

- Proses ekipmanlarının montajı: tankın tavanına ya da mevcut menhollere düşük basınçlı/yüksek darbeli nozüller monte edilir ve sıvı yüzeyinin üzerinde çalıştırılır.
- Tankın yastıklanması: alev almayan koşulların elde edilmesini teminen oksijen düzeyini %8'in altında tutacak şekilde soy gaz püskürtülür ve izlenir.
- Çamur giderme ve temizlik: çamur emilerek tahliye edilir ve temizlik nozüllerinden devridaim yaptırılır. Bu esnada tanktaki petrol temizlik maddesi olarak kullanılır. Gerekliyse viskoziteyi düşürmek için ham petrol veya gaz yağı eklenir ve/veya devridaim ortamı ısıtılır.
- Yağ ayrıştırma ve geri kazanımı: kimyasal eklenmeksizin çamur mekanik olarak ayrıştırılır (dekantör).
- Suyla yıkama: sıcak suyla son yıkama gerçekleştirilir ve nihai olarak soy gaz tahliye edilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Tankların temizlenmesi sırasında meydana gelen emisyonlar doğal ya da mekanik havalandırma esnasında oluşmaktadır. Ham petrol ve ürün tanklarının temizlenmesine yönelik şu an itibarıyla geliştirilmesine devam edilen mobil gaz yakma bacaları gibi spesifik tedbirlerle ise VOC emisyonlarında %90'a varan azalmalar elde edilebilmektedir. Petrol tankından kaynaklanan atmosferin gazının giderildiği kapalı döngü sistemlerinde çalışan otomatik tank temizleme teknikleri sayesinde VOC'lerin ortam havasına tahliyesi azalmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Doğal veya cebri havalandırmanın kullanılması durumunda VOC emisyonları, petrol tankının normal işletiminden kaynaklanan VOC emisyonlarına kıyasla tank temizliği sırasında oldukça yüksek olabilmektedir. Su devridaimine bağlı olarak, otomatik temizlik sayesinde tatlı su tasarrufu sağlanmakta ve petrol temizlik maddesi olarak değerlendirilmektedir.

Temizleme prosesinin elektrik tüketimi ve soy gaz üretimi manüel temizliğe göre daha yüksektir. Otomatik temizlemede katı ve sıvı atık miktarı azalmaktadır. İnert koşullarda işletilen kapalı döngü sistemleri daha güvenlidir, zira patlama riski ve insanların tehlikeli maddelere maruziyeti daha düşüktür.

Rafinerinin kendi çamur yakma tesisini işletmeleri durumunda, temizlik artıkları kendi bünyesinde kalabilmektedir.

Operasyonel veriler

Ham petrol tanklarının temizlenmesi sırasında oluşan emisyonlar ve bu emisyonların azaltılması [222, UBA 2000] adlı belgede çok kapsamlı bir biçimde açıklanmıştır. Tank dip artıklarının temizlenmesinde sıcak dizel kullanılması ısıtma gerektirmektedir. Tüketim durumu ise büyük oranda tankın türü ve büyüklüğüne ve artıkların işleme şekline göre değişmektedir. Bir otomatik tank temizleme tedarikçisinden alınan bilgiye göre [102, ORECO 2011] işletim verileri aşağıdaki gibidir.

Tablo 4.76: Tipik ham petrol tankı temizliği ile ilgili yan gereksinimler

	Otomatik temizleme	Manüel temizleme
Hidrokarbon emisyonları	1 – 2 ton	30 – 50 ton
Yakıt tüketimi	ısıtma ihtiyacına bağlı olarak 30 000 – 70 000 litre	20 000 – 25 000 litre
Yakma işlemi atığı	20 – 50 m ³	Temizleme amacıyla kullanılan hacme bağlı olarak 2 000 – 5 000 m ³
Atık su	20 – 50 m ³	Yakl. 500 m ³
Not: Ham petrol tankı: çap: 50 – 80 m - yüzer tavanlı - 2 000 m ³ petrol çamuru.		

Uygulanabilirlik

Tank temizleme prosedürleri genel olarak uygulanabilmektedir. Bununla birlikte uygulanabilirlik, tankların türü ve büyüklüğüyle ve artıkların işleme şekliyle sınırlanabilmektedir.

Ekonomi

Tablo 4.77'de verilen işletim giderleri, ham petrol temizliği için tipiktir [102,ORECO 2011].

Tablo 4.77: Tipik ham petrol tankı temizleme giderleri

	Otomatik temizleme	Manüel temizleme
Doğrudan temizleme gideri	300 000	200 000
Atık taşıma	5 000	100 000
Atık bertarafı veya işlemesi	10 000	200 000
Genel maliyet (EUR)	315 000	500 000
Not: Ham petrol tankı: çap: 50 – 80 m - yüzer tavanlı - 2 000 m ³ petrol çamuru.		

Uygulamanın itici gücü

VOC emisyonlarının ve tank dip artıklarının azaltılması.

Örnek tesisler

AB ülkelerindeki birçok rafineride ve tank sahasında uygulama örnekleri mevcuttur.

Referans literatür

[102, ORECO 2011], [167, VDI 2000], [170, REPSOL 2001], [222, UBA 2000], [228, TWG 2000].

4.21.12 Tankların rengi**Tanım**

Uçucu malzemeleri içeren tankların aşağıdaki nedenlerden dolayı açık renge boyanmaları tercih edilir.

- Artan ürün sıcaklığına bağlı olarak buharlaşma artışının engellenmesi.
- Sabit tavanlı tankların nefes almasındaki artışın önlenmesi. Toplam ısı yansıma katsayısının en az %70 olması önerilir. Bu katsayı, beyaz (1,0) ve alüminyum gümüşü (1,1) gibi düşük kaplama faktörüne sahip renkler kullanılarak elde edilebilmektedir. Bunun aksine, açık gri de dahil olmak üzere genelde kullanılan renkler anlamlı oranda daha yüksek faktörlere (>1,3) sahiptir ve yukarıda belirtilen katsayının elde edilmesine imkan tanımamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

VOC emisyonlarının azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Tankların açık renklere boyanması, coğrafi peyzaj bağlamına göre tankların daha çok “görülebilir” olmasını sağlasa da, olumsuz bir görsel etki oluşmasına neden olabilmektedir. Boya yapılması sırasında emisyonlar açığa çıkabilmektedir.

Uygulanabilirlik

Tank sahalarının orta kısımlarındaki tankların tavanlarının ve tank kabuğunun üst kısımlarının boyanması tankın tamamının boyanması kadar etkili olabilir.

Uygulamanın itici gücü

Bu tekniğin benzin tanklarında kullanımı, 94/63/EC sayılı Yönerge uyarınca da gereklidir, ancak görsel açıdan hassas alanlar için istisna tanınmıştır.

Referans literatür

[28, Tebert et al. 2009], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000].

4.21.13 Diğer iyi depolama uygulamaları**Tanım**

Uygun bir malzeme elleçleme ve depolama uygulaması, atıkların oluşmasına havaya salınan emisyonlara ve suya salınan emisyonlara neden olan dökülme, sızıntı ve diğer kayıpları en aza indirecektir. İyi depolama uygulamalarından bazıları aşağıdadır (diğer faydalı bilgilere EFS MET-Ref [5, COM 2006]'da yer verilmiştir).

- Silindirik tanklar yerine daha büyük konteynırların kullanılması. Büyük konteynırlar üstten ve alttan deşarj edilmek üzere teçhize edildiklerinde yeniden kullanılabilen olup silindirik tankların geri dönüştürülmeleri ya da atık olarak bertaraf edilmeleri gereklidir. Yığın depolama yöntemi, silindirik tanklarla karşılaştırıldığında sızıntı ve dökülme olasılıklarını en aza indirebilir. Uygulanabilirlik: Yeniden doldurulması mümkün olmayan büyük konteynırların güvenli bir biçimde bertaraf edilmesi bir sorun teşkil edebilir.
- Boş silindirik petrol tanklarının üretiminin azaltılması. Sık kullanılan petrol türlerinin dökme halde satın alınması (yakıt tankerleriyle) ve ara depolama olarak taşıma varillerine doldurulması. Taşıma varillerine doldurulan petrol daha sonra personel tarafından yeniden kullanılabilir varillere, depolama kaplarına ya da diğer konteynırlara aktarılabilir. Bu sayede boşa çıkan silindirik tank sayısı ve bunların elleçlenmesine bağlı maliyetler azalacaktır.
- Dökülmeler ya da beton “terlemesi” ile meydana gelebilecek korozyonu önlemek için silindirik tankların döşemeye temas etmeyecek biçimde depolanması.
- Konteynırların sadece malzemeyi dışarı çıkarmak için açılması ve diğer zamanlar sürekli kapalı tutulması.

- Yeraltı boru tesisatında ve tank diplerinde korozyon izleme, önleme ve kontrolü uygulamaları yapılması (Madde 4.21.8 ile ilgili olarak).
- Balast suyunun depolandığı tanklar büyük ölçekli VOC emisyonlarına neden olabilmektedir. Bu nedenle bu tanklar yüzer tavanla teçhize edilebilirler. Bu tanklar aynı zamanda atık su arıtma sisteminin dengeleme tanklarıyla da benzer özellikler taşımaktadır.
- Sülfür depolama tanklarından tahliye edilen gazların asitli gaz ya da diğer yakalama sistemlerine aktarılması.
- Tank sahalarından tahliye edilen gazların toplanması ve boru sistemiyle merkezi bir azaltma sistemine aktarılması.
- Kendiliğinden sızdırmazlık sağlayan hortum bağlantılarının monte edilmesi ya da hat boşaltma prosedürlerinin uygulanması.
- Yükleme işlemleri sırasında meydana gelebilecek kazalardan ya da araçla (karayolu araçları ya da demiryolu vagonları) taşıma sırasında ekipmanın hasar görmesini engellemek için bariyer ve/veya anklaşman sistemlerinin kurulması.
- Üstten yükleme kollarının kullanılması durumunda sıçrama meydana gelmesini önlemek için yükleme kollarının konteynırın içine tümüyle sokulmalarından önce hareket etmesini engelleyen emniyet prosedürlerin uygulanması.
- Tankların aşırı derecede doldurulmasını önleyecek enstürmantasyonun tesis edilmesi.
- Normal tank ölçüm sisteminden bağımsız olarak seviye alarmlarının tesis edilmesi

Elde edilen çevresel yararlar ve Ekonomi

Teknikler	NMVOC emisyon faktörü (g/t hammadde işleme verimi)	Azaltım verimi (%)	Ebat (çap, m)	Maliyet (EUR)
Sabit tavanlı depolama tankı (FRT)	7 – 80			
Harici yüzer tavanlı tank (EFRT)	7 – 80			
Dahili yüzer tavanlı tank (IFRT)	2 – 90			
Açık tonda harici son kat boya		1 – 3 FRT	12	3 900
			40	25 400
Mevcut sabit tavanlı tanka dahili yüzer tavan montajı		97 – 99 FRT	12	32 500
			40	195 000
Buhar monteli birincil sızdırmazlık elemanının sıvı monteli birincil sızdırmazlık elemanıya değiştirilmesi		30 – 70 EFRT 43 – 45 IFRT	12	4 600
			40	15 100
İkincil sızdırmazlık elemanlarının mevcut tanka yeniden uyarlaması		90 – 94 EFRT 38 – 41 IFRT	12	3 400
			40	11 300
Birincil sızdırmazlık elemanının iyileştirilmesi, artı ikincil sızdırmazlık elemanı ve tavan bağlantı parçalarının kontrolü (duba ve çift katlı)		98 EFRT 48 – 51 IFRT	12	200
			40	200
Mevcut harici yüzer tavanlı tanka sabit tavan montajı		96 EFRT	12	18 000
			40	200 000
Not: Azaltım verimliliğiyle ilgili sütunlarda, ebat ve maliyet rakamları birbiriyle değil tekniklerle ilgilidir. Verilen maliyetler verilen iki çap ölçüsüne göre ortalama maliyet rakamları olup azaltım verimlilikleri farklı tank türlerinde uygulanan tekniğin aralığını belirtmektedir.				

Referans literatür

[5, COM 2006], [148, Irish EPA 1993], [171, UN/ECE 1998], [196, CONCAWE 2000], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001].

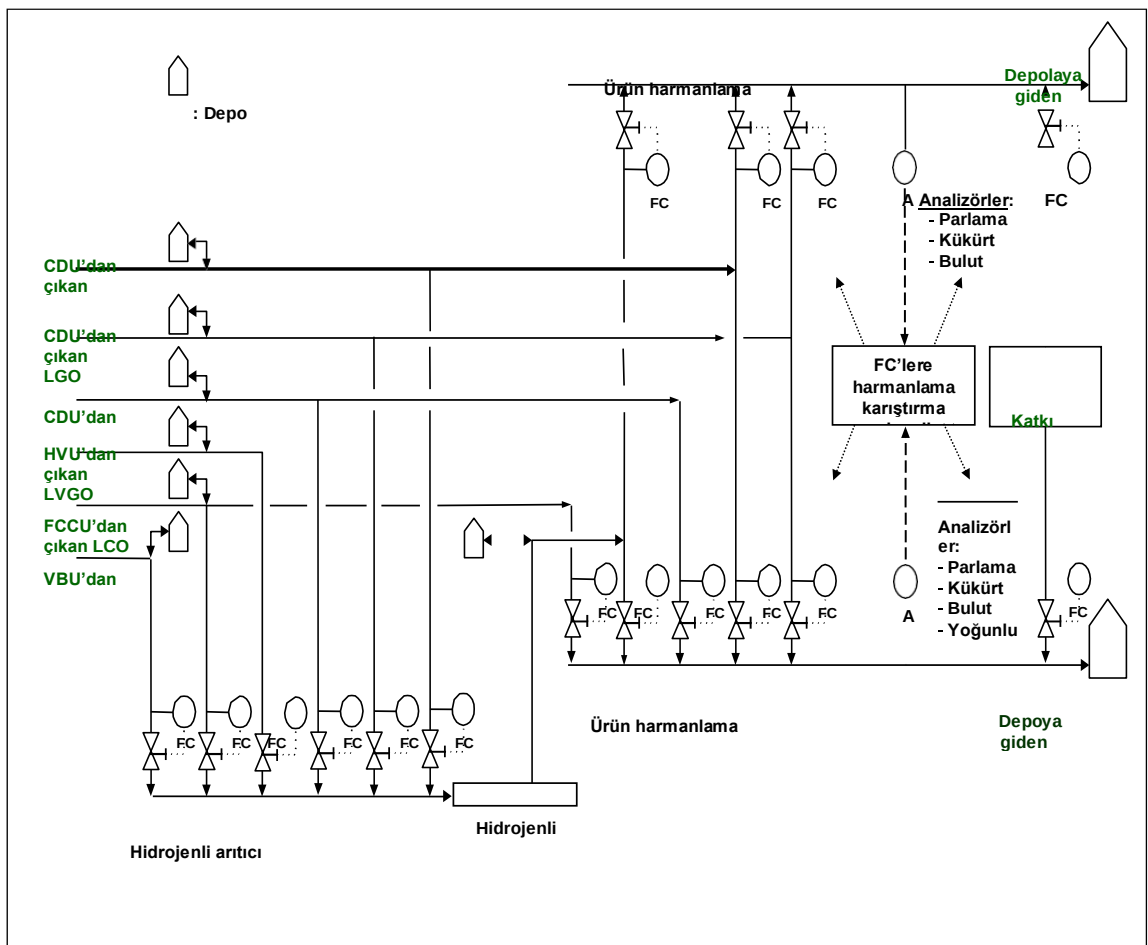
4.21.14 Hat-içi harmanlama

Tanım

Şekil 4.50’de gaz yağları ile ilgili bir hat-içi harmanlama sisteminin şeması görülmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Hat-içi harmanlama ile gerçekleştirilen enerji tasarrufu yığın harmanlama ile kıyaslandığında, özellikle elektrik enerjisi tüketiminde önemli boyutlara varabilecektir. Hat-içi harmanlamadan yararlanılarak besleme ve ürün akışlarıyla ilgili elleçleme işlemlerinin toplam sayısı azaltılmakta – tankların daha az doldurulması ve boşaltılması - ve dolayısıyla atmosfere salınan toplam emisyon da azalmaktadır. Kaçak VOC emisyonlarını en aza indirmek için belli sayıda valf ve pompa çift mekanik sızdırmazlık elemanlarıyla teçhiz edilebilir ve düzenli aralıklarla bakımları yapılabilir. Hat-içi harmanlama genellikle ürün teknik özelliklerinde ve ürün miktarlarında daha fazla esneklik sağlar ve ara depolamayı ortadan kaldırarak büyük ölçüde tasarruf edilmesini olanaklı kılar.



Şekil 4.50: Gaz yağları için bir hat-içi harmanlama sisteminin basitleştirilmiş şeması (motorin ve ısıtma yağı)

Çapraz-medya etkileri

Hat-içi harmanlama sistemleri, özellikle bakım sırasında birer sızıntı kaynağı haline gelebilen çok sayıda flanş bağlantısı ve valf içerebilmektedir.

Operasyonel veriler

Harmanlanan ürün kalitesini garanti etmek için hat-içi kalite analizörlerine çok dikkat edilmelidir.

Uygulanabilirlik

Kritik tüm teknik özellikleri sağlamak için harmanlama oranlarının optimize edilmesi belli bir dereceye kadar bir deneme yanılma prosedürüdür ve bilgisayardan yararlanıldığında en ekonomik biçimde uygulanabilir. Genellikle çok sayıda karşılaştırmalı çözüm vardır ve bunlar kabaca eşdeğer bir genel maliyet ya da kar toplamını vermektedirler. Optimizasyon programları bilgisayarın maliyetleri en aza indirecek ve karı azami seviyeye çıkaracak optimum harmanı sağlamasına olanak verir.

Örnek tesisler

Hat-ıçi harmanlama sistemleri normalde yüksek hacimli besleme ve/veya akışlar için uygulanır.

Referans literatür

[168, VROM 1999].

4.21.15 Yığın harmanlama**Tanım**

Bkz. Madde 2.21.

Uygulanabilirlik

Yığın harmanlama yönteminin kullanılmasının nedenleri stratejik, mali ve vergi denetimleri, işletme esnekliği ve tank ebadı açısından asgari düzeyde depolama gereksinimlerine ihtiyaç duymasıdır.

Örnek tesisler

Uygulanabilirlik başlığı altında sayılan çeşitli nedenlerle, beslemenin ve ürünün yığın halinde harmanlanması belli bir dereceye kadar hala uygulanmaktadır.

4.21.16 Yükleme prosesleri sırasında buhar dengeleme**Tanım**

Yükleme işlemlerinden kaynaklanan atmosfere yayılan emisyonların önlenmesine yönelik bazı seçenekler mevcuttur. Yüklemenin sabit tavanlı tanklardan yapılması durumunda, bir denge hattı kullanılabilir. Bu durumda itilen karışım sıvı besleme tankına geri gönderilir ve böylece dışarı pompalanan hacmin yerini alır. Yükleme işlemlerinde dışarı itilen buharlar ise kullanılan yükleme tankının sabit tavanlı tip olması durumunda yükleme tankına geri gönderilebilmekte ve burada buhar geri kazanımından ya da imhasından önce depolanabilmektedir. Bu sistem aynı zamanda silindirik tanklar ve mavnalar için de kullanılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu yöntem atmosfere itilen buhar hacimlerini büyük ölçüde azaltmaktadır. VOC emisyonlarını da %80'e kadar azaltabilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Nakliye sırasında alıcı tankta meydana gelen buharlaşmadan dolayı (sıçramaya bağlı buhar oluşumu) genellikle, yer değiştiren sıvı hacmine kıyasla fazladan bir buhar hacmi ortaya çıkmaktadır. Dengeleme hattı, uçucu sıvıların birçoğu için etkili bir VOC azaltma tekniği olarak kabul edilmemektedir.

Operasyonel veriler

Patlayıcı karışımların oluşabileceği durumlarda, tutuşma ve tutuşma yayılımı riskini sınırlandırılacak güvenlik tedbirlerinin alınması önemlidir. Tanklar düşük basınç altında çalışabilecekleri biçimde kapalı tutulmalı ve açık sevkiyatlarda tank firesi ve numune alma işlemleri uygulanmamalıdır. Buharların partikül maddeler içerdiği durumlarda patlama önleyici ekipmanların düzenli aralıklarla temizlenmeleri gereklidir (ör: kötü işletilen tank nötrleme sistemlerinden kaynaklanan kurum).

Uygulanabilirlik

Tüm buharların toplanması mümkün değildir. Bu durum yükleme hızlarını ve işletimsel esnekliği etkileyebilmektedir. Uyuşumsuz buharlar içeren tanklar birbirine bağlanamaz. Yalnızca basınç/vakum tahliye vanalarının takılı olduğu sabit tavanlı tanktan ürünün dışarı pompalanmasında kullanılabilir.

Ekonomi

Yatırım maliyetleri tank başına 0,08 Milyon AVRO olup işletme maliyetleri düşüktür.

Uygulamanın itici gücü

VOC emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesis(ler)

LPG yükleme. Nakliye konteynırlarının ardıl yükleme kapalı döngü sistemleri gibi yöntemlerle ya da tahliye ve rafineri yakıt gazı sistemine göndermek suretiyle yapılmaktadır.

Referans literatür

[166, CONCAWE 1999], [207, TWG 2001].

4.21.17 Altan yükleme tedbirleri**Tanım**

Yükleme/boşaltma borusu tankın en düşük noktasında yer alan bir nozula flanşla bağlanmaktadır. Tank üzerinde yer alan bir hava firar borusu bir gaz dengeleme hattına, VRU'ya ya da bir tahliye noktasına bağlanabilmektedir. Bu borunun bir tahliye noktasına bağlanması durumunda VOC emisyonları oluşabilir. Doldurma hattındaki flanş bağlantısı, asgari düzeyde bir dökülme/emisyonla bağlantısından ayrılabilmesine olanak veren özel bir tasarıma sahiptir ('kuru bağlantı').

Elde edilen çevresel yararlar

VOC emisyonlarının azaltılması.

Uygulamanın itici gücü

Karayolu tankerlerine benzin yüklenmesine ilişkin 94/63/EC sayılı Avrupa Yönergesi.

Referans literatür

[156, MCG 1991], [207, TWG 2001].

4.21.18 Sıkıca kapatılmış tabanlar**Tanım**

Rafineride kullanılan malzemelerin elleçlenmesi; toprağı, yüzey suyunu veya yeraltı suyunu kirleten kazara sızıntılara neden olabilmektedir. Bu teknik, dökülmesi olası malzemelerin toplanması için malzemelerin elleçlendiğı alana döşeme ve bordür çekilmesini içermektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Toprağın kirlenmesinin önlenmesi ve dökülen ürünlerin şevlere yönlendirilmesi. Bu sayede oluşan atığın hacmi en aza indirgenmekte ve malzemenin toplanmasına ve geri kazanılmasına olanak sağlanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Toprağın ve yağmur sularının kontaminasyonunun önlenmesi.

Örnek tesisler

Avrupa'daki rafinerilerde birçok örneğı bulunmaktadır.

Referans literatür

[156, MCG 1991].

4.22 Visbreyking ve diğer ısı dönüşümler

4.22.1 Visbreyking

4.22.1.1 Hidro-visbreyking

Elde edilen çevresel yararlar

H-donatörler ve su ilave etmek suretiyle beslemenin dönüştürme hızını prosesin kararlılığında azalma olmaksızın artıran modern bir teknolojidir.

Ekonomi

Yatırım (yılda 750 kt işlenmiş ağır Kanada petrol işleyen Gulf Coast tesisi baz alınmış olup çalışma sahası sınırları tuz gidermeyi, üst kaplamayı ve mühendisliği içermektedir; 1994 ABD Körfezi Kıyısı) Tablo 4.78'de bilgi verilmiştir.

Tablo 4.78: Normal ve hidro-visbreyking arasındaki maliyet karşılaştırması

Proses alternatifi	Normal visbreyking	Hidro-visbreyking
Yılda ton başına AVRO	85 000	115 000
Yan gereksinimler, tipik olarak beher m ³		
Yakılan akaryakıt (%80 verimlilik), kg	15,1	15,1
Elektrik, kWh	1,9	12,0
Tüketilen (üretilen) buhar, kg	15,1	30,2
Su, proses, m ³	yok	yok
Hidrojen tüketimi, Nm ³	YOK	30,2

Örnek tesisler

Hidro-visbreyking, Curaçao'daki bir rafineride 2 Mt/yıl kapasiteli bir visbreykingde test edilmiştir.

Referans literatür

[183, HP 1998], [194, Winter 2000].

4.22.1.2 Soaker visbreykingler

Tanım

Bu proseste, fırından sonra bir soaker tankı eklenmektedir. Böylece parçalama işlemi düşük fırın çıkış sıcaklıklarında ve daha uzun kalma süresi ile gerçekleşmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Ürün verimleri ve özellikleri benzer olmakla birlikte düşük fırın çıkış sıcaklıklarında gerçekleşen soaker işlemi daha düşük enerji tüketimi (%30 – 35) ve kokun fırın borularından giderilmesi için sistemin devreden çıkarılmasından önce daha uzun çalışma süreleri sağladığı için avantajlıdır (sarmal parçalamadaki 3-6 aylık çalışma süresine karşılık bu yöntem 6 - 18 aylık çalışma süreleri sağlar).

Çapraz-medya etkileri

Soaker visbreykingler için yapılan temizlik işlemlerinin sayısını azaltan yukarıda anılan avantaj, soaking tankının temizlenmesindeki güçlükten en azından kısmen dengelenmektedir.

Operasyonel veriler

Genel olarak fırın visbreykinglerinin çalışma süreleri 3 - 6 ay ve **soaker** visbreykinglerinin çalışma süreleri ise 6 - 18 aydır. Yakıt tüketimi 11 kg FOE/t civarındadır. Enerji ve buhar tüketimi sarmal sisteminkiyle benzer seviyededir. İşletme sıcaklığı soaker çıkışında 400 - 420 °C'dir.

Örnek tesisler

Avrupa'daki rafinerilerde bazı **soaker** visbreykingler mevcuttur.

Referans literatür

[207, TWG 2001], [221, Italy 2000].

4.22.2 Isıl gaz yağı birimi (TGU)**Tanım**

Eksiksiz tanım, ısıl gaz yağı birimi hakkındaki Madde 2.22.2'de verilmektedir.

Isıl gaz yağı birimi (TGU), iki adımlı ısıl parçalamadan ve bunu izleyen damıtıcı ayırıştırma dan yararlanarak damıtma artığının gaz yağı ve nafta ürününe dönüştürülmesini sağlamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Konvansiyonel visbreykırı kıyasla TGU, vakum artığının daha hafif ürünlere çok daha yüksek oranda dönüştürülmesini sağlamaktadır. Dönüştürme verimi, %15 w/w yerine yaklaşık %40 w/w düzeyine ulaşmaktadır ve sonuçta ortaya çıkan ürünler mazot, benzin ve nafta üretimi akışlarında kullanılmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Bu proses sahanın enerji tüketimini ve bundan kaynaklı hava emisyonlarını azaltmaktadır. Vakum artığının dönüştürülmesi için gereken net enerji yüksektir. SAT'nde arıtılması gereken çok yüksek hidrokarbonla kontamine atık suların fazladan açığa çıkmasına yol açmaktadır.

Operasyonel veriler

Schwechat'taki bir OMV rafinerisinde 2009 baharından bu yana bir TGU işletilmektedir. Bu birimin arıtma kapasitesi 2 000 t/gündür. Proses için gereken ısı, doğal gaz yakan gaz türbininden elde edilmektedir ve 80 MW civarındaki anma ısı girişi rafineri şebekesine bu tesisin ısı geri kazanım biriminde üretilen bir miktar proses buharıyla birlikte 27 MW_e ilave elektrik enerjisi vermektedir.

Uygulanabilirlik

Bu proses yeni tesisler için tümüyle uygulanabilir. Bununla birlikte, bu prosesin mevcut visbreyking birimlerine uyarlanması mümkün değildir.

Ekonomi

Yatırım miktarı, kurulu bpd (varil/gün) başına 2 400 – 3 000 ABD\$ (1 900 – 2 500 EUR) tutarındadır ve buna arıtma tesisleri dahil olmayıp, kapasite ve konfigürasyona göre değişmektedir (dayanak Avrupa: 2004).

Uygulamanın itici gücü

'Artıksız' rafinelemeyi amaçlayan sahadaki dönüştürme oranının maksimizasyonu.

Örnek tesisler

Dünya genelinde kurulu bulunan yaklaşık 12 birim vardır. Schwechat'ta (Avusturya) 2009 yılından bu yana OMV tarafından işletilmekte olan bir tesis vardır.

Referans literatür

[54, Gallauner et al.2009], [76, Hydrocarbon processing 2011], [228, TWG 2000].

4.22.3 Asitli gaz ve atık su yönetimi

Tanım

Visbreyking ünitesinde oluşan gaz asitli olabilmekte ve kükürt bileşikleri içerebilmekte olup, bu durumda gazın geri kazanılarak ürünlere dönüştürülmesinden ya da rafineri yakıt gazı olarak kullanılabilmesinden önce tipik olarak amin yıkama şeklinde bir gaz tatlandırma işlemi uygulanmalıdır. Visbreyking gazı, H₂S giderimi için amin yıkamadan geçirilen gazdan ayrı olarak, rafineri yakıt gazlarının kükürt içeriğiyle ilgili teknik özellikleri yerine getirmesi için (beslemeye bağlı olarak) yaklaşık olarak 400 ila 600 mg/Nm³'lük bir merkaptan kükürt giderimi işlemine tabi tutulur.

Sulu yoğunlaşma sıvısı çoğu zaman asitlidir ve kapalı bir sistem içinde acı su sıyrıcıya aktarılmalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Ürünlerin kükürt içeriğinin azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Proseslerin uygulanması için kimyasallara veya yan gereksinimlere ihtiyaç duyulması.

Uygulamanın itici gücü

Ürünlere ait kükürt teknik özellikleri.

Örnek tesisler

Asitli gaz kullanımı ve atık su yönetimi birçok rafineride uygulanmaktadır.

Referans literatür

[228, TWG 2000].

4.22.4 Visbreykirlardaki kok oluşumunun azaltılması

Tanım

Isıl parçalama sırasında bir miktar kok oluşmakta ve fırın borularında tortulaşma meydana gelmektedir. Gerekğinde bu kok temizlenmelidir. Piyasadan besleme stoğunun içindeki sodyum içeriğini kontrol etmekte kullanılan katkı maddelerinin temin edilmesi mümkündür. Ayrıca, bu amaçla besleme stoğunun kaynak yönünde kostik veya spesifik katkı maddelerinin ilave edilmesinin kontrolünden de yararlanabilecektir.

Elde edilen çevresel yararlar

Kok oluşumunun azaltılması ve bunun bir sonucu olarak atık temizleme ihtiyacının düşmesi.

Uygulamanın itici gücü

Bu teknik tipik olarak temizlik ihtiyacını ortadan kaldırmak için uygulanmaktadır.

Referans literatür

[207, TWG 2001].

4.23 Atık gazın en aza düşürülmesi ve arıtılması

Bu madde, münferit üretim prosesleri veya birimleri ile ilgili olarak 4. Bölümün önceki maddelerini tamamlamaktadır. Petrol ve gaz arıtma işleminden kaynaklanan ve vahaya karışan emisyonlar bakımından uygulanan veya uygulanabilen başlıca yönetim, indirgeme ve azaltım teknikleri hakkındaki sektöre özgü bilgileri içermektedir.

Belirli bir teknik ile ilgili olarak burada sunulan bilgiler, sadece o tekniğin belirli bir proses veya birime uygulanmasından elde edilen spesifik sonuçların yansıtıldığı önceki bölümlerde zaten verilmiş olan operasyonel veri ve malzemeleri kabaca tamamlama amacını taşımaktadır. Dolayısıyla, diğer maddelerde yer verilmeyen çevresel yararlar, çapraz-medya etkileri, operasyonel veriler ve uygulanabilirlik hakkındaki genel bilgiler bu maddede bulunmaktadır. Üretim faaliyetleri dahilinde gözükebilen bu tekniklerin tamamlandığı bu ve müteakip maddede ayrıca tüm rafineriyi ilgilendiren ve MET tespitinde göz önünde tutulması gereken boru çıkışı prosesler de yer almaktadır. Bu kategori kapsamında kükürt geri kazanım birimleri, alev bacaları ve amin arıtımı ile atık su arıtımı yer almaktadır. Bu teknikler burada yalnızca tartışılmaktadır.

4.23.1 CO azaltımı teknikleri

Tanım

CO kazanları ve CO'nun (ve NO_x)'in katalizörlü indirgemesi. CO indirgemesi için iyi birincil tedbirler şunlardır:

- İyi düzeyde işletim denetimi,
- İkincil ısıtmada sıvı yakıtın sürekli olarak beslenmesi,
- Egzoz gazlarının iyi düzeyde karışması,
- Katalitik ikincil yanma,
- Oksitlenme başlatıcı katalizörler.

Elde edilen çevresel yararlar

CO emisyonlarının azaltılması. CO kazanından sonraki emisyonlar: <100 mg/Nm³. Konvansiyonel yakma işlemlerinin uygulanması durumunda, yeterli bir hava beslemesi ve yeterli bir bekleme süresi ile 800 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 50 mg/Nm³'ün altında bir CO yoğunluğuna erişilebilecektir (bkz. Tablo 4.39).

Uygulanabilirlik

FCC ve ağır artık yakma işlemlerinde uygulanabilir. (Bkz. Madde 4.10.4.9 ve 4.5.5).

Referans literatür

[228, TWG 2000].

4.23.2 CO₂ emisyonu kontrol seçenekleri

Daha fazla bilgi için yeni ortaya çıkan tekniklerin verildiği Bölüm 6'ya bakınız.

Tanım

SO₂'den farklı olarak, baca gazlarının NO_x ya da partikül madde arıtımında CO₂ için uygulanabilir bir azaltım teknolojisi mevcut değildir. CO₂ ayrıştırma teknikleri mevcut olsa da CO₂'nin depolanması ve geri dönüştürülmesi sorun teşkil etmektedir. Rafineri işletmecisinin CO₂ emisyonlarını azaltma seçenekleri şunlardır:

- Aşağıdakileri kapsayan etkili bir enerji yönetimi (bkz. Madde 4.15.1.2):
 - Rafineri akışları içindeki ısı alışverişinin artırılması;
 - Bileşenlerin ara aşamalarda soğumasının önlenmesi için rafineri proseslerinin entegrasyonu (ör.: Madde 4.19.1, Kademeli damıtma ünitesi),

- Atık gazların geri kazanılması ve yakıt olarak kullanılması (ör.: gaz yakma bacası gazının geri kazanılması),
- Baca gazlarının ısı içeriğinin kullanılması.
- Yüksek hidrojen içeriğine sahip yakıtların kullanılması (Madde 4.10.2'de değerlendirilmiştir),
- Etkili enerji üretim teknikleri (bkz. Madde 4.10.3), bu sayede yakıt yakımından mümkün olabilen en yüksek geri kazanımı sağlanacaktır,
- CO₂ emisyonlarını yakalama, nakletme ve tutma (KTD - Karbon Tutma ve Depolama) (bkz. Bölüm 6, Yeni Ortaya Çıkan Teknikler).

KTD opsiyonu saha ölçeğinde henüz kullanılmadığından, azaltım teknikleriyle ilgili seçimler CO₂'nin ayrıca kullanılma olasılığı göz önünde tutularak yapılmalıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

CO₂ emisyonlarının azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Yüksek hidrojen içerikli yakıtların kullanılması, rafinerilerin CO₂ emisyonlarını azaltacak olsa da bu yakıtlar diğer alanlarda kullanılmadığı için genel olarak CO₂'yi azaltmayacaktır.

Operasyonel veriler

Akılcı enerji kullanımı için iyi düzeyde bir işletim sağlanarak ısı geri kazanımının ve proses kontrolünün en üst seviyeye çıkarılması gerekir (ör.: O₂ fazlası, geri akış içindeki ısı dengesi, ürün depolama sıcaklığı, ekipman incelemesi ve temizliği). Optimum sonuçlar elde edebilmek için sürekli operatör eğitimi ve açıkça tanımlanmış talimatlar uygulanmalıdır.

Referans literatür

[77, REF TWG 2010], [196, CONCAWE 2000], [207, TWG 2001].

4.23.3 NO_x azaltımı teknikleri

Bir petrol rafinerisinin ya da doğal gaz tesisinin NO_x emisyonu seviyesini etkileyen faktörler rafinaj planı, kullanılan yakıtların türü ve uygulanan azaltma teknikleridir. Emisyon kaynaklarının sayısı ve bunların genel emisyon içindeki payları büyük ölçüde değişebilmekte olup göz önünde bulundurulacak ilk tekniklerden biri her bir spesifik durumda emisyon kaynaklarının niceliğinin ve niteliğinin tam olarak belirlenmesidir. Daha fazla bilgi için bkz. Madde 3.26.

Ayrıca SNO_x birleşik tekniği hakkında daha fazla bilgi için bkz. Madde 4.23.8.

4.23.3.1 Düşük sıcaklıkta NO_x oksitlemesi

Tanım

Düşük sıcaklıkta NO_x oksitleme prosesinde çözünmez NO'nun NO₂'ye ve oldukça çözünebilir olan N₂O₅'e dönüştürülmesi amacıyla 150 °C'nin altındaki optimum sıcaklıklarda baca gazına ozon püskürtülür. N₂O₅, tesis proseslerinde kullanılabilen veya salınmak üzere nötralize edilebilen seyreltik nitrik asitli atık suyu oluşturmak amacıyla yaş gaz yıkama kulesinde giderilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Düşük sıcaklıkta NO_x oksitlemesinde %90 – 95'lik oranlara ve 5 ppm gibi düşük kararlı NO_x seviyelerine erişilebilmektedir. Burada sağlanan ek fayda, tamamen mümkün olan yakıt gazından ısı geri kazanımıdır. Tüm proses ikincil gaz emisyonlarının oluşmasını önlemek için denetlenmektedir. Ozonun oksitleyici madde olarak kullanılmasından dolayı, CO, VOC'ler ve amonyak emisyonları da azaltılmaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Ozon gerektiğinde depolanan O₂'den saha üzerinde üretilmelidir. Ozon slip riski mevcuttur.

Düşük sıcaklıktaki oksitleme (LoTO_x) ister istemez yeni veya mevcut bir yıkama birimi ile ilişkili olacaktır ve uygun biçimde arıtılması gereken atık suyu açığa çıkaracaktır. Nitratların kontrolüyle ilişkili masraflarla birlikte, mevcut AAT'de nitrat yükünde artış olabileceği hesaba katılmalıdır. Nitrik asit açığa çıkar ve yıkama bölümünde kullanılan alkaliyle nötralize edilmesi gerekir.

Operasyonel veriler

Proseste ozondan ve düşük optimal sıcaklıklardan yararlanılması kararlı arıtma koşulları sağlamaktadır. Ozon üretimindeki enerji tüketimi, üretilen ozona göre 7 ila 10 MJ/kg (2 – 2,8 kW/kg) aralığında değişmekte olup, ozon yoğunluğu kuru oksijen beslemesiyle kütlece %1-3 oranındadır. Ozonun çözünmesini en aza indirmek için sıcaklık 150 °C'nin altında olmalıdır. Ağır partikül madde yüklü yakıtlar ek ekipman gerektirebilir.

Uygulanabilirlik

Bu proses SNERT (gaz yıkama kulesi esaslı NO_x emisyonlarını azaltma teknolojisi) olarak geliştirilmiştir ve bu adla bilinmektedir. NO_x giderme performansı, ozon püskürtme hızıyla ve NO_x çıkış yoğunluğu hedefi bağlamındaki gerçek zamanlı ayarlamasıyla doğrudan ilişkilidir. Sistem kumanda biriminden ayar noktası değiştirilerek çıkış NO_x'i için ayarlama yapılabilir.

Bu proses, müstakil bir arıtma sistemi olarak kullanılabileceği gibi, amonyak sliplerinin arıtılması da dahil olmak üzere son bir cilalama adımı olarak düşük NO_x'li brülörleri, SCR ya da SO_x giderimi gibi diğer yanma modifikasyonlarını ve yanma sonrası arıtma sistemlerini de izleyebilir. Bu proses, mevcut tesisin bir yeniden uyarlaması şeklinde kullanılabilir.

Ekonomi

Bu teknik düşük seviyede bakım ve operatör arayüzü gerektirir. Teknoloji tedarikçileri tarafından bildirilen sermaye maliyeti ve işletme maliyetleri SCR tipindeki sistemlerin maliyet rakamlarına eşit ya da daha azdır.

Colorado'da (ABD) mevcut bulunan büyük SO₂ ve NO_x endüstriyel kaynaklarını olası kontrolüne ilişkin yapılan bir ileriye yönelik çalışmada bazı sanayi sektörleri için azaltılan NO_x tonu başına toplam sermaye ve işletme giderlerine ait yıllık veriler sunulmaktadır. Rafinerilerde ise, alıntılanan uygulama (2005 yılı için ABD EPA'dan alınan güncellenmiş ekonomik verilerle), maliyetin ton başına 1 391 ila 1 595 EUR arasında (1/07/2007 tarihli kambiyo oranı olan 0,738 22'ye dayalı olarak ton başına 1 884 - 2 161 ABD\$) değiştiği FCC birimleriyle ilgilidir. Karşılaştırmak gerekirse, çimento sektöründe mevcut olan diğer maliyet aralıkları ıslak fırınlar için ton başına 2 303 - 2 454 EUR (ton başına 3 102 - 3 324 ABD\$) ve kuru fırınlar için ton başına 1 717 - 1 963 EUR (ton başına 2 327 - 2 659 ABD) şeklindedir.

Örnek tesisler

Bu proses asitli paklama, kurşun izabesi, buhar kazanları ve kömür yakıtlı kazanlar gibi sektörlerle yönelik olarak ABD'deki ticari tesisatlarda kullanılmaktadır. Ayrıca ABD'de bir dizi FCC birimi bu teknik kullanılarak elden geçirilmiştir (bkz. Madde 4.5.4.5).

Uygulamanın itici gücü

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Referans literatür

[17, Jeavons & Francis 2008], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [242, Crowther 2001].

4.23.3.2 Seçili tezgensel olmayan indirgeme (SNCR)

Tanım

SNCR, amonyak veya ürenin yüksek sıcaklıkta gaz fazı tepkimesine sokulmasıyla baca gazındaki nitrojen oksitlerin giderilmesine yarayan tezgensel bir prosestir (genellikle 850 °C ve 1 100 °C arasında). Isıl DeNO_x olarak da adlandırılan bu teknikte NO_x azot ve su olarak indirgenmektedir. İyi bir karışım elde edilmesine yönelik olarak, genelde hava veya buhar olan

taşıyıcı gazla birlikte az miktarda tepken püskürtülür. Bu tekniğe ilişkin genel bilgiler CWW MET-Ref [6, COM 2003'te] ve LCP MET-Ref [7, COM 2006'da] bulunmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

%25 - 70 oranlarında indirgeme ve 200 mg/Nm³'ün altındaki değerlere erişilebilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

SNCR tekniğinin doğası gereği sahip olduğu sınırlama, baca gazı akımında var olan az miktardaki tepkimeye girmemiş NH₃'tür (amonyak slipi). Amonyak slipi tipik olarak 5 - 20 ppm (3 - 14 mg/Nm³) aralığındadır ve daha yüksek değerler daha yüksek NO_x indirgemesi ile ilişkilidir. ABD EPA tarafından amonyak ülkedeki tek en büyük ince partikül belirtisi (hava kirliliği (2,5 mikron ve daha küçük)) olarak tanımlanmıştır.

Özellikle kaygı uyandıran yan etkisi, sıvı rafineri yakıtı gibi kükürt içeren yakıtların yakılması durumunda amonyum sülfatların oluşmasıdır. Sülfatlar, prosesin son bölümlerinde yer alan ekipmanlarda cüruf oluşumuna ve korozyona yol açmaktadır.

Sulu amonyak, susuz amonyak veya üre SNCR sisteminde tepken olarak kullanılabilir. Gaz haldeki veya sıvılaştırılmış susuz amonyakın depolanması ciddi tehlike potansiyeli barındırmaktadır. Dolayısıyla, mümkün olan hallerde ve yeterli risk değerlendirmesi yapıldıktan sonra sıvı amonyak çözeltisi (%25) ve üre genel olarak kullanılabilir.

N₂O, SNCR'nin kullanılması durumunda açığa çıkan yan üründür. Üre esaslı indirgeme neticesinde, amonyak esaslı sistemlere kıyasla daha fazla N₂O açığa çıkmaktadır. Üre esaslı sistemlerde, giderilen NO_x'ün en fazla %10'u N₂O'ya dönüştürülmektedir [103, EPA 2002].

Operasyonel veriler

NO_x'in indirgemesi, ilgili sıcaklık aralığında en az 0,2 - 0,5 s kalma süresi ile birlikte aşağıdaki sıcaklık aralıklarıyla eşleşme olasılığına oldukça bağlıdır:

- Amonyak ve kostik amonyak için 850 – 1 000 °C (optimum 950 °C),
- Üre için 800 – 1 100 °C (optimum 1 000 °C).

Bu sıcaklık aralığının altındaki ayıraç enjeksiyonu sonucunda aşırı amonyak slipi oluşur. Bu sıcaklık aralığının altındaki ayıraç enjeksiyonu sonucunda NO_x emisyonlarında artış olur. Bazı uygulamalarda, daha düşük sıcaklıklarda tepkime oluşmasına yardım etmesi için hidrojen gibi kimyasal artırıcılara ihtiyaç olduğu belirtiliyorsa da, rafineri sektöründe bu tür bir uygulama rapor edilmemiştir.

Acı su sıyırma ünitesinde elde edilen amonyak (bkz. Madde 4.24.2) DeNO_x ajanı olarak kullanılabilir. Belirli karıştırma koşullarına ve kimyasal kinetiğe bağlı olarak optimum ısı koşullarında dahi teknik olarak mümkün olan indirgeme verimi ve çıkış yoğunluğu alt sınırının mevcut olması nedeniyle, azaltılacak olan NO_x giriş yoğunluğuna göre de değişmektedir.

Uygulanabilirlik

SNCR pipik olarak ısıtıcılardan ve kazanlardan çıkan baca gazları için uygulanabilir. Büyük oranda NH₃ depolanmasını ilgilendiren boş alan gereksinimi çok azdır ya da hiç yoktur.

Bazı durumlarda işletmeyle ilgili ve fiziksel kısıtlar sistemin uyarlanmasını zorlaştırabilmektedir, ör. gereken sıcaklık aralığı kazan borusu demetinin ortasında oluşabilmekte ve püskürtülen kimyasalın borulara doğrudan ulaşmasına yol açabilmektedir.

Ekonomi

Maliyetler fırının ya da kazanın modifiye edilmesi için gerekli ilk sermaye masraflarını, tepken maddenin püskürtülmesi için gerekli boru tesisatını, tepken madde besleme sistemini ve amonyak ya da ürenin NO_x'le tepkimeye girmesi için gerekli mükerrer giderleri içermektedir. Spesifik maliyet-etkililik verileri için bkz. Madde 4.5.4.2 ve 4.10.4.6.

Uygulamanın itici gücü

Azot oksit emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

FCC birimlerinde, proses fırınlarında ve kazanlarda uygulanmaktadır.

Referans literatür

[103, EPA 2002], [104, Tayyeb Javed et al.2006], [166, CONCAWE 1999],
[182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [207, TWG 2001],
[222, UBA 2000].

4.23.3.3 Seçili tezgensel indirgeme (SCR)**Tanım**

Tezgensel DeNO_x olarak da bilinmektedir. Amonyak/üre buharı, tepkimeyi tamamlamak için bir katalizörün içinden geçirilmeden önce püskürtme ızgarası marifetiyle baca gazıyla karıştırılır. Farklı sıcaklık aralıkları için çeşitli katalizör formülasyonları bulunmaktadır: zeolitler 300 - 500 °C, geleneksel baz metaller 200 - 400 °C sıcaklık aralığında kullanılmaktadır ve düşük sıcaklıklı uygulamalar için (150 - 300 °C) metaller ve aktif karbon kullanılmaktadır. Bu tekniğe ilişkin daha fazla bilgi CWW MET-Ref [6, COM 2003'te] ve LCP MET-Ref [7, COM 2006'da] bulunmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

SCR özellikle emisyon standartlarının sıkı kuralları içerdiği durumlar için uygundur. SRC sayesinde, 200 mg/Nm³'ün üzerindeki giriş yoğunlukları için %80 ila 95 oranlarına varan giderim verimlerine erişilebilmektedir. Gaz yakıtlı kazanlarda ve fırınlarda SCR'nin uygulanmasıyla 10 - 20 mg/Nm³'lük artık NO_x baca seviyeleri elde edilebilmektedir. Ağır artıklar yakıldığında 100 mg/Nm³'ün altındaki emisyon değerlerine erişilebilmektedir (%3 O₂, yarım saatlik ortalama değer, %90'a kadar verim).

Çapraz-medya etkileri

Başlıca çapraz-medya etkileri aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- SNCR'de olduğu gibi, SCR tekniğinin doğası gereği sahip olduğu sınırlama, baca gazı akımında var olan az miktardaki tepkimemiş NH₃'tür (amonyak slipi). Amonyak slipi tipik olarak 2 - 10 ppm (25 °C'de 1,4 - 7 mg/Nm³) aralığındadır ve daha yüksek değerler daha yüksek NO_x indirgemesi ile ve daha spesifik olarak katalizör çalışma sonu koşulları ile ilişkilidir. Amonyak slipinin aralarında NH₃ püskürtme hızının, katalizör etkinliğinin, baca gazı dağılımının ve prosesin kontrol edilebilirliğinin de yer aldığı pek çok faktöre bağlı olduğu unutulmamalıdır.
- Harcanmış katalizör uygun şekilde bertaraf edilmelidir.
- SNCR'de olduğu gibi; sulu amonyak, susuz amonyak veya üre SCR sisteminde tepken olarak kullanılabilir. Gaz haldeki veya sıvılaştırılmış susuz amonyakın depolanması ciddi tehlike potansiyeli barındırmaktadır. Dolayısıyla, mümkün olan hallerde ve yeterli risk değerlendirmesi yapıldıktan sonra sıvı amonyak çözeltisi (%25) veya üre genel olarak tercih edilir.
- Küçük miktardaki SO₂, SCR katalizörü üzerinden SO₃ olarak oksitlenir. Baca gazında yeterli miktarlarda bulunan SO₃ baca dumanı opaklığını etkileyebilmektedir.
- Fırının baca gazı sıcaklığının katalizörün gerektirdiği düzeye ulaşması için fazladan yakıt tüketimine ihtiyaç olabilir. Bu durumda ise, ilave CO₂ emisyonları açığa çıkar (bkz. Operasyonel Veriler ve Ekonomi).

Operasyonel veriler

Tepkime stokiyometrisinin bir mol NO'yu indirgemek için bir mol amonyak ve bir mol NO₂ için iki mol amonyak gerektirmesi nedeniyle, 1 kg NO_x'in giderilmesi için gereken indirgen maddenin teorik miktarı, kombine NO_x yoğunluğundaki NO'dan NO₂'ye dönüştürme oranına bağlıdır. Baca gazında SO₃, kurum ya da toz gibi kirlenmeye neden olan maddelerin mevcut olması durumunda uygulamalarda dikkat gösterilmesi gerekir. Baca gazı sıcaklığının amonyum tuzunun tortulanma

sıcaklığının altına düşmesi halinde, SO₃ ve amonyak varlığı amonyum sülfat oluşmasına neden olmaktadır. Aktif sahaların maskelenmesi nedeniyle amonyum sülfatlar katalizör üzerinde bozucu etkiye yol açabilmekte ve ısı eşanjörlerinin gidiş yönünde kirlenmeye yol açabilmektedir. Katalizör deaktivasyonu, proses biriminin amonyum tuzu tortulaşma sıcaklığının üzerinde işletilmesi yoluyla hafifletilebilir.

Katalizörün genel kullanım ömrü yağ yakmada 4 ila 7 yıldır ve gaz yakmada ise 7 ila 10 yıldır, ancak özellikle olumsuz koşullarda kullanım ömrünün daha kısa olduğu bildirilmiştir. Çoklu yakıt tüketen SCR katalizörünün ömrünü en ciddi yakıt belirleyecektir. Katalizör yatağındaki basınç düşüşü sistemdeki fanlarda küçük miktarda da olsa fazladan enerji tüketilmesine ya da bir gaz türbinine uygulanması durumunda verim kaybına neden olacaktır (ısı girdisinin %0,5 – 1'ine denk).

SCR'nin ıslak yıkama proseslerinin çıkış yönünde veya düşük baca gazı sıcaklıklarının olduğu uygulamalarda yer alması durumunda baca gazının yeniden ısıtılması gerekecektir. SCR biriminin minimum işletme sıcaklığı katalizörün türüne ve bileşimine bağlıdır ve uygulamaya özgü olacaktır. API rafinerisinde (İtalya) yapılan araştırmaya göre, sıcaklığı yükseltmek (270 °C civarına) için gereken yakıt gazı nedeniyle, azaltılacak olan 100 ton NO_x için 5 750 ton/yıl büyüklük düzeyinde ilave CO₂ emisyonları açığa çıkabilmektedir.

Preem Gothenburg Rafinerisinde (SE) dönüştürücü biriminde kullanılan SCR düşük sıcaklık (185 °C) tipindedir ve %90 oranında NO_x indirgemesi sağlanmaktadır. Preem Lysekil Rafinerisinde (SE) FCC biriminde kullanılan SCR'de 2010 - 2011 arasında yapılan sürekli ölçüme bağlı olarak <5 ppm (<3.5 mg/Nm³) NH₃ slipi bildirilmiştir.

Uygulanabilirlik

SCR, baca gazlarına ya da proses çıkış gazlarına (ör. FCC) uygulanmaktadır. Bir SCR sisteminin mevcut bir tesisata dahil edilerek hizmete alınması boş alan, basınç ve sıcaklık sorunları nedeniyle zorlayıcı bir süreçtir. Yeniden uyarlama maliyetlerini azaltmak için sıklıkla yaratıcı çözümler bulunabilmektedir. Yüksek işletme sıcaklıkları katalizör ebadını ve maliyetlerini azaltmakta olsa da uyarlamayı daha karmaşık hale getirmektedir. Düşük işletme sıcaklıkları ise gerekli katalizör hacmini ve maliyetlerini artırmakta olsa da çoğu zaman daha yalın bir yeniden uyarlamaya olanak vermektedir.

Bugüne dek, işletimde en çok kullanılan işletme sıcaklıkları 200 ila 450°C arasındadır. Bu sıcaklıklar normalde ısı alıcı bölümünden ya da kazanın hava ısıtıcısından önce elde edilebilmektedir. Gaz yakan rafineri fırınları genellikle 150 - 300°C'lik bir baca sıcaklığına sahiptir. Zeolit tip katalizörler piyasaya arz edilmiş bulunmaktadır. ABD'de bazı gaz türbinleri bu katalizörlerle teçhiz edilmiştir.

Hem SO₂ hem de NO_x giderimi ile ilgili kombine tekniklerde DESONO_x prosesindeki gibi katalizör kullanılmaktadır [7, COM 2006]. Yağ yakan tesisatlarda kükürt ve partikül maddeler mevcut olduğundan sadece MT katalizörler uygulanabilmektedir. MT katalizörleri, en çok baca gazında hala kazandan kaynaklı uçucu kül ve SO₂'nin bulunduğu durumlarda kömür yakıtlı enerji santrallerinde yaygın bir biçimde uygulanmaktadır. Diğer iki konfigürasyon düşük / yüksek SO₂ seviyesi ve düşük toz / düşük SO₂ seviyesidir (son bölüm konfigürasyonu).

Vakum artışının yakıt olarak kullanıldığı birimlerde SCR'nin uygulanmasına ilişkin fazla deneyim bulunmamaktadır. Bununla birlikte, Almanya'daki TOTAL Mitteldeutschland rafinerisinin enerji santralinde yağ yakıtlı üç ısıtıcılarda yakıt olarak vakum artışı, visbreykır artışı ve FCC çamuru kullanılmaktadır. Yüksek tozlu ortam konfigürasyonundaki bir SCR tesisi ısıtıcılardan sonra monte edilmiş olup NO_x gazının yoğunluğunu 150 mg/Nm³'ün altındaki değerlere düşürmektedir (ayrıntılı veri setleri için bkz. Madde 4.10.4.7). Yağ yakıtlı birimlerdeki azaltılmamış uçucu kül yoğunlukları 100 - 600 mg/Nm³ aralığındadır (en yüksek değerler vakum artıklarına aittir). Bu koşullarda uygulanan SCR, uçucu kül ve sülfatların neden olabileceği tıkanıklıklardan zarar görebilecektir. Kükürt içeriğinin yüksek (%2,5 - 4) olması nedeniyle sülfat tortusu oluşma olasılığı vakum artıklarında genellikle daha yüksektir.

Bir baca gazı sistemine SCR'nin uygulanmasının mümkün olup olmadığının değerlendirilmesinde basınç düşüşü değerlendirilmesi gereken önemli bir husus olabilir. Bu nedenle doğal çekişli fırınlar muhtemelen bu sisteme uygun olmayacaktır. SNO_x birleşik tekniği hakkında daha fazla bilgi için ayrıca bkz. Madde 4.23.8.

Ekonomi

Her maddedeki uygulamalara bkz. (Enerji sistem için Madde 4.10.4.7, FCC birimleri için Madde 4.5.4.1 ve koklaştırıcılar için Madde 4.5.4.1, ve 4.7.8.3). Yeni SCR sisteminin yatırım maliyetleri büyük ölçüde baca gazı hacmine, baca gazının kükürt ve toz içeriğine ve yeniden uyarılmanın karmaşıklık derecesine bağlıdır. Mevcut tesisatlar için katalizör yatağının yerleştirileceği yer açısından boş alan sınırlamaları bir sorun teşkil edebileceğinden bu durum da ek bir yeniden uyarılma maliyeti doğuracaktır.

Gaz fırınlarından kaynaklanan NO_x emisyonlarının azaltılması amacıyla API rafinerisinde (İtalya) 2007 yılında yapılan iki adet SCR biriminin montajı incelenmiştir: bunlardan biri 2,2 milyon EUR tahmini yatırım maliyetiyle termal parçalama birimine (amonyak sistemi, kompresör, proje ve montaj) ve diğeri ise 3 milyon EUR tahmini yatırım maliyetiyle sürekli damıtma fırınlarına montajlanmıştır. Her iki SCR'nin de proje performansı % 85-87 (ortalama 120 mg/Nm³'ten mevcut düşük NO_x brülörlerle 15 mg/Nm³'e) ve baca gazı debisi ise yaklaşık 55 000 Nm³/s olmuştur. Proje tamamlanmamıştır.

Tablo 4.79'da SCR'nin farklı koşullardaki kullanımına ilişkin maliyet-etkililik verileri yer almaktadır.

Tablo 4.79: Farklı rafineleme birimlerindeki SCR uyarılmasının maliyet-etkililik verileri

SCR	Giderilen NO _x 'in tonu başına AVRO cinsinden maliyet-etkililik (%15 sermaye harcaması dahil)
Rafineride harmanlanan gazı yakan ısıtıcılar ve kazanlar	8 300 – 9 800 12 000 4 200 – 9 000
Artık akaryakıtı yakan kazanlar	5 000 – 8 000 4 500 – 10 200
Doğal veya rafineride harmanlanan gazı yakan gaz türbinleri	1 700 – 8 000
Sıvı katalitik parçalama birimleri	2 800 – 3 300

Uygulamanın itici gücü

NO_x emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

SCR, FCC çıkış-gazlarına, gaz türbinlerine, proses kazanlarına ve proses ısıtıcılarına uygulanmaktadır. Bu teknik, kömür ve yağ yakıtlı enerji santralleri, atık yakma üniteleri, dizel ve gaz motorları, buhar kazanları ve rafineri fırınları gibi çok çeşitli uygulama alanlarında ve FCC tesislerinde başarıyla uygulanmaktadır (bunlara nafta dönüştürücüleri, buhar dönüştürücüleri, ham petrol ve vakum damıtma üniteleri, ısı parçalama ve hidrojenleme üniteleri de dahildir). Yüksek kükürt içerikli artık yağ yakımından kaynaklanan baca gazıyla ilgili yeterli tecrübe mevcut değildir.

SCR Japonya, Almanya ve Avusturya'daki enerji santrallerinde ve Hollanda ve Kaliforniya, ABD'deki gaz türbinli tesislerde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca SCR atık yakma ünitelerinde de yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Bugüne dek, SCR enerji santralleri ve FCC'ler gibi rafineri proseslerinde dünya genelinde başarıyla uygulanabilmektedir. Örneğin Japonya'daki rafinerilerde SCR uygulamaları yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Avrupa'daki rafinerilerde ise altıdan fazla uygulaması mevcuttur (Avusturya, Hollanda ve İsveç).

Referans literatür

[77, REF TWG 2010], [105, EPA 2002], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [176, R. E. Constructors 1998], [182, Ecker 1999], [200, Gilbert 2000], [183, HP 1998], [207, TWG 2001], [222, UBA 2000].

4.23.4 Partikül maddeler

Rafineri birimlerinden kaynaklanan partikül madde (PM) emisyonları başta kurum, FCC yenileme ünitelerinden ve diğer katalizör esaslı proseslerden çıkan katalizör tozları, kok elleçlemesinden kaynaklanan partikül maddeler ve kok tozları ve çamurların yakılması sırasında oluşan küller olmak üzere fırınlardan kaynaklı olarak baca gazları içine karışan partikül maddeleri içermektedir. Rafineride oluşan partikül maddeler çeşitli metaller içermektedir. Dolayısıyla, partikül maddelerin muhtevastındaki azalma, rafineriden kaynaklı metal emisyonlarını azaltacaktır. Bu partikül maddeler bir nanometrenin on ya da yirmide birine denk gelen büyük moleküllerden katalizörün aşınmasından kaynaklı büyük taneli tozlara kadar çeşitli büyüklüklerde olabilmektedir. Ayrım sıklıkla 1 - 3 µm'dan daha küçük aerosoller ve daha büyük toz parçacıkları arasında yapılmaktadır.

İnsan sağlığı açısından 10 µm'dan daha küçük (PM₁₀) ince taneli partikül maddelerin önlenmesi özellikle önemlidir.

Kullanılabilir toz giderme teknikleri kuru ve yaş teknikler veya bu ikisinin kombinasyonları şeklinde alt kategorilere ayrılabilir. Aşağıda genellikle toz emisyonlarını azaltmaya yönelik tekniklerin uygulandığı rafineriler kısaca değerlendirilmiştir. Başlıca toz giderme proseslerinden olan kuru teknikler siklonları, elektrostatik çöktürücüleri ve torba filtreleri içermektedir. Gaz yıkama kuleleri gibi bazı olup yaş teknikler de büyük oranda son artırma şeklinde kullanılabilir.

4.23.4.1 Siklonlar

Tanım

Siklonlu ayırıştırma ilkesi, partikül maddenin taşıyıcı gazdan ayrılmasını sağlayan merkezkaç kuvvetine dayalıdır. Daha fazla bilgi CWW MET-Ref [6, COM 2003'te] bulunmaktadır. FCC birimlerine siklonların uygulanmasına ilişkin veriler Madde 4.5.5.1'de verilmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Siklonlar toz yoğunluklarını 100 - 500 mg/Nm³ aralığına düşürmek için kullanılırlar. Döner partikül madde ayırıştırma ünitesi (RPS) adı verilen yeni bir siklon tasarımı 1 µm'dan büyük partikül maddeleri etkili bir biçimde ayırabilmekte olsa da bu tasarım konvansiyonel siklona kıyasla sınırlı bir kapasiteye sahiptir. Üçüncü bir siklon ise, partikül madde emisyonlarında %90 oranında azalma sağlamaktadır (100 - 400 mg/Nm³). Üç kademeli siklonlar şeklinde kullanılan modern çoklu siklonlar partikül madde emisyonlarını %80 oranında azaltarak yaklaşık 50 mg/m³ seviyesine düşürebilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Doğası gereği siklonlar büyük partiküller için etkilidir, ancak yayılan tozdaki en ince kısmı ayırştırmamakta ve tutmamaktadır. Ayrıca, toplanan katı tozlar için kullanışlı bir çıkışın bulunabildiği durumlarda en iyi çevresel etkiye ulaşılmaktadır. Toz toplama esas itibariyle bir hava emisyonu sorunu olmaktan çıkarak bir atık sorunu haline gelmiştir.

Operasyonel veriler

Siklonlar yüksek sıcaklık ve basınçta çalışmak üzere tasarlanabilirler. Toz toplama ekipmanları normalde basit bir çalışma ilkesine sahiptir ve tam otomatiktir. Kuru ayırştırmada hiçbir yan gereksinime ihtiyaç duyulmaz. Toz giderme için normalde herhangi bir katkı maddesi kullanılmaz. Bazı durumlarda elleçleme sırasında tozun etrafa yayılmasını önlemek için toplanan tozun yeniden ıslatılması gereklidir.

Uygulanabilirlik

FCC birimlerinde ve koklaştırma birimlerinde uygulananlar gibi çoklu siklonlar çok küçük partikül maddeleri (PM₁₀ = toz <10 µm) giderememektedir ve bu nedenle de bu ekipmanlar temel olarak ön ayırıştırma adımıdır.

Uygulamanın itici gücü

Katalizörlerin ya da ürünlerin kirlenmesini önlemek ve kompresörler gibi ekipmanların hasar görmesini engellemek için proses gazı akışlarının sık aralıklarla temizlenmesi zorunludur. Hava kirliliğiyle ilgili yönetmeliklere uygunluğun sağlanması ve hijyen nedenleriyle toksik ve diğer tehlikeli maddelerin (ör. kok tanecikleri ve katalizör tozları içeren ağır metaller) giderilmesi zorunludur.

Örnek tesisler

Rafinerilerde çoklu siklonlar ve EŞÇ'lerle birlikte FCC ve RCC birimlerinde kullanılmaktadır.

Referans literatür

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.2 Elektrostatik çöktürücü (ESP)**Tanım**

Elektrostatik çöktürücülerin temel çalışma ilkesi (ESP) basittir. Gaz yüksek gerilimli bir elektrot ve topraklanmış bir elektrot arasından geçirilerek iyonize edilir. Toz partikülleri, üretilen elektrik alanında yüklü hale gelir ve topraklanmış elektrotta doğru çekilir. Çökelen tozlar genellikle titreşim gücüyle (kuru ESP) ya da suyla yıkanarak (yaş ESP) elektrotlardan mekanik olarak uzaklaştırılır.

Elde edilen çevresel yararlar

EŞÇ'ler çok küçük partikül maddeler de dahil olmak üzere çok miktarda tozu toplu olarak ve yüksek verimlilikle toplama özelliğine sahiptir. ESP'ler $<10 - 50 \text{ mg/Nm}^3$ lük değerlere erişebilmektedir (sadece yüksek giriş yoğunluğuyla %95 ya da daha yüksek azaltma oranları) Bununla birlikte, toplama veriminin azaldığı mikronaltı (0,1 - 1 μm) ebadı aralığında bir penetrasyon 'penceresi' vardır.

Çapraz-medya etkileri

Elektrik tüketimi, toz bertarafı ve bazı hallerde amonyak emisyonları. Bunlara ek olarak, ESP'deki yüksek gerilim rafinerilerde yeni bir tehlikeyi oluşturmaktadır. Bazı tesislerde ESP performansını iyileştirmek amacıyla amonyak püskürtülmektedir. Bu tesislerde ESP'den oluşan amonyak slipine bağlı amonyak emisyonları açığa çıkmaktadır. Toplanan tozlar için kullanışlı bir çıkışın bulunabildiği durumlarda, EŞÇ'de toplanan tozun bertaraf edilmesi gereklidir.

Operasyonel veriler

ESP'de bir miktar elektrik kullanılmaktadır. Toz giderme için normalde herhangi bir katkı maddesi kullanılmaz. Bazı durumlarda elleçleme sırasında tozun etrafa yayılmasını önlemek için toplanan tozun yeniden ıslatılması gereklidir.

Uygulanabilirlik

ESP'ler FCC birimlerinde, FGD proseslerinde, enerji santrallerinde ve yakma fırınlarında uygulanabilmektedir. Bununla birlikte, elektrik direnci yüksek olan bazı partikül maddeler için uygulanamamaktadırlar. EŞÇ'ler tipik olarak yeni ve mevcut tesislere kurulabilmektedir.

Ekonomi

Yeni ESP örneklerinden bazılarının FCC birimlerindeki maliyeti Madde 4.5.5.2'de verilmektedir. Genel olarak ince partiküllerin bertaraf maliyeti dahil edilmemiştir ve toplam maliyetin hesaplanmasında dikkate alınması gerekebilir.

Uygulamanın itici gücü

Katalizörlerin ya da ürünlerin kirlenmesini önlemek ve kompresörler gibi ekipmanların hasar görmesini engellemek için proses gazı akışlarının sık aralıklarla temizlenmesi zorunludur. Hava kirliliğiyle ilgili yönetmeliklere uygunluğun sağlanması ve hijyen nedenleriyle toksik ve diğer tehlikeli maddelerin (ör. kok tanecikleri ve katalizör tozları içeren ağır metaller) giderilmesi zorunludur.

Örnek tesisler

Rafinerilerin FCC birimlerinde ve ağır yağ ve artık parçalama birimlerinde çoklu siklonlar ve ESP'ler kullanılmaktadır.

Referans literatür

[106, Bong-Jo Sung ve ark. 2006], [168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.3 Filtreleme

Tanım

Bez ve katı balyalı geri üflemleri filtreler (ayrıca bkz. Madde 4.5.5.3.).

Elde edilen çevresel yararlar

Bez ve katı balyalı geri üflemleri filtreler sayesinde 5 mg/Nm³'ten daha düşük değerler elde edilebilir. En ince partiküllerde siklonlardan ve ESC'lerden daha verimlidirler. Katı balyalı filtreler, 0,8 - 1 µm minimal tane boyutu dağılımının üzerindeki partiküller için garanti edilen filtrasyona olanak sağlamazlar.

Çapraz-medya etkileri

Diğer bütün kuru ayrıştırma tekniklerinde olduğu gibi, toplanan katı tozlar için kullanışlı bir çıkışın bulunabildiği durumlarda en iyi çevresel etkiye ulaşılmaktadır. Toz toplama esas itibarıyla bir hava emisyonu sorunu olmaktan çıkarak bir atık sorunu haline gelmiştir. Konvansiyonel bez balyaları ile ilgili durumda filtre malzemesinin kullanım ömrü sınırlı (1 - 2 yıl) olup bir bertaraf sorunu teşkil edebilecektir. Katı seramik/alaşım balyaları ile ilgili olarak kullanım ömrü çok daha uzun olmakla birlikte, tıkanma nedeniyle oluşacak aşamalı basınç düşüşü durumunda zaman zaman kimyasal temizliğe ihtiyaç duyulabilecektir ve bu durum diğer bir atık giderimi sorununu teşkil etmektedir.

Operasyonel veriler

Toz toplama ekipmanları normalde basit bir çalışma ilkesine sahiptir ve tam otomatiktir. Kuru ayrıştırmada sınırlı yan gereksinim ihtiyacı vardır.

Uygulanabilirlik

Bez filtreler, yapışkan tozlar ya da 240 °C'nin üzerindeki sıcaklıklar haricinde etkili bir biçimde uygulanabilir. Debi tasarımı parametrelerine bağlı olarak bu filtreler anlamlı hacimlere ulaşabilir ve ciddi alan ihtiyacı doğurabilir.

Katı balyalı filtreler çok daha karmaşıktır ve balyanın bileşenlerinin metalürjisine bağlı olarak 800 °C'ye kadar çok yüksek sıcaklıklara dayanabilirler.

Metalürjide çok daha yüksek debilerin arıtımında da kullanılıyor olmakla birlikte, bu filtreler tipik olarak 50 000 Nm³/s'den daha düşük baca gazlarının temizlenmesinde kullanılır. Değişken baca gazı debisinin v toz yoğunluklarının söz konusu olabildiği proseslere iyi uyum sağlarlar.

Uygulamanın itici gücü

Katalizörlerin ya da ürünlerin kirlenmesini önlemek ve kompresörler ve turbo genişleticiler gibi ekipmanların hasar görmesini engellemek için proses gazı akışlarının sık aralıklarla temizlenmesi zorunludur. Hava kirliliğiyle ilgili yönetmeliklere uygunluğun sağlanması ve hijyen nedenleriyle toksik ve diğer tehlikeli maddelerin (ör. kok tanecikleri ve katalizör tozları içeren ağır metaller) giderilmesi zorunludur.

Referans literatür

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.4 Islak gaz yıkama kuleleri

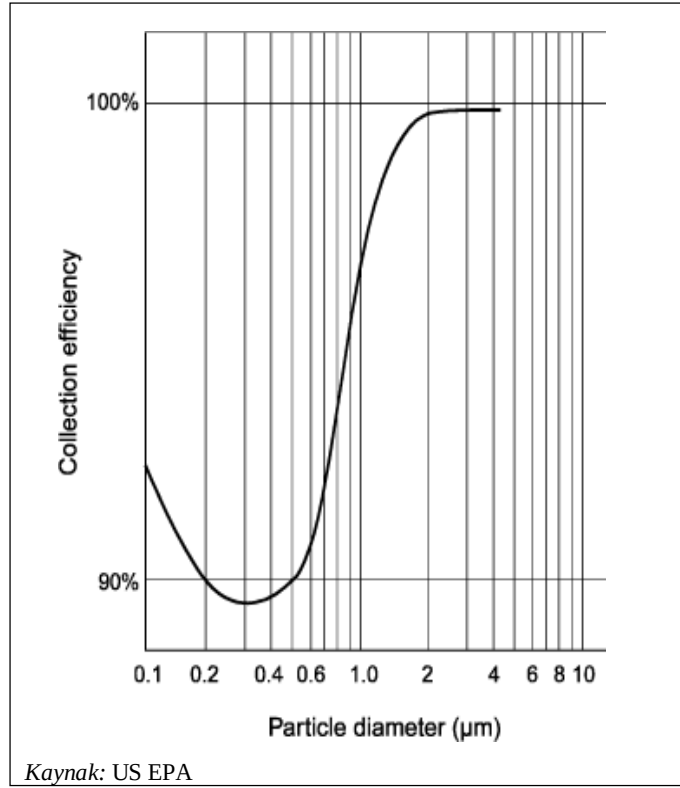
Tanım

Islak yıkama prosesinde, toz genellikle su gibi bir sıvıyla ters akıntıda yıkanarak giderilmekte ve katı maddeler ise çamur halinde atılmaktadır. Venturi ve orifisli gaz yıkama kuleleri ıslak yıkama birimlerinin basit biçimleridir. Elektro-dinamik venturi (EDV) yıkama sistemi, toz emisyonunu 5 mg/Nm³'e kadar düşürmektedir. Bu teknikte Venturi elektrostatik toz ayrıştırma yöntemiyle birleştirilmektedir. EDV bazı durumlarda yakma odası tesisatlarının ve yakma fırınlarının baca gazı arıtımında kullanılmaktadır. WI MET-Ref hakkında daha fazla bilgi için bkz. [81, COM 2006].

Elde edilen çevresel yararlar

Yaş gaz yıkama kulelerinin partikül büyüklüğü ile toplama verimini gösteren varsayım eğrisi (US EPA) Şekil 4.51'dedir. Yaş gaz yıkama kuleleri partikül maddeleri %85 ila 95 oranında gidermekte ve 30 - 50 mg/Nm³'ten daha düşük partikül madde yoğunluğuna erişebilmektedir.

Katı maddelerin giderilmesine ek olarak, yaş gaz yıkama kuleleri gaz soğutma ve korozyon bileşenleri nötrleştirme için de eşzamanlı olarak kullanılabilir. Toplama verimliliği daha yüksek bir basınç düşüşü pahasına levhaların ya da salmastraların kullanılmasıyla artırılabilir.



Şekil 4.51: Yaş gaz yıkama kulesinin toplama verimi

Çapraz-medya etkileri

Toplanan katı tozlar için kullanışlı bir çıkışın bulunabildiği durumlarda en iyi çevresel etkiye ulaşılmaktadır. Toz toplama esas itibarıyla bir hava emisyonu sorunu olmaktan çıkarak bir atık sorunu haline gelmiştir. Suyla ilgili çapraz medya sorunlarının da değerlendirilmesi gereklidir. Toz giderimine yönelik yıkama üniteleri aynı zamanda SO₂ indirgemesi için de etkili olabilmektedir. Islak yıkama tekniğinde su ve alkalinin yanı sıra pompalama enerjisi de gereklidir.

Operasyonel veriler

Toz toplama ekipmanları normalde basit bir çalışma ilkesine sahiptir ve tam otomatiktir.

Uygulanabilirlik

Püskürtme kuleleri düşük bir basınç düşüşüne sahip olsalar da 10 µm'un altındaki partikül maddeleri gidermek için uygun değildir. Venturi ve dolgu yataklı yıkama sistemleri, çamur yakma üniteleri için tesis edilmektedir.

Ekonomi

İşletme maliyetleri arıtılan baca gazının 1 000 Nm³'ü başına 0,5 ila 10 AVRO aralığındadır.

Uygulamanın itici gücü

Katalizörlerin ya da ürünlerin kirlenmesini önlemek ve kompresörler gibi ekipmanların hasar görmesini engellemek için proses gazı akışlarının sık aralıklarla temizlenmesi zorunludur. Hava kirliliğiyle ilgili yönetmeliklere uygunluğun sağlanması ve hijyen nedenleriyle toksik ve diğer tehlikeli maddelerin (ör. kok tanecikleri ve katalizör tozları içeren ağır metaller) giderilmesi zorunludur.

Örnek tesisler

Bazı FCC birimleri gaz yıkama kuleleriyle teçhize edilmektedir.

Referans literatür

[168, VROM 1999], [194, Winter 2000].

4.23.4.5 Diğer ıslak teknikler**Tanım**

Venturi yıkayıcılar gibi santrifüjlü yıkayıcılar; siklon ilkesini ve suyla yoğun teması bir araya getirirler.

Elde edilen çevresel yararlar

Toz emisyonları 50 mg/Nm³'e ve iki kademeli yıkama sisteminde kullanılan bir soğurucuda olduğu gibi çok büyük miktarlarda su kullanılması durumunda bundan da küçük değerlere düşürülebilmektedir.

Operasyonel veriler

Toz toplama ekipmanları normalde basit bir çalışma ilkesine sahiptir ve tam otomatiktir.

Toz emisyonunun azaltılması için venturi yıkama sistemlerinin yeterli basınçta ve gaz fazının tam su satürasyonunda çalıştırılması gereklidir. SO₂'nin giderilmesi bakımından, pH değeri ± 6 olacak şekilde kostik ve kireç ile yıkama yapılması gereklidir.

Uygulanabilirlik

Yıkama sütunları ya da salmastralı soğurucular çeşitli proseslerde uygulanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Katalizörlerin ya da ürünlerin kirlenmesini önlemek ve kompresörler gibi ekipmanların hasar görmesini engellemek için proses gazı akışlarının sık aralıklarla temizlenmesi zorunludur. Hava kirliliğiyle ilgili yönetmeliklere uygunluğun sağlanması ve hijyen nedenleriyle toksik ve diğer tehlikeli maddelerin (ör. kok tanecikleri ve katalizör tozları içeren ağır metaller) giderilmesi zorunludur.

Örnek tesisler

Venturi yıkama sistemleri en fazla olarak örneğin koklaştırma birimleri ve yakma fırınlarında olduğu gibi toz ve asidik bileşenlerin (HCl ve HF) bir bileşiminin giderilmesinde uygulanmaktadır.

Referans literatür

[168, VROM 1999]

4.23.4.6 Partikül madde azaltma tekniklerinin birleştirilmesi

Çoğu zaman siklon/ESP, ESP/Venturi/yıkama sütunu ya da bir siklon/Venturi/soğurucu gibi tekniklerin bir kombinasyonu uygulanmakta olup bu sayede %99'un üzerinde toz gerimi sağlanmaktadır.

4.23.5 Kükürt geri kazanımı ve SO₂ azaltımı teknikleri

Kükürt ham petrolün ayrılmaz bir bileşenidir. Bu kükürdün bir bölümü rafineride üretilen ürünlerle birlikte rafineriden çıkarken bir bölümü atmosfere salınmakta (ilgili tüm proseslerde bu konuya değinilmiştir) ve diğer bir kısmı da rafineriye bu amaçla tesis edilmiş olan bazı proseslerle geri kazanılmaktadır (Madde 1.4.1'de rafinerilerdeki kükürt ayrıştırma ile ilgili daha detaylı bilgi yer almaktadır). Kükürt, ürünlerle birlikte dışarı salınan kükürt göz önünde bulundurulmadığı sürece bütün halde çözüm üretilmesi mümkün olmayan çevresel bir sorundur. Başka bir deyişle, bir rafinerideki emisyonların azaltılması daha sonra çevresel açıdan etkili

olmayan yöntemlerle yakılması gerekebilecek yakıtların (ürünlerin) oluşmasına neden olabilecek ve bu da rafinerilerde uygulanmaya çalışılan çevresel tedbirleri tehlikeye atabilecektir.

Bu husus diğer türlerdeki hem Avrupa mevzuatında hem de ulusal mevzuatta ele alınmaktadır.

Kükürt yönetiminin bütünleşik bir konu olması dolayısıyla, uygun bir kükürt yönetiminde bu belgenin amaçları kapsamında yer almayan diğer konular da göz önünde bulundurulmalıdır. Örneğin, kükürt dioksit emisyonlarının küresel bir çevresel etki değerlendirmesi şunları kapsamalıdır:

- SO_x oluşmasına neden olan proseslerden kaynaklanan atmosferik emisyonlar (fırınlr, kazanlar, FCC, vb.). Bu hususlar esasında bu belge kapsamındaki proseslerle ilgili her bir maddede yer almaktadır.
- Kükürt geri kazanım birimlerinden kaynaklanan ya da yakma öncesi H_2S biçiminde kükürt içeren gazların atmosferik emisyonları. Bu kategorideki kükürt normalde Madde 4.23.5.2’de gösterilmiş olduğu üzere geri kazanılmaktadır.
- Benzinler, gaz yağları vb. gibi halihazırda mevcut olan daha katı teknik şartnamelere konu olan ürünlerde yer alan kükürtten kaynaklı atmosferik emisyonlar. Bu emisyonlar IED mevzuatının kapsamında girmedikleri için bu belgede değerlendirilmemiş olsalar da entegre bir yaklaşım kapsamında göz önünde bulundurulmaları gereklidir.
- Daha az katı koşulları içeren teknik şartnamelere tabi olan ürünlerden kaynaklı atmosferik emisyonlar (bunkerler, kok, ağır akaryakıt). Tipik olarak, bu ürünler (ağır artıklar) yüksek miktarlarda kükürt içermektedir. Bu maddeler çevresel açıdan uygun bir yöntemle kullanılmamaları halinde oluşabilecek emisyonlar rafineri sektöründeki kükürt emisyonlarının azaltılmasına yönelik entegre yaklaşımları tehlikeye atabilecektir. Bu entegre yaklaşımla ilgili bir diğer tehdit de bu ürünlerin çevresel denetimin daha zayıf olduğu ülkelere ihraç edilmesidir.
- Bitüm ya da yağlama yağları gibi yakıt sınıfında yer almayan ürünlerde bulunan kükürt tipik olarak bir sorun olarak tanımlanmamaktadır.

SO_2 emisyonlarının rafineride azaltılmaları için işletmecilerin genel bir strateji belirlemeleri gerekmektedir ve aşağıdaki seçeneklerin kombinasyonlarına sahiptirler:

- Örnekleri aşağıda belirtilen ve kükürt içeriği düşük olan yakıtların ve hammaddelerin seçilmesi:
 - kükürt içermeyen veya kükürt içeriği düşük olan gazın (LPG, doğal gaz, vs.) kullanılması: bkz. Enerji sistemi hakkındaki Madde 4.10,
 - düşük kükürtlü ham ürünler (Madde 4.10),
- Örnekleri aşağıda belirtilen farklı azaltım tekniklerinin veriminin yükseltilmesi:
 - SRU (bkz. Madde 4.23.5.2),
 - yakıt gazını kükürtsüzleştirme (amin artımıyla H_2S azaltımı - bkz. Madde 4.23.5.1) veya diğer FGD teknikleri (bkz. Madde 4.23.5.4 ve Madde 4.5.6, FCC birimleri ve 4.10.6, Enerji sistemi), gazlaştırma (bkz. Madde 4.10) veya hidro-arıtma (bkz. Madde 4.13.1).

Bu bölümde, sadece kükürdün geri kazanılmasıyla ilgili prosesler değerlendirilecektir.

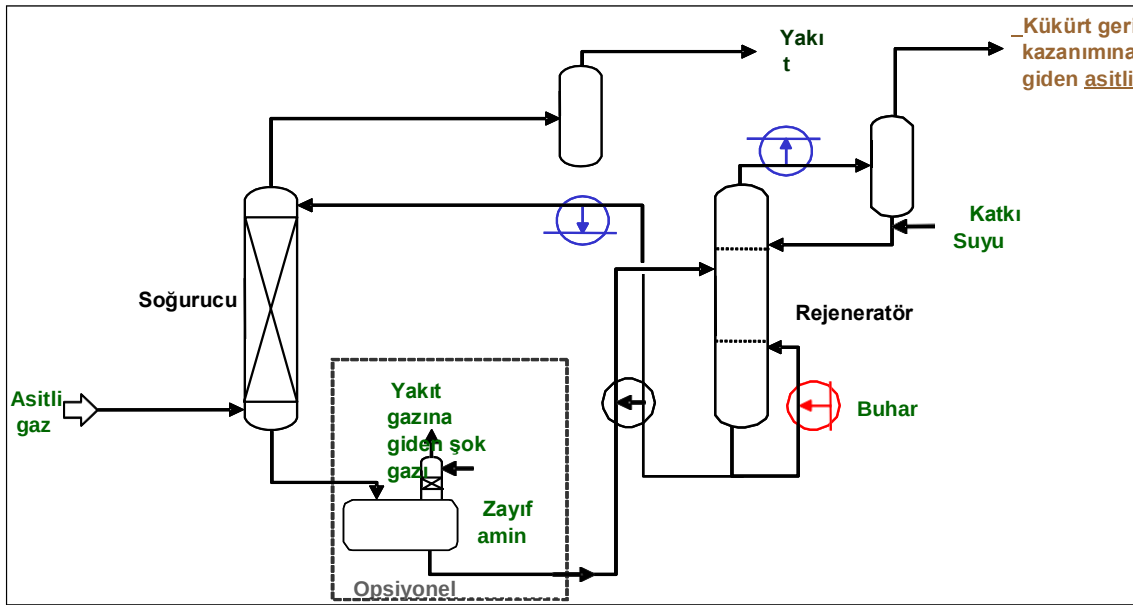
Ayrıca SNO_x birleşik tekniği hakkında daha fazla bilgi için bkz. Madde 4.23.8.

4.23.5.1 Aminle arıtma

Tanım

Elementsel kükürdün SRU’da geri kazanılabilmesi için öncelikle yakıt gazlarının (temel olarak metan ve etan) hidrojen sülfitten ayrılması gereklidir. Bu işlem tipik hidrojen sülfitten bir kimyasal çözücü içinde çözdürülmesiyle gerçekleştirilmektedir (absorpsiyon). En sık kullanılan çözücüler aminlerdir. Ayrıca moleküler elekleri, aktif karbon, demir süngeri ve çinko oksit gibi kuru adsorbanlar da kullanılabilmektedir. Amin çözücüsü proseslerinde, amin çözücüsü gazlarla temas ettirildiği bir absorpsiyon kulesine pompalanmakta olup böylelikle hidrojen sülfitten çözelti içinde çözülmesi sağlanmaktadır. Çıkan yakıt gazları diğer rafineri işlemlerinde proses fırınlarında yakıt olarak kullanılmaktadır. Bunun ardından, amin-hidrojen sülfid solüsyonu,

hidrojen sülfür gazının giderilmesi için ısıtılmakta ve buharla sıyrılmaktadır. Şekil 4.52’de bir amin arıtma biriminin basitleştirilmiş bir akış çizgesi verilmiştir.



Şekil 4.52: Amin arıtma biriminin basitleştirilmiş bir akış çizgesi

Soğurucudan çıkan RFG'nin H_2S içeriğinin hat üstü analizi, soğurucu performansının optimizasyonu amacıyla sistem proses kontrolüne geri gönderilir.

Kullanılan başlıca çözücüler MEA (monoetanolamin), DEA (dietanolamin), DGA (diglikolamin), DIPA (diizopropanolamin), MDEA (metildietanolamin) ve aminlerin çeşitli katkı maddeleriyle karıştırılmasından elde edilen bazı müseccel formüllerdir. Amin türünün seçilmesiyle ilgili önemli hususlardan biri de H_2S ve CO_2 'nin seçilebilirliğidir.

- MEA ucuz ve yüksek düzeyde tepkineir olması nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bununla birlikte COS, CS_2 ve O_2 , gibi safsızlıklarla geriye dönüşsüz biçimde bozunduğundan parçalama biriminden çıkan gazların bulunduğu ortamlarda kullanılması önerilmez.
- DEA, MEA'dan daha pahalı olmakla birlikte COS ve CS_2 ile bozunmaya karşı daha dayanıklı olduğu için yaygın bir kullanım alanına sahiptir.
- DGA da COS ve CS_2 ile bozunmaya karşı dayanıklıdır, ancak DEA'dan daha pahalıdır ve aynı zamanda çözeltide yüksek hidrokarbon çözünürlüğü dezavantajına sahiptir.
- ADIP prosesinde kullanılan DIPA Shell'in lisansına tabidir. Bu çözücü, CO_2 'li ortamda seçkili H_2S giderimi için kullanılabilmekte olup aynı zamanda COS ve CS_2 'nin giderilmesinde de etkilidir.
- MDEA günümüzde en sık kullanılan çözücüdür ve MDEA'nın H_2S seçiciliği yüksek fakat CO_2 seçiciliği düşük olduğundan DIPA ile benzer karakteristiklere sahiptir. MDEA suda %40-50'lik bir çözelti olarak kullanılmakta olduğundan (aktif MDEA) aynı zamanda enerji tasarrufu da sağlayabilmektedir. CO_2 absorpsiyonu açısından düşük seçicilik özelliğine sahip olmaları nedeniyle, DIPA ve MDEA solventleri, CO_2 'yi Claus biriminde geri dönüştürme eğilimi göstermediklerinden dolayı Claus artık gaz amin soğurucularında kullanılmaya uygundur. MDEA tekil bir çözücü olarak ya da karışımları içeren müseccel formüller şeklinde uygulanmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Kükürt, mer'i yönetmeliklerdeki SO_x emisyonları sınırlarını karşılamak ve pazarlanabilir elementsel kükürdü geri kazanmak amacıyla bir dizi rafineri proses çıkış-gazı akışlarından (asitli gaz ya da asit gazı) ayrıştırılmaktadır. Amin arıtma ünitesi ardıl ünitelerde ayrıca kullanılabilen/işlenebilen iki akış üretmektedir:

- Arıtılan gaz akışı normal olarak Tablo 4.80'de verilen aralıklarda olan artık H_2S içeriğine sahiptir ve

- Derişik H₂S/asit gazı akışı kükürt geri kazanımı SRU ünitesine yönlendirilir (Madde 4.23.5.2’de işlenmiştir).

Tablo 4.80: Rafineri yakıt gazında elde edilebilen artık H₂S yoğunluğu

Tipik amin yıkama basıncı (mutlak bar)	Artık H ₂ S yoğunluğu (mg/Nm ³)
3,5	20 – 220
20	4 – 40
50	2 – 15
Kaynak: CONCAWE 4/09 raporu. Günlük ortalama değerler.	

Çapraz-medya etkileri

Madde 4.81’de özetlenmektedirler. Enerji tüketimi de göz önünde tutulmalıdır (yukarıya bkz.).

Tablo 4.81: Aminle arıtmanın bazı yönlerine ilişkin çapraz-medya etkilerine genel bakış

	Kaynak	Debi	Bileşim	Açıklamalar
Atıksu: amin blöfü	Amin rejeneratörü	5 Mt/yıl kapasiteli bir rafineri için 10 - 50 t/yıl	Suda %50’ye kadar çözünmüş amin	Biyo-arıtma biriminin işleyişini bozmamak ve N-Kj ile ilgili atıksu deşarj teknik şartlarını yerine getirmek için AAT’ne giden çok küçük akışları kontrol etmek için bir depolama tankı ya da üretim planlaması uygulanabilir. AAT mikrobiyolojisi, aminlerin biyolojik olarak çözünmesi için alıştırma zamanına ihtiyaç duyar - MDEA için birkaç gün gerekiyorken, MEA iş için gerekli süre daha kısadır.
Atık 1:	Amin filtresi temizleme artığı	Tesise özgü	FeS ve tuz çökeltileri	Alanında uzman bir yüklenici (çoğu zaman filtre tedarikçisi) tarafından işletilen kızığa monteli ünite ile giderilmektedir.
Atık 2:	Kızığa monteli birimden çıkan doymuş aktif karbon	Tesise özgü	Çözünme ürünleri, ağır uçlar ve amin emülsiyonları	Doymuş aktif karbon doldurma işleminin duruma göre bertaraf ya da yenileme ile değiştirilmesi gereklidir.

Operasyonel veriler

Seçici aminlerin kullanılması karbondioksit içeren akışlar gibi akışlarda göz önünde bulundurulmalıdır. Kükürt geri kazanım sistemine giren hidrokarbonları en aza indirmek için gerekli tedbirler alınmalı; rejeneratör besleme tankının içinde hidrokarbon birikmesini ve SRU ünitesinin acil durum önlemi olarak devreden çıkmasına neden olabilecek ani amin salınımlarını önlemek için rejeneratör besleme tankının işleyişi denetlenmelidir.

Bir amin arıtma biriminde giderilen H₂S’in tonu başına düşen yan gereksinim tüketimi yaklaşık olarak aşağıdaki gibidir:

Elektrik (kW/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT = 10 °C)
70 – 80	1 500 – 3 000	25 – 35

5 Mt/yıl kapasiteli bir rafineride çözücünün etkili bir biçimde işlev göstermesini idame ettirmek için genellikle 10 ila 50 ton/yıllık bir hızda solvent üretilmesi gereklidir.

Amin solüsyonları mümkün olduğunda ve gerektiğinde yeniden kullanılmalı ve bertaraf edilmeden önce gerektiği gibi arıtılmalıdır. Monoetanoleamin çözeltilerinin geri dönüştürülmesi: geri dönüştürme sırasında yoğunlaşan korozyif tuzlar iyon değişimi teknikleriyle giderilebilmektedir. Bazı tescilli çözeltiler uygun koşullar altında biyolojik olarak bozunabilmektedir.

Amin proseslerinin bakım işlemlerine ve aksamalara olanak verecek yeterli kapasiteye sahip olması önemlidir. Bu yeterli kapasite, yedek ekipman bulundurularak, yük azaltması yapılarak, acil durum amin yıkama ya da çoklu yıkama sistemleriyle sağlanabilecektir.

Uygulanabilirlik

Koklaştırma ünitesi, katalitik parçalama ünitesi, hidrojenlenme üniteleri ve hidro-işleme ünitelerinden kaynaklanan proses çıkış-gazı akışları hafif rafineri yakıt gazlarıyla karıştırılmış halde yüksek oranlarda hidrojen sülfid içerebilmektedir. COS dönüştürücüsü gibi ilave arıtma süreçleri, koklaştırıcılardan gelen çıkış gazındaki kükürdün yeterince giderilmesini sağlamak için gereklidir (bkz. Madde 4.7.8.4). Acil durumlarda kullanılmak üzere H₂S yıkama ünitelerinin teçhize edilmesi de önemlidir.

Ekonomi

Rafinerinin yakıt gazında hacmen %0,01 ila 0,02 oranında H₂S arıtabilecek kapasitede bir amin arıtma sistemine (%2) yükseltilmesinin maliyeti 3,75 ila 4,5 milyon AVRO civarındadır. Bu maliyet 1998 yılının fiyatlarına çalışma sahası sınırı maliyetlerinden oluşmakta olup ekipman, lisans ücretleri, temeller, montaj, mevcut tesise yapılacak bağlantılar ve hizmete alma gibi kalemleri içermektedir. Bunlar sadece temsili maliyet rakamlarıdır. Yerleşim planı, kullanılabilir boş alan ve mevcut tesis üzerinde yapılacak tadilat gibi sahaya özgü faktörler önemli bir etki yaratabilecektir. Bazı durumlarda, bu faktörlerin maliyetleri yaklaşık %50 oranında artırması beklenebilir.

Uygulamanın itici gücü

Baca gazlarının kükürt içeriğinin azaltılması.

Örnek tesis(ler)

Dünya çapında kullanılan yaygın bir tekniktir.

Referans literatür

[148, Irish EPA 1993], [168, VROM 1999], [182, Ecker 1999], [207, TWG 2001].

4.23.5.2 Kükürt geri kazanım birimleri (SRU)

Amin Arıtma Birimleri (bkz. Madde 4.23.5.1) ve Acı su Sıyırıcılarından (bkz. Madde 4.24.2) çıkan H₂S açısından zengin gaz akışları, normalde bir Claus prosesiyle toplu halde kükürt giderimi yapılan bir kükürt geri kazanım biriminde (SRU) ve bunun ardından da geri kalan H₂S'nin giderimi için bir artık gaz arıtma biriminde (TGPU) arıtılır. SRU'ya giren diğer bileşikler NH₃, CO₂ ve az miktarda da çeşitli hidrokarbonları içermektedir.

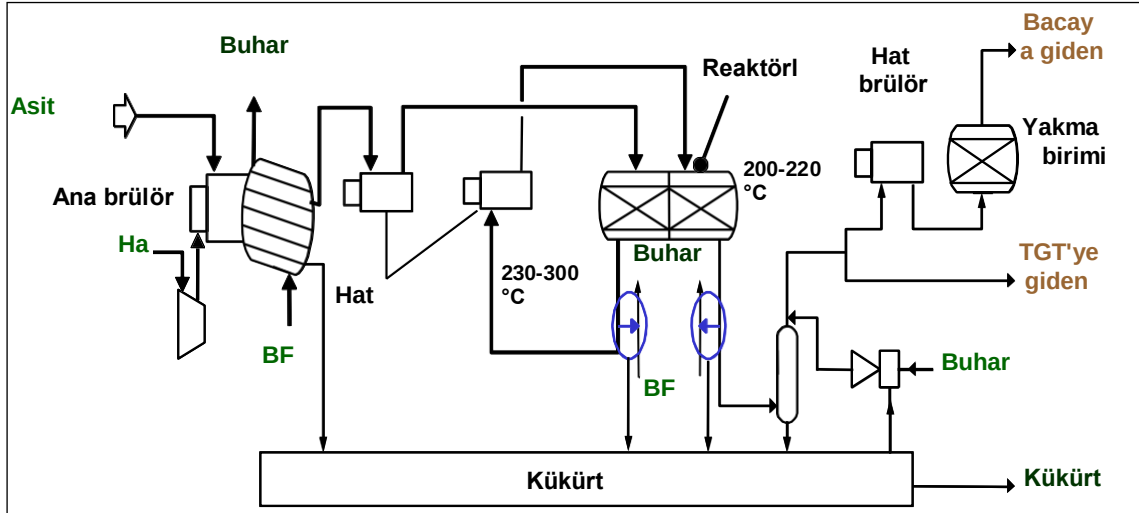
4.23.5.2.1 Claus prosesinin veriminin yükseltilmesi

Tanım

Claus prosesi yüksek oranda hidrojen sülfid içeren gaz akışının (üçte biri oranında stokiometrik havayla) kısmen yakılmasını ve bunun ardından da ortaya çıkan kükürt dioksit elementel kükürt oluşturacak biçimde bir aktif alüminyum katalizörüyle yanmamış hidrojen sülfid tepkimeye sokulmasını içerir. Şekil 4.53'te görüldüğü gibi, Claus biriminde tepkime fırını ve bu fırını izleyen bir dizi dönüştürücü ve yoğunlaştırıcı yer alır. Bu birimde:

- birincil reaktörde kısmi yanma ve kükürt oluşumunun ($2H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_2 + S + 2H_2O$) bir bölümü meydana gelir,
- kükürt oluşumuyla ilgili ana Claus tepkimesi ($2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$) farklı katalitik dönüştürücülerde meydana gelir ve
- sıvı elementsel kükürt, Şekil 4.53'te görüldüğü gibi farklı yoğunlaştırıcılardan alınarak ortak bir havuzda biriktirilir.

Kolayca elementsel kükürde ve karbondioksite dönüştürülemez olmaları nedeniyle Claus tesisi faaliyetlerinde sorunlara yol açan ve karbonil sülfür (COS) ile karbon disülfür (CS₂) açığa çıkaran yan tepkime etkileri de meydana gelmektedir.



Şekil 4.53: Sulfür geri kazanım (CLAUS) biriminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi

Claus birimlerinin genel kapasitesi, oksijen zenginleştirme teknolojileri kullanılarak (ör. OksiClaus prosesiyle) artırılabilir. Bununla birlikte, bu işlemin Claus tesisinin verimliliği üzerinde yararlı bir etkisi bulunmamaktadır. Bu prosesin mevcut Claus kükürt geri kazanım ünitelerinde kullanılması kapasiteyi %200'e kadar artırmaktadır ya da daha ekonomik olan yeni Claus kükürt ünitelerinin tasarım seçeneği olabilmektedir.

Aşağıda verilen teknik, Claus proses veriminin yükseltilmesi amacıyla kullanılabilir ve mevcut SRU'lara uyarlanabilir.

- Amonyak ve merkaptanların yanma odasında daha iyi imha edilmelerini sağlayan ve Claus katalitik yatağının amonyum tuzlarıyla tıkanmasını azaltan minimum 1 350 °C ısıya ulaşıldığı gelişmiş benzersiz brülör sistemi ve iyileştirilmiş yanma koşulları [Soru Formu n° 31].
- Claus biriminin alev kullanılmaksızın H₂S'nin SO₂ olarak oksitlenmesini başlatan birinci aşamasıyla birlikte kullanılabilen yüksek performanslı katalizör prosesi (ör. Selectox). Bunlar, kükürt geri kazanımı veriminde artış sağlamaktadır.
- Claus tepkime fırınına beslenen havanın otomatik kontrolü kükürt geri kazanımını optimize etmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

SRU, hammaddedeki kükürdün toplama havuzlarına yönlendirilen sıvı kükürt akışında geri kazanılan kükürtteki fraksiyonu olarak hesaplanan kükürt geri kazanımı verimi ile karakterize edilir. Bu fraksiyona, prosesin ileri aşamasında sıvı kükürttten uzaklaştırılması gereken (bkz. Madde 4.23.5.2.4, kükürt gazının giderilmesi) çözünmüş H₂S (tipik olarak 200 – 500 ppm ağırlığında) dahildir.

SRU'nun kükürt geri kazanımı verimi, Tablo 4.82'de görüldüğü üzere kükürt geri kazanım birimi zincirinde seri olarak işletilen Claus reaktörlerinin sayısıyla yakından ilişkilidir.

Tablo 4.82: Avrupa'daki sahalarda bulunan SRU'ların kükürt geri kazanımı verimi

Claus reaktörlerinin sayısı	Veri setlerinin sayısı	Kükürt geri kazanımı verimi (dönüştürülen H ₂ S %'si)		
		Gözlemlenen aralık	Medyan	Tipik
1	YOK	YOK	YOK	90
2	87	92,4 – 97,8	96,1	95 – 96,5
3	27	96,0 – 98,4	97,0	96,5 – 98
Kaynaklar: [36, CONCAWE n°4/09 2009]				

En yeni veya kısa süre önce tadilatı geçirmiş olan birimlerde üç ila dört evreli üniteler mevcuttur (SuperClaus dahil); yani üç ila dört takım dönüştürücülere ve yoğunlaştıruculara sahiptirler.

Ayrıca, son teknoloji ürünü oksitleme katalizörlerinin (ör. Selectox veya Criterion – bu katalizör türleri Claus tepkimesinin başlatılmasına uygundur) Kuzey Amerika rafinerilerinde kullanıldıkları ve aşağıdakiler başta gelecek şekilde verim oranında anlamlı artış sağladıkları [25, Pham et al.2009] bildirilmektedir:

- Birinci Claus evresi düzeyinde %90 ila 97,
- Kendisini kükürt bileşenlerini H₂S olarak indirgeyen ve main artımıyla H₂S'yi geri kazanan artık gaz arıtma gazının izlediği tam üç evreli Claus birimi için %96-97'den %99,8-99,9'a [261, Criterion 2006].

Çapraz-medya etkileri

SO₂'nin indirgenmesi CO₂ emisyonunda artışa yol açmaktadır. Örneğin günde 100 ton kapasiteli bir kükürt Claus tesisi için, üç adet reaktörün uygulanması günde 4,8 ton kükürt ve 8,5 ton CO₂'ye karşılık gelen emisyonlara neden olacaktır. Çeşitli SRU+TGTU konfigürasyonları için elde edilen marjinal artımlı SO₂ indirgemesi ile ilişkili olan artımlı CO₂ emisyonuna ilişkin gösterge niteliğindeki tahminler Tablo 4.83'te verilmektedir. SRU'da üretilen ve amin esaslı TGTU'ya giden düşük basınçlı buharın enerji olarak tamamen değerlendirilebileceği varsayılmaktadır, ancak bu varsayım gerçek 0 olan durumlarını kesin olarak yansıtmamaktadır.

Tablo 4.83: SRU+TGTU tekniklerinin başlıca kategorilerine ait artımlı CO₂ emisyonları

SRU teknolojisi	İndirgenmiş artımlı SO ₂ tonu başına düşen artımlı CO ₂ tonu (temel iki evreli Claus'a kıyasla ⁽¹⁾)
İki evreli Claus + 3üncü evre Claus	0,25
İki evreli Claus + SuperClaus	0,25
İki evreli Claus + Katalitik Oksidasyon	0,31
İki evreli Claus + yoğunlaşma noktasının altındaki TGCU	0,55
İki evreli Claus + amin esaslı TGCU	0,75
(1) Acı su sıyırıcısından gelen %20 gaz ve %80 asit gazı akışı (%95 H ₂ S) ile beslenen günde 100 ton SRU'ya dayalı olarak (%56 H ₂ S, %43 NH ₃).	

Operasyonel veriler

- Besleme/hava oranının kontrolü; fırının, reaktörlerin ve yoğunlaştırucuların sıcaklık kontrolü ve özellikle son yoğunlaştırucunun çıkış gazı akışında iyi düzeyde bir sıvı kükürtlü buğu giderme azami kükürt geri kazanımı elde edilmesinde önemli parametrelerdir. İyi bir kontrol ve kullanılabilirlik her türlü tasarım hedefinin yerine getirilmesinde yaşamsal önem taşıyan bir tekniktir. Bu hatta son teknoloji ürünü kontrol ve izleme sistemlerinin kullanılması önemli bir teknik olarak görülebilir.

Proses kontrol sistemiyle bağlantılı bir artık gaz analizörünün kullanılması (geri bildirim kontrolü) kükürt işleme verimindeki değişiklikler de dahil olmak üzere tüm tesisteki çalışma koşulları sırasında optimum bir dönüştürme elde edilmesine yardımcı olacaktır.

- Kullanılacak asetik ham petrol de dahil olmak üzere H₂S beslemesi için yeterli kapasiteye sahip bir SRU konfigürasyonuna sahip olunması önemlidir. SRU kapasitesinin iki katına çıkarılması düşük kükürt emisyonlarının sağlanması için üzerinde düşünülmesi gereken önemli bir adımdır. Bu yeterli kapasite aynı zamanda kükürt emisyonlarında belirgin bir artış olmaksızın her iki yılda bir yapılacak planlı bir bakıma da olanak verebilecektir.
- %100'e yakın kapasite kullanımı faktörleri birimlerin kullanım verimini artıracaktır. Bu kapasite faktörlerinde aynı zamanda kapsamlı düzenli bakımlar da göz önünde bulundurulmalıdır.
- Prosesin amonyak imhasını tamamlayacak bir biçimde projelendirilmesi ve işletilmesi gerekli olduğundan acı su sıyrıcısının artık gazlarının bir besleme akışı olduğu yerlerde iyi bir fırın yakma alanı tasarımı ve etkili fırın sıcaklığı ve oksijen kontrolü sistemleri kullanılmalıdır. Ani amonyak artışı amonyum tuzlarının (ör. karbonat / sülfat) çökelti oluşturmaya ve katalizör yataklarını tıkamasına yol açabilecek olup bu durumdan kaçınmak amacıyla SRU'ların izlenmesi gereklidir.

Yılda 20 000 ton kapasiteye sahip SRU'nun tipik emisyonları ve yan gereksinimleri Tablo 4.84 ve Tablo 4.85'te özetlenmektedir.

Tablo 4.84: 20 000 yıl/ton kapasiteli SRU'nun tipik emisyonları

Tip	Kaynak	Debi	Bileşim min./maks.	Açıklamalar
Hava emisyonları: CO ₂ , SO ₂ , NO _x	Çıkış gazı yakma fırını	SRU'ya giden toplam H ₂ S yükünün %0,2'si	SO ₂ : 1 500 mg/Nm ³ NH ₃ 'ün mevcut olması sayesinde katalitik olmayan DeNO _x ing meydana gelmektedir.	Salınan SO ₂ miktarı toplam kükürt üretimine ve genel kükürt geri kazanımına veya dönüştürmesine bağlıdır
Sıvı atıklar:	Çıkış gazı SWS'indeki su için ayırma tankı	0,02 m ³ /s	H ₂ S: 50 mg/l; Fenol: 100 mg/l; NH ₃ : 2 000 mg/l	SWS'de artırılacaktır
Katı atık:	SRU katalizöründe harcanan	Tesise özgü	Katalizör bileşimine bağlı olarak büyük oranda Al ₂ O ₃	

Tablo 4.85: Tipik yardımcı madde tüketimi

Yakıt (MJ/t)	Elektrik (kW/t)	Üretilen buhar (kg/t)	Soğutma suyu (m ³ /t, ΔT=10 °C)
1 000 – 1 600	60 – 75	1 500 – 2 000	0 – 20

H₂S yoğunluğunun kararlı alev elde edilemeyecek denli düşük olduğu bazı durumlarda SRU'nun doğal gazı veya yakıt gazını birlikte yakmak için pilot alevine ihtiyacı vardır.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir. Besleme gazlarının hacmen %20-100 oranındaki geniş H₂S aralığı için arıtılmasına olanak tanıyor olmaları nedeniyle oksijen zenginleştirme teknolojileri (ör. OxyClaus prosesi) tesis esnekliğini artırmaktadır. Geçici olarak yüksek, düşük veya değişen miktarlardaki hidrojen sülfürün havadan oksijene yönelik ve tersine değişen otomatik işletimle elleçlenmesi mümkündür. Tepkime fırını sıcaklığının 1 350 °C'nin üzerinde olması, kalma süresinin yeterli olması ve brülör tasarımının uygun olması koşuluyla yüksek hidrokarbon içerikleri de işlenebilir ve acı su sıyrıcısı çıkış gazlarında yer alan amonyağın neredeyse tamamen yanması sağlanabilir.

Ekonomi

Tablo 4.86: Mevcut iki evreli 100 ton/gün SRU'ya ilişkin iki tipik yükseltme projesinin maliyet örnekleri

Yükseltme projesi	Tesis büyüklüğü aralığı	Yaklaşık sermaye maliyeti (Milyon AVRO, kurulu halde)	Yaklaşık yıllık işletme maliyeti (Milyon AVRO)
SRU'nun işleme kapasitesinin günde 100 tondan 170 tona çıkaracak biçimde O ₂ zenginleştirilmesi ile yükseltilmesi ⁽¹⁾	100 t/g	2,1 – 5,3	1,6 (oksijen tüketimi)
3üncü evre Claus reaktörünün ilavesi ⁽²⁾	100 t/g	2,0 - 3,0	0,1

(1) 1998 yılının fiyatlarına dayalı olarak çalışma sahası sınırı maliyetleri vardır ve ekipman, lisans ücretleri, temeller, montaj, mevcut tesise yapılacak bağlantılar ve hizmete alma gibi kalemleri içermektedir. Bunlar sadece temsili maliyet rakamlarıdır. Yerleşim planı, kullanılabilir boş alan ve mevcut tesis üzerinde yapılacak tadilat gibi sahaya özgü faktörler önemli bir etki yaratabilecektir. Bazı durumlarda, bu faktörlerin maliyetleri yaklaşık %50 oranında artırması beklenebilir.

(2) Proses kapasitesi: 30 000 t/yıl kükürt üretimi. Arıtılacak gazın hacmi: 60 milyon m³/yıl. İlk kirletici yoğunluğu: 34 000 mg SO₂/m³ (%1,2 molar veya hacmen %2,3, geri kalanı hava olarak görülmektedir) – 1998 yılı fiyatlarıyla.

SRU'larla ilgili maliyetlere dair ek bilgiler için ayrıca bkz. Tablo 4.94.

Uygulamanın itici gücü

Kükürt emisyonlarının azaltılması.

Örnek tesisler

Piyasada bu prosesin beşten fazla lisans sahibi mevcuttur. Claus prosesi rafineri sektöründe yaygın olarak uygulanmaktadır. Avrupa'da en çok iki evreli Claus prosesi kullanılmaktadır. Dünyada ise 35'ten fazla oksijence zengin (OxyClaus) sistemi (4-270 ton/gün) kullanılmaktadır.

Referans literatür

[25, Pham ve ark. 2009], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [165, Ademe 1999], [166, CONCAWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [201, Manduzio 2000], [261, Criterion 2006].

4.23.5.2.2 Artık gaz arıtma birimleri (TGTU)

Tanım

Şu an itibarıyla hidrojen sülfid gaz akışlarındaki kükürdün giderilmesinde kullanılan yöntemler tipik olarak iki prosesin bir birleşimidir: Claus prosesi (bkz. Madde 4.24.5.2.1) ve bunu izleyen artık gaz temizleme ya da arıtma birimi (TGTU). Claus prosesi tek başına gaz akışındaki hidrojen sülfidin yaklaşık %94-96'sını (2 evreli olarak) veya %96-98'ini (3 evreli olarak) giderebildiğinden, ilave sülfür geri kazanımında TGTU prosesleri kullanılmalıdır.

Doğalgaz ve/veya rafineri kaynaklarından sağlanan kükürt bileşiklerinin geri kazanımını artırmak için TGTU'lara yönelik çok sayıda proses geliştirilmiştir. En sık olarak işletilen TGTU prosesleri (bkz. Şekil 3.36, Madde 3.23.2), uygulanan ilkelere göre kabaca aşağıdaki dört kategoriye ayrılabilirler:

- Doğrudan kükürt olarak oksitleme,
- Claus tepkimesinin sürdürülmesi,
- H₂S olarak indirgenme ve bu H₂S'den kükürdün geri kazanımı,
- SO₂ olarak oksitleme ve SO₂'den kükürdün geri kazanımı,

4.23.5.2.2.1 Doğrudan kükürt olarak oksitleme.

Bu proseslerin temel adımı katı katalizörde gerçekleştirilmektedir. Özellikle de:

- **PROCLAUS** ibaresi Parson RedOx Claus'u ifade etmektedir. Bu, üç ilave evreyi içeren kuru katalitik bir prosestir (bir indirgeme ve iki oksitleme). İlk evrede SO_2 'nin elementsel sülfüre indirgenmesi için ABD Lawrence Berkeley Ulusal Laboratuvarı tarafından geliştirilen oldukça seçici bir katalizör kullanılmaktadır. İkinci evrede ise, kalan H_2S daha sonra diğer oldukça özel bir katalizörün varlığı altında elementsel kükürt oluşturmak üzere oksitlenmektedir. Geri kalan kısım termal oksitleyiciye gönderilir.
- **SUPERCLAUS** bu kategorinin açık ara farkla en çok kullanılan prosesidir. Şu iki ilkeyi esas almaktadır: i) Claus artık gazındaki SO_2 içeriğini en aza indirmek ve hava oranı kontrolünü basitleştirmek ve daha esnek hale getirmek için Claus tesisini fazlalık durumundaki H_2S ile işletmek ve ii) Claus artık gazında kalan H_2S 'yi su buharı ve fazla oksijen varlığında verimli bir şekilde sadece elementsel kükürde dönüştüren özel bir katalizör aracılığıyla seçici olarak oksitlemek. Bu tepkime, geleneksel Claus birimindeki iki veya üç reaktörün sonrasında yer alan özel bir dönüştürücüde (oksitleme reaktörü) gerçekleşmektedir. Kullanılan katalizör, demir oksit ve krom oksit katmanlarıyla kaplanmış alüminyum esaslı bir katalizördür.

4.23.5.2.2.2 Claus tepkimesinin sürdürülmesi

Bu prosesler, sıvı haldeki yoğunlaşma noktasının altındaki koşullarda standart Claus katalizörlerinden veya uçucu olmayan bir organik çözücünden oluşan bir yatak üzerinde gerçekleşir. Özellikle de:

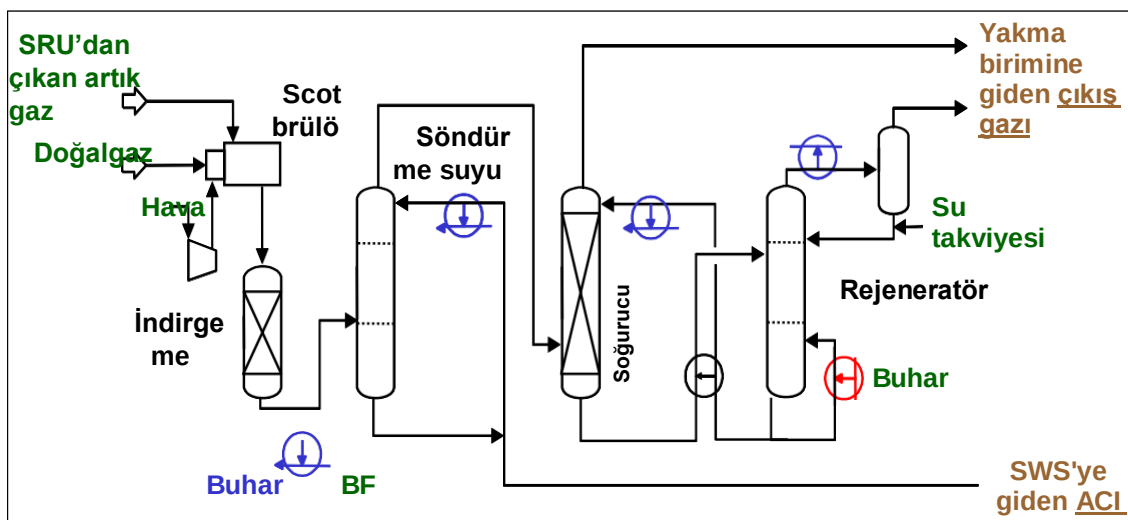
- **CBA** (soğuk yatak absorpsiyonu) prosesi, kükürt yüklü katalizör yatağının rejenerasyonunu gerçekleştirmek için Claus prosesine özgü olan kızgın proses akışı kullanması dışında Sulfreen prosesine çok benzemektedir. Kızgın proses akışı, birinci Claus reaktörünün atıksuyunun bir parçasıdır. Claus konvertörlerinin sayısına bağlı olarak çeşitli konfigürasyonlar mevcuttur.
- **CLAUSPOL**, artık gazın bir çözücü (polietilen glikol) ile temas ettirildiği ve H_2S ve SO_2 tepkimesinin H_2S ve SO_2 için çözücü olan ancak sıvı kükürt için çözücü olmayan çözünmüş bir katalizör (sodyum salisilat gibi inorganik bir asidin sodyum tuzu) tarafından katalize edildiği bir prosestir. Bu nedenle Claus tepkimesi düşük sıcaklıklarda (120°C) devam edebilmektedir ve üretilen kükürt çözünmediği ve ayrıştığı için tepkime ortamından uzaklaştırıldıkça daha da sağa geçiş yapmaktadır.
- **SULFREEN**, Claus tepkimesinin genişletilmesine, yani H_2S 'nin S'ye katalitik oksidasyonuna dayalı olan kuru yataklı, yoğunlaşma noktasının altındaki bir absorpsiyon prosesidir. Bu proses, temel olarak Claus reaktörleriyle seri halde iki (bazen büyük kapasiteye sahip tesisler bakımından üç) Sulfreen reaktöründen oluşmaktadır. Katalizör olarak aktif alüminyum kullanılır. Katalizör üzerinde biriken kükürdün etkinliğinin azalması nedeniyle rejenerasyon gereklidir. Sıcak rejenerasyon akışından gelen kükürt özel bir yoğunlaştırıcı içinde yoğunlaştırılır. Çeşitli varyasyonları kullanılmaktadır.
 - $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$ oranının daha kesin biçimde ayarlanması amacıyla **HydroSulfreen** prosesinde ek olarak, aktif titanyum oksit Claus katalizörü yardımıyla COS ve CS_2 'nin sulu ayrışım yoluyla H_2S 'e dönüştürülmesine yarayan ilk Sulfreen reaktöründen önce bir dönüştürme adımı bulunmaktadır. Claus tepkimesi HidroSulfreen reaktörü içinde gerçekleşmekte olup oluşan kükürt özel bir yoğunlaştırıcı içinde yoğunlaştırılır.
 - **DoxoSulfreen** konsepti iki ana fikre dayalıdır: yukarı yönlü üniteler Claus oranını korumak için gerekli miktara kıyasla biraz fazla H_2S elde edilecek biçimde çalıştırılır ve böylece konvansiyonel Sulfreen katalizöründe yaklaşık olarak tam bir SO_2 dönüşümü gerçekleşir; ve sonra da artı kalan H_2S oksitlenerek doğrudan doğruya elementsel kükürde dönüştürülür.

- **MAXISULF**, temel olarak açık rejenerasyon döngüsüne sahip tek evreli (bir adet emici, bir adet rejeneratör) bir birimi içeren basitleştirilmiş bir sülfreen prosesidir. Rejenerasyon gazı, Claus artık gazı ile birlikte emiciye beslenir.

4.23.5.2.2.3 H₂S olarak indirgeme ve H₂S'den kükürdün geri kazanımı,

Kükürdün geri kazanımı, yukarı akış Claus ünitesine geri dönüşüm için amin yıkama işlemleri ile gerçekleştirilebilir. Özellikle de:

- **FLEXSORB** prosesi Exxon Mobil tarafından MDEA amin arıtma prosesine alternatif olarak geliştirilmiştir. Kükürt bileşiklerinin H₂S'ye dönüştürülmesi gerçekleştirildikten sonra artık gazdan H₂S'yi gidermek için özel bir çözelti kullanılır. Soğurulan H₂S, kükürt geri kazanımı için Claus tesisine geri dönüştürülür.
- **HCR** (Yüksek Claus Oranı) prosesi doğrudan SCOT'tan türetilmiş ve Siirtec Nigi tarafından projelendirilmiştir.
- **RAR** (İndirgeme, absorpsiyon, geri dönüştürme) prosesi, sade MDEA veya özel olarak formüle edilmiş MDEA esaslı çözeltilerin kullanımına izin veren bir MDEA indirgeyici arıttır. Başlangıçta Claus artık gazının arıtılması için tasarlanmıştır, ancak normal Claus birimleri aracılığıyla doğrudan işleme için çok seyreltilmiş veya fazla kontamine olan diğer, daha karmaşık, hidrojen sülfür içeren gaz akışlarına da uygulanabilmektedir.
- **SCOT** (H₂S Yıkama) bu kategorinin açık ara farkla en çok kullanılan prosesidir. SCOT, Shell Claus çıkış gazı arıtması anlamına gelmektedir. Şekil 4.54'te görüldüğü gibi, H₂S yıkama prosesinin altında yatan kavramlar şunlardır:
 - Tüm kükürt bileşiklerinin, indirgeyici gaz ilavesiyle 300 °C'de bir kobalt-molibden katalizöründen geçirilerek hidrojenlenmesi ve H₂S olarak sulu ayrışımı,
 - H₂S'nin bir amin çözeltisi (genel amin veya özel amin) tarafından absorpsiyonu,
 - amin çözeltisinin rejenerasyonu ve H₂S'nin ön Claus tepkime fırınına geri dönüşümü.
- **BSR** (Beavon Kükürt Giderimi) proses grubu, ilk adımda kükürt bileşiklerinin katalitik olarak (kobalt-molibdat esaslı) yüksek sıcaklıkta (300 - 400 °C) bir hidrojenleme/sulu ayrışım tepkimesi yoluyla H₂S'ye dönüştürüldüğü prosestir. İkinci adımda, H₂S kimyasal bir çözelti (ör. amin prosesi) veya başka bir artık gaz prosesi ile giderilir.



Şekil 4.54: Artık gaz SCOT biriminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi

Kükürdün geri kazanımı, örnekleri aşağıda verilen diğer geri kazanım prosesleriyle gerçekleştirilebilir:

- **LO-CAT** prosesi, H_2S 'yi dönüştürmek için şelatlı demir çözeltinin kullanıldığı sıvı redoks sistemidir. Absorpsiyon ve rejenerasyon bir merkezi kuyu ve havayla havalandırmanın gerçekleştirildiği dış alan olmak üzere iki kısma ayrılan tek bir tank içinde gerçekleşmektedir. Merkezi kuyunun amacı yan ürün (ör. tiosülfat) oluşumunu en aza indirmek için sülfid iyonları havadan ayırmaktır. Merkezi kuyuyla dış alan arasındaki havalandırma (ve dolayısıyla da yoğunluk) farklılığı spesifik bir pompaya ihtiyaç duyulmaksızın solüsyonun absorpsiyon ve rejenerasyon alanları arasında devridaim yapması için yeterli bir itici güç sağlamaktadır. Bu son proses planına 'aerobic unit (oksijenli birim)' adı verilmekte olup H_2S ile kontamine olmuş havanın arıtılmasında kullanılmaktadır. Tüm tepkimeler aynı tank içinde gerçekleşmekte olup bu esnada yan ürün oluşumu artmakta olsa da sermaye maliyeti azalmaktadır.
- **MODOP** veya **BSR/SELECTOX** proseslerinde H_2S 'nin indirgenmesinden sonra doğrudan oksitleme kullanılmaktadır.

4.23.5.2.2.4 SO_2 olarak oksitleme ve SO_2 'den kükürt geri kazanımı

Bu proseslerde aşağıdakilerden biri kullanılmaktadır (daha fazla bilgi için ayrıca bkz. Madde 4.23.5.4, kükürtdioksit azaltımı teknikleri)

- Sodyum sülfidin baca gazlarında bulunan SO_2 ile tepkimeye girdiği **WELLMAN-LORD** prosesinde sodyum bisülfid oluşmaktadır. Derişik çözelti toplanır ve rejenerasyon için buharlaştırılır. Rejenerasyon adımı, buhar kullanılarak sodyum bisülfid parçalanır ve baca gazlarına geri dönüştürülmek üzere sodyum sülfid açığa çıkar.
- Kükürt türlerinin yakılarak SO_2 'ye dönüştürüldüğü ve daha sonra fiziksel bir çözücüde soğurulduğu, çözücüden sıyrıldığı ve havadaki oksijenin yerini almak ve Claus fırın ünitesinin sülfür kapasitesinin artırılmasına katkıda bulunmak için Claus tesisine geri gönderildiği süreç **CLINTOX** prosesidir.
- **LABSORB** prosesi, SO_2 'yi sodyum bisülfid olarak yakalamak için kostik soda ve fosforik asit içeren bir soğurucu çözeltinin kullanıldığı bir absorpsiyon/rejenerasyon döngüsüne dayanmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Artık gaz arıtma birimleri H_2S 'nin genel geri kazanımını artırmakta ve rafineriden kaynaklanan kükürt emisyonlarını azaltmaktadır. Örneğin, bir rafineride iki evreli Claus reaktörüne sahip 100 ton/gün'lük SRU varsa, bu SRU günde yaklaşık 5 ton (1 750 ton/yıl) kükürt yayacak ve büyük olasılıkla sahanın başlıca SO_2 emisyon kaynaklarından biri olacaktır. Böyle bir rafineriye artık gaz temizleme prosesi dahil edilirse, kükürt emisyonları günde 0,5 tona düşürülebilir ve bu rakam ise kükürt geri kazanım ünitelerinden kaynaklanan kükürt emisyonlarında %90'lık bir azalmaya karşılık gelir ve yılda 1 575 ton SO_2 tasarrufu sağlar.

Tablo 4.87'de bu maddede ele alınan artık gaz arıtma işlemlerinden bazılarının beklenen toplam kükürt geri kazanım verimi, elde edilen ilave geri kazanılmış kükürt ve yakma sonrası kuru bazda kükürt emisyonu (SO_2 türleri şeklinde) gösterilmektedir.

Tablo 4.87: Çeşitli TGTU proses ve konfigürasyonları için beklenen SRU performansları

Başlangıçta iki evreli Claus ile teçhiz edilmiş olan genel 100 t/gün SRU için:	Beklenen kükürt geri kazanımı verimi ⁽¹⁾	Beklenen ilave kükürt geri kazanımı ⁽²⁾	Yakma adımı (%3 O ₂ içeriği - kuru bazda) sonrasındaki gösterge SO ₂ yoğunluğu ⁽³⁾
Eklenen proses:	(%)	ton/gün	mg/Nm ³
Temel (iki evreli Claus)	95 – 96	-	31 000 – 38 000
+ 3üncü evre Claus	96 – 98	1,00 - 2,00	16 000 – 31 000
+ 3üncü evre Claus ve Selectox	97	YOK	24 000
I. Doğrudan kükürt olarak oksitleme			
+ PRO Claus	99,5	4,10	4 000
+ SuperClaus	98 – 99,3 ⁽⁴⁾	2,77	5 700 – 16 000
II. Claus tepkimesinin sürdürülmesi/Yoğuşma noktasının altında			
+ CBA (soğuk yataklı absorpsiyon)	99,3 – 99,4	3,65	5 000 – 5 700
+ Clauspol ⁽⁵⁾	99,5 - 99,9		800 – 4 000
+ Clauspol II ⁽⁶⁾	99 – 99,8	3,75	1 600 – 8 100
+ Sulfreen	99 – 99,2	3,56	6 500 – 8 100
+ 3üncü evre Claus + Sulfreen	99,2 - 99,5		4 100 – 6 500
+ DoxoSulfreen ⁽⁷⁾	99,8 - 99,9	4,04	800 – 1 600
+ HydroSulfreen ⁽⁸⁾	99,5 - 99,7		2 500 – 4 100
+ Maxisulf	98,5		12 500
+ 3üncü evre Claus + Maxisulf	99,0 - 99,5		4 000 – 8 100
III. H₂S olarak indirgeme ve H₂S'den S geri kazanımı			
+ Flexsorb	99,9	4,10	800
+ RAR	99,9	4,10	800
+ SCOT (amin esaslı proses)	99,5 - 99,95	YOK	400 – 4 100 ⁽¹⁰⁾
+ LO-CAT II ⁽⁹⁾	99,99	4,16	90 ⁽¹⁰⁾
+ Beavon (BSR)	99,5 - 99,9	YOK	800 – 4 100 ⁽¹⁰⁾
IV. SO₂ azaltımı			
Yıkama teknikleri	99,9		800 ⁽¹⁰⁾
Kükürt geri kazanım veriminin başlıca kaynağı: [131, Ballaguet et al.2006], [76, Hidrokarbon işleme 2011] (1) Tüm arıtma dizisi için (SRU + TGTU). (2) Yalnızca TGTU adımı için. (3) Ek 8.6'da açıklanan hesaplamayla; Ek B: Yakma adımı sonrakı SO ₂ yoğunluğu, yakıt gazı/asit gaz oranına bağlıdır (FG/AG; SRU konfigürasyonuna ve işletim parametresine özgüdür). Örneklendirme amacıyla %4 oranındaki FG/AG oranı için hesap yapılmıştır. (4) Sağlayıcıdan alınan değerler. Üst seviye, garanti edilen azami değerdir. (5) Uygulanabilirlik bilgileri altındaki mevcut maddeye bakın. (6) Üst seviye için, COS ve CS ₂ 'nin katalitik evreyle 300 ppmv S'ye kadar hidrolize edilmesi gerekir. (7) Sulfreen reaktörleri, sulu ayrışım bölümü ve DoxoSulfreen reaktörleri. (8) Sulfreen reaktörleri ve sulu ayrışım bölümü. (9) LO-CAT II artık gazı yakılamadığından, kükürt H ₂ S türleri şeklini almaktadır. (10) Bu teknik için yakma adımı sistematik olarak gerekli olmayabilir.			

Çapraz-medya etkileri

Yukarıda da belirtildiği üzere, SO₂'nin indirgenmesi CO₂ emisyonunda artışa yol açmaktadır (bkz. Madde 4.23.5.2.1'de verilen Tablo 4.83). Örneğin, artık gaz arıtmanın uygulanması sonucunda %96 oranında SO₂ azalması meydana gelecektir (üç reaktörlü seçeneğe kıyasla), ancak CO₂ %112 oranında yükselecektir. Mesela, üç reaktörlü 100 ton/gün kükürt kapasiteli Claus tesisiyle ilgili olarak TGTU uygulamasında SO₂ emisyonları 0,1 ton/gün seviyesine düşecektir, ancak buna mukabil CO₂ emisyonları 18 ton/güne yükselecektir.

Tablo 4.88: TGTU'nun bir bölümüyle ilişkili çapraz-medya etkileri

20 000 ton/yıl SRU/TGCU'ya dayalı emisyonlar				
	Kaynak	Debi	Bileşim min./maks.	Açıklamalar
Atıksular	SRU çıkış gazına ait söndürme sütunundan gelen acı su	1 m ³ /ton S üretilir (2 m ³ /s)	H ₂ S: 50 mg/l; Fenol: 100 mg/l; NH ₃ : 2 000 mg/l	SWS'de artırılacaktır
Atık: SCOT	Harcanan TGTU katalizörü	Rejenerasyon ve bertaraf 20 – 100 ton/yıl	2 – 8 % Ni/Mo on Al ₂ O ₃ , S: %5 – 15; Kok: %10 – 30	Harcanan Claus katalizörü piroforiktir ve N ₂ ile tahliye edilmesi gerekir.

Operasyonel veriler

TGTU ile ilişkili SRU'dan elde edilen fiili kükürt geri kazanım verimi besleme bileşimine, katalizör çalışma süresine (katalitik oksidasyon TGTU için) ve çalışma sırasındaki kademeli kirlenmeye bağlıdır. Tablo 4.89 için 2004 ve 2008 yılları arasında 40'tan fazla Avrupa rafinerisinde yapılan gerçek kükürt geri kazanım ölçümleri esas alınmıştır. Ölçüm kampanyaları, katalizör döngüsünün çeşitli zamanlarında sınırlı bir süre boyunca (1 - 2 gün) gerçekleştirilmiştir ve böylece çok çeşitli birimin çalışma koşullarını ve katalizör kullanım ömrü durumlarını yansıtmaktadır.

Tablo 4.89: Ana TGTU kategorilerinin beklenen geri kazanım verimleri

TGTU kategorileri	Veri setlerinin sayısı	Tüm SRU+TGTU'nun günlük ortalaması olarak % geri kazanım verimi (dönüştürülen H ₂ S %'si)		
		Gözlemlenen aralık	Medyan	Tipik
Katalitik doğrudan oksidasyon	26	95,5 - 99,3	98,5	98 – 99
Yoğuşma altı noktası	16	98,0 - 99,8	99,4	99 – 99,5
Amin esaslı	19	98,7 - 99,99	99,9	99,5 - 99,95
Kaynak: CONCAWE				

Beş Alman rafinerisindeki sekiz adet SRU'ya ilişkin diğer bir saha verisi geri kazanımı seti Tablo 4.90'da verilmektedir.

Tablo 4.90: 5 Alman rafinerisinde TGTU sonrasında ölçülen kükürt geri kazanımı aralığı

Rafineri / tesis numarası	TGTU prosesi	Kükürt kapasitesi (ton/gün)	İşletme kademesi (ton/gün)	Ölçülen % geri kazanım verimi ⁽¹⁾
Ref 2 –Claus 1	Yakma	34,7	18,1	98
Ref 3 –Claus 1	Yakma	16	YOK	98
Ref 3 –Claus 2	Yakma	17	YOK	98
Ref 1 –Claus 1	Sulfreen	55	26,4	99,6
Ref 4 –Claus	Sulfreen	69,9	55,2	99,5
Ref 1 –Claus 2	SCOT	170	YOK	99,9
Ref 5 –Claus	SCOT	128,6	80	99,7
Ref 2 –Claus 2	Clauspol II	33,6	10,2	98,8
(1) Verim olarak tahmin edilen = 1-SER (kükürt emisyon oranı). Günlük ortalama. YOK: mevcut değil.				
Kaynak: TWG 2010-DE				

Uygulanabilirlik

TGTU'lar hem yeni hem de mevcut tesislere uygulanabilir. Kombine Claus/artık gaz arıtma birimlerinin kapasiteleri günde 2 ton ila 2 000 tonun üzerindeki kükürt arasında değişmektedir. Bununla birlikte, bu tür birimlerin kapladığı alan önemli olabilir. Örnek olarak, üçüncü bir Claus evresi ve bir Sulfreen Maxisulf TGT içeren yeni bir TGT birimi (540 ton/gün gaz arıtma kapasitesi - 10 ton/gün kükürt geri kazanımı) 2008 yılında bir Fransız sahasında inşa edilmiştir ve 960 m²'lik bir alanı kaplamaktadır.

Sodyum tuzu çökeltilerinin ve oldukça aşındırıcı bileşenlerin (doğal SO_3 ve NH_4HSO_4) oluşumunu destekleyen yan tepkimeler nedeniyle iki Clauspol biriminin düşük kullanım faktörü (% 0 - 25) ile ilgili önemli zorluklar bildirilmiştir. Ayrıca, temizlik ve bakım amaçlı duruşlarda kükürt ve PEG (DCO 200 g/l) ile kontamine olan büyük miktarlarda yoğun kirli atık su açığa çıkmaktadır.

Ekonomi

Tablo 4.91'de kükürt geri kazanım verimi hedefine ve arıtma kapasitesine bağlı olarak yeni bir SRU veya mevcut bir SRU'nun iyileştirilmesine yönelik maliyet tahminlerini verilmekteyken, Tablo 4.92'de iki evreli Claus temel durumuna göre ana TGT seçeneklerinin ana kategorilerine ilişkin göreceli bir sermaye maliyeti karşılaştırması sunulmaktadır.

Tablo 4.91: Yeni SRU'lar ile SRU yükseltmesinin arıtma kapasitesine göre maliyet örnekleri

Geri kazanım verimi hedefi	Tesis büyüklüğü aralığı	Yaklaşık sermaye maliyeti (Milyon AVRO, kurulu halde)	Yaklaşık yıllık işletme maliyeti (yılda Milyon AVRO)
>%95,8 elde edilmesi için ilave 3. evre Claus + TGTU (Maxisulf)	540 ton/gün	31 (2008)	YOK
>%99,5 elde edilmesi için mevcut SRU'nun üzerindeki yeni Sulfreen TGT (Sulfreen)	175 ton/gün	18 (2006)	YOK
>%95,8 elde edilmesi için ilave 3. evre Claus + TGTU (Superclaus)	210 ton/gün	26 (2005)	600 000 (2005)
>%99 S geri kazanımı elde edilmesi için TGTU dahil yeni SRU (1998)	50 ton/gün 100 t/g 250 ton/gün	12 19 35	YOK
Mevcut SRU geri kazanımının %99'a çıkarmak için artık gaz arıtma birimi (1998)	50 ton/gün 100 t/g 250 ton/gün	1,6 2,1 2,9	YOK
Mevcut SRU geri kazanımının %99,8'e çıkarmak için artık gaz arıtma birimi (1998)	50 ton/gün 100 t/g 250 ton/gün	3,5 4,4 6,3	YOK
Ekipman, lisans ücretleri, temeller, montaj, mevcut tesise yapılacak bağlantılar ve hizmete alma da dahil olmak üzere çalışma sahası sınırı maliyetleri vardır. Bunlar sadece temsili maliyet rakamlarıdır. Yerleşim planı, kullanılabilir boş alan ve mevcut tesis üzerinde yapılacak tadilat gibi sahaya özgü faktörler önemli bir etki yaratabilecektir. Bazı durumlarda, bu faktörler maliyetleri yaklaşık %50 oranında artırabilmektedir.			

Tablo 4.92: Mevcut 100 yon/gün SRU kapasitesinin yükseltilmesi için nispi sermaye gideri

SRU yükseltme teknolojisi seçeneği	2009 yılındaki nispi sermaye gideri (%)
İki evreli Claus	100
İki evreli Claus + 3. evre Claus	109
İki evreli Claus + yoğunlaşma noktasının altındaki TGT (ör. CBA)	120
İki evreli Claus + katalitik doğrudan oksitlemeli TGT (ör. SuperClaus)	130
İki evreli Claus + gelişmiş Sulfreen TGT	140
İki evreli Claus + amin esaslı TGT	194
(1) Acı su sıyrıcısından gelen %20 gaz ve %80 asit gazı akışı (%95 H_2S) ile beslenen günde 100 ton SRU'ya dayalı olarak (%56 H_2S , %43 NH_3).	

Kaynak yönündeki kükürt birimine yapılan atıf gösterge niteliğindedir ve bu tür bir karşılaştırmanın literatürdeki genel sunulma şekline karşılık gelmektedir. Bir kükürt biriminin sermaye gideri +/- %30 oranında dalgalanabileceğinden, bu karşılaştırma diğer çalışmalarla kıyaslanırken dikkatli olunmalıdır.

Farklı tipteki Claus tesislerinin çeşitli tekniklerle yükseltilmesine ilişkin maliyet-etkinlik örnekleri Tablo 4.94'te gösterilmektedir.

Toplam maksimum kapasitesi 15,2 ton/saat (44 000 Nm³/s) olan iki Hydrosulfreen birimi için işletme maliyetlerine ilişkin tahminler Tablo 4.93'te verilmiştir. Maliyetler her bir birim için %82'lik bir kullanım faktörü bağlamında verilmiştir.

Tablo 4.93: Hydrosulfreen TGT biriminin ayrıntılı işletme maliyetleri

	Tüketim	Maliyet (EUR/s)
Katalizör ve yan gereksinim tüketimi		
Katalizör ve aktif karbon	5 yıllık kullanım ömrü (varsayılan)	9,13
Yakma tankına giden yakıt gazı	0,68 t/s	222,4
Yakma tankına giden yanma havası	17,32 t/s	10,8
LP Buharı	0,70 t/s	11,5
Kazan besleme suyu	8,81 t/s	26,4
Hava + azot	50 + 25 m ³ /s	1,7
Elektrik	330 kW kurulu	12,4
Toplam:		294,33
Yan gereksinim üretimi		
MP Buharı Üretimi	8,39 t/s	-143,7
LLP Buharı üretimi	2,90 t/s	-41,8
Toplam:		-185,5
Net maliyet:		109

Tablo 4.94: Kükürt geri kazanım birimlerindeki üç adet SO₂ azaltım tekniğinin ekonomisi - 7 SRU'dan oluşan bir örneklemden elde edilen maliyet-etkililik verileri

							Doğrudan kükürt olarak oksitleme (ör. SuperClaus prosesi)					Yoğuşma altı noktası (e.g. Sulfreen prosesi)				
							Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	S piyasa değeri €/t S	Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP	
2006'daki temel durum - Claus prosesi							%99	%7,4	%4 TEC/yıl	3,9 €/t S	160	%99,5	%7,4	%4 TEC/yıl	2,8 €/tFF	
Birim	Paralel dizilerin sayısı	Tasarlanana n S	Kullanım	Gerçek S	Yakma tankı t/yıl	S geri kazanımı verimi	S geri kazanımı verimi	Giderilen SO2 (Bazdan)	Toplam kurulum maliyeti (temelden)	Yıllık Hesaplanana Maliyet: Temelden SClaus'a	Maliyet-etkililik: Temelden SClaus'a	S geri kazanımı verimi	Giderilen SO2 (temelden)	Toplam kurulum maliyeti (temelden)	Yıllık Hesaplanan Maliyet: Temelden Sulfreen'e	Maliyet-etkililik: SClaus'tan Sulfreen'e
		ton/yıl	%	ton/yıl	ton/yıl	%	%	ton/yıl	M€	k€/yıl	€/t SO2	%	ton/yıl	M€	k€/yıl	€/t SO2
1	2	150 380	%58	87 833	1 313	%98,5	%99	843	26,1	3 243		346	%99,5	1 734	65,2	
2	1	36 500	%43	15 604	566	%96,	%99	808	8,4	959	1 185	%99,5	970	21,1	2 374	8 754
3	1	36 865	%38	14 186	233	%98,4	%99	176	8,5	1 009	5 715	%99,5	320	21,2	2 437	9 897
4	1	87 965	%58	50 819	513	%99,0						%99,5	513	35,8	4 184	8 152
5	1	26 280	%76	20 068	140	%99,3						%99,5	77	17,3	2 027	26 020
6	2	151 475	%28	42 116	420	%99,0						%99,5	414	65,5	7 548	18 203
7	3	237 250	%70	166 562	599	%99,6										
Amin esash (ör. SCOT tek dizisi)																
	Verim	ACC	Sabit OP	Değişken OP												
	%99,9	%7,4	%4 TEC/yıl	5,1 €/tFF												
Birim	S geri kazanımı verimi	Giderilen SO2 (temelden)	Toplam kurulum maliyeti (temelden)	Yıllık Hesaplanan Maliyet: Temelden Sulfreen'e	Maliyet-etkililik: Sulfreen'den SCOT'a											
	%	ton/yıl	M€	k€/yıl	€/t SO2											
1	%99,9	2 448	98,8	11 513	5 573											
2	%99,9	1 100	42,2	4 807	18 807											
3	%99,9	436	42,5	4 882	21 198											
4	%99,9	924	71,6	8 348	10 141											
5	%99,9	240	34,7	4 037	16 851											
6	%99,9	755	99,2	11 464	15 186											
7	%99,9	864	129,9	15 586	18 046											
Kaynak: [139, CONCAWE 6/11 2011]																

Uygulamanın itici gücü

Kükürt emisyonlarının azaltılması ve kükürdün geri kazanımı.

Örnek tesisler

Bu teknikler dünya genelindeki rafinerilerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Tablo 4.95: Dünyadaki ticari tesislerin yaklaşık sayısı

Teknik	Tüm dünyadaki tesislerin sayısı
Beavon kükürt indirgemesi (BSR)	>150 tesis
Clauspol	>50 ünite
Sulfreen/hydrosulfreen	Faaliyette olan >150 ünite
SuperClaus	>70 ticari tesis

Referans literatür

[33, Lurgi 2005], [36, CONCAWE n°4/09 2009], [76, Hydrocarbon processing 2011], [107, Kohl 1997], [131, Ballaguet ve ark.2006], [139, CONCAWE 6/11 2011], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [163, FWE 1999], [165, Ademe 1999], [166, CONCAWE 1999], [177, WRA 1999], [183, HP 1998], [200, Gilbert 2000], [224, Kerkhof 2000], [244, France 2001], [Soru Formu n°11, 14, 18, 28 (şartname ekleri)].

4.23.5.2.3 SRU çıkış gazının ıslak gaz yıkaması

Bu maddede sunulan SNO_x (kombine NO_x ve SO_x azaltım tekniği, bkz. Madde 4.23.8) veya gaz yıkama kulesi teknikleri gibi SRU çıkış gazının ilave artık gaz arıtması dışındaki teknikler kullanılabilir.

Tanım

İlave TGTU'ya alternatif olarak, bazı rafineriler SRU'larından kaynaklanan kükürt emisyonlarını azaltmak için rejeneratif olmayan veya rejeneratif gaz yıkama kulelerini kurmuştur.

- Bu uygulama için kullanılan rejeneratif olmayan gaz yıkama kuleleri; jet püskürtmeli Venturi, yüksek enerjili Venturi, magnezyum esaslı veya deniz suyu gaz yıkama kulesi gibi herhangi bir tipte olabilir. Uygulamaya alınan bir gaz yıkama kulesi türü, türbülanslı karışımı ve gaz asorpsiyonunu en üst düzeye çıkarmak amacıyla söndürme ve köpürme etkilerini arttırmak için özel teknolojiler içeren iki evreli bir kostik gaz yıkama kulesidir (DynaWave). Bu gaz yıkama kuleleri bir damlacık giderme bölümü ve isteğe bağlı olarak Brinks buğu gidericileri ile teçhiz edilmiştir.
- Sülfürik asit tesislerinde ve enerji santrali kazanlarında atık gazın kükürtsüzleştirilmesi için de kullanılan Cansolv teknolojisine dayalı bir rejeneratif gaz yıkama kulesi.

Elde edilen çevresel yararlar

DynaWave rejeneratif olmayan gaz yıkama kulesinin kükürt giderme verimliliğinin %99,99'un üzerinde olduğu bildirilmiştir. İlgili rafinerilerde SRU kükürt geri kazanımı/giderimi verimi %99,95 oranına ulaşmaktadır.

Çapraz medya etkileri

Su, ayıraç ve enerji tüketimi ihtiyacı.

Ekonomi ve operasyonel veriler

Mevcut değil.

Uygulanabilirlik

DynaWave rejeneratif olmayan kostik gaz yıkama kulesi 2004 yılından beri iki ABD rafinerisinde ve 2006 yılından beri de başka bir rafineride faaliyettedir.

Bir rejeneratif gaz yıkama kulesi 2006 yılında dört aylığına kurulmuş ve daha sonra teknik sorunlar nedeniyle kapatılmıştır (Cansolv bölümünden bağımsız olarak).

Uygulamanın itici gücü

Madde 4.23.5.2.2'de açıklandığı gibi TGTU, arıtma için SRU'ların ön ucuna geri dönüştürülen derişik H₂S akışı üretmektedir. Bu yaklaşım tipik olarak kükürt geri kazanım verimini artırırken, aynı zamanda Claus prosesi tarafından potansiyel olarak arıtılabilecek taze asit gazı miktarını azaltma eğilimindedir. Dolayısıyla, ek TGTU geri kazanım kapasitesinin yarattığı SRU kapasite düşüşünden kaçınmak için, küçük boyutlu veya kritik kapasiteli SRU'lar için rejeneratif olmayan yıkama tercih edilmektedir. Bu yaklaşımla, SRU'nun ön ucuna geri dönüştürülen derişik H₂S akışı söz konusu değildir.

Örnek tesisler

Sinclair Oil Corporation-Sinclair, Casper ve Tula rafinerileri (ABD). BP-Cherry Point rafinerisi (ABD).

4.23.5.2.4 Depolanın kükürdün gazsızlaştırılması

Tanım

Sıvı kükürdün depolanması ve taşınmasından kaynaklanan H₂S emisyonlarını azaltmak ve ürün kalitesini iyileştirmek için, kükürtteki H₂S ve polisülfid miktarı oksitleme veya uygun bir katkı maddesi ile artırılarak edilerek azaltılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Kükürt tanklarında gaz halde bulunan H₂S yoğunluklarının düşürülmesi, elleçleme sırasındaki hava salınımını azaltır ve operatör emniyetini artırır. Kükürt gazının giderilmesi için bir dizi teknik bulunmaktadır (SNEA veya Aquisulf, Shell, Exxon ve Texasgulf). Örneğin Aquisulf gazsızlaştırma işlemi ile sıvı kükürtteki artık H₂S 10 mg/kg'ın altına düşürülebilir.

Çapraz-medya etkileri

Belirli bir etki yoktur. Ayrıca, sıvı kükürtteki H₂S'nin azaltılması, oluşan kükürdün katılığı ve özellikle kükürdün sleyt mukavemeti üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir.

Operasyonel veriler

Mevcut değil.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Uygulamanın itici gücü

Sabit tankların ve nakliye tanklarının gaz halde ayrışan olan ve biriken H₂S'den kaynaklanan operasyonel tehlikelerin (toksikite ve patlayıcılık) ve çevresel rahatsızlıkların azaltılması.

Örnek tesisler

2005'in sonu itibarıyla kapasiteleri 20 - 3 600 ton/gün arasında değişen 50'den fazla Aquisulf kükürt gazsızlaştırma birimi faaliyettedir.

Referans literatür

[33, Lurgi 2005], [207, TWG 2001].

4.23.5.3 Hidrojen sülfürün ve hafif merkaptanın giderilmesi

Tanım

Bu sistem, demir bileşiklerinin (Fe_3O_4 ve Fe_2O_3) FeS_2 (pirit) oluşturmak için H_2S ile tepkimeye girdiği bir sabit yataklı ya da yığın tip granüler tepken madde ile çalışmaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar

Koku prosesleri ve düşük emisyon kontrolü özellikleri.

Uygulanabilirlik

Atık su sistemlerine, petrol tankeri havalandırma sistemlerine, petrol depolama ve nakliyesi ile bitüm tesislerine uygulanabilir. Yüksek merkaptanların ve dimetil disülfürün giderilmesi için koku kontrolüne yönelik son cıvalama gerekebilir.

Uygulamanın itici gücü

Koku prosesleri ve emisyon kontrolü özellikleri.

Örnek tesisler

Dünya çapında 1000'den fazla uygulama mevcuttur. Prosesler SulfaTreat adıyla tescillidir.

Referans literatür

[183, HP 1998]

4.23.5.4 Kükürt dioksit azaltım teknikleri

Rafineri baca gazlarında veya atık gazlarında bulunan SO_2 'de 1 500 – 7 500 mg/m^3 düzeylerinde azaltılmamış yoğunluklar bulunabilir. Baca gazı kükürtsüzleştirilmesi (FGD), bu gazlardaki SO_2 'nin giderilmesinde kullanılan bir tekniktir. FGD prosesleri çoğu zaman SO_2 'yi yakalayan ve katı bir ürüne dönüştüren bir alkalın sorbenti içermektedir. Farklı SO_2 giderim verimlerine sahip çeşitli FGD yöntemleri bulunmaktadır. Son yıllarda, soğurucu/yoğunlaştırıcı ortamın rejenere edildiği ve yeniden kullanıldığı çözücü/katalizör rejeneratif proseslerinde gelişmeler yaşanmıştır. Daha fazla bilgi CWW MET-Ref [6, COM 2003'te] bulunmaktadır.

SO_x gideriminde sadece rejeneratif yada rejeneratif olmayan tip sistemler mevcut olmakla da birlikte bu sistemler aynı zamanda eşzamanlı olarak toz ve NO_x gideriminde de kullanılmaktadır. Bu sistemler SO_2 giderimi (ör. ıslak gaz yıkama kuleleri) ve NO_x giderimi (ör. SCR) için ayrı birimlerden oluşan sistemlerle rekabet edebilecek seviyededir.

Rejeneratif olmayan proseslerine tanımı

Katkı Maddesi enjeksiyonu (AI) ve Kuru Püskürtü Soğurucusu (SD) Yaş Kireçtaşı Yıkama Kulesi (WS) ile aynı ilkeye göre SO_2 gideren yıkama prosesleridir. Bu proseslerde CA-esaslı sorbent ile tepkime gerçekleşiyor olmakla birlikte, yüksek dereceli bir alçı taşı yan ürünü üretilmesini içeren zorlaştırıcı gereklilikler (ör. önyıkama ve oksitleme) yer almamaktadır. Bu yan ürün bir sülfat, sülfat ve uçucu kül karışımı olup bununla ilgili yararlı uygulamalar ya çok azdır ya da mevcut değildir. AI-prosesi görece olarak düşük kükürt yüklerinde orta dereceli SO_2 giderimi sağlamaktadır. Fırında kuru bir sorbent enjekte edilmektedir. Kullanılan sorbent kireçtaşı ya da sönmüş kireçtir (küçük kazanlar için, baca gazı kanalına daha aktif sodyum bikarbonat (NaHCO_3) enjekte edilmektedir).

Deniz suyu yıkama prosesinde SO_2 'yi gidermek için deniz suyunda doğal olarak bulunan alkalın – bikarbonatlar kullanılmaktadır. Bu, yüksek giderim verimliliği için bir potansiyel anlamına gelir. Deşarj, deniz suyunun doğal bileşenleri olan sülfat ve klor iyonları içerecektir.

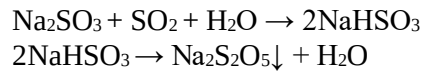
Walther (WA) prosesinde, SO_2 sulu bir amonyak enjeksiyonuyla soğurulmakta ve amonyum sülfite dönüştürülmektedir. Bunun ardından bu sülfat oksitlenerek sülfata dönüştürülmektedir. Yıkama bölümünden elde edilen amonyum tuzu çözeltisi bir buharlaştırma biriminde yoğunlaştırılmakta ve tanecikli yapıya getirilmektedir. Elde edilen nihai ürün pazarlanabilir bir gübredir.

Günümüzdeki yaş kireç taşı yıkama (WS) sistemleri çok daha fazla geliştirilmiştir ve önceki sistemlerden daha az karmaşıktır. Genellikle sorbent olarak bir kireç taşı/sulu bulamaç kullanılmaktadır. Alçı taşı, soğurma biriminin çamur havuzunda oksitleme (havalandırma) yöntemiyle üretilmektedir.

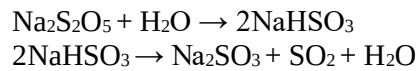
Rejeneratif proseslerine tanımı

Rejeneratif prosesler rafinerilerde SO₂ azaltımı için yaygın olarak uygulanmaktadır. Bunlardan ilki Wellman-Lord ve ardından geleni ise Cansolv ve Labsorb prosesidir.

Wellman-Lord (WL) en yaygın kullanılan rejeneratif prosestir. Bu proses, sodyum sülfid/bisülfid dengesine dayanmaktadır. Birinci adım, sodyum bisülfid (NaHSO_3) oluşturan bir sodyum sülfid sulu çözeltisinde SO_2 'nin soğurulmasıdır. Sıcaklığın düşürülmesiyle, sodyum bisülfid daha sonra çok daha düşük çözünürlüğü nedeniyle çökelen sodyum pirosülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) dönüştürülür:

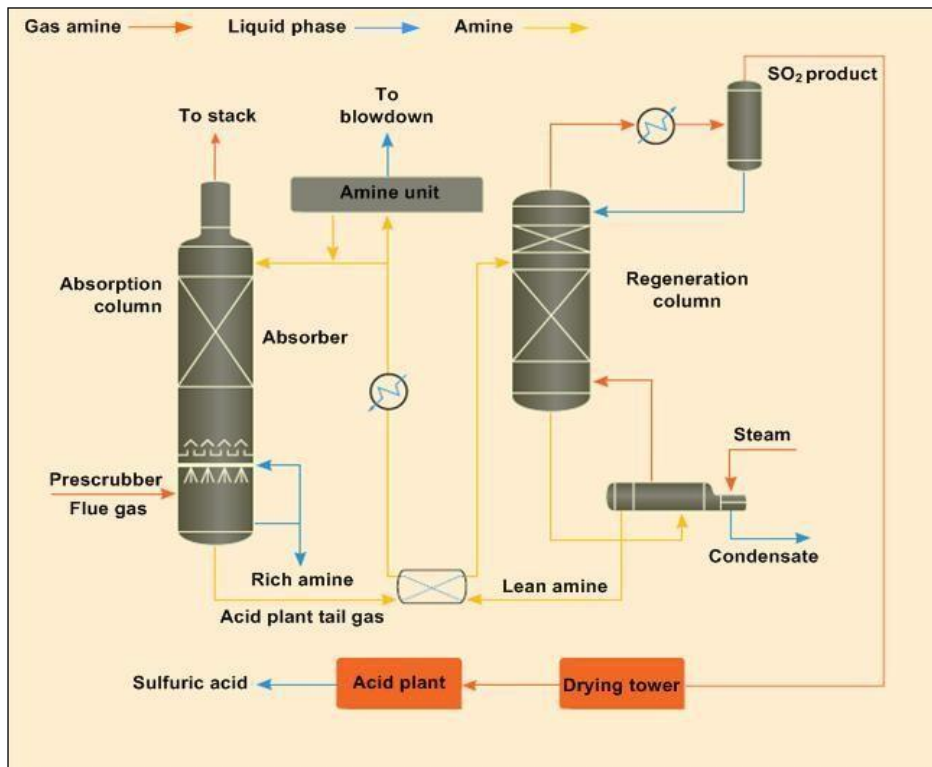


Bu çökeltinin suyla yeniden ısıtılmasıyla, ters tepkimeler gerçekleşebilir ve bunlar SO_2 'nin yeniden üretilmesine ve sodyum sülfidin prosese geri dönüştürülmesine olanak tanır.



Bu prosesin SRU artık gazlarının artırılması için uygulandığı ABD'deki petrol rafinerilerinde, üretilen SO₂ kükürt geri kazanım birimine geri gönderilmektedir.

Cansolv, kükürt dioksitin seçici olarak soğurulmasını sağlamak için sulu amin çözeltisinin kullanıldığı rejeneratif bir tekniktir. Artılacak gaz öncelikle bir sulu ön yıkayıcıda doyurulur ve ardından amin çözeltisiyle temas ettirilir. Amin çözeltisi buharlı sıyırma yoluyla rejenere edilir. Tuzların birikmesini önlemek için amin akımının saflaştırılması gerekir. Yıkama yan ürünü, buharlı sıyırma ile geri kazanılan ve suyla doyurulmuş SO₂ gazıdır.

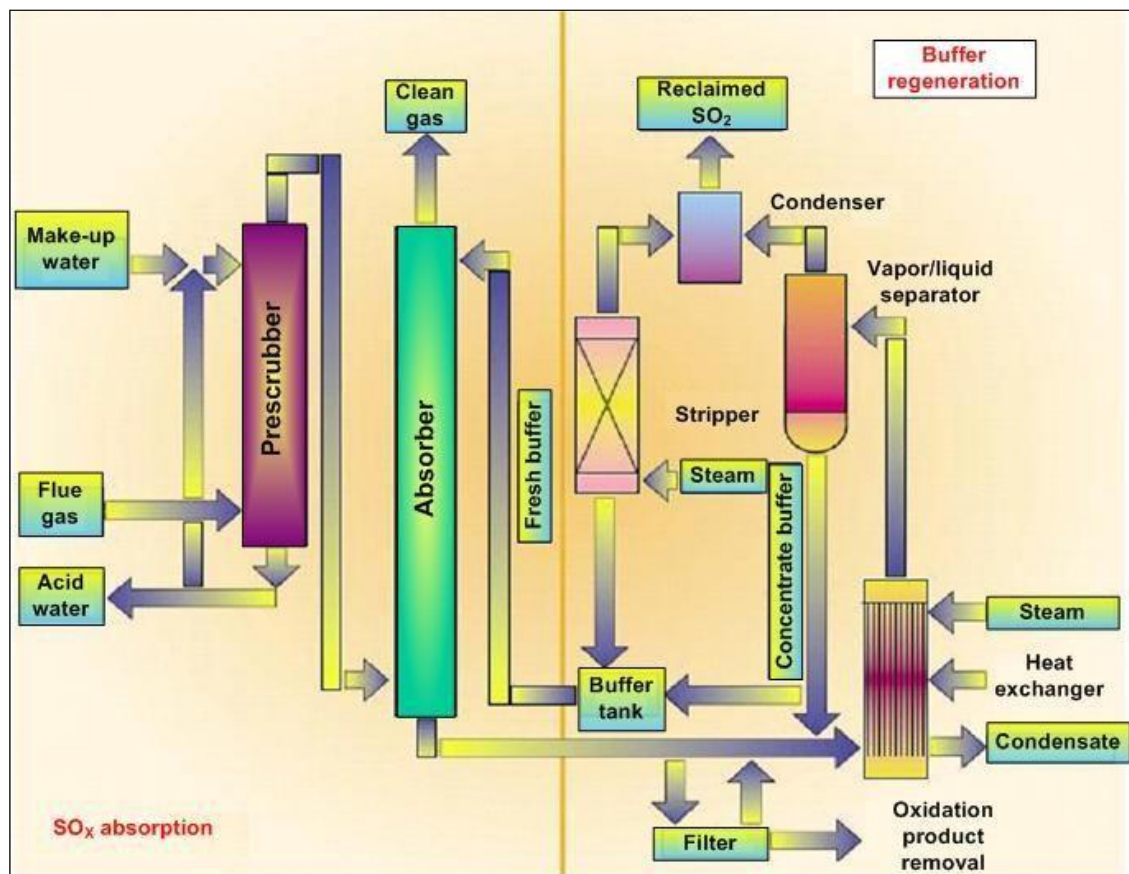


Şekil 4.55: Cansolv rejeneratif yıkama prosesine genel bakış

Labsorb, SO₂'nin absorpsiyonu için yıkama tamponu olarak sulu sodyum fosfat çözeltisi kullanılan rejeneratif bir yıkama prosesidir. Bir SRU veya sülfürik asit tesisine beslenebilecek olan >%90 yoğunluktaki SO₂ akışını üretir. Yıkama çözeltisi düşük basınçlı buhar kullanılarak rejenere edilir, bu da yıkayıcıdan kaynaklanan sıvı atıkların deşarjını neredeyse tamamen ortadan kaldırır. Aşağıdaki Şekil 4.56'da ilk SO₂ absorpsiyonu evresinden ve ardından gelen son rejenerasyon evresinden oluşan Labsorb prosesinin basitleştirilmiş akış çizgesi gösterilmektedir.

Absorpsiyon evresinde, baca gazı, absorpsiyon kulesine girmeden önce, bir katma suyu rezervuarından devridaim ettirilen düşük pH'lı suyla beslenen ön yıkayıcıda tozdan arındırılır ve söndürülür. Kullanılan soğrucu madde, soda (NaOH) ve fosforik asit (H₂PO₄) içeren patentli bir çözeltidir.

Rejenerasyon, zengin çözücüde soğurulan SO₂'nin serbest bırakılması için buharla ısıtılan bir buharlaştırıcı, ardından gelen bir gaz/sıvı ayırıştırması, bir sıyrıcı ve bir yoğusturucu içerir. Suya doymuş derişik SO₂ geri kazanılmış ürün olarak yoğusturucuyu terk ederken, yoğusturucudan gelen su buharlı sıyrma işleminden sonra prosese geri döner. Birimden önceki bir atık ısı kazanı, tampon üretimi için düşük basınçlı buhar üretmek üzere kullanılabilir ve toplam işletme maliyetlerini daha da azaltır.



Şekil 4.56: Labsorb rejeneratif yıkama prosesinin basitleştirilmiş akış çizgesi

SN_{Ox}, ön toz giderme evresini, ardından gelen bir WSA (aşağıda açıklanmaktadır) ile SCR evresini birleştiren, amacı hava kirleticilerini kombine bir teknikle azaltmak olan rejeneratif katalitik procestir. SO₂, NO_x ve partiküllerin yüksek oranda giderilmesini sağlar. Daha fazla bilgi için bkz. Madde 4.23.8.

Aruk gaz sülfürik asit (WSA), değişik sülfürik asidin yoğunlaştırulmasını ve geri kazanılmasını sağlayan katı katalitik prosestir. Islak gazlara iyi adapte edilmiştir (ön kurutma aşaması gerekmez), ancak spesifik potasyum-vanadyum katalizör performanslarını korumak için dikkatli bir ön toz giderme evresi (maksimum 1 mg/Nm³) gerektirir. Gaz sıcaklığı 400 - 420 °C'ye

Bölüm 4

ayarlanmalıdır. SO₂ artık O₂ ile tepkimeye girerek SO₃ oluşturur ve ardından artık su buharı ile birleşerek %93 - 98 yoğunlukta yoğunlaştırılır. Su ve hava yoğunluklarının ayarlanması nihayetinde katalitik konvertörün öncesinde gereklidir.

Elde edilen çevresel yararlar

Genel değerlendirme aşağıdaki özet tabloda sunulmaktadır.

Tekniğin adı	Rejeneratif olmayan baca gazı kükürt giderimi	Rejeneratif katalitik baca gazı kükürt giderimi
Verimlilik	%90 (500 mg/Nm ³)	%95 – 98 (250 – 100 mg/Nm ³)
Örnek: Proses kapasitesi: 5Mt/yıl, 120 000 t/yıl sıvı rafineri yakıtı, 180 000 t/yıl rafineri yakıt gazı. Baca gazı hacmi 1,68 x 10 ⁹ Nm ³ /yıl. Kirlenici: Başlangıç yoğunluğu: 5 000 mg/Nm ³ (%3 S içeren sıvı rafineri yakıtları için). Toplam miktar: 8 400 ton/yıl.		

Tekniğe bildirilen azaltım yüzdelerinin ayrıntıları Tablo 4.96'da verilmektedir.

Tablo 4.96: Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin sağladığı çevresel yararlar

Kükürtsüzleştirme tekniği	SO ₂ indirgemesi (%)	Diğer yararlar
Tek başına katkı maddesi (AI) enjeksiyonu	50 – 70	
AI ve kuru püskürtü soğurucusu (SD)	>92	Islak yıkamaya benzer bir biçimde SD sistemi etkili bir SO ₂ , SO ₃ , klor ve flor giderimini kombine eder (kükürt bileşikleri için >%90, halidler için %70 - 90)
Deniz suyu ile yıkama	85 – 98	Soğurucudan çıkan asidik atık su yer çekiminin etkisiyle bir su arıtma tesisine akar. Burada, hava soğurulan SO ₂ 'yi çözülmüş sülfata dönüştürmek ve deniz suyunu oksijenle doymuş hale getirmek için suyun içine püskürtülür (KOİ arıtması). pH kısmen eklenen deniz suyuyla ve kısmen de havalandırma ile yeniden nötre ayarlanır. Arıtma tesisinden gelen atıksu doğrudan doğruya denize geri deşarj edilir.
Walther	>88	Ürün, gübre olarak satılabilmektedir. Bu ürün (özellikle ağır metal içeriğiyle ilgili) belirli kriterleri karşılamak zorundadır.
Yaş Kireç Taşı Yıkama Kulesi	92 – 98	Klor içeriğinin düşük olması durumunda, bu sistem çok az miktarda atık su üretir.
Wellman-Lord	98 (100 mg/Nm ³)	Nihai olarak kükürt bir ürün olarak geri kazanılır. SO ₃ giderimi ile ilgili olarak amonyak enjekte edilmekte olup bu da amonyum sülfat oluşmasına neden olmaktadır. Amonyum sülfat (ağır metal içeriği başta olmak üzere) belirli koşullar altında bir gübre olarak kullanılabilir.
Cansolv	98	Kükürt yan ürünleri yüksek saflığa sahiptir ve kimyasal olarak geri kazanılabilir
Labsorb	>85	Prosesin yukarı yönünde harici baca gazı soğutmasına ihtiyaç yoktur. Kimyasal tüketimi çok düşüktür. Yaş kireçtaşı yıkama biriminde üretilen atık kütlelerinin %1'inden daha azına karşılık gelen sınırlı miktarda sodyum sülfat tuzları dışında hiçbir kalıntı oluşmaz. Geri kazanılan SO ₂ yüksek saflığa sahiptir (>%90) ve kimyasal olarak geri kazanılabilir veya mevcut SRU'larda kükürt geri kazanımı için işlenebilir.
SNO _x	%94 – 96,6	%96'ya kadar azot oksit. Partikül maddeler temel olarak tümüyle giderilir.
WSA	99 (1)	SNO _x prosesi dahilinde kullanılması halinde de NO _x azaltılır. SCR ile birlikte kullanıldığında eş zamanlı olarak %95 NO _x azaltımı elde edilebilir.

Çapraz-medya etkileri

Çeşitli kükürtsüzleştirme teknikleri (CO₂ emisyonlarını etkileyen) için enerji tüketimine ilişkin olarak sunulan spesifik veriler ayrıntılı değildir. Genel bilgiler LCP MET-Ref'te bulunabilir [7, COM 2006].

Tablo 4.97: Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin çapraz-medya etkileri

Kükürtsüzleştirme tekniği	Çapraz-medya etkileri
Katkı maddesi (AI) enjeksiyonu ve Kuru püskürtü soğurucusu (SD)	Bu tekniklerle oluşan yan ürünün tepkimeye girmemiş kireç içermesi nedeniyle, bertarafından önce şartlandırılması gereklidir.
AI prosesi	Yan ürünün bertarafı SD'deki ile benzer bir işlemin uygulanmasını gerektirmektedir.
Demir şelatlama, çözücü özütlemesi, NaOH adsorpsiyon veya moleküler adsorpsiyon	Bu tekniklerde genel olarak çok fazla atık açığa çıkmaktadır.
Deniz suyu ile yıkama	Ağır metaller ve organik maddelerle bağlantılı olarak bir miktar uçucu kül deniz suyuna aktarılmaktadır.
Walther	Bu proses katı yan ürünler ya da sıvı atık oluşmasına neden olmamaktadır. Metal içermesi olası olan partikül maddelerin baca gazında mevcut olması durumunda, bu maddeler ürünle birlikte ortaya çıkacaklardır.
Yaş kireç taşı yıkama kulesi	Alçı taşı susuzlaştırma prosesiyle oluşan atık su askıda katı maddeler ve eser elementler (metaller, klorürler) içermektedir ve çöktürme, topaklaştırma ve filtre presleme yoluyla arıtılır. Filtre keki katı atık depolama sahasına gönderilerek bertaraf edilmekte olup arıtılan su atıksu kanalına akaçlanmaktadır.
Wellman-Lord	Toz: SO ₃ oluşumunu önlemek için NH ₃ enjekte edilmektedir. Dolayısıyla, külün %80'ine varan bir bölümü (NH ₄) ₂ SO ₄ içerecek olup bu da gübre olarak ya da NH ₃ üretiminde temel bir hammadde olarak değerlendirilebilecektir. Ön yıkama ünitesinden çıkan atıksu pH'ı 2 civarında olan bir acı su niteliğindedir ve nötrleştirilip sıyırılması zorunludur. Arıtılan su hala 100 mg/l amonyak içerebilecek olsa da çoğu zaman bu değerler 10 ila 50 mg/l arasındadır.
Cansolv	Ayrıntılı veri yoktur.
Labsorb	Şu ana değin belirlenmiş anlamlı bir yan etkisi veya dezavantajı yoktur.
SNO _x	Bkz. Madde 4.23.8
WSA	Bkz. Madde 4.23.8

Operasyonel veriler

Tablo 4.98: Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerine ait operasyonel veriler

Kükürtsüzleştirme tekniği	Operasyon verileri
Katkı maddesi (AI) enjeksiyonu ve Kuru püskürtü soğurucusu (SD)	Kuru bir proses olduğundan, korozyon koşulları WS'de olduğundan daha az şiddetlidir. Bu nedenle, yıkayıcı genellikle (kaplanmamış) karbon çeliğinden imal edilir. Yine de kalsiyum klorürler soğurucu duvarlarında çökeliş nem çektiklerinden asit korozyonuna neden olabilirler. Yaş baca gazını içeren yan ürünün sorbent telafi tankına geri dönüşümü tıkanmaya neden olabilir; düzenli temizlik gerektirir.
AI prosesi	Bu sistem HCl giderimi açısından daha az etkilidir ve bu nedenle de korozyonun önlenmesi için yakıtın yaklaşık %0,3'ten daha yüksek bir Cl içeriğine sahip olmaması gereklidir.
Deniz suyu ile yıkama	Bu proses yalın bir işleyiş sağlamakta olup oldukça kullanışlıdır.
Walther	Yüksek klor içerikli yakıtlar kullanıldığında klorür aerosoller ve görünür bir atık gaz bulutu oluşabilecektir. Aerosol oluşumu soğurucudaki sıvı - gaz oranı artırılarak ve birden çok boru filtre kullanılarak azaltılabilir. Sülfat çökeltileri sıcak baca gazı püskürtülerek ya da suyla yıkanarak giderilebilecektir. NO _x amonyakla tepkimeye girmediğinden FGD prosesi üzerinde herhangi bir etkiye sahip değildir.
Yaş Kireç Taşı Yıkama Kulesi	İyi mühendislik uygulamaları sayesinde (püskürtme sistemlerinin ve karıştırıcıların geniş ölçeklerde ebatlanması, buğu çözücülerde yıkama uygulanması vb.) çeşitli bileşenlerdeki çökeltiler ve tıkanıklıklar büyük ölçüde önlenabilmektedir. Yüksek seviyede alçı taşı üretimi için cebri oksitleme ve iyi bir pH kontrolü gereklidir. Ayrıca, mutlaka iyi kalitede kireçtaşı (> %93 saflıkta CaCO ₃) kullanılmalı ve toz ve başta klor olmak üzere eser elementler ham gazın yıkanmasıyla ürünün susuzlaştırılarak tercihen yıkanmasıyla giderilmelidir. pH kontrolü için organik tamponlar (adipatlar ve dibazik asit gibi) kullanılabilir ve bu sayede SO ₂ giderimi tipik olarak %4 gibi oranlarda esaslı bir biçimde artırılabilir. Erken aşamada tespit edilen korozyon sorunlarının üstesinden gelinebilecek olup soğurucuda sıklıkla kullanılan kauçuk astarda aşınmadan dolayı hasar oluşmamasına dikkat edilmelidir.
Wellman-Lord	İşletimle ilgili hususlar arasında kirlenme, korozyon ve erozyon sorunları vardır. Ön yıkama ünitesinde amonyum sülfat çökeltileri oluşabilir. Buharlaştırıcı, tesis durdurmaları sırasında aşındırıcı tuzlu çamurun etkisiyle yıpranabilecek ve yüksek hızdaki santrifüjden kaynaklı mekanik gerilimlere maruz kalabilecektir.
Cansolv	Ayrıntılı veri yoktur.
Labsorb	Petrol sektöründe bu proses şimdiye kadar sadece FCC birimlerine uygulanmıştır.
SNO _x	Bkz. Madde 4.23.8
WSA	Ayrıntılı veri yoktur.

Uygulanabilirlik

Genel bir değerlendirme olarak, yıkayıcılar ve yardımcı ekipmanlar için alan gereksiniminin, boyutları nedeniyle tadilat uygulamalarında önemli bir faktör olduğu unutulmamalıdır.

Tablo 4.99: Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin uygulanabilirliği

Kükürtsüzleştirme tekniği	Uygulanabilirlik
Demir şelatlama, çözücü özütlemesi, NaOH adsorpsiyonu veya moleküler adsorpsiyon	Tipik olarak, atık ürettikleri için geri kazanılacak SO ₂ miktarları az olduğunda, örneğin küçük özel rafinerilerde veya küçük doğal gaz tesislerinde kullanılır.
Deniz suyu ile yıkama	Partikül maddeler (içerdikleri ağır metaller de dahil olmak üzere) deniz suyuna karışmakta olduğundan, deniz suyuyla yıkama işleminden önce bir partikül madde azaltma tekniği gereklidir.
Walther	Bu sistem, yüksek sülfür içerikli yakıtların amonyum sülfatlardan kaynaklı yüksek amonyak slipine neden olmasından dolayı yüksek sülfür içerikli yakıtlar için uygun değildir. Korozyon ve aerosol emisyonlarından dolayı sülfatlar sakıncalıdır.
Wellman-Lord	Bu proses mükemmel bir emisyon profiline sahip olmakla birlikte yüksek derecede karmaşık olmasından dolayı yaygın bir biçimde uygulanmamaktadır.
Cansolv	
Labsorb	Petrol sektöründe bu proses FCC birimlerine başarıyla uygulanmaktadır
SNO _x	Bu sistem, alkilasyon biriminde kullanılan H ₂ SO ₄ 'ün yerinde rejenerasyonu ve H ₂ S gazlarının (TGTU'lar) ve FCC birimi rejeneratörlerinden ve yüksek kükürtlü yakıtlar ve kalıntılarla beslenen enerji santrallerinden çıkan gazların arıtılması için başarıyla kullanılmaktadır

Ekonomi

Tablo 4.100: Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin ekonomisi

Kükürtsüzleştirme tekniği	Ekonomi
AI prosesi	35 – 55 EUR/kWts (birim büyüklüğü: 75 – 300 MW). Yıllık işletme maliyeti kabaca sermaye maliyetine eşittir.
Demir şelatlama, çözücü özütlemesi, NaOH adsorpsiyonu veya moleküler adsorpsiyon	Bunlar diğer FGD tekniklerine kıyasla genellikle çok ucuzdur
Deniz suyu ile yıkama	Sermaye maliyetleri ve işletme maliyetleri düşüktür (alkaliliği artırmak için bazı durumlarda magnezyum hidroksit kullanılmakta olsa da büyük miktarlarda kimyasala ihtiyaç duyulmaz).
Yaş kireç taşı yıkama kulesi	75 – 180 EUR/kWts (birim büyüklüğü: 75 – 300 MW). Yıllık işletme maliyeti kabaca sermaye maliyetine eşittir. Sermaye maliyeti: 10-20 milyon AVRO. İşletme giderleri: 1,6 - 4 milyon AVRO/yıl. Baca gazı debileri 200 000 – 650 000 Nm ³ /s. 1998 yılının fiyatlarına dayalı olarak çalışma sahası sınırı maliyetleri vardır ve ekipman, lisans ücretleri, temeller, montaj, inşaat ve hizmete alma gibi kalemleri içermektedir. Bunlar sadece temsili maliyet rakamlarıdır. Yerleşim planı, kullanılabilir boş alan ve mevcut tesis üzerinde yapılacak tadilat gibi sahaya özgü faktörler önemli bir etki yaratabilecektir. Bazı durumlarda, bu faktörlerin maliyetleri yaklaşık %50 oranında artırması beklenebilir.
Wellman-Lord	500 000 Nm ³ /s'lik bir baca gazı debisini ve %0,8'lik bir SO ₂ yoğunluğunu işleme kapasitesine sahip bir ünitenin yatırım maliyeti tahmini olarak 50 milyon Dolar civarında hesaplanmıştır. Bu maliyete lisans ücretleri, mühendislik, ekipman teslimatı, inşaat, hizmete alma ve devreye alma hizmetleri dahildir.
Cansolv	Bilgi verilmemiştir.
Labsorb	Bu teknik, soğurucu tampon telfisinde kullanılan kimyasalların çok az tüketimi ve içsel enerji verimliliği nedeniyle, rejeneratif olmayan ıslak yıkama proseslerine kıyasla işletme maliyetlerinde önemli tasarruflar sağlar. Madde 4.5.6'da verilen FCC birimi uygulamaları rakamlarına bakınız.
SNO _x - WSA	Bkz. Madde 4.23.8.

Uygulamanın itici gücü

Tablo 4.101: Çeşitli kükürtsüzleştirme proseslerinin uygulanmasının itici güçlerine genel bakış

Kükürtsüzleştirme tekniği	Uygulamanın itici gücü
Demir şelatlama, çözücü özütlemesi, NaOH adsorpsiyonu veya moleküler adsorpsiyon	Küçük miktarlardaki SO ₂ 'nin azaltılması
Wellman-Lord	Prosesle ait karakteristikler yüksek kükürt içerikli yakıtların kullanıldığı sanayii sahalarının ihtiyaçlarını karşılamaya uygundur (ABD, Japonya ve Avusturya'daki rafinerilerde kullanılmaktadır).
Cansolv	
Labsorb	Sıvı SO ₂ , sülfürik asit veya elementsel kükürde dönüştürülmeye hazır bir yan ürün oluşturur. SRU artık gazları ve FCC'ler gibi yüksek kükürtlü baca gazlarının yanı sıra fosil yakıtla çalışan kazanlar ve demir dışı izabe tesislerinden gelen fırın gazlarını üreten endüstriyel proseslerin ihtiyacını karşılar

Örnek tesisler

Tablo 4.102: Kükürtsüzleştirme proseslerinin uygulandığı örnek tesisler

Kükürtsüzleştirme tekniği	Örnek tesisler
Demir şelatlama, çözücü özütlemesi, NaOH adsorpsiyonu veya moleküler adsorpsiyon	Bazı küçük rafinerilerde ve doğal gaz tesislerinde uygulanır
Deniz suyu ile yıkama	Bu proses belli bir dereceye kadar uygulanmakta olup (1994 yılında: 2 500 MW _e 'lik 47 birim), ayrıca izabe ocaklarında, rafinerilerde ve yağ yakımında (%3 S) da kullanılmaktadır.
Yaş kireç taşı yıkama kulesi	Uygulamadaki deneyimler itibariyle WS oldukça başarılıdır ve bu da yaygın olarak kullanılmasından anlaşılabilmektedir. Bu sistem enerji santrallerinde yaygın bir biçimde uygulanmaktadır. Örneğin Almanya'da bulunan TOTAL Mitteldeutschland rafinerisi, enerji santralinin üç petrol yakıtlı ısıtıcısından sonra yaş kükürtsüzleştirme prosesini kullanmaktadır. Bu tesiste kullanılan yakıtlar vakum kalıntıları, visbreykir kalıntıları ve FCC çamurudur.
Wellman-Lord	Dünya genelinde örneğin FCC'lerde uygulanmakta olan 40'tan fazla sistem bulunmaktadır.
Cansolv	Cansolv birimleri kükürt tesislerinde, FCC'de ve koklaştırıcılarda kullanılmaktadır.
Labsorb	Slagentangen'de (Norveç, 1994) bulunan ESSO Norge - Sannazzaro'da (İtalya, 2000) bulunan ENI S.p.A. - Paulborough, NJ'de (ABD, 2002) bulunan VALERO rafinerisi
SNO _x - WSA	Dünya genelinde 25'ten fazla birimin kurulumu başarıyla tamamlanmıştır. Özellikle de Gela'da (İtalya, 1997) bulunan AGIP rafinerisinde ve Schwechat'ta (Avusturya, 2007) bulunan OMV AG rafinerisinde yüksek kükürtlü petrol koku ve artıklarını yakıt olarak kullanan enerji santrallerinde uygulanmaktadır.

Referans literatür

[21, ENI SpA 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [108, Cansolv 2010], [163, FWE 1999], [183, HP 1998], [194, Winter 2000], [200, Gilbert 2000], [201, Manduzio 2000], [218, HMIP UK 2000], [221, Italy 2000].

4.23.5.5 Kükürt geri kazanım birimlerinin performansları ve değişkenliği

Tablo 4.103'te Avrupa'daki bir dizi rafineri kükürt geri kazanım birimi (TGTU dahil SRU'lar) ile ilgili olarak gözlemlenen kükürt geri kazanım verimliliği (geri kazanılan S'nin %'si) gösterilmektedir.

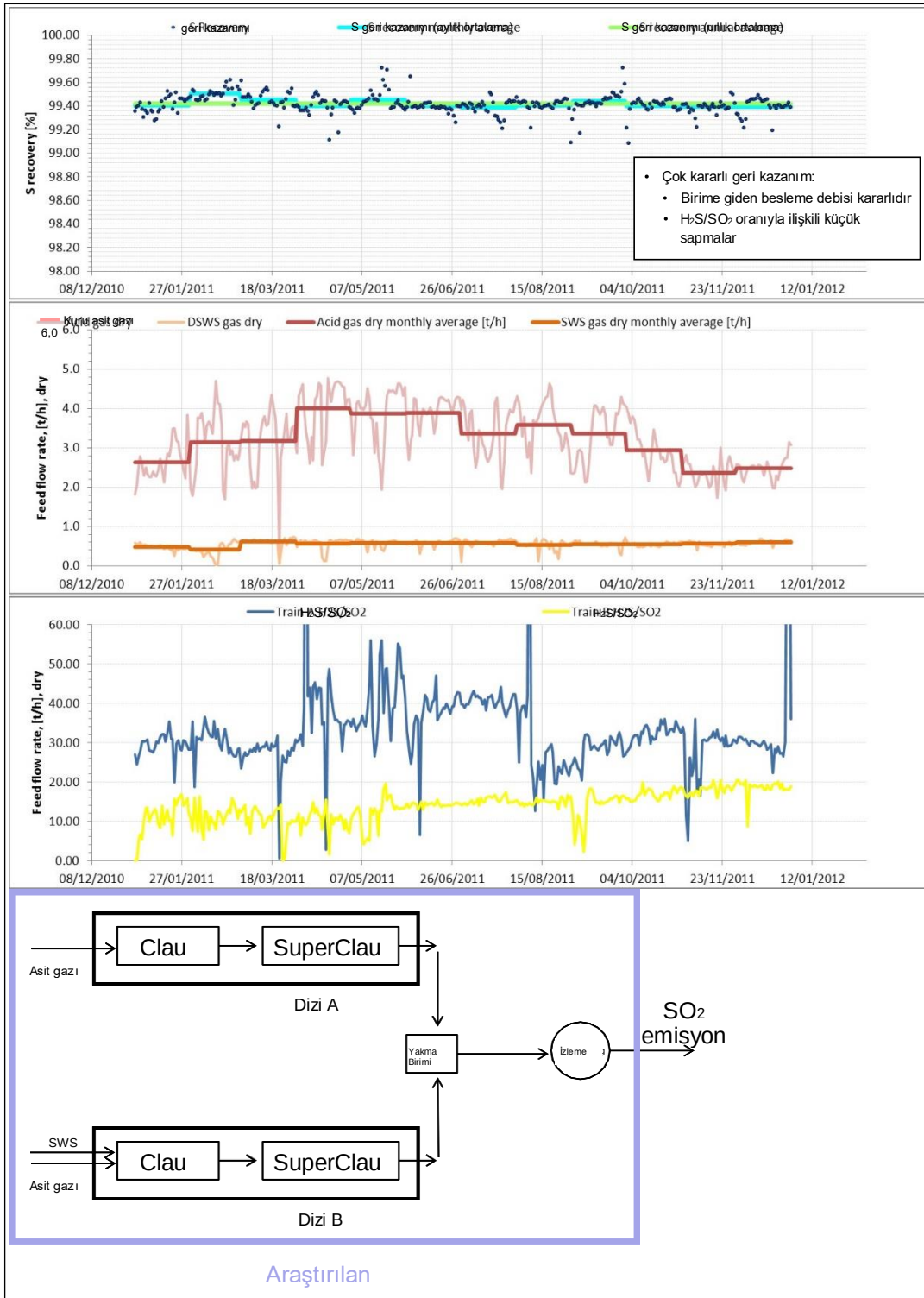
Kükürt geri kazanım verimi, mevcut izleme verilerinden (zaman dizilerinden yakma sonrası SO₂ yoğunluğu olarak ifade edilen emisyon değerleri) ve aşağıdaki gibi çeşitli varsayımlara dayanarak hesaplanır:

- SRU beslemesinin bileşimi,
- Baca gazı hacminin debisi,
- Yakma adımı için asit gazı/yakıt gazı oranı (SRU 12 için %4 değeri kullanılmıştır).

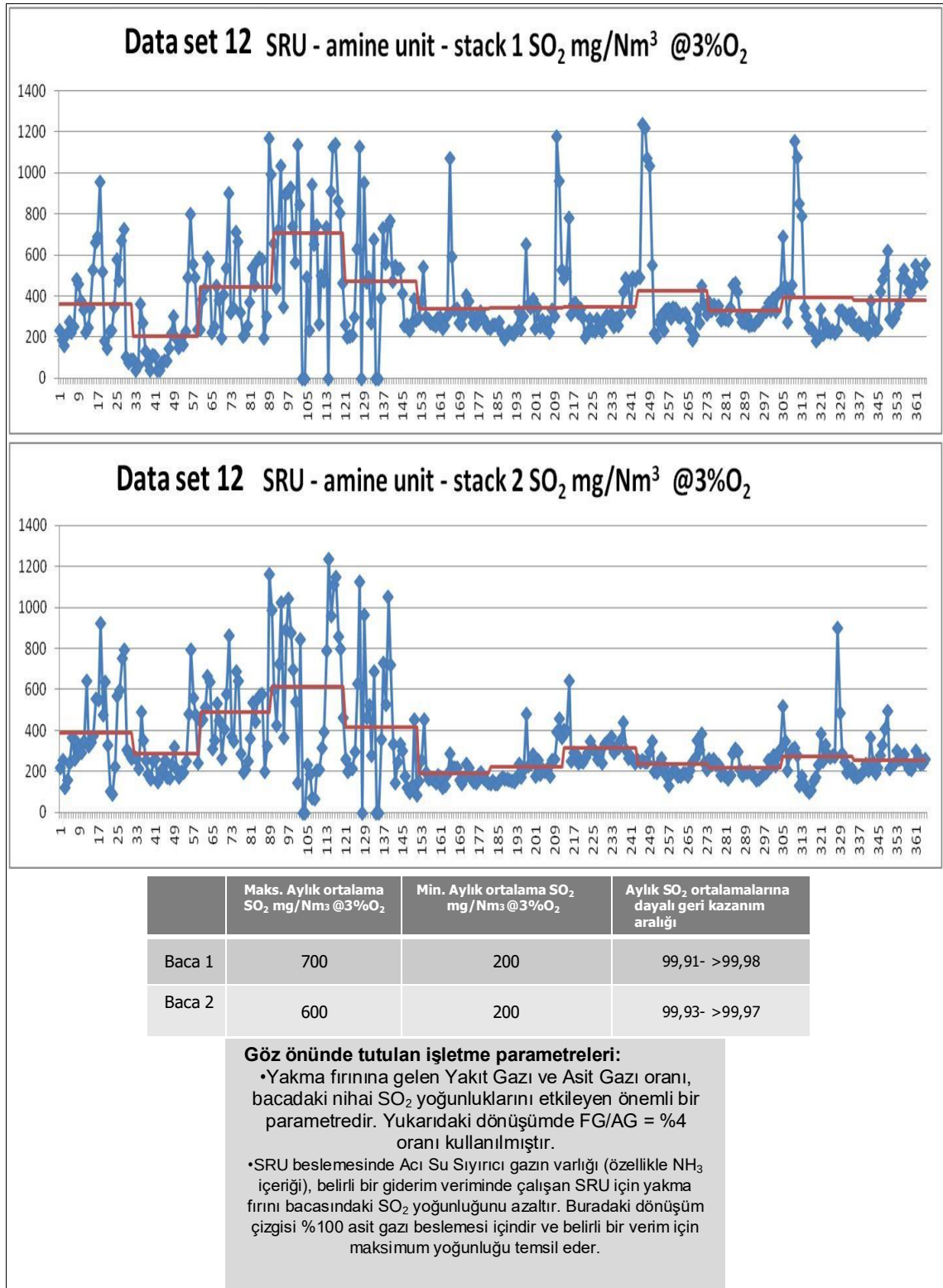
Tablo 4.103: Avrupa SRU'ları örnekleme için bildirilen kükürt geri kazanımı verimi

	Kükürt Geri Kazanım Biriminin (SRU) referans numarası							
	1	2	4	6	8	9	11	12
Claus prosesi türü	2 Claus Evresi	2 Claus Evresi	2 Claus Evresi	2 Claus Evresi	2 Claus Evresi	2 Claus Evresi	2 Claus Evresi	3 Dizi
Artık gaz arıtma birimi (TGTU) türü	SuperClaus	SuperClaus	ClausPol	SuperClaus	SuperClaus	SuperClaus	Hydro-Sulfreen	Amin esaslı
*SWS gaz arıtımı	VAR	VAR	VAR	VAR (**DSWS)	VAR (**DSWS)	VAR	VAR	VAR
Aylık min. %S geri kazanımı	%98,2	%98,0	%98,2	%99,2	%99,4	%98,8	%99,2	99,91 - %99,93
Aylık maks. %S geri kazanım ¹	%99,0	%98,7	%98,9	%99,6	%99,5	%99,3	%99,5	99,98- %99,97
*SWS: Acı Su Sıyırıcı **DSWS: Çifte Acı Su Sıyırıcı Kaynak: [145, TWG CONCAWE 2012]								

Ayrıca, kükürt geri kazanım veriminin ve bacadaki SO₂ yoğunluğunun değişkenliğinin bir örneği Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de gösterilmektedir.



Şekil 4.57: SuperClaus artık gazı arıtma birimiyle teçhiz edilmiş çift dizili bir SRU için günlük kükürt geri kazanım veriminin değişkenliği (veri seti 8)



Şekil 4.58: İki amin esaslı (SCOT) TGTU ile teçhiz edilmiş üç dizili bir SRU için günlük kükürt geri kazanım verimi ve bacadaki SO₂ yoğunluğunun değişkenliği (veri seti 12)

4.23.6 VOC azaltımı teknikleri

Sıvılar atmosfer basıncı altında tanklara aktarılırken, alıcı tank içindeki mevcut buhar ve gaz (sıklıkla hava, bazı durumlarda inert gazlar) karışımı çoğu zaman atmosfere yayılmaktadır. Bu yükleme işlemi, ozonun bir öncü maddesi olan VOC içermesi nedeniyle çevre üzerinde etkili bir işlem olarak kabul edilmektedir. 94/63/EC sayılı (AB 1. Aşama) Direktifin ilgili eklerindeki hükümler uyarınca Üye Devletlerin spesifik emisyon azaltıcı tedbirler alınmasını zorunlu hale getirmesi gerekmektedir. Ayrıca, ilgili direktifte bu buharların atmosfere kaçmasını önleyecek Buhar Geri Kazanımı Birimlerinin (VRU'lar) uygulanması gerektiği de belirtilmiştir. VRU'larla hidrokarbonların yeniden değerlendirilmek üzere geri kazanılması amaçlanmaktadır. Bazı durumlarda, geri kazanım ekonomik değildir ve buhar imha üniteleri (VDU) tercih edilir. Bu iki seçeneği birden içine alan daha genel bir teknoloji ise Buhar Elleçleme Sistemleridir (VHS).

4.23.6.1 Kaçak VOC emisyonlarının önlenmesi, tespiti ve kontrolüne ilişkin teknikler**4.23.6.1.1 Proses ve tesis tasarımıyla ilgili VOC emisyonlarını önleme /azaltma teknikleri****Tanım**

Difüz VOC emisyonlarını azaltmaya yönelik teknikler tasarımın her iki aşamasında da dikkate alınabilir:

- Proses tasarımı,
- Tesis tasarımı.

Proses tasarımı

Proses tasarımı koşulları (ör. sıcaklık, basınç, proses sıvısının buhar basıncı) difüz emisyonların seviyesini etkileyebilmektedir. Ancak bunlar bağımsız olarak seçilmezler, aynı zamanda diğer parametrelere de (ör. katalizör aktivitesi; soğutma havası, su veya buhar gibi hizmetlerin mevcudiyeti) bağlıdırlar. Sıvıların buhar basınçlarının daha düşük olduğu, daha düşük çalışma sıcaklıkları ve basınçlarına sahip bazı operasyonlarda diffüz emisyonlar nispeten daha düşüktür [110, ESA 2005].

Özellikle rafineri proses tasarımından kaynaklanan diffüz emisyonları azaltma tekniklerinin amaçları olabilir:

- Besleme akışı saflığı, işleme adımları, ürün kalitesi ve atık üretimi arasında dengeyi sağlamak ve
- Diffüz emisyonlara katkıda bulunabilecek maddelerin giderilmesi için VOC'leri (karışımlarını) içeren atık su akışlarını sıyırma, rektifikasyon ve özütleme veya bu tekniklerin kombinasyonları yoluyla arıtmak (bkz. atık su arıtma, Madde 4.24).

Tesis tasarımı

Tesis bileşenlerinin seçimi ve bunların yapılandırılma şekli difüz emisyonların boyutunu büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Yeni birimler bakımından, ilk tasarım evresinde difüz emisyonların potansiyelini azaltmaya yönelik çok çeşitli teknikleri dahil etmek için önemli bir fırsat vardır. Mevcut tesisler bakımından ise, sürekli iyileştirme sürecinin bir parçası olarak zaman içinde bu tekniklerin birçoğunun dahil edilmesi için çaba gösterilebilir.

Rafineri bileşenlerinin seçimi ve konfigürasyonu yoluyla difüz emisyonları azaltma teknikleri arasında aşağıdakiler yer alır.

- Potansiyel emisyon kaynaklarının sayısını örnek olarak aşağıdaki yöntemlerle sınırlamak:
 - boru tesisatı yerleşimini aşağıdaki şekilde uygun olarak projelendirme:
 - boru uzunluğunun en aza düşürme,

- flanş, vana ve vidalı boru bağlantı elemanlarının sayısını azaltma,
- kaynaklı bağlantı elemanı ve boru kullanımı,
- mümkünse, yerçekimi gibi diğer sıvı aktarım yöntemlerini kullanarak pompa sayısının azaltılması.
- İçsel proses çevreleme özniteliklerini örnek olarak aşağıdaki yöntemlerle azamiye çıkarmak:
 - Atıksu drenaj sistemlerinin ve atık su depolama/arıtma için kullanılan tankların (kısmen veya tamamen) kapatılması,
 - Kapalı numune alma sistemleri veya hat içi analizörler kullanarak numune alma sırasında emisyonların en aza indirilmesi,
 - Kanalizasyonlardan kaynaklanan açık deşarjları ortadan kaldırmak için bir bakım drenajı sisteminin tesis edilmesi.
- Aşağıdakiler gibi yüksek bütünlüklü ekipmanları seçmek:
 - Çift salmastralı vanalar veya eşit derecede verimli ekipmanlar,
 - Kritik uygulamalar için yüksek bütünlüklü contaların takılması,
 - Salmastra yerine mekanik conta takılı pompalar/kompresörler/çalkalayıcılar,
 - Manyetik tahrikli pompalar/kompresörler/çalkalayıcılar.
- Aşağıdakiler gibi ekipmanlara uygun malzemeleri seçmek:
 - Tüm ekipmanların (ör. contalar) her bir proses uygulaması için uygun şekilde seçilmelerinin sağlanması,
 - Uygun yapı malzemesi seçilerek korozyonun önlenmesi,
 - Ekipmanların astarlanması veya kaplanması, dış korozyonu önlemek için boruların boyanması ve ekipmanlara temas eden malzemelerin korozyon önleyicilerin kullanılması yoluyla korozyonun önlenmesi,
 - HF alkilasyon tesisi flanşlarına uygulanan aside duyarlı boyalar gibi reaktif boyaların uygulanması.
- Sızıntı yapması muhtemel olan bileşenlere erişilmesini sağlayarak izleme ve bakım faaliyetlerini kolaylaştırmak
- Emisyonları toplamak ve arıtmak; ör. toplanması mümkün olan sızıntıların (ör. kompresör contaları, havalandırma delikleri ve tahliye hatları) yanma bacalarına veya alevsiz oksitleyicilere gönderilmesi.

Elde edilen çevresel yararlar

Diffüz VOC emisyonlarının önlenmesi veya azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Diffüz toplanması ve çevrelenmesi; örneğin bir atıksu arıtma tesisinin üzerine kapak takıldığında, VOC'ler birikir ve bunun bir sonucu olarak patlayıcı limitlere ulaşılabilir. Bu konu 99/92/EC (ATEX 137) ve 94/9/EC (ATEX 100) sayılı Patlayıcı Ortamlar Direktifine tabidir.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Diffüz emisyonlar, emisyon noktası kaynaklarının (flanşlar, vanalar, pompalar, vs.) sayısının belirlendiği ve içerilen sıvıya ait standart emisyon faktörlerinin uygulandığı bir tekniğe dayalı olarak proses ve tesis tasarımı sırasında öngörülebilmektedir. Belirli bir uygulamadaki bir emisyon faktörünün güvenilirliği faktörün kalitesine, ilgilenilen spesifik kirleticilere ve kaynak türüne bağlıdır.

Tanklardan kaynaklanan difüz emisyonlar, algoritmalara dayalı US EPA 'TANKS' yazılımı kullanılarak tahmin edilebilir [113, US EPA 2006]. Rafinerilerdeki diğer kaynaklarla ilgili difüz emisyonları tahmin etme yöntemleri aşağıda verilmiştir [111, CONCAWE 2009].

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Proses ve tesis tasarımıyla ilgili olarak difüz emisyonları azaltmaya yönelik yukarıda belirtilen teknikler, difüz emisyonları açığa çıkarma potansiyeli olan tüm yeni birimler için geçerlidir. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik çeşitli kısıtlamalarla sınırlı olabilir ve sürekli iyileştirme sürecinin bir parçası olarak bu tekniklerin zaman içinde dahil edilmesi için çaba gösterilmelidir.

Ekonomi

Proses ve tesis tasarımıyla ilgili olarak difüz emisyonları azaltma maliyeti spesifik tesise göre değişmektedir. Maliyetlerin yeni tesislerde düşük olması beklenmektedir. Uzun vadede, yüksek bütünlüklü ekipmanların kullanılması bakım maliyetlerini ve izleme için ayrılan zamanı azaltabilir.

Difüz emisyonların azaltılması genellikle hammadde tasarrufu, yan ürünlerin geri dönüşümü veya nihai ürün kaybının önlenmesi için fırsatlar sunar ve bunların tamamı da ekonomik faydalar sağlar.

Uygulamanın itici gücü

VOC emisyonlarının azaltılması.

Uygulamanın diğer itici güçleri arasında aşağıdakiler yer alır:

- Malzeme kayıplarının azaltılması ve
- Çalışan güvenliği.

Örnek tesisler

Bütün yeni kimya tesisleri.

Referans literatür

[6, COM 2003], [62, CONCAWE 2008], [109, IMPEL Network 2000], [110, ESA 2005], [111, CONCAWE 2009].

4.23.6.1.2 Tesis kurulumu ve devreye almasıyla ilgili VOC emisyonlarını önleme /azaltma teknikleri

Tanım

Tesis bileşenlerinin kurulum biçimi emisyonları büyük ölçüde etkileyebilmektedir ve bu hususun yeni bir tesisin veya birimin ilk kez devreye alınmasından önce ele alınması gerekmektedir. Ancak, halihazırda faaliyette olan birimlerde bakım veya proje çalışmalarının bir parçası olarak birim bileşenlerinin yeniden kurulması da emisyonlar üzerinde anlamlı etkiye sahip olabilir.

Birim kurulumuyla ilgili VOC emisyonlarını azaltma teknikleri arasında aşağıdakiler yer almaktadır:

- Katı ve iyi tanımlanmış inşaat ve montaj prosedürlerine sahip olunması,
- Sızdırmazlık elemanlarının doğru montajının sağlanması,
- Birim kurulumunun proje gerekliliklerine uygun olarak yapıldığından emin olunması amacıyla titiz devreye alma ve devir-teslim prosedürlerine sahip olunması (ör. doğru sızdırmazlık elemanlarının takılması, boru tesisatında ilave flanşlı bağlantı olmaması).

Elde edilen çevresel yararlar

Difüz VOC emisyonları başta olmak üzere difüz emisyonların önlenmesi veya azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Yok.

Operasyonel veriler

Önceden seçilmiş bazı münferit tesis bileşenlerinden veya ekipman türlerinden kaynaklanan difüz VOC emisyonları, tesisin doğru ve projeye uygun olarak kurulup kurulmadığını belirlemek amacıyla tesisin devreye alınması ve devir-teslim sürecinin bir parçası olarak izlenebilir.

Uygulanabilirlik

Bu teknikler, difüz emisyonları açığa çıkarma potansiyeli olan tüm yeni ve mevcut birimler için geçerlidir.

Ekonomi

Birim kurulumuyla ilgili olarak difüz emisyonların azaltılmasına yönelik tekniklerin maliyeti spesifik tesise göre değişmektedir.

Difüz emisyonların azaltılması genellikle hammadde tasarrufu, yan ürünlerin geri dönüşümü veya nihai ürün kaybının önlenmesi için fırsatlar sunar ve bunların tamamı da ekonomik faydalar sağlar.

Uygulamanın itici gücü

VOC emisyonlarının indirgenmesi, malzeme kayıplarının azaltılması ve çalışanların emniyeti.

Örnek tesisler

Bilgi yoktur.

Referans literatür

[109, IMPEL Network 2000], [110, ESA 2005].

4.23.6.1.3 Kaçak VOC emisyonlarının önlenmesi, tespiti ve kontrolüne ilişkin program

Tanım

Kaçak VOC emisyonları; kaçak yapan bileşenlerin tespiti ve ardından onarımı veya yenisi ile değiştirilmesiyle azaltılabilir. Bu azaltma işlemi genellikle kaçak tespit ve onarım (LDAR) programı olarak bilinen yapılandırılmış bir yaklaşımın benimsenmesiyle gerçekleştirilir. LDAR programında aşağıdaki iki temel adım yer almaktadır:

- Kaçak yapan bileşenlerin belirlenmesi,
- Kayıpların en aza düşürülmesi için bu kaçakların onarılması.

Kaçak tespiti

Kaçakların tespiti için şu anda iki adet yöntem mevcuttur ve her yöntemin kendine özgü güçlü ve zayıf yönleri vardır. Buna bağlı olarak, yöntem seçiliyorken ölçüm çalışmasının arkasındaki amaca karar verilmesi gerekmektedir. Bazı durumlarda, kaçak seviyelerini tam olarak anlamak için yöntemlerin birleştirilmesi gerekebilmektedir. Büyük ölçekli yöntemler (bkz. Madde 3.26.1.3) başlıca emisyon alanlarının yerini hızlıca belirleyebiliyorken, kaçakların yerini belirlemek için kızılötesi kameraların kullanılması yoluyla bakım işlemi geliştirilebilmektedir.

Koku alma yöntemi (EN 15446)

El tipi analizörler vasıtasıyla yapılan kaçak tespitine 'koku alma' denmektedir. Bu yöntem, kaçağın hemen yakınındaki hidrokarbon buharlarının yoğunluğunu (ppm cinsinden) bir alev iyonizasyon dedektörü (FID), yarı iletken dedektör veya foto-iyonizasyon dedektörü (PID) ile ölçerek sızıntı yapan bileşenleri belirler. En uygun dedektör tipinin seçimi, tespiti amaçlanan maddenin niteliğine bağlıdır.

Kaçak yapma potansiyeli bulunan her bir bileşeni el tipi analizörlerle kontrol etmek zaman alıcı ve maliyetlidir. Ayrıca, ölçüm amacıyla bazı kaçak noktalarına el tipi dedektörlerle erişmek zor olabilir. Koku alma incelemeleri dikkatli bir hazırlık gerektirir ve genellikle rafinerinin belirli bir bölümünü kapsayan işlem bölümleri halinde yürütülür. Bu nedenle bazı şirketler, kaçak

sıklığı daha yüksek olan bileşenlere daha fazla önem verilen 'hedefli izleme' yaklaşımını geliştirmiştir. Daha fazla ayrıntı için bkz. Madde 3.26.1.3.

Optik gaz görüntüleme (OGI) yöntemi

Optik gaz görüntüleme yöntemi, bu amaç için özel olarak geliştirilmiş gelişmiş el tipi kızılötesi kameralarla kaçakların tespit edilmesini içerir. Hem aktif hem de pasif sistemler mevcuttur: aktif sistemler uygun şekilde ayarlanmış bir lazer ışını kullanırken, pasif sistemler ekipman tarafından yansıtılan kızılötesi ışımayı algılamaktadır. Pasif kameralara dayalı gaz görüntülemesi 2000'li yılların başında kullanıma sunulmuştur ve hem kaçağın hem de kaçak yapan bileşenin doğrudan görüntülenmesini ve görüntülerinin kaydedilmesini sağlamaktadır. Bu görüntü kayıtlarında gaz bulutları açık ya da koyu renkli bulutlar olarak görülebilmektedir.

Kaçakların doğrudan görüntülenmesi, sadece kaçak yapan ekipmanın onarılması nedeniyle ekipman bakımının verimliliğini artırmak açısından çok değerlidir. Kameranin bir diğer avantajı da yalıtım altındaki kaçakları tespit etme ve uzaktan görüntüleme olanağını sunmasıdır, böylece koku alma amacıyla erişilemeyen bileşenlerden kaynaklanan VOC emisyonları tespit edilerek ve onarılabilir. Bununla birlikte, bu OGI aletleri için referans kullanım protokolü bulunmadığından, tespit limitleri ve temsil edicilikleri bir kullanıcıdan diğerine farklılık gösterebilmektedir (gaz türü ve tespit edilen minimum kaçak oranı genellikle tedarikçinin web sitesinde verilmektedir). Ayrıca, piyasada satışta olan farklı cihazlar farklı hassasiyetlere ve tespit verimliliklerine neden olabilmektedir. Üstelik, kameranın yansıttığı görüntünün yoğunluğu bir dizi faktöre bağlıdır ve mutlaka duman bulutu içindeki yoğunlukla ilgili değildir.

Bu nedenle kızılötesi kameraların sınırlamaları tam olarak bilinmeli ve bu şekilde kullanılmalıdır. Bu kameralarla sadece az sayıdaki kimyasal madde görülebilmektedir. Örneğin, bir BTEX kaçağı çok büyük olmadığı sürece kamera tarafından tespit edilmeyecektir. Ayrıca, nispeten yüksek tespit limitlerine (yüzlerce ppm) sahiptirler ve kimyasalların miktarını ya da türünü belirlemezler.

Bazı rafineriler, prosesin sızdırmazlığından emin olmak için devreye alma öncesinde kızılötesi kameralar kullanmaktadır. Bazıları ise kameraları güvenlik amacıyla ve büyük kaçakları belirlemek için kullanmaktadır. Daha fazla ayrıntı için bkz. Madde 3.26.1.3.

Kaçak onarımı

Kaçakların onarımı için genellikle aşağıdakilerden oluşan aşamalı bir yaklaşım uygulanmaktadır:

- Vana gövdelerinden veya flanşlardan kaynaklanan kaçakları gidermek için cıvataları sıkmak ve açık uçlara sızdırmaz tapalar takmak gibi bir ilk müdahale. Böyle bir müdahale, gerekli güvenlik önlemleri dikkate alınarak vasıflı operatörler tarafından gerçekleştirilmelidir.
- Küçük müdahalelerle durdurulamayan ve sızıntı yapan ekipmanların onarılması. Bu işlem, sızdırmazlık elemanlarının veya salmastraların değiştirilmesini gerektirebilir ve bu nedenle ekipmanların devre dışı bırakılması söz konusu olabilir.
- Fayda sağlayan onarımın yapılamadığı durumda, ekipmanların yenileriyle değiştirilmelerinin düşünülmesi.

Koku almaya dayalı LDAR programları tipik olarak tankları ve erişilmesi zor tesis alanlarını kapsamaz. OGI ve tesis geneli ölçümleri, izlenmeyen sorunlu alanları belirleyecek ve bu alanların ele alınmasını sağlayacaktır. Bu ölçümler çoğu durumda, öncelikle en yüksek yayıcıları hedefleyerek bakım çabalarının daha verimli bir şekilde tahsis edilmesini sağlarlar.

Elde edilen çevresel yararlar

Rafineri hidrokarbon emisyonlarının en büyük kaynaklarından biri olan kaçak VOC emisyonlarının önlenmesi ve indirgenmesi.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

ABD'de birkaç yıldır kızılötesi kamera kullanılan bir rafineride bu teknik, koku alma yöntemini kullanan mevcut LDAR yaklaşımıyla karşılaştırmıştır. Kameranin düşük düzeydeki kaçakları tespit etmediğini ve bunun yerine kullanılamayacağını belirlemişlerdir. Bununla birlikte, güvenlik nedenleriyle ve büyük çaplı kaçakları tespiti amacıyla bu tekniği kullanmaya devam etmektedirler.

İsveç'te tüm rafinerilerde LDAR uygulanmaktadır. Ulaşılabilen her potansiyel kaçak noktasında yılda iki kez koku alma ölçümleri yapılmaktadır. Yeni devreye alınan birimlerde ek koku alma ölçümleri yapılmaktadır. Preem Refinery Lysekil'de yılda iki kez yaklaşık 100 000 potansiyel kaçak noktasında koku alma ölçümleri gerçekleştirilmektedir. Kaçak seviyeleri 100 ppm, 500 ppm ve 900 ppm (propan olarak) olarak tanımlanmıştır. Orta seviyedeki kaçaklarda (500 ppm), emisyonu azaltmak için mümkün olan en kısa sürede önlem alınmaktadır. Bu rafineride 1989'dan bu yana proses alanındaki kaçakların sayısı %2'den %0,2 civarına düşmüştür. OGI, koku alma yöntemini tamamlaması amacıyla kullanılmaktadır, ancak konu almanın yerini alabileceğine ilişkin tespit yapılmamıştır. Bu durum özellikle koku alma yöntemiyle izlenmesi zor olan tank tavanları için geçerlidir; OGI'nin bu tür emisyonlar bakımından faydalı bilgiler sağladığı görülmüştür.

Çapraz-medya etkileri

Yok.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Tamamen uygulanabilir. Tespit tekniklerinin her birinin uygulanabilirliğiyle ilgili olarak açıklamalara ve Madde 3.26.1.3'e bkz.

Ekonomi

200 000'den fazla bileşene sahip tipik bir ABD rafinerisinde, koku almaya dayalı US EPA Yöntem 21'e sahip bir LDAR programının yıllık maliyetinin 750 000 AVRO'yu (gerçek maliyet 1 000 000 ABD\$, 2010 yılı ortalama ABD\$/EUR döviz kurundan) aşığı bildirilmektedir.

Kompleks bir rafinerinin tam olarak izlenmesinin altı ay veya daha fazla sürebileceği ve bir örnekte maliyetin 0,6 milyon AVRO mertebesinde olduğu bildirilmektedir (CONCAWE raporu 2008'de 2006 yılı için).

Uygulamanın itici gücü

VOC emisyonlarının indirgenmesi, malzeme kayıplarının azaltılması ve çalışanların sağlık ve güvenliği.

Örnek tesisler

LDAR programları VOC salınımlarını azaltmak için dünya çapında başarıyla kullanılmaktadır. Bu maddedeki Çevresel performans ve operasyonel veriler paragrafında yer verilen Preem Refinery Lysekil'e (SE) de bakınız.

Referans literatür

[6, COM 2003], [62, CONCAWE 2008], [110, ESA 2005], [111, CONCAWE 2009]
[113, US EPA 2006], [260, Energy Institute 2010].

4.23.6.2 Buhar geri kazanım birimleri (VRU)

Tanım

Buhar geri kazanım birimleri (VRU'lar), yükleme ve boşaltması sırasında yayılan uçucu organik bileşik (VOC) emisyonlarının azaltılması için projelendirilen tesisatlardır. Rafinerilerle ilgili olarak bu durum özellikle benzin ve ayrıca nafta gibi diğer uçucu ürünler ve daha hafif ürünler için geçerlidir. Buhar geri kazanımı, uçucu ürünlerin depolandığı ve dahili yüzer tavana sahip olmayan sabit tavanlı tanklardan kaynaklanan emisyonları indirmek için de kullanılabilir (bkz. Madde 4.21.4). VRU'larla gerçekleştirilen VOC emisyon azaltımı bir rafinerideki toplam VOC kontrolünün sadece bir yönünü teşkil etmekte olduğundan, bu madde depolama, elleçleme ve entegre rafineri yönetimi ile birlikte değerlendirilmelidir. VRU'ya ek olarak, bir buhar toplama sistemi ve ayrıca başka ekipmanlar gereklidir: buhar boruları, patlama önleyiciler, enstrümantasyon ve ayrıca destekleyici brülörler ve buhar tutma tankları.

Özellikle rafineri ürün depolamasına ilişkin ayrıntılı bilgiler EFS MET-Ref'te de verilmektedir [5, COM 2006]. Gemiye yükleme sırasında açığa çıkan emisyonlara ilişkin AEAT raporunda

[115, Rudd ve ark.2001] ve benzin emisyon kontrolüne dair 94/63/EC sayılı Direktifin uygulanmasına ilişkin ENTEC raporunda [116, ENTEC 2009] daha fazla bilgi verilmektedir.

Buhar geri kazanımı sistemlerinin iki prosesi vardır:

- hidrokarbonların havadan ayrıştırılması,
- ayrıştırılan hidrokarbon buharlarının sıvılaştırılması.

Hidrokarbon buharlarının havadan ayrıştırılması için kullanılabilecek olan ayrıştırma prosesleri şunlardır:

- Aktif Karbonla Çalışan Basınçlı Döner Adsorpsiyon,
- Düşük Uçuculuğa Sahip Absorban Sıvıda Yıkama Yoluyla Adsorpsiyon,
- Seçici Membranlı Ayırma,
- Soğutma Veya Sıkıştırma Yoluyla Yoğuşturma (Ayrıştırma Ve Sıvılaştırma Tek Bir Proseste Birleştirilir).

Ayrıştırılmış hidrokarbon buharları için uygulanabilen sıvılaştırma prosesleri şunlardır:

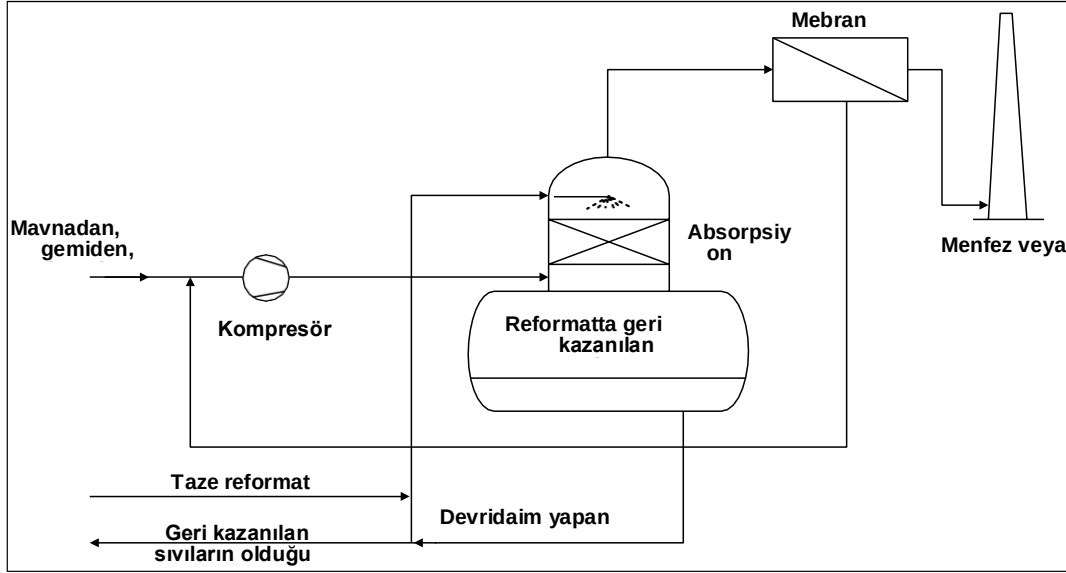
- Normal olarak kendi ürününe yapılan adsorpsiyon,
- Yoğuşturma,
- Sıkıştırmada.

Rafine edilen ürünler için aşağıdaki VRU sistemleri kullanılmaktadır:

- Soğuk Yalın Yağ Akışında Adsorpsiyon,
- İkiz Yataklı Basınçlı Döner İşleme Adsorpsiyon,
- Soğutucu Akışkan Isı Eşanjöründe Endirekt Sıvı Yoğuşturması,
- Hidrokarbon Seçici Yüzeyden Geçirilerek Membranlı Ayrıştırma.
- Absorpsiyon: buhar molekülleri, yeterli düşük volatiliteye ('yalın') sahip absorbanda çözünürler (ör. glikoller veya kerosen ya da reformat gibi madeni yağ fraksiyonları). Uçuculuğunun azaltılması için absorbanın soğutulması gerekebilir (genellikle kerosen veya reformat için -25 °C ila -30 °C'de). Ardından, absorban/geri kazanılan ürün karışımı bir ısı eşanjöründe ısıtılarak ve daha sonra zengin ürün buharını uygun bir akışta, örneğin geri kazanılan veya bir yoğuşturucuya, ileri işleme ünitesine veya yakma fırınına aktarılan üründe yeniden absorbe edilerek buharın absorbandan ayrılması gereklidir. Adsorpsiyon, AB'de benzin buharı geri kazanımı için yaygın olarak kullanılmamaktadır zira bu teknik, örneğin adsorpsiyona kıyasla daha az verimli kabul edilmektedir.
- Adsorpsiyon: buhar molekülleri; aktif karbon (AC) veya zeolit gibi adsorban katı malzemelerin yüzeyindeki aktifleştirme alanlarında yakalanır. Adsorbanın periyodik olarak yeniden üretilmesi gerekmektedir. Kesiksiz proseslerde, adsorpsiyon ve rejenerasyon modları arasında tipik olarak her 15 dakikada bir çevrim yapan ve aktif karbon içeren iki kap (yatak) bulunmaktadır. Karbon etkinliğinin bu rejenerasyonu buhar veya daha yaygın olarak vakum pompaları kullanılarak yapılabilir. Bunun sonucunda geri çıkarılan madde (ör. devridaim yapan benzin bileşenli akışta) daha sonra aşağı yönlü yıkama sütununda soğutulur. Yıkama sütunundan (veya separatörden) gelen artık gaz yeniden adsorpsiyon için birimin girişine gönderilir. Bu teknik, benzinle ilgili VRU'da en yaygın olarak kullanılan tekniktir. Tipik adsorpsiyon biriminin bir örneği Şekil 4.59'da verilmektedir.

operasyon sağlayan iki aşamalı yoğunlaştırma prosesi gereklidir. Uygulanan soğutma sıcaklığının yeterince düşük olması durumunda bu yöntem düşük çıkış yoğunluklarına erişebilmektedir. Buharlar, doğrudan depolama tankına geri gönderilebilen saf sıvılar (atık olmadan) olarak geri kazanılmaktadır.

- **Hibrit sistemler:** VRU'lara ilişkin tekniklerin kombinasyonları, çok düşük emisyon standartlarının karşılanabilmesi için ticari olarak mevcuttur. Membranlı ayırıştırmanın ve ardından adsorpsiyonun kullanıldığı iki aşamalı bir tesis buna örnek verilebilir.



Şekil 4.61: Buhar geri kazanımı biriminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi

Elde edilen çevresel yararlar

Çeşitli sistemlerin emisyonları, doğrudan doğruya azaltma verimine bağlıdır ve (metansız) 10 mg/Nm³'e kadar azaltılabilmektedir. %99,9'luk bir azaltım veriminde benzin için 150 mg/Nm³ (metansız) yoğunluklara Tablo 4.104'te görüldüğü gibi erişilebilmektedir. Gerçekleştirilebilecek olan emisyon azaltımı, kullanılan tekniklere ve azaltılan buhar akışındaki VOC'lerin bileşimine ve yoğunluğuna bağlı olacaktır. Örneğin, benzin buharı akışı 1 500 g/Nm³ değerindeki NMVOC yoğunluğuna sahip olabilir. Dolayısıyla, 150 mg/Nm³'lük bir hava tahliyesi yoğunluğu elde etmek için %99,99'luk bir azaltım verimliliği gereklidir.

Ham petrol gemilerinin yüklenmesiyle ilgili olan buhar geri kazanım sistemi, toplam VOC'lerin yaklaşık %85'ini toplayabilmekte ve bunlar yoğunlaştırılarak ham petrol hammaddesine yeniden enjekte edilmektedir.

Tablo 4.104'te buhar geri kazanım birimlerinin verimliliği ve çevresel performansı hakkında bazı veriler sunulmaktadır. Metan olmayan VOC (NMVOC) ve benzen ölçümleri FID veya GC yoluyla gerçekleştirilebilmektedir.

Tablo 4.104: Buhar geri kazanım tesislerinin benzinlerin yüklenmesi sırasındaki emisyon değerleri

Tesis türü	Geri kazanım ⁽¹⁾ oranları (%)	Kesintisiz işletmede elde edilebilen ortalama değerler ⁽²⁾ ⁽³⁾	
		NMVOC ⁽⁴⁾ (g/Nm ³)	Benzen (mg/Nm ³)
Tek aşamalı yoğunlaştırma tesisi	80 – 95	50	1
Tek aşamalı absorpsiyon tesisi	90 – 97	35	50
Tek aşamalı absorpsiyon ve membranlı ayırıştırma tesisleri	90 – 99,5	<10 ⁽⁵⁾	1
Tamamlayıcı brülöre sahip tek aşamalı absorpsiyon tesisleri	99,98	0,15	1
Sıkıştırma, absorpsiyon ve membranlı ayırıştırma ⁽⁶⁾	90 – 95	YOK	YOK
İki aşamalı tesisler	99,98	0,15	1

(1) Performans düzeyi göstergesi olarak.
(2) 94/63/EC (Ek II) ile tutarlılık için kesintisiz işletmede saatlik ortalama olarak ifade edilmiştir.
(3) Bu değerler, temizlenmemiş gazdaki yaklaşık 1 000 g/Nm³ HC yoğunluğu için verilmiştir.
(4) NMVOC: Metan dışı uçucu organik bileşikler. Yüklenecek maddelerin buharlarındaki metan içerikleri önemli ölçüde değişkenlik gösterebilmektedir. Absorpsiyon ve adsorpsiyon prosesleri metan emisyonlarını belirgin oranda düşüremezler.
(5) Tek aşamalı tesisler gaz motorları için bir ön aşama olarak kullanılıyorsa, gaz motorunun çalışması için yaklaşık 60 g/m³’lük bir yoğunluk gereklidir.
(6) Sıkıştırma ve ardından iki aşamalı bir geri kazanım bölümü: VOC’lerin yüklenen yoğunlaşma sıvısının bir kısmına yeniden absorpsiyonu ve ardından membranlı ayırıştırma aşaması.
Kaynak: Güncellenmiş TWG 2010 ([36, CONCAWE 4/09 2009]), TWG- NO

Çapraz-medya etkileri

Buradaki etkiler, özellikle iki aşamalı üniteler için enerji tüketimi (soğutma, pompalama, ısıtma, vakum bakımından); atık (adsorbanın/membranın yenisiyle değiştirilmesi); ve su atıkları (yani adsorbanın buhar rejenerasyonundan kaynaklanan yoğunlaşma sıvıları, yoğunlaştırma birimlerinden gelen ergime suyu) ile ilgilidir. Patlayıcı karışımların oluşabileceği durumlarda, tutuşma ve tutuşma yayılımı riskini sınırlandıracak güvenlik tedbirlerinin alınması önemlidir.

Tablo 4.105: VRU teknikleriyle ilişkili çapraz-medya etkileri

VRU tekniği	Çapraz-medya etkileri
Adsorpsiyon	Adsorbanın değiştirilmesi gerekecektir - karbonun ömrü genellikle 10 yıldan daha uzundur
Absorpsiyon	Atık su açığa çıkabilir ve uygun biçimde arıtılmalıdır. Adsorbanın rejenerasyonu yatırım ve enerji maliyetlerini iki katından fazla artırır. Oluşan tek atık, uzun yıllar içinde bir kez değiştirilmesi gereken tükenmiş sıvıdır.
Mebranlı ayırıştırma	Kompresör ve vakum pompası gibi çift buhar hareket ettirici ekipman takımı gerektirir. Adsorpsiyona göre daha yüksek enerji kullanımı potansiyeline sahiptir.
Yoğunlaştırma	Ergimeden kaynaklanan kontamine su atık akışı oluşturur. Soğutma sistemleri soğutucu akışkan kayıpları ve yüksek enerji kullanımı potansiyeline sahiptir. Kriyojenik birimler için, sıvı azot üretimi enerji yoğunudur.
Hibrit (iki aşamalı) sistemler	Yüksek enerji tüketirler

Çevresel performans ve operasyonel veriler

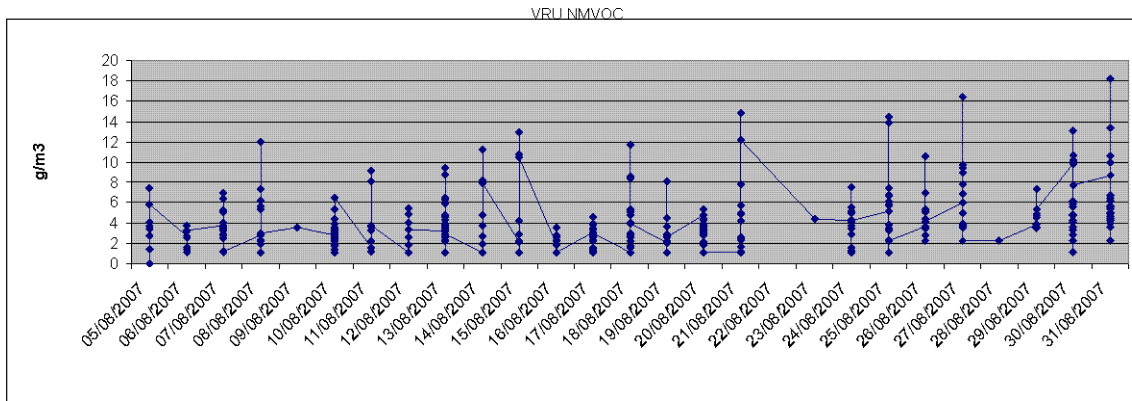
Göteborg (SE) limanında dört rıhtıma hizmet veren adsorpsiyon tipi üç VRU (kapasiteleri sırasıyla 1 500 m³/saat, 2 000 m³/saat ve 2 400 m³/saat olan), yaklaşık 1,4 milyon ton/yıl benzin yüklemesinden kaynaklanan buharların arıtılması için kullanılmaktadır. Hesaplanan emisyonlar 300 ton/yıl’dan 25 ton/yıl’a düşürülmüştür ve serbest kalan akıştaki toplam VOC çıkış yoğunluğu 10 g/Nm³’ün altındadır. Yatırım maliyeti 2001 yılında yaklaşık 6,4 milyon Euro (65 milyon SEK) olmuştur.

Dünyanın en büyük VRU'larından biri (36 000 Nm³/saat) ham petrol gemilerinin (iki iskele) boşaltılmasından kaynaklanan buharların arıtılması amacıyla 2008 yılından beri Mongstad (NO) rafinerisinde faaliyet göstermektedir. Kurulu gücü 5,7 MW'a ulaşmaktadır ve aktif karbon yataklı filtre sisteminin geri kazanım veriminin toplam VOC'lerin yaklaşık %85'i düzeyinde olduğu tahmin edilmektedir. Yatırım maliyeti 2008 yılında yaklaşık 60 milyon Euro (630 milyon SEK) olmuştur.

Almanya'da, minimum %99 VOC emisyon azaltımını mümkün kılan geri kazanım oranları rapor edilmiştir.

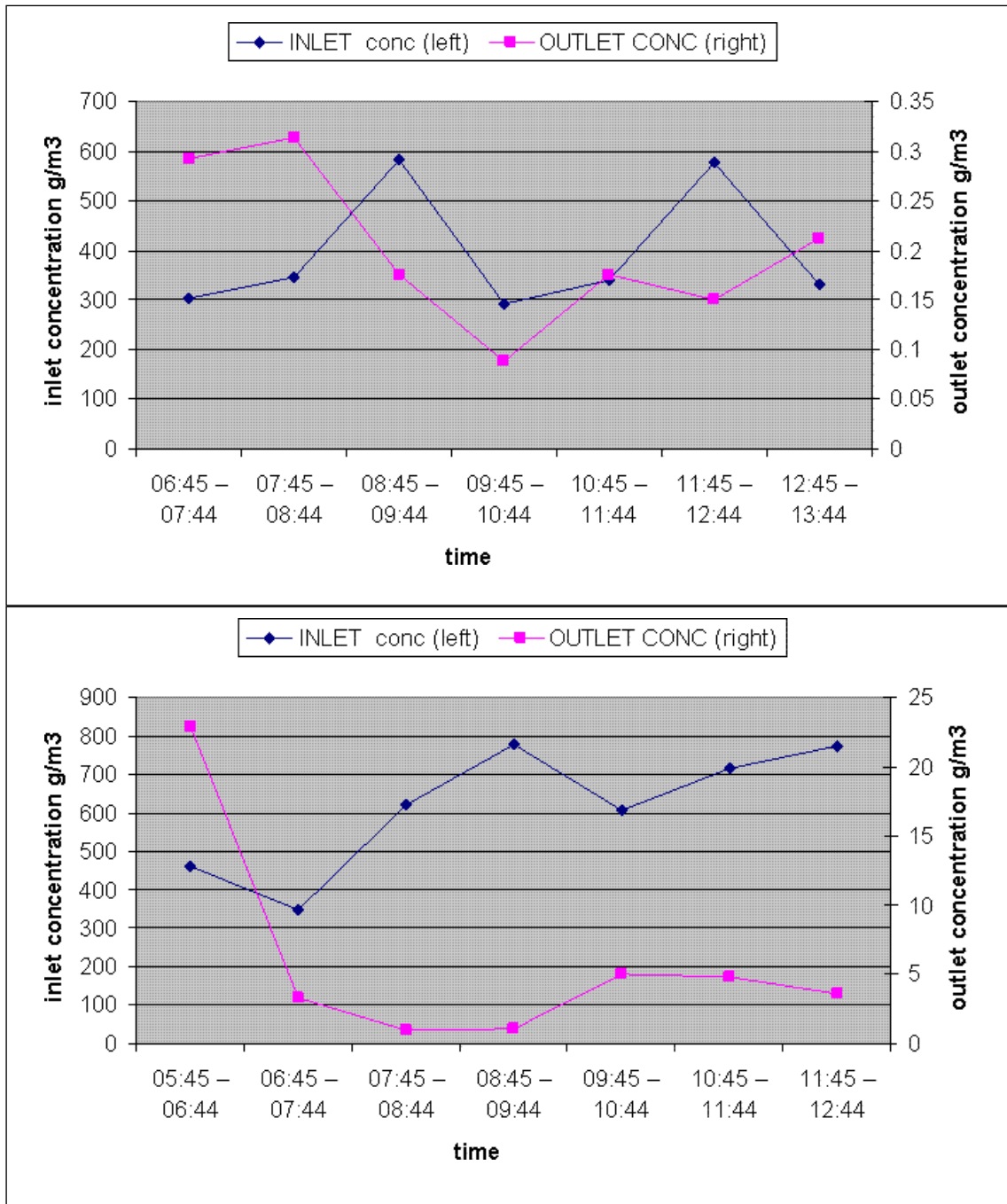
Fransa'da 1990'ın sonundan bu yana, yükleme tesislerinden kaynaklanan buharların geri kazanımına ilişkin yasal çerçeve kapsamında daha iddialı hedeflerin başarılması amacıyla şirketlere yatırım destekleyici teşvikler verilmektedir (15 örneği vardır). Bir proste vakumlu desorpsiyona sahip aktif karbonlu adsorpsiyon kullanılmaktadır. Bu proses sayesinde VOC emisyonu seviyesi 2 g/Nm³'e düşürülmekte ve 35 g/Nm³'lük yasal hedefin altında kalması sağlanmaktadır.

Şekil 4.62'de bir mavnanın yüklenmesi sırasında bir VRU'dan (tek aşamalı karbonlu adsorpsiyon birimi) havaya salınan NMVOC emisyonlarının değişkenliğine örnek gösterilmektedir. Ölçümler, yükleme sırasında sürekli izlemekten elde edilen yarım saatlik ortalamalardır (her operasyon farklı bir günde gerçekleşmektedir). Tüm dönem boyunca elde edilen ortalama 4,4 g/Nm³'tür. Her bir yükleme operasyonunun ortalaması 10 g/Nm³'ten azdır. Zamanın %2'sinde 10 g/Nm³'ün üzerinde pikler görülmektedir.



Şekil 4.62: Bir VRU'dan (veri seti 12) havaya salınan emisyonların bir aylık süredeki değişkenliği

Bu piklerden bazıları VRU'nun devreye alınmasından kaynaklanıyor olabilir; bu durumun iki veri setinde geçerli olduğu görülmektedir: 8 numara (yedi saatlik periyotta ortalama: 0,2 g/Nm³) ve 9 numara (ortalama: 6 g/Nm³), sürekli izlemekten elde edilen hem giriş hem de çıkış yoğunluklarının bir gün içindeki değişimleri Şekil 4.63'te verilmektedir. En yüksek saatlik değerler yükleme operasyonunun başlangıcında ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.63: İki VRU'dan (veri seti 8 ve 9) havaya salınan emisyonların bir günlük süredeki değişkenliği

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Buhar geri kazanımı ham petrol yüklemesinde (adsorban kirlenmesi nedeniyle kükürt sıyrıcı gibi bir ön arıtma kullanılmadığı sürece adsorpsiyon hariç), ürün sevk istasyonlarında ve gemi yükleme istasyonlarında uygulanabilmektedir. Bununla birlikte, ham petrol yüklemesi bakımından ürün yüklemesine yönelik sistemlerden daha az etkilidir, zira ham petrol buharlarındaki yüksek metan ve etan düzeyleri düşük verimlilikle geri kazanılmaktadır.

Bu sistemler, alıcı tankın harici bir yüzer tavanla teçhiz edildiği durumda boşaltma proseslerine uygulanamazlar. Buhar geri kazanımı birimleri, geri kazanılan ürün miktarı az olduğunda, örneğin düşük uçuculuktaki ürünler için genellikle uygulanabilir olarak görülmez.

VRU'lar az yer kaplamaktadır. Bunlar genellikle önceden monte edilirler ve kızağa monteli halde teslim edilirler. Ticari VRU kapasiteleri 500 Nm³/sa ile 2 000 Nm³/sa arasında değişmektedir. Adsorpsiyon sistemleri basitlik, iyi işletilebilirlik ve yüksek performans nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

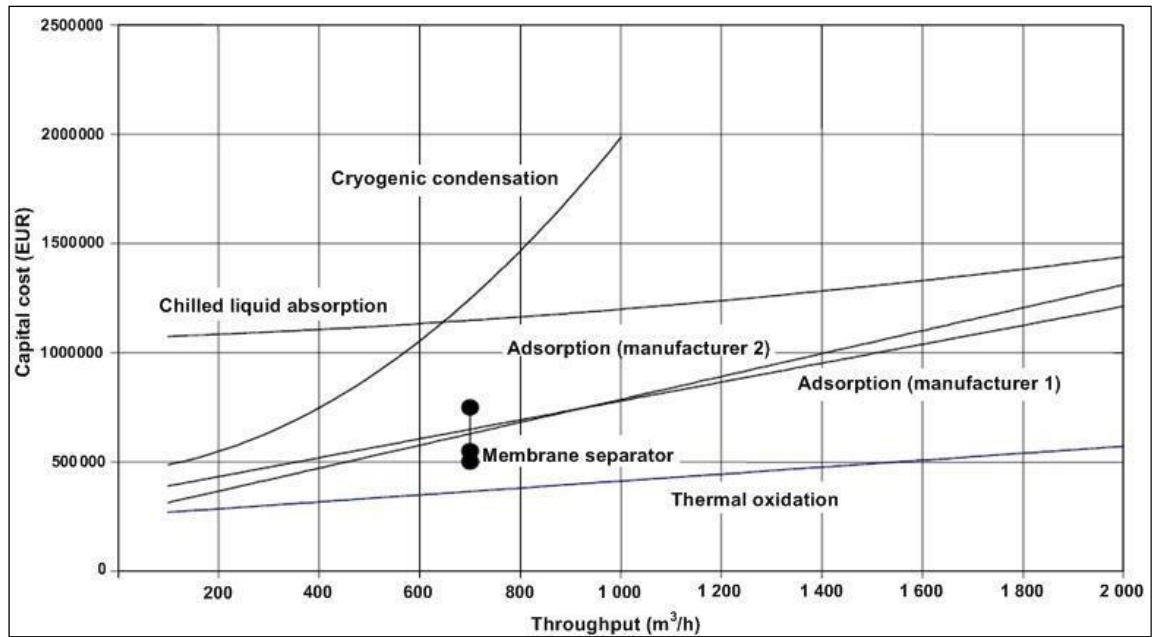
Güvenlikle ilgili hususlar da dahil olmak üzere temel teknik kısıtlamalar Tablo 4.106'da açıklanmaktadır. Ayrıca, VRU'lar için en önemli kısıtlamalardan birinin, temizliğin düzgün ve yeterli bir şekilde yapılmadığı durumlarda sistemin gemide önceki kargodan kalan buharlarla uyumsuzluk gösterme potansiyeline sahip olduğu da unutulmamalıdır.

Tablo 4.106: Bazı VRU tekniklerinin uygulanabilirliğine ilişkin genel açıklama

VRU tekniği	Tekniğin uygulanabilirliğine ilişkin kısıt
Adsorpsiyon	Buhar akışında bulunan ve uyumlu olmayan bileşiklerin elleçlenmesi aktif karbonu zehirleyebilir veya imha edebilir; ör. ham petrolde bulunan H ₂ S. Adsorpsiyon ısısı ve ek brülörlerin kullanımı nedeniyle, kendiliğinden tutuşmanın meydana gelmemesini sağlamak için güvenlik sistemleri gereklidir. Bunu önlemek için uygun izlemeye de ihtiyaç vardır.
Mebranlı ayırıştırma	Büyük buhar hacmine sahip sistemler için oldukça uygundur (membran biriminin girişinde bulunan kompresör). Karayolu tankerlerinin yüklemesi gibi çok küçük veya değişken buhar hacimleri bakımından yaygın uygulama VRU'ya giden giriş buhar borusuna değişken hacimli bir buhar tutma tankının takılmasıdır.
Yoğuşurma	Kesintisiz işletme sırasında birimin buzunun çözülmesini sağlamak için çift ısı eşanjörü takımı gerekebilir. Hafif hidrokarbonlar düşük sıcaklıklarda katı hidratlar oluşturarak tıkanmalara yol açabilirler. Etkin yoğuşurma için debi farklılığından kaçınılmalıdır. Çok düşük sıcaklıkta çalışan ekipmanlar için genel güvenlik önlemlerinin alınması gerekir.
Hibrit sistemler	Operasyonun karmaşıklığı nedeniyle, yüksek performans seviyesinin sürdürülmesi zordur.

Ekonomi

Gemi yükleme emisyonlarının azaltılmasına ilişkin AEAT raporuna [115, Rudd ve ark. 2001] dayalı olarak Tablo 4.46'da 2 000 m³/saate kadar buhar olan akışı aralığındaki çeşitli tekniklere ilişkin bir VRU tesisinin sermaye maliyetleri verilmektedir. Bu maliyetlere inşaat mühendisliği, yardımcı altyapı ve buhar toplama sistemleri dahil değildir. İlgili ek maliyetlerin VRU'nun yükleme tesisine olan uzaklığına bağlı olarak değiştiği bildirilmektedir (VRU maliyetinin beş katına kadar). Tekniklerin işletme maliyetleri; 5 000 - 40 000 EUR/yıl aralığında olan ve üretilen işin hacminden bağımsız bir bileşen ile yaklaşık olarak 0,05 EUR/t yüklemeye eşit olan değişken bileşenden oluşmaktadır.



Şekil 4.64: Bazı VRU teknikleri ve termal oksitleme ile ilgili sermaye maliyetleri (2001)

94/63/EC sayılı Yönergenin uygulanmasına ilişkin raporda [116, ENTEC 2009] %99,7 geri kazanım oranı ve $1\,160\text{ g/Nm}^3$ giriş yoğunluğunda ve dolayısıyla $3,5\text{ g/Nm}^3$ çıkış yoğunluğunda çalışan varsayımsal tek aşamalı adsorpsiyon tipi birimle ilgili örnek maliyet verileri sunulmaktadır.

Tablo 4.107: $3,5\text{ g/Nm}^3$ 'te çalışan tek aşamalı adsorpsiyonlu VRU ile ilgili örnek maliyet verileri (2008)

Sahaların özellikleri	VRU N°1	VRU N°2
Maksimum yükleme hızı (m^3/s)	273	1 090
Montaj hariç sermaye bedeli (milyon AVRO)	0,345	0,690
Yıllık elektrik kullanım maliyeti (AVRO)	20 000	82 000

Fransa'da, Tablo 4.108'de verilen yatırım maliyeti verileri (teşvik programından bildirilen) 2 g/Nm^3 değerinde çalışan proses için mevcuttur.

Tablo 4.108: Fransa'daki bazı VRU sahalarına ilişkin maliyet verisi örnekleri

Sahalar	Yükleme kapasitesi (ton/yıl)	Anlık arıtma debisi (m^3/s)	Yıl	Yatırım bedeli (milyon AVRO)	Yıllık olarak engellenen VOC tonu
No 1	1 200 000	3 000	2005	0,580	100
No 2	192 500	800	1999	0,200	106
No 3	1 000 000	YOK	1998	0,980	130

Kapasitesi $1\,000\text{ Nm}^3/\text{saat}$ olan VRU'lar, 1,5 ila 5 kurulum faktörü ile 2 milyon Avro sermaye bedelini içerebilmekte ve denizde yükleme uygulamaları aralığının en üst ucunda yer almaktadır.

Toplam sermaye yatırımı, sistemle bağlantılı yükleme gemilerinin sayısı, rıhtım ile emisyon kontrol tesisi arasındaki mesafe (boru tesisatı maliyeti), brülörler ve güvenlik sistemleri (patlama ve alev tutucular) ihtiyacı gibi sahaya özgü faktörlere büyük ölçüde bağlıdır. Sermaye maliyetleri $2\,000\text{ Nm}^3/\text{saat}$ kapasiteli bir VRU için 4 milyon AVRO ile 20 milyon AVRO

arasında değişebilmektedir. Yatırım maliyetleri %99,2'lik verim için 2 milyon Avro ile 25 milyon Avro arasında değişebilmektedir ve bu da yükleme operasyonlarına (karayoluyla, demiryoluyla ve rafineri içi dolaşım) uygulanan 0,02 - 1 milyon Avroluk bir işletme maliyeti anlamına gelir.

Göteborg (SE) ve Mongstad (NO) rafinerilerine karşılık gelen yatırım maliyetleri (Çevresel performans ve operasyonel veriler için önceki paragrafa bkz.) aşağıdaki gibidir:

- Göteborg'da dört rıhtıma hizmet veren adsorpsiyon tipi üç VRU (kapasiteleri sırasıyla 1 500 m³/saat, 2 000 m³/saat ve 2 400 m³/saat olan), yaklaşık 6,4 milyon AVRO'ya (65 milyon SEK) mal olmuştur,
- Mongstad'da 36 000 Nm³/s ham petrol kapasiteli VRU yaklaşık 60 milyon AVRO'ya (630 milyon SEK) mal olmuştur.

CONCAWE'ye (2012) göre, farklı VRU teknolojilerinin kullanıldığı denizde benzin yükleme VRU'larına ilişkin teklif bedelleri ve enerji spesifikasyonları aşağıdaki gibidir.

Tablo 4.109: VRU'lar için bildirilen sermaye bedelleri ve enerji spesifikasyonlarına örnekler

Teknik	Kapasite (m ³ /s)	Emisyon sınırı (g/Nm ³)	Bedel (milyon AVRO)	Güç spesifikasyonları (kurulu güç)
Tek aşamalı VRU/karbon adsorpsiyonu	2 500	10	1,05	425 kW
Tek aşamalı VRU/membranlı ayırıştırma	2 500	10	1,37	655 kW
Tek aşamalı membranlı ayırıştırma	3 500	10	2,7	785 kW
İki aşamalı membran artı karbon adsorpsiyonu	3 500	0,15	3,5	980 kW
Tek aşamalı karbon adsorpsiyonu	5 000	10	Birim bedeli 3,5 Toplam sistem bedeli 23	YOK

Kaynak: [259, TWG CONCAWE 2012]

Uygulamanın itici gücü

Petrolün depolanması ve dağıtımından kaynaklanan VOC emisyonlarının kontrolüne ilişkin 94/63/EC Yönergesinde 35 g/Nm³ emisyon sınırına ulaşılması için rafinerilerde ve terminallerde karayolu ve demiryolu tankerlerini ve mavnaları ilgilendiren benzin yükleme/boşaltma faaliyetleri sırasında buhar dengeleme hatlarının ve Buhar geri kazanım birimlerinin (VRU'lar) veya buhar geri kazanım sistemlerinin (VRS) kurulması öngörülmektedir.

Göteborg Protokolünde benzin VRU'larına ilişkin toplam VOC'lar için (24 saatlik sürede) 10 g/Nm³'lük bir emisyon sınırı belirlenmiş ve açık deniz gemilerinin yüklenmesine ilişkin istisna getirilmiştir. Buhar geri kazanımının sadece karayolu, demiryolu tankerleri ve mavnalar için motorlu benzininin yüklemesinde ve 5 000 m³/yıl'dan daha fazla üretim çıktısı bakımından uygulanmasını gerektirmektedir.

Örnek tesisler

VOC emisyonlarının indirgenmesi için benzin yükleme-boşaltma tesislerinde kullanılan birçok VRU, Avrupa'da Aşama 1 mevzuatını takiben veya ham petrol boşaltma için inşa edilmiş olup, Göteborg (SE) limanında, Mongstad (NO) rafinerisinde, Almanya'da ve Fransa'da yer alan VRU'lar buna örnek verilebilir (Çevresel performans ve operasyonel verilerle ilgili önceki paragraflara bkz.).

Referans literatür

[5, COM 2006], [77, REF TWG 2010], [111, CONCAWE 2009], [115, Rudd et al.2001], [116, ENTEC 2009], [117, Germany - VDI 3479 2009], [151, Sema, Sofres 1991], [160, Janson 1999], [167, VDI 2000], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [191, UBA Austria 1998], [201, Manduzio 2000], [207, TWG 2001], [228, TWG 2000], [259, TWG CONCAWE 2012].

5.23.6.3 Buhar imhası (VD)

Açıklama

Geleneksel VOC toplama ve bunları alev bacası sistemine yönlendirilerek imha etme tekniğinin yanı sıra, bu konuyla ilgili iki özel sistem daha vardır.

- **Oksitleme:** buhar molekülleri ya yüksek sıcaklıklarda termal oksidasyonla ya da daha düşük sıcaklıklarda katalitik oksidasyonla CO₂ ve H₂O'ya dönüştürülür.
 - **Termal oksitleme** tipik olarak, gaz brülörü ve bacası olan ateş tuğlası kaplamalı oksitleyicilerden oluşan tek odada meydana gelir. Benzin varlığı söz konusuysa, tutuşma riskini düşürmek amacıyla ısı eşanjörü verimi sınırlanır ve ön ısıtma sıcaklıkları 180 °C'nin altında tutulur. İşletme sıcaklıkları aralığı 760 °C ila 870 °C arasında değişir ve kalma süreleri tipik olarak bir saniye veya daha kısadır.
 - **Katalitik oksitleme** oksijenin ve yüzeydeki VOC'lerin soğurulması suretiyle oksitleme hızını artırmak için katalizöre ihtiyaç duyar. Bu katalizör, oksitlemenin ısı oksitleme için gerekenden daha düşük sıcaklıkta meydana gelmesini sağlar: tipik olarak 320 °C ila 540 °C aralığında değişen. VOC'nin katalitik oksitlemesini başlatmak için gereken ısıya ulaşılması için birinci ön ısıtma adımı (elektrik veya gaz ile) gerçekleşir. Havanın katı katalizör yatağından geçmesi durumunda oksitleme adımı gerçekleşir.

94/63/EC Yönergesinde (Aşama 1) oksitlemeye yalnızca örneğin olarak dönüş buharı hacmi nedeniyle buhar geri kazanımının güvenli olmaması veya teknik açıdan imkansız olması durumunda izin vermektedir.

- **Biyo-filtreleme:** CO₂ ve H₂O'nun çözünmesi, nemlendirilmiş katı kütleli destekleme ortamına yerleştirilen mikroorganizmalarla ortam sıcaklığının biraz üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Bu tekniklerle elde edilebilen ilgili VOC eliminasyon oranları şunlardır: termal oksitleme: %99 - 99,9, katalitik oksitleme: %95 - 99 ve biyolojik filtreler: %95 - 99.

Bununla birlikte, biyolojik filtrelerin verimliliği tartışmalıdır: yüksek giderim verimlilikleri sadece yüksek giriş yükleri ile elde edildiğinden, 50 mg/Nm³ NMVOC'nin çok altındaki emisyon yoğunlukları nadiren elde edilebilmektedir.

Biyolojik arıtma üniteleri minimum düzeyde bakım gerektirir ve hiçbir gürültü yaymazlar. Yakıt veya kimyasal madde gerekmez. Biyolojik filtreler proses akışlarından, tank ventillerinden, tahliye vanalarından, toprak buharı ekstraksiyonundan ve atık su arıtmalarından vb. kaynaklanan gazlardaki alifatik ve aromatik hidrokarbonları, diğer VOC'leri, H₂S'yi ve kokuları giderir veya imha ederler.

Çapraz-medya etkileri

Termal oksitleme NO_x gibi istenmeyen ve fazladan arıtma gerektiren yanma ürünlerine yol açabilmektedir. Katalitik oksitlemede ise yanma sıcaklıklarına erişmek için daha az enerji gerekli olup düşük giriş yoğunluklarında termal oksitlemeyle rekabet edebilecek bir yöntemdir. Termal oksitleme patlamaların önlenmesi için iyi düzeyde birincil ve/veya ikincil güvenlik tedbirleri gerektirirken katalitik oksitlemenin verimi katalizör zehirlenmesi ve yaşlanması dolayısıyla azalabilmektedir. VOC'lerin yakılması da CO₂ açığa çıkmasına neden olmaktadır. Düşük yoğunluklu akışların yakılması ve katalizörlerin önceden ısıtılması fazladan yakıt tüketimi anlamına gelmektedir.

Atık, sadece biyolojik filtrelerin tükenmesi durumunda ortaya çıkmaktadır. İkincil kirlenici ya da atık açığa çıkmamaktadır.

Operasyonel veriler

Çoğu zaman işletme süreleri iki yıldan daha uzundur. Biyolojik filtreler bakımından giriş havası 5 - 55 °C sıcaklık aralığında ve uygun nem düzeyinde olmalıdır.

Uygulanabilirlik

Literatürde 17 m³/saat'ten 135 000 m³/saat'e kadar olan debilerin artıldığı tesisler bulunmaktadır.

Biyo-oksidleme ile ilgili olarak: bu yöntem, organik kirletici madde yoğunlukları düşük olan ve sürekli sabit bileşimde kalan hava akışlarının arıtılması için son derece uygundur. Ancak bu yöntem yükün aktarılması sırasında sıkça karşılaşılan buhar/hava karışımlarının doğrudan doğruya arıtılması için uygun değildir; çünkü bu karışımlar çoğunlukla yüksek buhar yoğunluklarına sahiptir (hacmen>%1) ve oldukça nadir gerçekleştirilen boşaltma işlemleri sırasında ani pik akışları olarak ortaya çıkmaktadır. Biyolojik arıtma tesisleri, tesise giriş yapan buhar akışında yer alan beklenmedik bileşikler tarafından zehirlenmeye karşı çok duyarlıdır. Bunun bir sonucu olarak bu sistemleri büyük bölümü istenmeyen bileşiklerin girişini önlemek için sürekli bir izlemeye ihtiyaç duymaktadır.

Biyofiltrasyon yalnızca kesintisiz ve sabit bileşimli, düşük yoğunluklu buhar akışlarına uygundur. Bu koşullar rafineleme uygulamaları için tipik değildir.

Ekonomi

Isı geri kazanımlı bir termal oksidleme sisteminin ekonomik boyutu, atık akışının kalori değeri de dahil olmak üzere çok sayıda faktöre bağlıdır. Bir termal oksitleyicinin, 4 720 l/s'lik bir gaz debisiyle ve %60'lık bir verimle çalışan gazdan-gaza ısı eşanjörü ile donatılması durumunda, ısı geri kazanımı verimi etkileyici boyutlara varabilecektir. Ek yakıt olarak kullanılan doğal gazın 20 ABD\$/milyon kcal ve elektrik maliyetinin 0,08ABD\$/kWh olduğunu varsayalım. Bu durumda bir sistem 24 saat/gün, 350 gün/yıl çalışırsa, santral tipi bir ısı eşanjörü için 0,2 ABD\$ tutarında ek sermaye yatırımının geri dönüş süresi beş aydan kısa olacaktır.

Biyofiltrasyon maliyetleri diğer hava kirliliği kontrolü tekniklerine göre önemli ölçüde daha düşüktür. Sermaye maliyetleri, debiye ve imha /taşıma verimliliğine göre değişmektedir. Sermaye maliyetleri yaklaşık 15 ABD\$/m³/sten başlamaktadır. İşletme ve bakım maliyetleri yakıt veya kimyasal madde gerektirmediği için son derece düşüktür.

Tablo 4.110: Rafineriye uygulanan VOC termal oksidleme kontrolü tekniği

Emisyon kaynağı	Rafineri proses birimleri ve ekipmanları (kurulu ve yeniden uyarlanmış)
Kontrol teknolojisi	Atmosferik VOC'lerin toplanması ve alev bacası/yakma sistemine ait tahliye valfleri
Verimlilik	Yakmada %99,5'e varan imha verimi
Yatırım maliyetleri	5 Mt/yıl kapasiteli bir rafineri için 1,3 milyon AVRO
İşletme giderleri	3,0 milyon AVRO
Diğer etkiler	Yanmadan dolayı CO ₂ emisyonlarında artış
<i>Kaynak: UN-ECE EC AIR/WG6/1998/5</i>	

Termal oksidleme maliyetleri için ayrıca bkz. Şekil 4.64.

Uygulamanın itici gücü

VOC'lerin azaltılması.

Örnek tesisler

Termal oksidleme: Dünyada 107'den fazla birim faal durumdadır.

Referans literatür

[168, VROM 1999], [183, HP 1998].

4.23.7 Gaz yakma (alev) bacaları

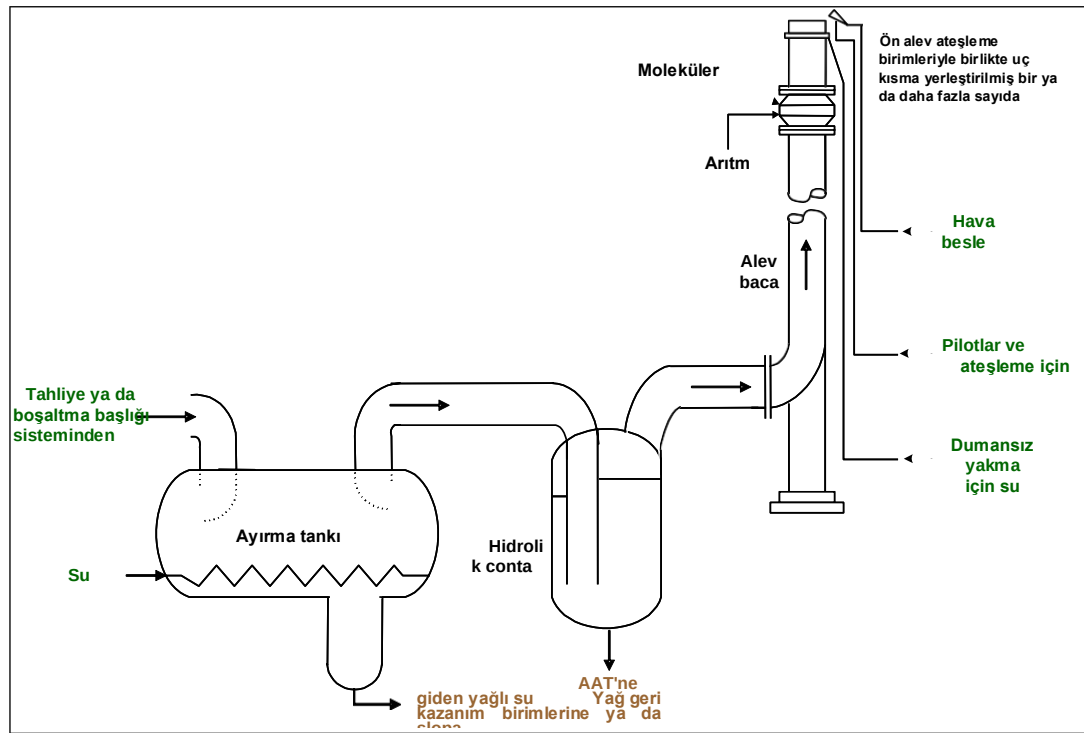
Açıklama

Gaz yakma bacaları, istenmeyen ya da fazla yanıcı maddelerin deşarjlarında güvenlik ve çevre kontrolünü sağlamak ve acil durumlardaki ya da arızalanmalardaki, planlanmamış olaylardaki veya beklenmedik ekipman bozulmalarındaki ani gaz dalgalanmalarını önlemek için kullanılmaktadır. Gaz yakma bacasının normalde dumansız olması gerekmektedir. Gaz yakma işlemi hem bir hava emisyonu kaynağıdır hem de potansiyel olarak değerli ürünlerin yakılmasına yol açar. Dolayısıyla, çevresel ve enerji verimliliği nedenleriyle kullanımı sınırlandırılmalı ve yakılan gaz miktarı mümkün olduğunca azaltılmalıdır. Rutin hava tahliyesi ve planlı kapatmalar bakımından, gaz yakma bacalarının yerine alev bacası gazdı geri kazanım sistemleri kullanılmalıdır. CWW MET-Ref'te daha fazla bilgi verilmektedir [6, COM 2003].

Gaz yakma sistemleri ve tasarımları

Gaz yakma bacası sistemleri normalde, bir yakma bacası ayırma tankıyla donatılmış gaz yakma bacası toplama sistemi ve gaz yakma bacasının kendisi iki ana bölüme ayrılabilir. Büyük rafineri komplekslerinde kullanıldıklarında, bu alanların devreden çıkarması sırasında bakım yapılabilmesine olanak tanımak için “engelleme” tedbirleriyle birlikte farklı proses alanlarında münferit ayırma tankları monte edilebilir.

Şekil 4.65’te bir gaz yakma bacası sisteminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi verilmektedir.



Şekil 4.65: Gaz yakma sisteminin basitleştirilmiş proses akış çizgesi

Günümüzde çeşitli amaçlarla kullanılan birçok gaz yakma sistemi mevcuttur. Seçilen gaz yakma sistemi temel olarak aşağıdakilere bağlıdır:

- Yakılan gazın debisi, basıncı, sıcaklığı ve bileşimi,
- Yanma verimi, radyasyon, kurum ve gürültü ile ilgili gereklilikler,
- Su buharı, hava ve gazın mevcudiyeti ve bunlara erişim.

Yakma bacaları çeşitli şekillerde kategorize edilebilir ve aşağıdaki ayrımlar yapılabilir:

- **Yakma bacalarının tipi:** yükseltilmiş veya zemine yerleştirilmiş (en yaygın ve en yüksek kapasitede olanları yükseltilmiş tipteki yakma bacalarıdır),

- **Yakma bacası sistemi:** yardımsız yakma bacaları (düşük veya yüksek basınçlı) veya yardımcı yakma bacaları (su buharı, hava, gaz veya su ile)
- **Oksitlemenin meydana geldiği** ve şu kategorileri içeren **bölge:** alev bacaları (açık alev bacaları) veya bölmeli bacalar (alev gömleği ve perdesi olan bacalar).

Yükseltilmiş bacalarla karşılaştırıldığında, zemin bacaları, bacanın yere daha yakın olması nedeniyle daha zayıf dağılıma yol açar ve bu nedenle çevre veya sağlık sorunlarına (nihai ürünlerin türüne bağlı olarak) neden olma ihtimalleri vardır.

Bölmeli bacalarda yanma bir silindirin içinde gerçekleşir, bu da duman oluşumu, gürültü veya radyasyon olmadan çalışmalarını sağlar. Bir zemin bacası tipi, önceden karıştırılmış gaz ve havanın geçirgen bir ortamda yandığı, **önkarışımli yüzey yakma sistemi** (kapalı brülör) olarak çalışmaktadır. (Bkz. [6, COM 2003]).

Tablo 4.111'de farklı yakma bacası sistemlerinin başlıca grupları kısaca ele alınmaktadır. Ayrıca her bir yakma bacası sisteminin kısa bir tanımının yanı sıra, uygulama alanını ve hem çevresel hem de operasyonel sonuçlara ilişkin avantaj ve dezavantajları da verilmektedir.

Sürekli yanan pilot aleve ihtiyaç duyulmayan, ancak gazın hızı tanımlanmış bir sınırı aştığında özel bir mekanizmanın ateşlendiği söndürmeli yakma bacası sistemleri de mevcuttur.

Yardımsız yakma bacası sistemi

Herhangi bir hava veya buhar kaynağı olmadan sadece doğal gazı yakan yakma bacasına **yardımsız yakma bacası** denmektedir. Harici yardım olmadan dumansız yanma sağlanabildiğinde kullanılır. Proses ekipmanlarındaki basınca bağlı olarak, düşük veya yüksek basınçlı aleve yol açabilir. Basınçlı gaz, hava ve atık gazların iyi bir şekilde karışmasını sağlar ve böylece maruziyeti ve duman oluşumunu azaltır. Öte yandan gürültü seviyesini artırır.

Yardımlı yakma bacası sistemi

Yakılacak olan atık gazdaki basınç düşük olduğunda, itici güç olarak buhar, hava veya gaz gibi harici bir ortam kullanılabilir. Bunların kullanılabilirliklerine bağlı olarak aşağıdakilerden yararlanılabilir:

- Buhar yardımcı yakma bacası için yüksek basınçlı buhar,
- Gaz yardımcı yakma bacası için yüksek basınçlı gaz,
- Hava yardımcı yakma bacası için hava beslemesi,
- Düşük gürültü ve radyasyon seviyeleri gerektiğinde yakma bacasına su püskürtülmesi.

Tablo 4.111: Çeşitli yakma bacası sistemi uygulamaları

Yakma bacası sistemleri		Açıklama	Uygulama	Özellikler
Yardımsız yakma bacaları	Düşük basınçlı yakma bacası	Düşük basınçlı yakma bacaları en basit tipteki yakma bacasıdır. Düşük basınçlı yakma bacaları uzun hizmet ömrü için tasarlanmıştır. Çok çeşitli atık akışlarını yakma kapasitesine sahiptirler ve öncelikle dumansız için kullanılırlar.	Düşük basınçlı yakma bacaları, harici yardım olmadan dumansız yanma sağlanabildiğinde kullanılabilirler. Düşük basınçlı yakma bacaları bakım ve düşük gaz debileri için kullanılır.	Maliyet etkindir. Bakım giderleri düşüktür. Kararlı ve güvenilir yanma sağlar.
	Yüksek basınçlı yakma bacası	Yüksek basınçlı yakma bacaları basınçlı gazdaki enerjiyi kullanarak türbülanslı karışım açığa çıkarır ve daha eksiksiz yanma için fazla miktarda hava sağlar	Yüksek basınçlı yakma bacaları, büyük alevlenme hızlarında dumansız yanma elde etmek için karada ve açık denizde kullanılmaktadır. Yüksek basınçta büyük miktarlarda yanma gazını işleyebilmektedir ve yüksek kapasiteye sahiptir.	Maliyet etkindir. Temiz, verimli ve dumansız yanma. Düşük radyasyon.
Yardımlı yakma bacaları	Buhar yardımcı yakma bacası	Buhar yardımcı yakma bacaları, daha fazla duman çıkarma eğilimi olan daha ağır atık gazları bertaraf etmek için tasarlanmıştır. Buhar, etkin hava/atık gaz karışımı ve türbülanslı için harici momentum kuvveti olarak atık akışına püskürtülür. Bu işlem, ağır hidrokarbonların dumansız bir şekilde yakılmasını sağlar	Buhar yardımcı yakma bacaları, sahada yüksek basınçlı buharın mevcut olduğu durumlarda dumansız yakmanın sağlanması amacıyla düşük basınçlı uygulamalarda kullanılır	Dumansız yanma. Düşük gürültü. Maksimum enerji verimliliği.
	Hava yardımcı yakma bacası	Hava beslemesi, etkin hava/atık gaz karışımı ve türbülanslı için harici momentum kuvveti olarak kullanılır. Bu işlem, ağır hidrokarbon atık gazının dumansız bir şekilde yakılmasını sağlar	Hava yardımcı yakma bacaları, buharın duman bastırıcı olarak kullanılmadığı alanlarda dumansız, düşük basınçlı yakma işlemlerini gerektiren operasyonlar için kullanılabilir	Dumanı azaltır. Düşük radyasyon. Düşük gürültü açığa çıkarır.
	Gaz yardımcı yakma bacası	Gaz püskürtmesi, etkin hava/atık gaz karışımı ve türbülanslı için harici momentum kuvveti olarak kullanılır. Bu işlem, ağır hidrokarbon atık gazının dumansız bir şekilde yakılmasını sağlar	Gaz yardımcı yakma bacaları, yüksek basınçlı gazın kullanılmadığı alanlarda dumansız, düşük basınçlı yakma işlemlerini gerektiren operasyonlar için kullanılabilir	Maksimum yanma. Dumansız işlem.
	Yüksek basınçlı su püskürtmeli yakma bacası	Radyasyonu ve alev gürültüsünü azaltmak için yakma bacasına su püskürtülür.	Düşük gürültü ve radyasyon gerektiren ve suyun kullanılabildiği yüksek basınçlı uygulamalar için	Radyasyon ve gürültüyü anlamlı oranda azaltır. Operasyonel ve tesis maliyetini düşürür.

Kaynaklar: [86, SFT 2009]

Yakma operasyonlarıyla ilgili teknikler

Yakma bacaları için uygulanabilecek ve emisyonları azaltabilecek olan tekniklerden bazıları aşağıdadır.

- Rüzgardan etkilenmedikleri için, tahliye bacasına giden gazlara daha güvenilir ateşleme sağlayan pilot brülörlerin kullanılması.

- Yakma bacalarına, uygun şekilde tasarlandığında partikül madde emisyonlarını azaltabilen buharın püskürtülmesi.
- Rafineri gazı fazlası havaya tahliye edilmemeli, bunun yerine yakılmalıdır. Sıvıların yanma bölgesine girmesini önlemek için yeterli contalara ve sıvı bertaraf sistemlerine sahip olan ayırma kapları sıvıların giderilmesi amacıyla sağlanmalıdır. Sızdırmazlık tamburlarından gelen su akışları acı su sistemine yönlendirilmelidir.
- Yakma bacası gazının yakalandığı ve diğer kullanımlar için sıkıştırıldığı yakma bacası gazı geri kazanım sistemleri geliştirilmiştir. Genellikle, geri kazanılan yakma bacası gazı arıtılır ve rafineri yakıt gazı sistemine yönlendirilir. Yakma bacası gazının bileşimine bağlı olarak, geri kazanılan gaz başka yerlerde değerlendirilebilir. Norveç'teki bir doğal gaz tesisinde yakam gazı miktarının %0,08 - 0,12 oranlarına kadar düşürüldüğü bildirilmiştir.
- Alevde kurum oluşumunu en aza indirmek için yeni tesislerde otomatik buhar kontrollü debi ölçümü uygulanmaktadır; ayrıca otomatik buhar kontrollü parlaklık ölçümleri ve tesis kumanda odalarında renkli TV monitörleri kullanılarak uzaktan görsel gözlem, manuel buhar kontrolüne ve pilot alevin sürekli kullanılabilirliğinin tespit edilmesine olanak tanımaktadır. Buhar enjeksiyonu birkaç amaca hizmet eder. İlk olarak, türbülans oluşturarak yakıt ve hava karışımını iyileştirir ve böylece yanma verimini artırır. İkinci olarak, alevi metalden uzak tutarak yakma bacasının ucunu korur. Üçüncü olarak, buhar katı karbon partikülleriyle tepkiyerek CO oluşturduğundan kurum emisyonlarını azaltır, bu da daha sonra CO₂'ye oksitlenir. Ve son olarak, buhar püskürtülmesi termal NO_x oluşumunu da azaltabilir. Hidrojen veya çok 'hafif' hidrokarbonlar yakıldığında, hava-yakıt karışımı genellikle iyi olduğundan ve kurum oluşumu muhtemel olmadığından buhar püskürtmesi genellikle uygulanmaz.

Yakmanın izlenmesi

Rafinerinin izleme sisteminin bir parçası olarak her olayın kaydının tutulması ve yerel makama bildirilmesi için yakmanın izlenmesi gereklidir.

Yakma bacası sistemleri, dumansız çalışma ve emisyonların değerlendirilmesi için gereken yeterli izleme ve kontrol sistemleriyle donatılmalıdır. Yakma bacaları acil olmayan koşullar altında gözle izlenmelidir. İzleme ve kontrol sistemleri otomatik ya da manuel olabilir (işçilerin güvenliğinin sağlanması şartıyla). Bunlar genellikle kesintisiz debi ölçümünü, renkli TV monitörleri kullanılarak uzaktan gözle izlemeyi, buhar kontrolünü ve pilot alevi algılamasını içerirler.

Alev yanma verimi aşağıdaki işlemler aracılığıyla izlenebilir:

- Yakma bacası gazının kütle debisinin ve alt kalorifik değerinin izlenmesi (ör. otomatik gaz numunesi ölçümleri kullanılarak) ve
- Minimum yanma verimini (ör. %98) garanti etmek için ölçülen değerlerin tasarım gereklilikleriyle karşılaştırılması.

Yakma bacasının debisi

Mevcut bulunan ve güvenli gaz yakma uygulamalarıyla uyumlu olan farklı türdeki müdahalesiz ölçüm sistemleri arasında ultrasonik debi ölçümü çoğu yeni uygulamada tercih edilen seçenek olmuştur [29, Clearstone 2008]. Ultrasonik debi ölçerler, sıvı içeriği hacmen ~%0,5'i geçmiyorsa kuru, ama aynı zamanda yağ ve kirli gaz akışlarında da kullanılabilir. Daha fazla miktarda sıvı bekleniyorsa, debi ölçerin doğrudan akış yukarısına bir sıvı ayırma sistemi kurulmalıdır. Bunlar geniş bir hacim aralığına uygulanabilmekte, yüksek doğruluk sunmakta, sık kalibrasyon gerektirmemekte ve anlamlı bir debi kısıtlaması içermemektedir. Bununla birlikte, laminer debi ölçümü koşullarını karşılamak için yeterli uzunlukta düz boruya gereksinim duyarlar, bu da yeniden uyarılma durumunda zorlayıcı kısıtlamalara yol açabilmektedir. Ayrıca her zaman gerçek proses koşullarına karşılık gelmeyen sıcaklık ve basınç aralıklarında çalışırlar. Bu tür ultrasonik akış ölçerlerin yaklaşık maliyetinin ölçüm cihazı başına 0,5 milyon Euro olduğu tahmin edilmektedir [Anket Formu n°27].

Bir ultrasonik debi ölçer cihaz için bildirilen maliyetler (2004) 20 000 - 30 000 ABD\$ aralığındadır. Son teknolojiye uygun saha hazırlığı, montaj, kalibrasyon ve bağlantıdan kaynaklanan ek maliyetler, ölçüm cihazı başına toplam 100 000 ABD\$ (yaklaşık 79 400 AVRO) tutarında bir ön maliyete yol açabilmektedir [258, Texas Commission on environmental quality 2010].

Diğer izleme cihazlarında olduğu gibi, gaz debisi ölçerlerin de doğru ölçüm yapabilmesi için uygun özelliklere (algılama limiti, ölçüm aralığı) sahip olması gerekmektedir. Net bir bağıntı kurulması şartıyla, operasyonel parametrelere dayalı olarak yakma bacası gazı akışını tahmin etmek için alternatif yöntemler kullanılabilir.

Yakma bacası gazının bileşimi

Yakma bacası gazı bileşimi periyodik numune alımı ve ardından laboratuvar analizi veya sürekli ölçüm cihazları ile analiz edilebilir. Bununla birlikte, sürekli ölçüm yapan hat üstü gaz kromatografisi kirlenmeye karşı oldukça hassastır ve ölçümlerden önce su ve partiküllerin giderilmesi için numunelerin sıkı (ve maliyetli) ön arıtmadan geçirilmesini ve şartlandırılmasını gerektirir.

Örnek olarak, Norveç'teki bir rafineriye ait olan ve hat üstü gaz kromatografisi ile belirlenen iki yakma bacası gazı bileşimi Tablo 4.112'de verilmiştir.

Tablo 4.112: Yakma bacası gazı bileşiminin örnekleri

Bileşenler	Ana yakma bacası (% mol)	Asitli gaz yakma bacası (% mol)
1- Bütün	0,1	0,1
C ⁶⁺	0,7	1,5
C-Bütün	0,1	0,1
CO	0,4	1
CO ₂	0,5	0,4
Etan	12,3	10
Eten (etilen)	2,8	5
H ₂	38,9	35
H ₂ S	0,2	0,2 – 1
1-bütün	2,9	2
I-bütün	0,1	0,1
I-pentan	0,9	0,4
Metan	18,4	23
N ₂	5,6	16
n-bütün	2,7	1
n-pentan	0,6	1
O ₂	0,3	0,2
Propan	10,9	3
Propen	1,4	1
t-bütün	0,1	0,1
Not: Verilen rakamlar normal koşullara dayalıdır. H ₂ S yoğunluğu, yakma bacasına gönderilen asitli gaz miktarına göre değişecektir. Kaynak: [86, SFT 2009]		

Yakma etkinliği ve emisyonu kayıtları

Yukarıda belirtilenlere dayalı olarak, yakma bacasının gaz emisyonları tahmin edilmeli ve sahadaki gaz yakma faaliyetinin günlük kayıtlarında derlenmelidir. Her bir gaz yakma durumu için kayıt, ölçülen veya tahmin edilen yakma gazı bileşimini, ölçülen veya tahmin edilen yakma gazı miktarını ve olay süresini belgelemelidir.

Yakma gazı emisyonları, NO_x ve CO için emisyon faktörleri ile birlikte tahmini veya ölçülen debiler ve ölçülen yoğunluklar (ör. H₂S) kullanılarak hesaplanabilir. Mevcut literatürde, oluşan

NO_x için yaklaşık 100 - 400 mg/m³ ve salınan CO için yaklaşık 30 mg/m³ yoğunluk değerleri verilmektedir [28, Tebert ve ark. 2009].

VOC emisyonlarını tahmin etmek için uygun yanma verimi belirlenmelidir. Genel olarak, optimum koşullar altında ve yakma bacası sağlayıcısı tarafından garanti edildiği takdirde minimum %98 oranı kabul edilebilir [6, COM 2003].

Tablo 4.113: Norveç'teki bir rafineride kullanılan yakma bacası gazına ait NO_x emisyonlarının faktörleri örneği

Bileşen	Kaynak	Emisyonu faktörü	Emisyonu faktörünün dayanağı
NO _x	Yakma bacası gazı	3,13 g/kg	2005 yılındaki ölçümler
	Yakma bacası (pürj gazı)	3,13 g/kg	2005 yılındaki ölçümler
	Yakma bacası (asitli gaz)	4,0 g/kg	NO _x vergisine bağlı emisyon faktörü
Kaynak: [86, SFT 2009]			

Elde edilen çevresel yararlar

Yanma verimi, radyasyon, kurum ve gürültü yakma bacası sistemine bağlıdır. İyi işletilen rafineri yakma bacaları tipik olarak %98 oranında CO₂'ye dönüşüm sağlar, %1,5'i kısmen yanmış ürünlerdir (neredeyse tamamı CO) ve %0,5'i ise dönüştürülmemiştir. Kapalı zemin yakma bacaları, yükseltilmiş yakma bacalarına kıyasla daha az gürültü ve duman açığa çıkarır. Ancak başlangıç maliyeti, yükseltilmiş sistemlerle kıyaslandığında büyük hacimli salımlar için bu sistemleri genellikle cazip olmaktan çıkarmaktadır.

Çevresel performans ve operasyonel veriler

Mümkün olduğunca eksiksiz bir yanma elde etmek için, yakma bacası en az 800 - 850 °C alev sıcaklığı ile işletilmelidir. Yakma bacası verimliliği genellikle yakılan akışların ısıtma değerinin değerlendirilmesi ve örneğin aşırı buharlama yoluyla alev söndürmenin en aza indirilmesi sayesinde en üst düzeye çıkarılır. Bacada bulunan hava, düşük yakma gazı yükleri sırasında gelen yakma gazı ile potansiyel olarak patlayıcı bir karışım oluşturabileceğinden, sürekli bir pürj gazı akışı gereklidir. Azot kullanıldığında, daha düşük bir tahliye oranı gereklidir. Çoğu zaman, daha düşük bir tahliye oranı kullanılmasına olanak tanıyan bir moleküler hidrolik sızdırmazlık sistemi kullanılır.

Tablo 4.114: Birleşik Krallık'taki bir rafineride bulunan iki yakma bacasının tasarım koşulları örneği (2007)

Emisyon Kaynağı	Birimler	1inci yakma bacası	2nci yakma bacası
Yükseklik	m	91	137
Sistem tipi		Yüksek basınç	Düşük basınç
Maksimum kapasite	ton/saat	397	680
Dumansız kapasite	ton/saat	34	68
Pilot gazı tüketimi	kg/s	1,9	1,9
Pürj gazı tüketimi	kg/s	22,7	12,5
Buhar tüketimi ⁽¹⁾	ton/saat	11,8	21,8
SO ₂ emisyonu ⁽²⁾	kg/s	0,074	0,043
(1) Maksimum dumansız kapasitede buhar tüketimi.			
(2) Pilot gazından ve pürj gazından.			

Çapraz-medya etkileri

Yakma bacası emisyonları NO_x'e ek olarak yanmadan açığa çıkan CO ve yanmamış yakma bacası gaz bileşiklerinin bir kısmını (örneğin VOC'ler, H₂S, SO₂) içerecek, böylece potansiyel sağlık sorunlarına ve koku rahatsızlığına (özellikle zemindeki yakma bacaları için) neden olacaktır.

Yakma bacası sızdırmazlık suyunun tipik olarak salınmadan önce arıtılması gereklidir. Yanmayı arttırmak ve kurumun üflenmesini sağlamak için buhar püskürtmesinde termal enerji harcanır. Zemindeki yakma bacalarının kullanımı, bir yakma bacası arızası durumunda potansiyel bir buhar bulutu birikimine yol açabilir ve bu nedenle zemindeki yakma bacalarına özel emniyetli dağıtma sistemleri genellikle dahil edilmektedir. Sonuç olarak, zemindeki yakma bacalarının izlenmesi ve kontrolüne yönelik enstrümantasyon, tipik olarak yükseltilmiş bir sisteme kıyasla daha katıdır. Bunlara ek olarak, yakma

bacaları ve özellikle de buhar destekli olanlar gürültü ve ışık kaynaklı rahatsızlıklara yol açar.

Uygulanabilirlikle ilgili teknik değerlendirmeler

Toksik gazların yakılması (kesinlikle zemin yakma bacası marifetiyle değil) özel değerlendirmeleri gerektirmektedir. Yakma bacasında alevin mevcut olmayabileceği periyotlarda güvenli işletimi sağlamak için, tehlikeli bileşenler bakımından zeminden seviyesindeki yoğunluk hesaplamaları, yakam bacasının sadece bir tahliye çıkışı olarak kullanıldığı varsayılarak yapılmalıdır. Zemin seviyesindeki maruziyet risklerini azaltmak için başka önlemler gerekli olabilir. Zehirli gazların yakılmasında güvenilir ve kesintisiz pilot ateşinin izlenmesi kritik öneme sahiptir.

Gazların farklı yanma özelliklerine bağlı olarak, genellikle ayrı bir asitli gaz yakma bacası sağlanmaktadır; bu yakma bacası, asitli gazların (H_2S) daha verimli yanmasını sağlamak için hidrokarbon yakma bacasından farklı brülörlerle donatılabilir.

Ekonomi

Ayrıntılı veri elde edilememiştir.

Uygulamanın itici gücü

Bazı yerel yönetmeliklerde (ör. Güney Kıyısı Hava Kalitesi Yönetim Bölgesi (SCAQMD), Kaliforniya, ABD) yakma bacası ile ilgili minimizasyon planlarını gerektirmektedir. SCAQMD bölgesindeki yedi rafinerinin (30 yakma bacası) artık sürekli akış gazı monitörlerini, sürekli gaz ısıtma değeri monitörlerini ve yarı sürekli toplam kükürt yoğunluğu monitörlerini bulundurması gerekmektedir.

Uygulamanın diğer ana itici gücü sağlık ve güvenlidir.

Örnek tesisler

Yakma bacalarına rafinerilerde yaygın olarak rastlanmaktadır. İsveç'te yer alan düşük yakma oranına sahip iki rafineri örneği Madde 3.23.3'te verilmektedir.

Referans literatür

[6, COM 2003], [86, SFT 2009], [118, VITO 2009], [148, Irish EPA 1993], [159, WB 1998], [167, VDI 2000], [168, VROM 1999], [258, Çevresel kaliteye ilişkin Teksas Komisyonu 2010], [Anket formu no. 43, 27].

4.23.8 Kirleticilerin azaltılması için SNO_x bileşik tekniği

Açıklama

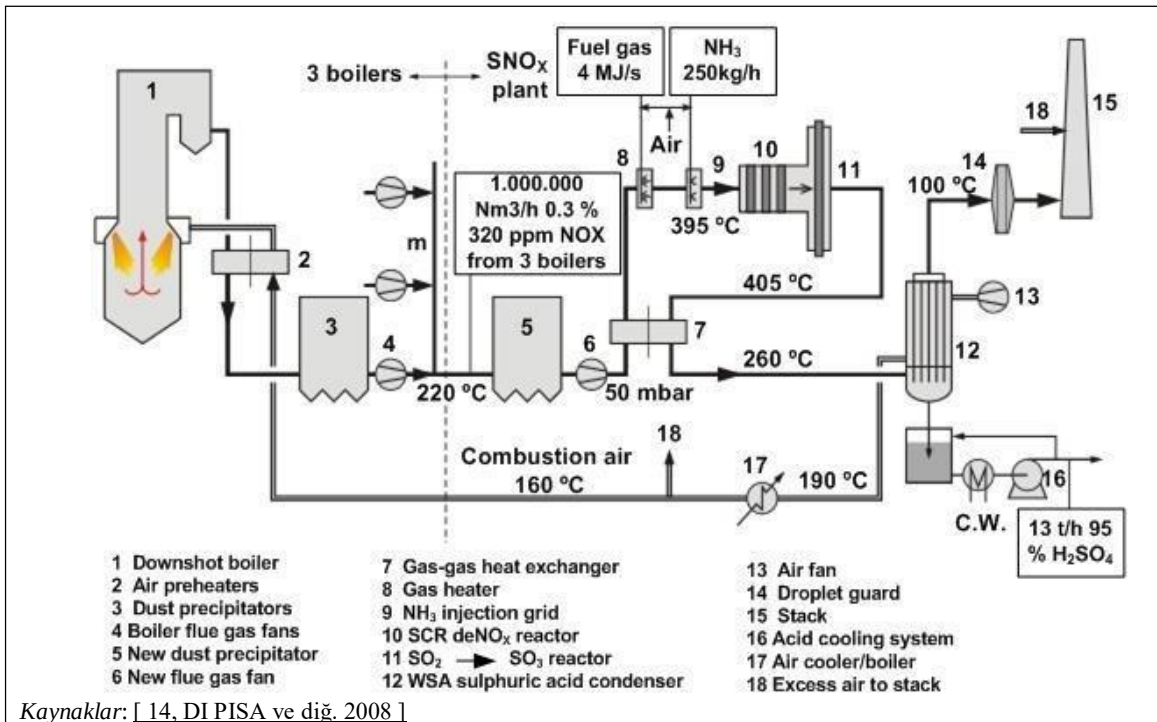
SNO_x tesisi, yanma baca gazlarından kaynaklanan SO_2 , NO_x ve parçacık maddeleri gidermek amacıyla tasarlanmıştır. İlk toz giderme aşamasına (ESÇ vasıtasıyla) ve ardından gelen katalitik proseslere işlemlere dayalıdır. Kükürt bileşikleri ticari kalitedeki derişik sülfürik asit olarak geri kazanılırken, NO_x N_2 'ye indirgenmektedir.

Gerekli tek ilave malzeme, NO_x gideriminde kullanılan amonyaktır. Ayrıca, asit buğusu kontrol ünitesi için küçük miktarlarda silikon yağının yanı sıra doğal gaz ve su gereklidir.

Bu proseste, satışa yönelik %94-95 oranında saf sülfürik asit (H_2SO_4) elde edilir. Sistem, SO_2 'yi 400 - 420 °C sıcaklıkta SO_3 'e oksitlemek için bir katalitik konvertör kullanır. Bu sıcaklık seviyesi, 380 °C'de çalışan bir $DeNO_x$ 'un prosese iyi bir şekilde uymasını sağlar. Reaktör sıcaklıkları ayrışma sıcaklığının (350 °C) üzerinde olduğundan ve NH_3 slipi SO_2/SO_3 oksitleyicide yok edildiğinden, amonyum sülfatların çökme riski olmadan yüksek NH_3 slipinde yüksek NO_x giderimi mümkün olmaktadır.

Proseste hiçbir atık su veya atık ürün açığa çıkmaz ve NO_x kontrolü için amonyak dışında herhangi bir kimyasal tüketilmez. H_2SO_4 üretim aşaması için yüksek toz giderimi gereklidir.

SO₂/SO₃ dönüştürücünün sıklıkla temizlenmesini önlemek ve iyi ürün kalitesini sürdürmek için kesintisiz olarak %99,9 verimde toz giderimi gereklidir.



Şekil 4.66: Gela rafinerisindeki SNO_x proses akışı

Şekil 4.66'da görüldüğü gibi, asit yoğunlaştırıcudan (240 - 100 °C arasında çalışan, SO₃'ü hidratlaştıran ve ortaya çıkan asit ürününü yoğunşturan) gelen ısı, yanma havasının öri ısıtılmasında ilk adım olarak kullanılır. Dönüştürme prosesiyle üretilen geri kazanılmış ısı önemli düzeydedir ve yakıttaki (petrol veya kömür) kükürt içeriğı %2 - 3 olduğunda enerji ihtiyacını karşılar. Çalışırken dikkat edilmesi gereken ve toz bulunan alanlar HTEP, SO₂/SO₃ konvertörü ve asit inen film yoğunşturucusudur (borosilikat cam tüplerden mamul). Yoğunşturucuda asit buğusu (aerosol) oluşumu, WSA ve SNO_x tesislerinin çalışması için gerekli olan patentli bir heterojen çekirdeklenme kontrolü ile önlenmektedir.

Elde edilen çevresel yararlar

Şu şekilde özetlenmektedir:

- SO₂ ve SO₃'ün %94-98 oranında, NO_x'in %90-96 oranında ve PM'nin tamamen giderilmesi,
- bu proseste yüksek SO₂ yoğunluğuna sahip baca gazı arıtılabilmektedir,
- SO₂'nin NO_x ile birlikte yüksek oranda giderilmesi ve partiküllerin giderilmesi,
- düşük ek çevresel etkiler: hammadde gerekmez (sadece NO_x kontrolü için amonyak tüketimi), atık su veya başka atık açığa çıkmaz,
- Soğutma suyu tüketimi yoktur,
- Prosesin yan ürünü olarak satışa uygun ticari kalitedeki H₂SO₄ üretimi,
- Yüksek ısı geri kazanımı.

Çapraz-medya etkileri

Elektrik tüketimi, 1 milyon Nm³/saatlik bir birim için yaklaşık 10 MW_e kurulu güce karşılık gelmektedir.

Operasyonel veriler

Gela'da bulunan SNO_x birimi üç adet petrol koku tutuşturma kazanından (3 x 380 t/saat HP buharı üreten) çıkan baca gazını arıtmakta olup, 1 milyon Nm³/saat için tasarlanmıştır ve yüksek kükürtlü hammaddeye dayalı özel rafineri süreci nedeniyle yukarı akış SO₂ yoğunluğu 6 900 mg/Nm³ ile 13 200 mg/Nm³ (hacmen %6,7 nem ve %5 O₂ içeriğinde) arasında değişmektedir. SCR bölümünü çalıştırmak için kullanılan amonyak püskürtme hızı yaklaşık 200 kg/saattir. H₂SO₄ üretimi (%95 H₂SO₄ yoğunluğunda) %5,5 kükürtlü petrol koku ile 13 t/saate ulaşmaktadır.

Tablo 4.115: SNO_x'un 5 aylık işletimden sonra 72 saatlik bir deneme çalışmasından elde edilen performansı (Gela)

Parametreler	Birimler	Sonuçlar
Baca gazı debisi (yaş) ⁽¹⁾	Nm ³ /s	971 000
Girişteki NO _x (NO ₂ olarak)	mg/Nm ³	451
Çıkıştaki NO _x (NO ₂ olarak)	mg/Nm ³	42
NO _x indirgeme verimi ⁽²⁾	%	90,5
Girişteki SO ₂	mg/Nm ³	8 243
Çıkıştaki SO ₂	mg/Nm ³	288
SO ₂ indirgeme verimi	%	96,5
Çıkıştaki SO ₃ ⁽³⁾	ppm	3
Çıkıştaki NH ₃	ppm	YOK
H ₂ SO ₄ yoğunluğu	hacmen %	95
Elektrik tüketimi (Brülörler, ESP, pompalar)	MWh	132 377
Amonyak tüketimi	kg/s	238
Metan tüketimi	Nm ³ /s	456
Not: YOK: mevcut değil.		
(1) Deneme çalışması sırasında kazanlardan çıkan maksimum baca gazı.		
(2) NH ₃ 'ün şebeke dağılımı ayarlanmasından sonra verimlilik %93 - 95'e yükselmiştir.		
(3) Daha doğru ölçüm 2 ppm'i vermektedir.		
Kaynak: [14, DI PISA ve diğ. 2008]		

Tablo 4.117'de katalizör yataklarının tamamen yenilenmesinden sonra maksimum verimliliği kontrol etmek amacıyla yapılan 72 saatlik deneme çalışmasının sonuçlarını vermektedir. Gela sahasının 2003 yılından itibaren ortalama işletme koşulları altındaki takibine dayalı olan ilave bilgiler Tablo 4.117'de aşağıdaki azaltım verimliliğini göstermektedir [257, TWG IT 2012].

Tablo 4.116 Ortalama işletme koşulları altındaki SNO_x performansı (Gela)

Parametreler	Birimler	Sonuçlar
SNO _x 'a giden baca gazının debisi	Nm ³ /s	1 000 000
Genel SO₂ azaltım verimi	%	94
SNO _x 'a giden baca gazındaki SO ₂ yoğunluğu ⁽¹⁾	mg/Nm ³	9 994
Bacaya giden baca gazındaki SO ₂ yoğunluğu ⁽¹⁾	mg/Nm ³	600
Bacaya giden kuru ve %5,4 O ₂ içeriğine sahip baca gazındaki SO ₂ yoğunluğu ^(5.4)	mg/Nm ³	627
Genel NO_x azaltım verimi	%	90
SNO _x 'a giden baca gazındaki NO _x yoğunluğu ⁽¹⁾ ⁽²⁾	mg/Nm ³	636
Bacaya giden baca gazındaki NO _x yoğunluğu ⁽¹⁾ ⁽²⁾	mg/Nm ³	64
Bacaya giden kuru ve %5,4 O ₂ içeriğine sahip baca gazındaki NO _x yoğunluğu ⁽²⁾	mg/Nm ³	68
Not:		
(1) Bu değerler hacmen %6,7 nem ve %5 oksijen içeriğine karşılık gelmektedir.		
(2) NO ₂ olarak ifade edilen NO _x .		
Kaynak: [257, TWG IT 2012]		

Schwechat'ta SNO_x birimi, SRU'dan gelen artık gazlarla birlikte termal parçalayıcıdan gelen ağır artıklarla beslenen merkezi bir CHP tesisinden gelen baca gazını arıtmaktadır.

Tablo 4.117: SNO_x performansı (OMV Schwechat)

Parametreler	Birimler	Sonuçlar
Baca gazı debisi (yaş)	Nm ³ /s	820 000
Girişteki NO _x (NO ₂ olarak)	mg/Nm ³	Maks. 700
Tasarım çıkışındaki NO _x (NO ₂ olarak)	mg/Nm ³	<200
NO _x indirgeme verimi	%	>%87
Girişteki SO ₂	mg/Nm ³	Maks. 8 000
Tasarım çıkışındaki SO ₂	mg/Nm ³	<200
SO ₂ indirgeme verimi	%	>%96,6
Çıkıştaki SO ₃	ppm	YOK
Çıkıştaki NH ₃	ppm	<1
H ₂ SO ₄ yoğunluğu	hacmen %	YOK
Elektrik tüketimi (Brülörler, ESÇ, pompalar)	kurulu MW _e	YOK
Amonyak tüketimi	kg/s	YOK
Metan tüketimi	Nm ³ /s	YOK
Not: YOK: mevcut değil. Kaynak: [54, Gallauner ve ark. 2009]		

Uygulanabilirlik

Gela rafinerisinde yer alan SNO_x tesisinin Mayıs 2008'de ortalama %96 kullanılabilirlik oranıyla çalıştığı (yıllık planlı duruşlar dahil) ve Eylül 1999'daki başlangıcından bu yana performansında bir düşüş olmadığı (ölçülen dönüşüm oranları ve basınç düşüşlerine göre) bildirilmiştir. Tesis 72 500 saatlik bir çalışmadan sonra Haziran 2006'da bakım için ilk genel duruşunu (1 056 saat) gerçekleştirmiştir. Kükürtsüzleştirme katalizörünün sadece %50'si (24 yataktan 12'si) değiştirilmiştir. SCR katalizörü hala tesisin devreye alınmasının başındaki ile aynıdır.

Schwechat rafinerisindeki SNO_x tesisi Ekim 2007'de çalışmaya başlamıştır ve en az altı yıllık bir dönüş süresi için projelendirilmiştir.

Ekonomi

Baca gazı yükü 1,0 milyon Nm³/saat olarak tasarlanan bir SNO_x tesisinin maliyeti 100 milyon AVRO'dur. Böyle bir birimin Tablo 4.118'de gösterildiği gibi 2003 ve 2007 yılları arasındaki beş yıllık dönem için rapor edilen yıllık bakım giderleri 4.176 milyon AVRO'dur.

Tablo 4.118: Gela SNO_x tesisinin 2003-2007 dönemine ait bakım giderleri (bin AVRO olarak)

Yıl	2003	2004	2005	2006	2007	TOPLA M
Rutin giderler	211,08	423,71	130,04	177,70	124,79	1 067,32
Olağanüstü giderler	112,33	123,21	11,96	128,84	129,79	506,13
Olağan kesintiler	14,22	83,03	348,11	1 882,41	274,79	2 602,56
TOPLAM	337,63	629,95	490,11	2 188,95	529,37	4 176,01
Kaynak: [14, DI PISA ve diğ. 2008]						

Uygulamanın itici gücü

Yüksek kükürtlü yakıtların (ör. petrol koku) yakılmasından kaynaklanan ve havaya karışan emisyonların (SO_x, NO_x ve toz) azaltılması ve ticari kaliteye sahip bir sülfürik asit yan ürününün geri kazanılması.

Örnek tesisler

Gela, İtalya'da (1999) bulunan AGIP rafinerisi, Schwechat, Avusturya'da (2007) bulunan OMV AG rafinerisi ve Nordjyllandsvaerket, Danimarka'da (2005) bulunan NEFO Enerji Santrali. TOPSOE Şirketine göre, 2008 yılında toplam 5 milyon Nm³/saat'in üzerindeki baca gazı için altı birimle daha sözleşme yapılmıştır.

Referans literatür

[13, TOPSOE 2006], [14, DI PISA ve diğ. 2008], [15, 2008 Rafinasyon Prosesi El Kitabı], [221, İtalya 2000], [257, TWG IT 2012].

4.23.9 Koku kirliliğinin önlenmesi ve kontrol teknikleri**Açıklama**

Bu teknik, kükürtlü organik bileşiklerin bakteriler tarafından biyolojik olarak parçalanması sonucu kontamine olan sularda hidrojen sülfür ve diğer kokulu merkaptanların oluşmasına neden olabilecek anoksik koşulların bulunduğu herhangi bir ekipmandan (ör. depolama tankları, kanalizasyon sistemleri, yağ/su ayırıcılar) kaynaklanan kokuyu azaltmak için kullanılabilir. Bu teknik, bakteri hammaddesini değiştirmek ve hem azottaki eklenen nitratları hem de sülfatlarda mevcut hidrojen sülfürü azaltacak olan denitrifikasyon bakterilerinin gelişimini desteklemek için septik su alanlarına nitrat bazlı ürünlerin ilave edilmesinden oluşur. Nitrat çözeltisi biyoreaktörlere de püskürtülebilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Elverişli kullanım koşullarında, hidrojen sülfür ve merkaptanlar önemli ölçüde azaltılabilir ve hatta neredeyse tamamen ortadan kaldırılabilir. Örneğin:

- Septik balast suyu tankına 400 mg/l nitrat çözeltisinin uygun bir azalan dozlama oranıyla eklenmesi, önceden var olan 115 mg/l hidrojen sülfür yoğunluğunu ilk 24 saatten sonra >%90 oranında ortadan kaldırılabilir. 36 saat sonra, hidrojen sülfür neredeyse ortadan kaldırılabilirken, artırılmış sudaki nitrat yoğunluğu 20 mg/l'nin altında kalır.
- Norveç'teki bir rafinerinin atıksu arıtma tesisine deşarj edilmeden önce uzun süreler (haftalar) boyunca depolanması gereken balast sularının arıtılması için 1995 yılında 250 m³'lük bir biyofilm reaktörü kurulmuştur. Bu reaktör 600 m³/saate kadar su arıtmakta ve saatte 60 kg H₂S giderimi yapmaktadır.

Bahse konu septik ekipman parçalarında hidrojen sülfür ve merkaptan yoğunluğunun azaltılması, bu tür ekipmanlara müdahale eden operatörlerin iş güvenliği üzerinde de önemli olumlu etkilere sahiptir.

Çapraz-medya etkileri

Uygunsuz dozlama, arıtılmış sularda aşırı nitrat kontaminasyonunda yol açabilir.

Operasyonel veriler

Mevcut literatürde aşağıdaki bilgiler verilmektedir.

- Büyük bir ham petrol tankının su tabanının arıtılması için gerekli olan nitrat bazlı çözeltinin 90-150 ton/yıl civarında tüketilmesi ve bunu yaparken boşaltma işlemleri sırasında hidrojen sülfürün kokulu (ve tehlikeli) salınımının önlenmesi.
- Yangınla söndürmeye ayrılmış bir su kaynağı olarak iki katına çıktığı için yüksek seviyede tutulan bir balast suyu tankının arıtılması için 100 t/yıl miktarında tüketim. Tanka ilave su pompalanırken nitrat bazlı çözelti püskürtülür ve deşarjlardan kısa bir süre önce ilave eklemeler yapılır.

Uygulanabilirlik

Bu teknik tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

2009 yılı itibariyle bu tekniği uygulamak için kullanılan kimyasal katkı maddelerinin fiyatı, kimyasal maddelerin fiyat dalgalanmalarına, lojistiğe ve rafinerideki püskürtme alanlarının sayısına bağlı olarak 350 - 550 Euro/ton civarındaydı. Bazı durumlarda, depolama tankı ve pompa sistemi kirasıyla ilgili ek maliyetler de söz konusu olabilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Tehlikeli durumların ortadan kaldırılması ve septik sulardan kaynaklanan kokuların azaltılması.

Örnek tesisler

Bu tekniğin şu anda Birleşik Krallık ve Norveç'te faaliyette olan çeşitli rafinerilerde uygulandığı bildirilmektedir.

Referans literatür

[55, Dixon VE ARK, 2009]

4.24 Atıksu arıtma

Bu madde, münferit üretim prosesleri veya birimleri ile ilgili olarak 4. Bölümün önceki maddelerini tamamlamaktadır. Petrol ve gaz arıtımı sonucu oluşan atık sular için uygulanan veya uygulanabilecek temel yönetim, indirgeme ve azaltım teknikleri hakkında sektöre özgü bilgiler vermektedir.

Belirli bir tekniğe ilişkin olarak, o tekniğin uygulanma şekli ve belirli prosesler veya birimler üzerinde sağladığı sonuçlara ilişkin mevcut veriler ilgili maddelerde verilmiştir. Burada verilen bilgiler, başta çevresel faydalar, çapraz medya etkileri, operasyonel veriler ve diğer maddelerde tekrarlanmayacak olan uygulanabilirlik konuları gibi daha geniş yönler hakkında bu bilgileri tamamlamayı amaçlamaktadır.

Atıksu arıtma tesisinin amacı, alıcı su kütleline salınan atık sudaki maddelerin miktarını kontrol etmektir. Atıksu arıtma tesislerinin konfigürasyonları, sahaya özgü ihtiyaçlar ve gereklilikler nedeniyle bir rafineri sahasından diğerine farklılık gösterebilir. Belirli bir sahada uygulanan teknikler aşağıdakileri içerebilir:

- Atık akışlarının kaynağında veya kaynağın yakınında yönetilmesine yönelik önemler,
- Benzer ve/veya uyumlu ve/veya sinerjistik özelliklere sahip atık akışlarının birlikte ayrıştırılması ve yönetilmesi için kaynakların aşağı yönünde uygulanan önemler,
- Boru çıkışı teknikleri.

Uygulanan teknikler arasında biyolojik arıtma adımının yer alması durumunda, biyolojik adımın etkinliğinin engellenmemesini sağlamak için yeterli konfigürasyon, kapasite ve en iyi uygulamalarla birleştirilmiş bir ön arıtma sistemine ihtiyaç vardır.

MET tespitinde göz önüne alınması gereken teknikler, bunlarla sınırlı olmamak kaydıyla aşağıdakileri içerir:

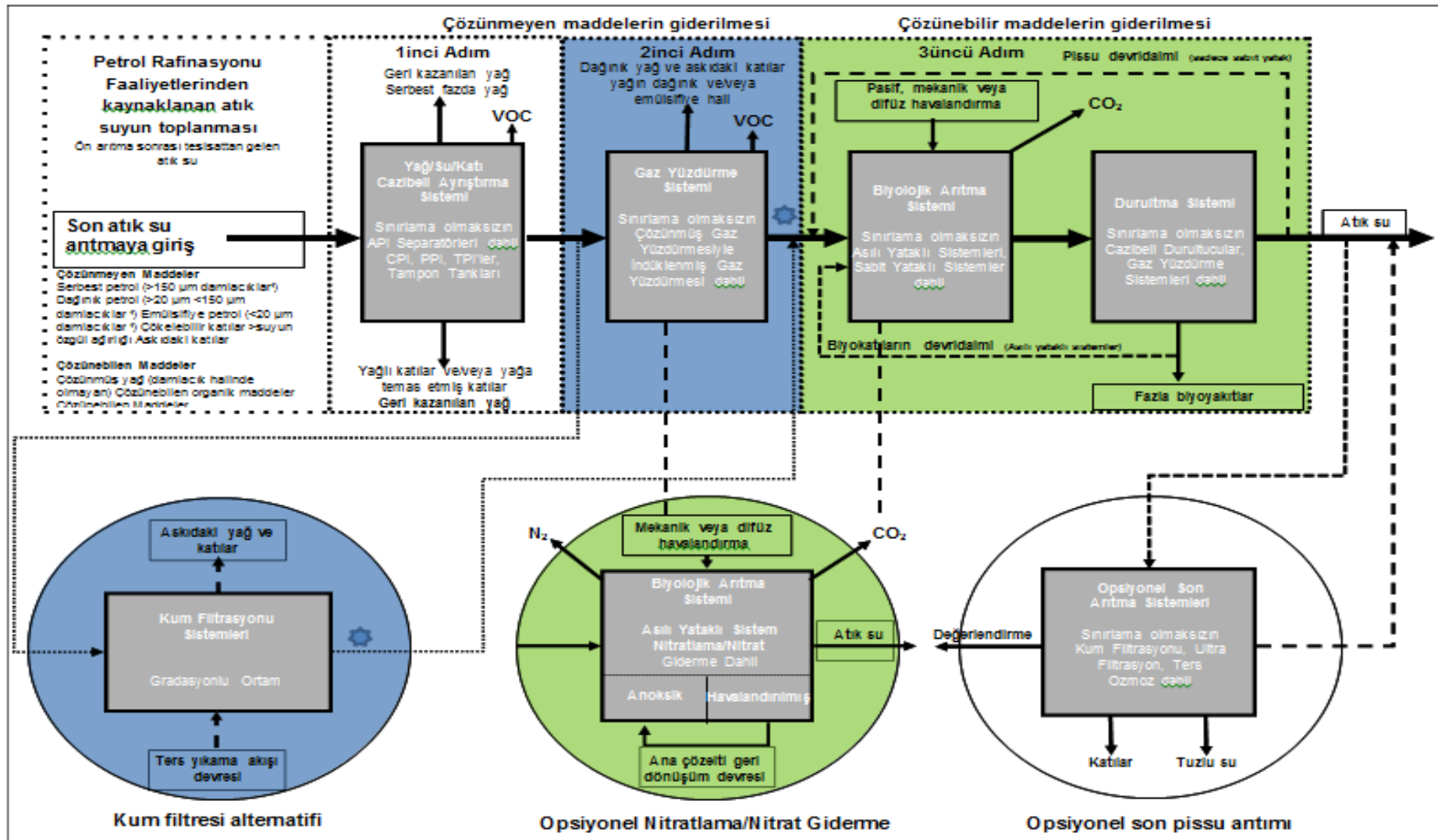
- Değişken akış ve/veya madde yükleriyle karakterize olan atık su kaynakları için rutin olan ve rutin olmayan işletme ve/veya bakımı kontrol etmek amacıyla uygulanan ve aralarında aşağıdakilerin de yer aldığı teknikler:
 - tank su çekişleri,
 - vidanjör dolaşımları,
 - bakım için ekipman temizleme faaliyetleri,
- Atık su kaynaklarının kontrolü ve atık su arıtma sistemlerinin verimli bir şekilde işletilmesi,
- Aşağıdakiler gibi özel durumların yönetilmesi için gerekmesi halinde performansların sürdürülmesi amacıyla özel prosedürlerin ve/veya geçici ekipmanların kullanımını da içeren uygulamalar:
 - Sızıntılar,
 - Bariyer kayıpları,
 - Yanlış yönlendirilmiş akışlar,
 - Yüksek debiler,
 - Arızalardan kaynaklanan yüksek madde yükü oranları,
 - Olaylar,
 - Rutin ve/veya büyük çaplı bakım faaliyetleri.
- Beklenen arıtma performanslarındaki sapmaların nedeninin tespit edilmesini ve performans üzerindeki etkinin en aza indirilmesi için derhal düzeltici önlem alınmasını ve sapmanın tekrarlanma riskini en aza indirmek için düzeltici önlemlerin uygulanmasını sağlayan uygulamalar.

Gerekirse bu teknikler hakkında ilave ve daha kapsamlı bilgiler CWW MET-Ref [6, COM 2003'te] bulunabilir.

Şekil 4.67'de gösterildiği gibi, global atık su arıtımında aşağıdakiler arasında bir ayırım yapılabilir:

- Olası ön arıtmadan sonra atıksuyun birimlerden toplanması,
- Çözünmeyen maddelerin giderilmesi: ilk adımda petrolün geri kazanılması,
- Çözünmeyen maddelerin giderilmesi: askıda katı maddelerin ve dağınık petrolün geri kazanıldığı ikinci adım,
- Biyolojik arıtma (olası nitratlama/nitrat giderme ile) ve durultma dahil olmak üzere çözünebilir maddelerin giderilmesi,
- İlave arıtma sistemleri.

Bu arıtma adımları için dikkate alınması gereken teknikler sırasıyla Madde 4.24.4.1, 4.24.4.2, 4.24.4.3 ve 4.24.5'te açıklanmaktadır.



Şekil 4.67: Tipik rafineri atıksu arıtma tesisinin proses akışı çizgesi

4.24.1 Atıksuyun rafineri bünyesinde yönetimi

Bu maddede rafineride atıksu yönetimi açısından neler yapılabileceğine dair bazı göstergeler sunulmaktadır. Başka bir deyişle, farklı proseslerden gelen atık suların birleştirilmesinin mi yoksa bağımsız bir atık su tesisinde ayrı olarak işlenmesinin mi daha iyi olacağı konusunda bilgi verilmektedir. Atık suyun depolanması ile ilgili konular da burada yer almaktadır. Bu kısımda proses atık suyu, soğutma suyu ve sıhhi atık su, balast suyu, temizlik suyu, kazara yağla kontamine olmuş su, sürekli yağla kontamine olan su vb. ele alınmaktadır.

Açıklama

Atıksu arıtma performansını ve verimliliğini artırmak için göz önünde bulundurulması gereken bazı teknikler aşağıda sıralanmaktadır.

- Atıksu arıtma tesisine giden proses suyu debisini azaltmak için proses suyu entegrasyonunun uygulanması (bkz. Madde 4.15.4.1), örneğin sıyrılmış acı su ve acı su, tuz giderme biriminin yıkama suyu olarak (sadece sıyrılmış acı su) veya üst FCC ana kolonunda yıkama suyu olarak.
- Su ve drenaj sistemlerinin uygulanması (bkz. Madde 4.15.4.2). Kirlenmiş tesis sahalarından gelen yağmur suyu toplanmalı ve arıtma tesisine yönlendirilmelidir. Bu suyun toplanması için, daha yoğun olarak kirlenmiş yağmur suyunu toplayan ve sonraki yağışı doğrudan deşarj eden bir 'ilk yıkama' programı kullanılabilir. Kontamine olmamış su doğrudan deşarj edilebilir veya yeniden kullanılabilir. AAT'nin yüksek miktarlarda yağmur suyunu işleyebilmesi veya aşırı yüklemeyi önlemek için yeterli tampon kapasitesinin kurulu olması gereklidir. Atık suyun depolanması için dengeleme depolarının kullanılması.
- Biyolojik arıtma performansının sürdürülmesi için atık su sıcaklığının kontrol edilmesi veya sınırlandırılması.
- Atık sudaki yüzey aktif maddelerin kontrolü. Rafineri atık su akışlarına giren yüzey aktif maddeler, emülsiyon ve çamurların açığa çıkma miktarını artıracaktır. Bunlar sisteme aralarında şunların da olduğu bir dizi kaynaktan girebilirler: birim pedlerinin deterjanlarla yıkanması, son noktası 200 °C'nin üzerinde olan benzinlerin arıtılması ve böylece harcanmış kostiklerin üretilmesi, tanker kamyonlarının içlerinin temizlenmesi ve çeşitli görevlerde sabun ve temizleyicilerin kullanımı. Ayrıca, atık su arıtma tesisinde yağ, su ve katı maddeleri ayırmak için kullanılan organik polimerlerin aşırı tüketimi ve karıştırılması emülsiyonları fiilen stabilize edebilmektedir. Operatörlere eğitim vererek, yüzey aktif madde kaynaklarını DAF biriminin akış yönündeki bir noktaya yönlendirerek ve yağ ve kir yüzeylerini temizlemek için kuru temizleme, yüksek basınçlı su veya buhar kullanarak yüzey aktif madde kullanımı en aza indirilmelidir.

Elde edilen çevresel yararlar

Su akışı entegrasyonu ve diğer su yönetimi teknikleri (bkz. Madde 4.15.4) deşarj öncesinde kullanılan toplam su hacmini azaltmayı ve özellikle de yüksek kaliteli içilebilir ve demineralize suyun tasarruf edilmesini sağlamayı amaçlamaktadır.

Madde 3.24'e dayalı olarak, özel atık su arıtma tesislerine sahip 44 Avrupa rafinerisinden salınan atık sulara ait veriler (2006'dan 2008'e değin) aşağıdaki gibidir:

- Yıllık medyan (yüze 50'lik dilim) atıksu hacmi: 2,9 milyon m³/yıl;
- Aralık: 0,54 – 212 milyon m³/yıl;
- Özgül medyan (yüze 50'lik dilim) atıksu hacmi: 0,44 m³/ton iş çıktısı,
- Aralık: 0,15 ila 11,7 m³/ton iş çıktısı.

Uygulamanın itici gücü

Suyun değerlendirilmesi, atık su arıtımına giden hidrokarbon yükünün azaltılması ve VOC emisyonlarının indirgenmesi.

Referans literatür

[160, Janson 1999], [168, VROM 1999], [178, HELPE 1999], [205, Jansson 2000], [207, TWG 2001].

4.24.2 Acı Su Sıyırma (SWS)

Çeşitli rafineri birimlerinden çıkan acı su yoğunlukla bir SWS’de sıyırılmakta olup tuz giderme birimi yıkama suyu olarak ham petrol damıtma ünitesinin overhead yıkama suyuyla birlikte yeniden kullanılabilir. Bu, rafinerilerdeki ana proses suyu kaynağıdır.

Açıklama

Tek aşamalı sıyırma

Acı su sıyırıcılarının büyük bölümü tek aşamalıdır ve bir sıyırma sütunu gerektirir. Şekil 4.68’de tipik bir tek aşamalı acı su sıyırıcı gösterilmektedir. Proses birimlerinden gelen acı su akışları bir acı su toplama tankında biriktirilir. Böylelikle dinlendirilen sulardaki maddeler çöktürülür ve yağın ayrışması gerçekleşir. Acı su bu tanktan bir besleme/atıksu eşanjörü ile sıyırıcı sütununun üst kısmına pompalanır. Bu acı su, enjekte edilen ya da direkt temaslı kondenserde üretilen su buharıyla ters akıntı sütununda sıyırılır. Bu sütun genellikle asitli gazdaki su içeriğini azaltmak için yeniden akıtılır. Sütun içindeki çalışma basıncı, çıkış gazının izleyeceği yola bağlı olarak 0,5 ila 1,2 barg arasında değişmektedir. Gerektiğinde H_2S ya da NH_3 giderimini en üst seviyeye çıkarmak için pH kontrolü uygulanır.

Bir sıyırıcıdan çıkan asitli çıkış gazları bir sülfür geri kazanım birimine (SRU), yakma fırınına ya da asit gazı yakma bacasına yönlendirilebilir. Bir yakma fırınına ya da yakma bacasına doğrudan yönlendirilen çıkış gazları SO_2 ve NO_x salımına (%40’a kadar) katkıda bulunmakta olduğundan bunların bir SRU’ya yönlendirilmesi tercih edilir ve şu an itibarıyla en sık uygulanan yöntem de budur, ancak hava sıyırma acı su sıyırıcısından gelen havai gazlar güvenlik nedenleriyle bunun istisnasıdır.

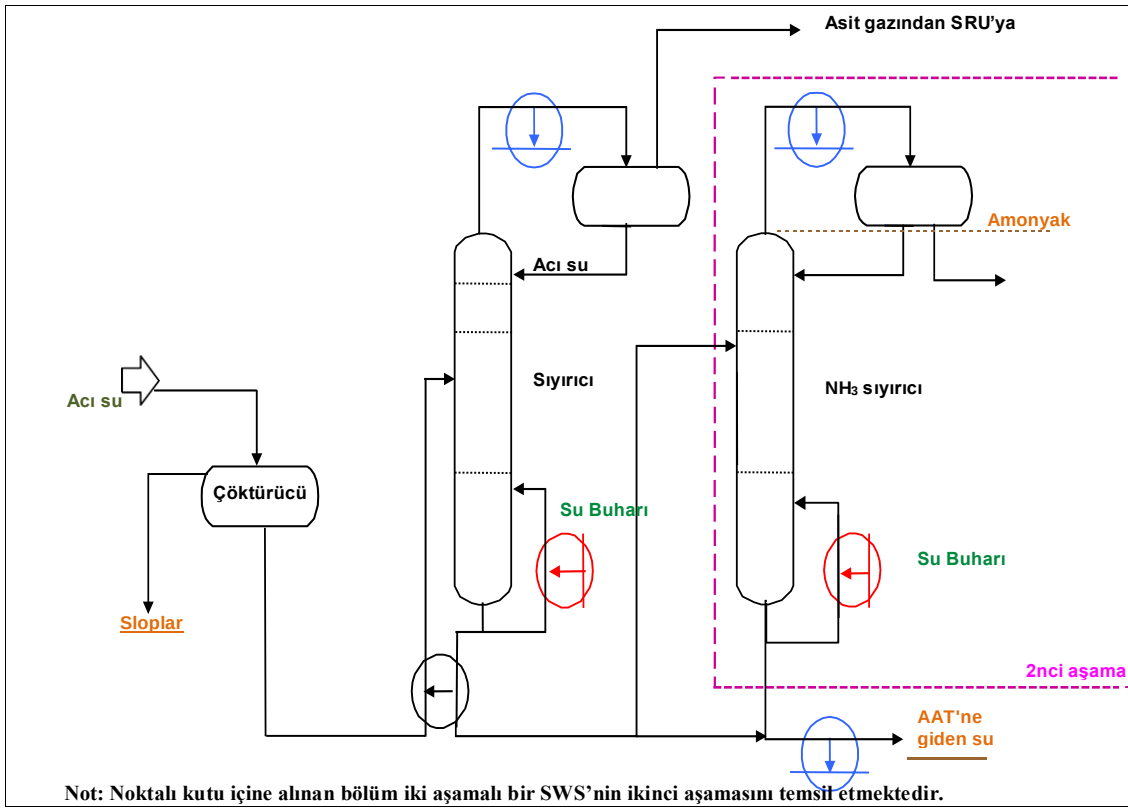
İki aşamalı sıyırma

İki aşamalı acı su sıyırıcıda, tek aşamalı sıyırıcıdan farklı olarak ilk sütun düşük pH’da (6) ve devamında ise yüksek basınçta (9 barg) çalıştırılır, H_2S giderimi üst kısımda gerçekleşirken NH_3 /su işlemleri alt kısımda gerçekleşir ve yüksek pH’da (10) uygulanan ikinci aşamada da NH_3 giderimi üst kısımda gerçekleşirken su buharı alt kısımda sıyırılır. Tank yerine iyi tasarlanmış bir yağ/su ayırma tamburu da acı su sıyırıcıya giren hidrokarbonların azaltılması gibi faydalar sağlayabilmektedir. Bu işlemlerin sonucu olarak:

- Sıyırılan sudaki H_2S ve NH_3 yoğunlukları çok daha düşüktür,
- SRU’ya yalnızca ilk sıyırma aşamasında üretilen ve amonyum çöktürmeleri nedeniyle Claus tepkimesinde ciddi bir sarsım kaynağı olarak bilinen yüksek NH_3 yoğunlukları içermeyen çıkış gazları gönderme imkanı.

Göz önünde bulundurulacak diğer teknikler şunlardır:

- Acı su için yedek sıyırma tesisleri veya ek depolama alanı sağlanması ihtiyacı. SWS’nin tekrarlanması.
- Kükürtçe zengin atıksu akışlarının atıksu arıtmaya deşarj edilmeden önce sıyırılması ihtiyacı. En yaygın olarak SWS’ler, akış yönündeki SRU’da bozulmaya neden olabilecek sürüklenmiş hidrokarbonları gidermek için bir akümülatöre sahiptir.



Şekil 4.68: Bir acı su sıyırıcının basitleştirilmiş proses akış çizgesi (SWS)

Elde edilen çevresel yararlar

Tek aşamalı sıyırma

SWS, akış yönündeki birimlere aktarılan acı çıkış gazı ve sıyırılmış atıksu açığa çıkarmaktadır. Aşağıdaki tabloda tek aşamalı SWS'de erişilebilen seviyeler gösterilmektedir.

	Kaynak	Debi	Bileşim min./maks.	Açıklamalar
Emisyonlar : asitli gaz	SRU'ya aktarılabacak SWS çıkış gazı	Tesise özgü	Temel olarak H ₂ S ve NH ₃ . İçerik, ham petrol kalitesine ve rafineri konfigürasyonuna bağlıdır.	İki aşamalı sıyırma, H ₂ S bakımından ve NH ₃ bakımından zengin akışlardaki asitli gazın ayrılmasını sağlayabilir, bu da daha sonra çok daha verimli bir şekilde kullanılabilir
Atıksu: sıyırılan acı su (SSW)	Tuz gidericide yıkama suyu olarak kullanılacak ya da AAT'ye gönderilecek SWS atıksuyu	5 Mt/yıl kapasiteli rafineride 20 - 50 m ³ /s	KOİ: 500mg/l H ₂ S: 10 mg/ Fenol: 30 - 100 mg/l NH ₃ : 75 - 150 mg/l	Proses birimlerinde taze buhar püskürtülmesi sınırlandırılarak ve direkt temaslı kondenser kullanımı artırılarak SSW azaltılabilir

Sıyırılmış acı su gerekiyorsa uygun bir soğutmadan sonra yeniden kullanılmak üzere proses birimlerine ya da atık su arıtma tesisine aktarılabilir. Normalde sıyırılmış acı su, içerdiği kirlenici seviyelerinin uygun olması şartıyla (NH₃ 150 ppm'nin altında ve H₂S 20 ppm'nin altında) tuz gidericide yıkama suyu olarak kullanılabilir. Ardıl limitlere akış yönündeki (ör: CDU overhead sistemi) korozyonun önlenmesi için ihtiyaç vardır.

İki aşamalı sıyırma

İlk aşamada, H₂S ayrıştırılırken, ikinci aşamada ise sudaki NH₃ giderilmekte ve %10 oranında NH₃ içeren bir çözelti şeklinde konsantr haline getirilmekte ve bu çözelti NO_x emisyonlarını azaltmak için değerlendirilebilmektedir. Bu iki aşamalı sıyırma biriminin temsili verileri Tablo 4.119'da verilmiştir.

Tablo 4.119: Holborn rafinerisinde bulunan iki aşamalı acı su sıyırma biriminin performansı

Parametreler	1inci sütun beslemesi (mg/l)	2nci sütun çıkışı (mg/l)	AAT'deki arıtma sonrasındaki nihai dışa akış (mg/l)
KOİ	14 400	599	37
Hidrokarbonlar	98	4	1,1
N top. İnorg.	1 373	6	7
NH ₄ -N	1 372	5	5
Fenoller	182	141	0,1
Sülfür	1 323	5	0,5

İki aşamalı SWS prosesi, 0,1 - 1,0 mg/l ve 1 - 10 mg/l aralığında sıyırılmış sulardaki kalıntı yoğunlukları ile ilişkili olarak sırasıyla %98 ve %95'lik genel H₂S ve NH₃ geri kazanımı sağlayabilmektedir. Dolayısıyla AAT'de atılacak sülfür ve amonyak yükleri çok daha düşüktür ve arıtmaya özel olan ek bir aşamaya (ör. nitratlama/nitrat giderme) olan ihtiyacın ortadan kaldırılmasına yardımcı olur.

Bununla birlikte, biyolojik atık su arıtımındaki biyolojik büyümenin temel besin maddesi olarak rafineri atıksuyunda bir miktar azot bileşiğine ihtiyaç duyulmaktadır.

İki aşamalı SWS prosesinde açığa çıkan amonyak, uygun ön arıtmadan sonra rafineri içinde özellikle NO_x emisyonlarını azaltmak için kullanılabilir (SNCR, özellikle bkz. Madde 4.5.4.2 ve 4.23.3.2). Örneğin, Holborn rafinerisinde (Almanya), bu tür SWS'den çıkan ve NH₃ bakımından zengin olan atık suyun bir CO kazanı için değerlendirilmesi, NO_x'te 180 t/yıl, NH₄-N'de 250 t/yıl ve AAT'den çıkan katı atıkta %10'luk bir azalma sağlamaktadır.

Acı su durultma ve dengeleme

Yeterli kapasiteye sahip acı su tankının eklenmesi, farklı su akışlarını homojenleştirir, sıyırıcıda tıkanmaya yol açabilecek yağı daha da giderir ve SRU için sabit bileşimde asit gazı üretilmesine yardımcı olur. SRU'ya daha az hidrokarbon girdiğinden, katalizörler koklaşma olayına karşı daha iyi korunur ve SRU verimi ve güvenilirliği üzerinde olumlu etkiler sağlar.

Çapraz-medya etkileri

Sıyırma biriminden gelen çıkış gazlarının aktarılması, gazın içerdiği NH₃'ten dolayı SRU'nun verimi ve çalışma koşulları üzerinde olumsuz etkiler doğurabilecektir. İki aşamalı SWS durumunda, sıyırma kapasitesi ve basınçla birlikte buhar tüketimi anlamlı miktarda yükselmektedir.

Operasyonel veriler

Elektrik (kWh/t)	Tüketilen buhar (kg/t)	Asit ve kostik tüketimi
2 – 3	100 – 200	YOK

En yaygın olarak SWS'ler, akış yönündeki SRU'da aksi durumda bozulmaya neden olabilecek sürüklenmiş hidrokarbonları gidermek için bir akümülatöre sahiptir. SWS beslemesi normalde sıyırma buharından tasarruf etmek için besleme/atıksu eşanjörleri tarafından 100°C'lik bir kule giriş sıcaklığına kadar ön ısıtmaya tabi tutulur. Daha yüksek basınçta çalışan bir sıyırıcı için daha yüksek sıcaklıklar tolere edilebilmektedir. Bununla birlikte, sıyırıcı kuleye giden besleme hattında beslemenin parlamasına neden olacak besleme sıcaklığından kaçınılmalıdır.

Çıkış gazındaki su içeriğinin %30 mol'ün altına düşürülmesi, buhar halden kaynaklanan tuz birikimi ile ilgili sorunlar ortaya çıkabileceği için uygulanmamaktadır. Bu tuz birikimi özellikle

asitli gazda CO₂ bulunduğunda ve sıyırıcı sütuna geri akıtılan yoğuşma sıvısındaki aşındırıcı amonyum bisülfür (NH₄HS) seviyesi malzeme ve korozyon açısından kabul edilebilir seviyenin üzerine çıktığında meydana gelir.

İkinci bir sıyırma kolonunun kullanılması pH kontrolü için ekstra kimyasallar (asit, kostik) ve ekstra enerji tüketimine yol açar.

Uygulanabilirlik

İki aşamalı sıyırma: SWS dip ürünlerinin yeniden kullanılmayıp biyolojik artmaya gönderilmesi durumunda, bu maddeler hala aşısı seviyede NH₃ içeriyor olabilecektir. Bu sorunu SWS biriminde çözmek için, SWS sütunu çok sayıda aşama ile birlikte tesis edilebileceği gibi, iki aşamalı bir sıyırıcı (Şekil 4.68'de kesikli çizgiyle işaretlenmiş bölüm) de tesis edilebilir. İki aşamalı sıyırıcının yeniden uyarlanması yapılması durumunda, mevcut SWS, boyutunu küçültmek için acı su yoğunlaştırıcılarına dönüştürülebilir. İkinci sıyırıcının üst kısmından, NO_x indirgemesinde kullanılmak üzere FCCU'nun CO kazanına ya da herhangi bir fırının sıcak baca gazına aşağı-yukarı saf durumda olan amonyak akışı gönderilebilecektir.

Ekonomi

Fransa'daki bir rafineride, mevcut tek aşamalı düşük basınçlı SWS, H₂S giderimine ayrılmış olan yeni bir yüksek basınç kademesi (9 barg - 180°C - 30 t/sa) eklenerek 2010 yılında daha iyi hale getirilmiştir. Beklenen yatırım maliyeti 24,8 milyon Euro olup, düşük basınçlı aşamanın maliyet aralığından çok daha yüksek olduğu açıktır.

Farklı acı su sıyırıcılara ait diğer veriler Tablo 4.120'dedir.

Tablo 4.120: Acı su sıyırıcılarının ekonomik performansı

İnşa yılı	Tasarım NH ₃ akışkan atık konstr. (mg/l)	Gerçekleşen performans (mg/l NH ₃)	Tasarım debisi (m ³ /s)	Sermaye bedeli (Milyon AVRO)	Yıllık işletme maliyeti (AVRO 10 ³)
1996	18		22	2,7	–
1996	10		30	4,0	21
1992	Maks. 150	13	20	0,6	97
1993	50		25	5,4	43
1995	50	35	32	5,3	175
1992	100		50	10,9	–

Uygulamanın itici gücü

Neredeyse tüm rafineri proseslerinde damıtma ya da ayrıştırma proseslerinin verimini artırmak için su buharı püskürtmesi bulunmaktadır. Bu, hidrokarbonlarla ve/veya buhar yoğuşma sıvısıyla kontamine olacak olan (amonyak ve hidrojen sülfür içeren) acı su oluşmasına yol açmaktadır. Acı suyun arıtılmadan ya da yıkma suyu olarak yeniden kullanılmadan önce sıyırılması gereklidir. Tipik bir acı su bileşimi 900 mg/l hidrojen sülfür, 2000 mg/l amonyak, 200 mg/l fenol ve 15 mg/l hidrojen siyanittir.

Örnek tesisler

İki aşamalı sıyırma rafinerilerde nadiren uygulanmaktadır. Almanya'daki Holborn rafinerisindeki iki aşamalı SWS, AAT'ndeki atıksudaki nitrat giderme aşamasına bir alternatif olarak tesise entegre edilmiştir. Ayrıca yeni TOTAL Mitteldeutschland rafinerisinde iki aşamalı bir SWS birimi kurulmuştur. Total şirketi 2008 yılından bu yana Feyzin rafinerisinde kullanmaktadır (yüksek basınçlı tek aşamayla).

Referans literatür

[148, Irish EPA 1993], [166, CONCAWE 1999], [168, VROM 1999], [171, UN/ECE 1998], [182, Ecker 1999], [183, HP 1998], [200, Gilbert 2000], [222, UBA 2000], [228, TWG 2000].

4.24.3 Atıksudaki hidrokarbonların kaynağında indirgenmesi ve geri kazanımı

Açıklama

Genellikle atıksudaki benzen, fenoller ve hidrokarbonlar, karıştırma işleminin sonrasında atık su arıtma tesisinde değil, üretildikleri noktada daha kolay ve etkili bir şekilde arıtılabilmektedir. Sonuç olarak, hidrokarbon kaynaklarının belirlenmesi dikkate alınması gereken ilk önlemdir. Aşağıda olası seçenekler olarak açıklanan teknikler, daha sonra bu madde boyunca kullanılacak olan bir numara ile tanımlanmaktadır. Her bir tekniğe ilişkin daha fazla bilgi CWW MET-Ref'te mevcuttur [6, COM 2003].

- Teknik 1: Atıksudan benzen kazanımı için azotlu ya da havalı sıyırma. Azotlu sıyırma, atıksudan benzeni ve diğer düşük aromatik bileşikleri sıyırmak için kullanılabilir. Bu karışım, temizlenen azotun atıksu sıyrıcıda geri dönüştürülmesine olanak vermek için organik maddeleri yakalayan aktif karbon yataklarıyla arıtılmaktadır. Karbon yatağı, düzenli aralıklarla ve taze buharla yerinde üretilmektedir: ayrıştırılan organik dumanlar buhar yoluyla önce bir yoğunlaştırıcıya taşınmakta ve ardından da organik ve su katmanlarına aktarılmaktadır. Organik maddeler değerli hammadde olarak rafineriye iade edilmektedir.
- Teknik 2: Karşı akımlı ekstraksiyon kolonu kullanılarak atık sudan fenol ekstraksiyonu için atık sulardan sıvı-sıvı ekstraksiyonu. Damıtma sonrasında, çözücü (örneğin bütül asetat) ekstraksiyon kolonuna geri dönüştürülür.
- Teknik 3: Yüksek basınçlı yaş hava oksidasyonu (>20 barg). Yüksek sıcaklıkta ve yüksek basınç altında (250 °C, 7 MPa) su yoğun bir biçimde havayla karıştırılmakta ve organik bileşikler katalizörle oksitlenmektedir. Kükürt içeren maddeler oksitlenerek sülfatlara dönüştürülmekte ve aminler ve nitriller de moleküler azota dönüştürülmektedir. Amonyak için biyolojik veya fiziki arıtma adımı gereklidir. CWW MET-Ref'te daha fazla bilgi verilmektedir [6, COM 2003].
- Teknik 4: Düşük basınçlı oksitleme (<20 barg). İnaktif organik bileşikler oksijenle arıtılmakta ve biyolojik arıtma tesisinde minerallere dönüştürülmektedir (BOC gazları).

Elde edilen çevresel yararlar

- Teknik 1: Bir rafineri bu sistemi kullanarak 1 895 l/g debiye sahip atıksudaki benzen için 50 ppm'ye, tolüen/ksilen için 100 ppm'ye ve diğer hidrokarbon sıvıları için de 100 ppm'ye kadar indirgeme gerçekleştirmiştir. Geri kazanım biriminde benzen istikrarlı bir biçimde 500 ppb'nin altındaki seviyelere düşürülebilmektedir. Hidrokarbon sıvısının yaklaşık 35 000 kg'ı her yıl hammadde olarak rafineriye kazandırılmıştır. Bu teknik aynı zamanda MTBE giderimi için de uygulanabilmektedir.
- Teknik 2: %99'un üzerinde geri kazanımlar ya da 1 ppm'in oldukça altında artık yoğunlukları elde edilebilmektedir. Bu teknikle %1'den fazla fenol içeren atıksu, 1 ppm'nin altında bir fenol içeriğine sahip arıtılmış su elde edilecek biçimde arıtılabilmektedir (verim oranları: %99'dan daha yüksektir; Koch Proses Teknolojisi Şirketi). Fenol içeren atıksu aynı zamanda mikrobiyolojik olarak da arıtılabilmektedir.
- Teknik 3: Azaltım verimi 99% olabilmektedir [6, COM 2003].
- Teknik 4: %60 – 90 aralığında verim elde edilebilmektedir [6, COM 2003].

Operasyonel veriler

- Teknik 1: Azotlu sıyırma havaya kıyasla bazı avantajlara sahiptir: oksijen sıyrıcıda biyolojik kirlenmeyi azaltmamakta ve azıt ise geri kazanım ünitesinde patlayıcı karışımların oluşmasıyla rafinerideki aksama riskini azaltmaktadır.
- Teknik 2: Su beslemesinin m³'ü başına düşen yan gereksinimler tipik olarak şöyledir:
 - elektrik: 159 kWh;
 - buhar (20,7 barg): 15,6 kg;
 - buhar (2,07 barg): 103 kg;
 - sulu tavlama sıcaklığı: 45 °C ($\Delta T = 19$ °C): 5,6 m³;
 - sulu soğutma sıcaklığı: 29 °C ($\Delta T = 11$ °C): 2,5 m³.

Uygulanabilirlik

- Teknik 1: Bu teknoloji tuz giderme ünitesi suyunun ve BTEX tesislerinden çıkan atıksuların arıtılmasında kullanılmaktadır (Texaco Development Co; AMCEC, Inc.).
- Teknik 2: Bu sistemler fenol seviyeleri birkaç yüz ppm'den doyma noktasına (yaklaşık %7) ve üzerine kadar değişen atıksu akışlarını işleyebilecek biçimde tasarlanabilmektedir.

Ekonomi

- Teknik 1: Tasarım ve ekipman tedariki maliyeti yaklaşık 1 250 000 ABD\$'dır. Yıllık yan gereksinim maliyetleri 85 000 ABD\$ civarındadır.
- Teknik 2: %1'in üzerindeki fenol seviyeleri için maliyet etkindir. Örnek bir tesiste %6 fenol içeren 27,2 m³/s'lik bir atıksu akışı dört sütunlu sistemde 4,3 m³/s debiye sahip çözücüyle arıtılmıştır. Genel fenol geri kazanımı %99,3 olarak gerçekleşmiştir.
 - Yatırım, sadece ekstraktör: 1,32 ABD\$/m³.
 - Komple sistem: 3,43 ABD\$/m³.
 - Geri kazanılan değer: 3,96 ABD\$/m³.

Uygulamanın itici gücü

Hidrokarbonların indirgenmesi ve geri kazanımı.

Örnek tesisler

- Teknik 1: Şu an itibarıyla ABD'deki rafinerilerde kapasiteleri 800 ila 12 000 l/dak. arasında değişen 15'ten fazla sistem faal durumdadır. MTBE için havalı sıyırma Avrupa'daki en az bir rafineride başarılı bir biçimde uygulanmaktadır.
- Teknik 2: Bu sistem tipik olarak fenol yoğunluklarının yüksek olduğu durumlarda uygulanmaktadır. Bu tür bir sistemle ABD'li bir reçine üreticisinin atık suyu arıtılmaktadır.

Referans literatür

[4, Hidrokarbon İşleme 1998], [6, COM 2003], [182, Ecker 1999], [228, TWG 2000], [233, L. Helm, C. Spencer, ve diğ. 1998].

4.24.4 Birincil arıtma - Çözünmeyen maddelerin giderilmesi

Atıksuyun toplanması

Herhangi bir spesifik proses arıtımından sonra farklı birimlerden atık suyun toplanması, global atık su arıtımının bir parçası olarak düşünülebilir. Aslında, özellikle biyolojik aşamalı bir atık su arıtma tesisi (AAT), sabit koşullar (pH, hidrolik yük veya debi) ve kirletici yükü veya yoğunlukları altında en verimli şekilde çalışır.

AAT işletimini kısa vadeli (ör. günlük) ve uzun vadeli (ör. haftalık) değişikliklere karşı tamponlamak için, farklı üretim tesislerinde merkezî olmayan veya merkezî olarak AAT'nin içinde veya yakınında dengeleme tesisleri bulunur. Tamponlama ve tutulum hacimleri, atık su girişinin sonraki arıtma ile olan uyumluluğunu kontrol etmek için analiz yapılmasına da olanak tanır. Debi ve yük/yoğunluk dengelemesi aynı zamanda dengeleme, tamponlama veya homojenleştirme olarak da adlandırılır. Bu ön arıtma adımı hakkında daha fazla bilgi CWW MET-Ref'te mevcuttur [6, COM 2003].

SWS'den gelen proses suyu rafinerilerdeki ana proses suyu kaynaklarından biridir. Ayrıca, bazı uyumsuz proses atıkları ve saha dışından gelen drenajlar (yakma bacalar ve tanklar) toplam proses suyu akışına eklenir. Bu atıksu öncelikle serbest yağ ve katı madde giderimi için bir yağ/su separatöründen (CPI, PPI veya API) ve bazen ilave yağ sıyırma işleminin gerçekleştirilebileceği bir dengeleme tankından geçmelidir.

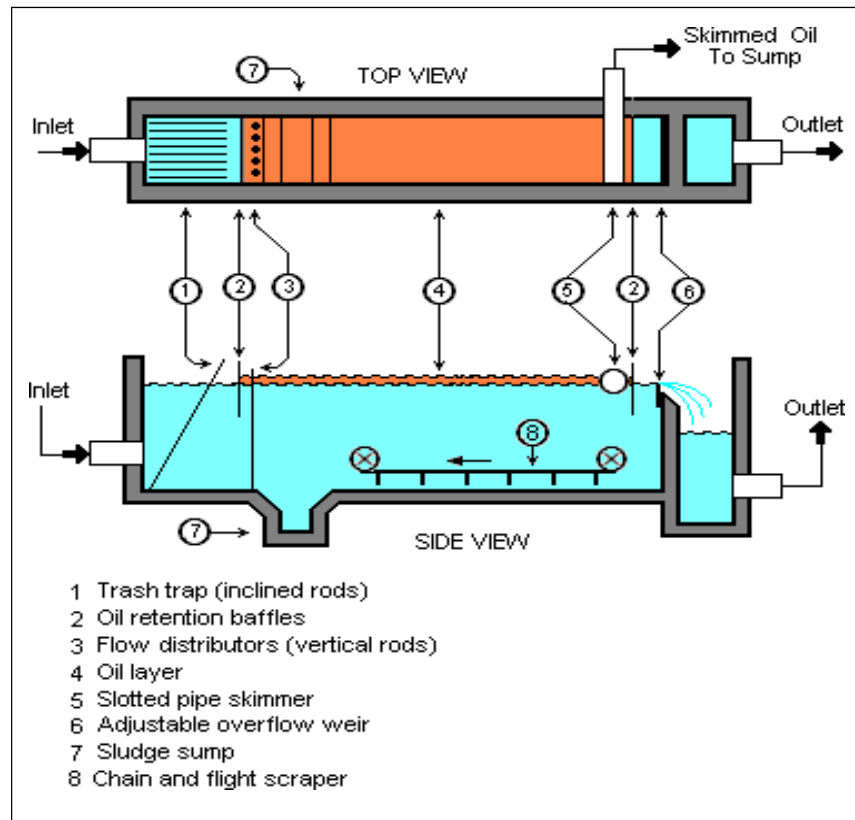
4.24.4.1 Adım 1: Yağ giderme

Açıklama

Bu adımın amacı, çözünmeyen hidrokarbonların ayrılması ve özütlenmesidir. Bu teknikler, haller (sıvı - sıvı veya katı - sıvı) arasındaki özgül ağırlık farkı prensibine dayanır: daha yüksek yoğunluğa sahip olan hal çökecek ve daha düşük yoğunluğa sahip olan ise yüzeye çıkacaktır.

Adım 1'de genel olarak aşağıdakiler yer alabilmektedir:

- API separatörleri (API'ler),
- oluklu levhalı tutucular (CPI'ler),
- paralel levhalı tutucular (PPI'ler),
- eğik levhalı tutucular (TPI'ler),
- tampon ve/veya dengeleme tankları.



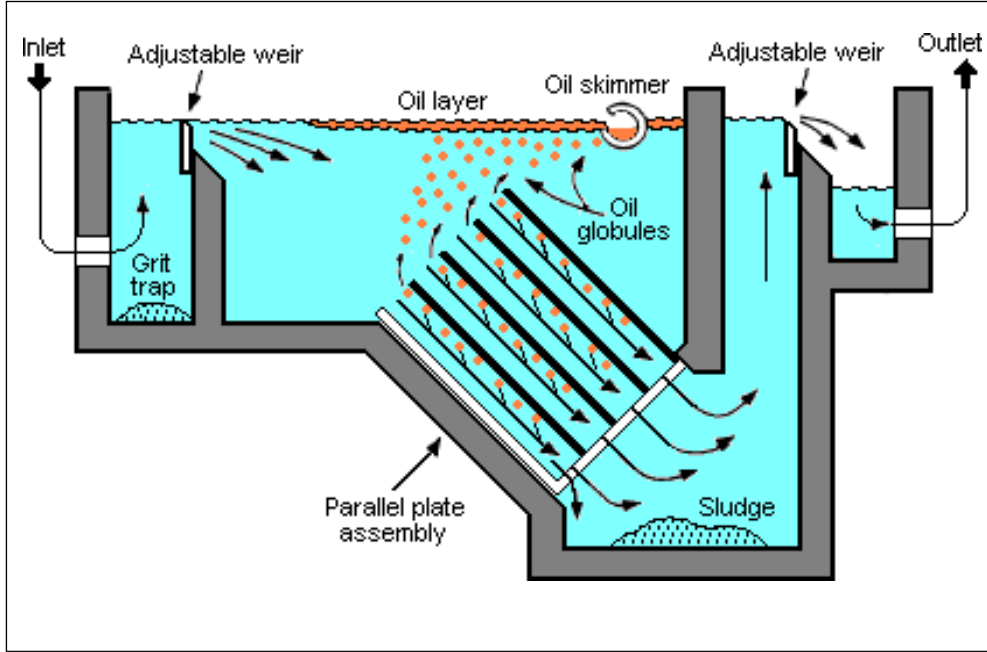
Şekil 4.69: API separatörü genel açıklama

CPI'larda, PPI'larda ve TPI'larda kullanılan dahili oluklu levhalar, giderilmesi hedeflenen çözünmeyen hidrokarbonların ayrılmasını sağlamak için gereken kalma süresini düşürür ve bu nedenle API'lara kıyasla gerekli ayırma sistemini azaltır.

Bu teknikler, genellikle 150 µm'den büyük veya eşit boyuttaki serbest yağ damlacıklarının ayrılmasını ve özütlenmesini sağlamayı amaçlamaktadır.

Bu ayırıştırma sistemlerinden çıkan su hali genellikle çözünmeyen dağınık yağ damlacıkları, emülsifiye yağ damlacıkları, askıdaki katılar, damlacık şeklinde olmayan çözünbilir yağ, çözünbilir inorganik maddeler ve eser miktarda çözünmeyen serbest fazlı hidrokarbon ve çökelebilen katılar içerecektir.

Akışkan özellikleri düşük olan viskoz ve/veya yarı katı hidrokarbon malzeme birikimleri, sabit konumlu bir taşma sıyrma borusu kullanılarak cazibeli akışla etkili bir şekilde giderilemeyebilir. Yağın uzaklaştırılmasını daha iyi hale getirmek için esnek sıyrma cihazları uygulanabilir. Yüzeydeki viskoz ve/veya yarı katı hidrokarbon malzeme birikimini manuel önlemler kullanarak özütlemek için operatörün yakından izlenmesi ve icabında müdahale edilmesi gerekebilir.



Şekil 4.70: Paralel levhalı ayırıcı (PPI) genel açıklaması

Elde edilen çevresel yararlar

CPI'lerin ve API'lerin yağ giderimi performansı, çıkışta 50 - 100 ppm seviyesindedir.

Çapraz-medya etkileri

Dahili oluklu levhalarla çalışan ayırıcılar katı madde kirlenmesine karşı hassastır.

Bu sistemler dahili mekanik katı madde özütleme ekstraksiyon sistemleri veya dahili mekanik yağ özütleme sistemleri ile donatılmamış olabilir. Dahili mekanik katı madde özütleme sistemleriyle donatılmamış sistemler, biriken katı maddeler cazibeli akaçlama ve/veya pompayla dışarı atma teknikleriyle etkili bir şekilde çıkarılamazsa, katı madde birikimi ve nihai olarak levha paketinin aşağıdan yukarıya doğru kirlenmesi riski altında olabilir.

Dahili mekanik yağ çıkarma sistemleri ile donatılmamış sistemler su halinin yüzeyinde hidrokarbon birikimi riski altında olabilir.

Ayırıcılar kapatılmadıklarında VOC emisyonlarına yol açabilirler.

Operasyonel veriler

Ayrıntılı veri yoktur.

Uygulanabilirlik

Bu sistemler tümüyle uygulanabilir. CPI'nin kaplanması API'den daha kolaydır. Mevcut ayırıcıların uyarlanması yapısal tasarıma, kullanılan mekanik yağ sıyrıcıların ve katı sıyrıcı sistemlerin türüne ve elektrikli tahrik sistemlerinin konumuna bağlı olarak karmaşık olabilir. Kapalı alanda bulunan VOC'ler ve hava nedeniyle, API alt patlama sınırının üzerinde çalışabilir; böyle bir durumda ise, önemli değişiklikler gerekebilir.

Ekonomi

Tablo 4.121'de API ayırıcı birimleri için bildirilen bazı maliyet örnekleri gösterilmektedir.

Tablo 4.121: API birimlerine ilişkin örnekleri

İnşa yılı	Tip	Kapasite (m ³ /s)	Sermaye bedeli (EUR x 10 ⁶)	İşletme maliyeti/yıl (EUR x 10 ³)	Açıklamalar
2011	API	750	8.825		API ayırıcının yüzer tavanlı tanklarla değiştirilmesi
1962		600	-	330	2010 yılı işletme giderleri
1966		187	-	148	2011 yılı işletme giderleri
2010		300	0,694		
2011		1 100	8.500		Yeni API birimine ait keşif
Kaynak: [120, CONCAWE 2012]					

Uygulamanın itici gücü

Yağ toplama veriminin en üst seviye çıkarılması. Bir rafineride işlenen ham petrolün %0,5 ila 4'ünün, rafinerinin karmaşıklık derecesine bağlı olarak arıtma öncesinde atıksuda mevcut olabileceği hesaplanmıştır. Dolayısıyla, atıksu nihai arıtmaya gönderilmeden önce yağ drenaj sisteminden her zaman geri kazanılmaktadır.

Örnek tesisler

Özel AAT'leri olan 44 rafineri sahasından alınan TWG numunesi verileriyle üstünlüğü kanıtlanmış teknolojilerdir. Bu rafineri sahalarından 42'sinde bir adet ayırıcı olduğu ve bunların 11 adedinin kapalı olduğu bildirilmiştir. Ayrıntılı rakamlar için bkz. Tablo 4.125. Avrupa'da bulunan ve sayıları giderek artan rafinerilerde ayırıcılar giderek artan oranda kapatılmaktadır.

Referans literatür

[48, TOTAL 2010], [119, CONCAWE 2011], [160, Janson 1999], [166, CONCAWE 1999], [171, UN/ECE 1998], [191, UBA Austria 1998], [201, Manduzio 2000].

4.24.4.2 Adım 2 - İlave yağ/su/katı ayırıştırması

Açıklama

Bu ilave adım, ilk arıtma adımından sonra atık su akışında kalan hidrokarbonların ve askıdaki katıların katı/sıvı veya sıvı/sıvı ayırıştırmasını iyileştirmek için kimyasalların kullanılmasını gerektirir. İlk arıtmadan geçen yağ damlacıklarını ve askıdaki katıları yakalamak için koagülant veya topaklaştırıcı enjeksiyonu gereklidir. Topaklaşmayı iyileştirmek için öncesinde bir pH ayarlaması gerekebilir.

Bu arıtmayı ilgilendiren teknikler arasında şunlar yer alabilmektedir:

- çözünmüş gaz flotasyonu (DGF),
- endüklenmiş gaz flotasyonu (IGF),
- kum filtrasyonu.

DGF ve IGF, diğer endüstriyel sektörlerde kullanılan Çözünmüş Hava Flotasyonu (DAF) ve İndüklenmiş Hava Flotasyonu (IAF) ile aynı tekniklerdir ve burada hava kabarcıkları topaklaştırılan katıların askıda kalmasını sağlar. Ancak potansiyel olarak patlayıcı buharlar birikebileceğinden, basınçlandırma sisteminde riskleri azaltmak için hava yerine gazlar kullanılır.

DGF ve IGF teknikleri, genellikle 150 µm'den küçük boyuttaki serbest yağ damlacıklarının, emülsifiye yağların ve askıdaki katıların ayırıştırılmasını ve özütlenmesini sağlamayı amaçlamaktadır.

amaçlamaktadır. Açığa çıkan çamur, flotasyon yoluyla su yüzeyine çıkarılır ve bu sayede küçük gaz kabarcıkları da çamur toprakları tarafından yakalanır. Çamur sıyrılır ve su bir sonraki arıtma adımına yönlendirilir. Kum filtrasyonu (veya çift-medya) flotasyona alternatif bir prosestir. Durultucular da bir alternatif olabilir.

Tüm bu ayırıştırma teknikleri ile ilgili olarak, ayırıştırma adımına giren toprakların boyutu çok önemlidir. Sadece birkaç μm 'nin üzerindeki topraklar durdurulacaktır. Eğer topaklaştırma verimli değilse, yağ ve partiküller prosesten geçecektir. Bu adımdan çıkan su hali genellikle damlacık biçiminde olmayan çözünabilir yağ, çözünabilir inorganik maddeleri, çözünabilir organik maddeleri ve eser miktarda serbest yağ damlacıklarını, dağınık yağ damlacıklarını, çöktürülebilir ve askıdaki katıları içerecektir.

Bu adım için göz önünde bulundurulması gereken bir diğer teknik de DAF şamandırasının slop yağ sistemine gönderilmesi yerine ayrı olarak arıtılmasıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

Flotasyon birimleri 10 - 20 ppm'lik yağ seviyelerine erişebilmekte ve biyolojik arıtmanın sonuçlarını iyileştirmek için atık suyu hazırlamaktadır.

Çapraz-medya etkileri

Bu teknikler VOC ve HC emisyonlarına yol açabilmektedir. Koku azaltımı için bkz. Madde 4.24.7.

Operasyonel veriler

Kimyasalların kullanımı, pH düzeltmesi için asit ve/veya alkali, topaklaştırma birimlerinin polielektrolit veya FeSO_4 veya FeCl_3 topaklaştırma gereksinimlerini içerir. Pratikte topaklaştırma yüzdürme birimine pH düzeltme ve polimer dozlaması günlük bakım ve gerekirse ince ayar gerektirmektedir. AAT için enerji gereksinimi nispeten düşüktür ve havalandırma kompresörü en büyük tüketicisidir.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir.

Ekonomi

Tablo 4.122'de flotasyon birimleri için bildirilen bazı maliyet örnekleri gösterilmektedir.

Tablo 4.122: Flotasyon birimleriyle ilgili maliyet örnekleri

İnşa yılı	Tip	Tasarım debisi (m^3/s)	Sermaye bedeli (EUR x 10^6)	İşletme maliyeti/yıl (EUR x 10^3)
1995	DAF	80	0,2	18
1994	DAF	300	1,4	20
1989	IAF	400	2,4	47
1993	DAF	350	8,0	683
1996	IAF	818	0,4	112
1996	DAF	50	3,1	—
1996	DAF	800	1,5	—
2009	DAF	500	6,3	250
2010		250	1,5	182 ⁽¹⁾
2009		100	1,7	207

⁽¹⁾ Sermaye yatırımlarının yılı başına ortalama %12 maliyete dayalı olarak.
Kaynak: 2009-2010 CONCAWE Verileri

Uygulamanın itici gücü

Atık sudaki hidrokarbon ve katı madde içeriğinin azaltılması.

Örnek tesisler

Özel AAT'leri olan 44 rafineri sahasından alınan TWG numunesi verileriyle üstünlüğü kanıtlanmış teknolojilerdir. Bu rafineri sahalarından 40'ında bir adet topaklaştırma adımı (esas olarak DAF tipi) olduğu ve iki adedinde kum filtresi kullanıldığı bildirilmiştir. Ayrıntılı rakamlar için bkz. Tablo 4.125.

Referans literatür

[48, TOTAL 2010], [112, CONCAWE 2011], [164, Noyes 1993], [166, CONCAWE 1999].

4.24.4.3 Adım 3 - Biyolojik arıtma

Açıklama

Adım 3, önceki arıtma adımlarından sonra su halinde kalmış olan çözünabilir hidrokarbonların, inorganik maddelerin ve organik maddelerin biyolojik özümsemesini amaçlamaktadır. Adım 2'den çıkan su halinde bulunan çözünmemiş maddeler de biyolojik özümsemeye tabi tutulabilir.

Biyolojik arıtma teknikleri arasında aşağıdakiler yer alabilir:

- sabit yataklı sistemler,
- asılı yataklı sistemler.

Rafinerilerin AAT'lerinde en yaygın olarak kullanılan asılı yataklı sistemlerden biri aktif çamur prosesidir. Sabit yataklı sistemlerin kapsamında örneğin biyolojik filtre veya damlatmalı filtre bulunabilmektedir.

Bu teknikler kullanılarak, çözünabilir maddeler biyokütle ile olan soğurucu temas süreciyle atık sudan uzaklaştırılır ve bunun ardından biyokütle tarafından soğurulur ve çözünabilir maddelerin özümsemesi sağlanır. Bu özümseme öncelikle yeni biyokütle büyümesi ve biyokütlenin solunum sürecinden kaynaklanan karbondioksit emisyonları ile sonuçlanır.

Biyoreaktörde tutulan biyokütle tipik olarak atık sudaki çözünabilir maddeleri özümsemeye iyum sağlamış doğal olarak oluşan mikroorganizmaların bir karışımıdır.

Çevreye deşarj edilmeden önce biyokütle katılarını biyolojik olarak temas eden atık sudan ayırmak için bir durultma adımı gerekli olabilir.

Asılı yataklı biyolojik arıtma sistemleri biyolojik nitratlama/nitrat giderme için yapılandırılabilir.

Havalandırma sırasında salınan VOC emisyonları, sık havalandırma türbinlerinin havalandırma havuzunun dibindeki hava (veya oksijen) dozajlama cihazlarıyla değiştirilmesiyle en aza indirilebilir.

Nitratlama/nitrat giderme

Derin azot giderimi gerekiyorsa, biyolojik arıtıcıda yapılacak olan nitrat giderme işlemi bir seçenektir. Bu sistemde biyolojik nitratlama, amonyak-azotun nitrite (*Nitrosomonas* bakterileri ile) ve ardından nitrate (*Nitrobacter*) oksitlendiği oksijen sayesinde gerçekleşir. Ardından nitratın azot gazı dönüşecek şekilde gerçekleştirilen biyolojik nitrat giderme prosesi anoksik koşullar altında ve bir karbon kaynağının (heterotrofik bakteriler) varlığında gerçekleşir.

Göz önünde bulundurulacak diğer teknikler şunlardır:

- Heterotrofik nitrat giderme, genellikle ototrofik sülfür oksidasyonu ile kombine edilir (sülfürün indirgeyici potansiyeli nitrat giderme yoluyla azotu ortadan kaldırmak için kullanılır. Eş zamanlı olarak sülfür oksitlenir, böylece sonraki biyolojik arıtma ünitelerinde sülfür çökeltmesi gereksiz olur).
- Granül aktif karbon (GAC) kullanımı. Kirleticiler soğurulur ve oksijence zengin bir atmosferde biyolojik olarak arıtılır (ulaşılabilir KOİ: <100 mg/l).

- Toz aktif karbon (PAC, GAC'ye benzer) kullanımı.
- Biyolojik arıtma tesisinin yukarı akışına yerleştirilebilen makro-gözenekli polimer özütlemesi (MPPE). Devinimsiz özütleme sıvısını içeren gözenekli polimer boncuklar kullanır. Bu sıvı için hidrokarbon bileşenlerinin yüksek ilginliğine dayalı olarak fenoller, BTEX, PAH, vs. giderilebilir.
- Atık su arıtma tesisinin kapatılması. Kaçakların önlenmesi amaçları (patlayıcı buharların birikmesi) dikkate alınarak sabit kapaklar tasarlanmalıdır.

Ayrıca, VOC'lerin (benzen dahil) ve kokulu bileşenlerin (hidrojen sülfidler ve merkaptanlar) havaya yapılan emisyonlarına sık rastlanmaktadır ve yukarı akış önlemleriyle her zaman tam olarak kontrol edilememektedir.

Güvenlik hususları (yani VOC-hava karışımlarının patlayıcılığı) da dikkate alınmalıdır, ancak bunlar yukarı akış ünitelerine göre daha az tehlikelidir.

Elde edilen çevresel yararlar

Bir biyolojik arıtıcı normal çalışma koşullarında çözünmüş yağların ve KOİ'nin %80 – 90'ını ve BOİ'nin %90 – 98'sini giderebilmektedir. Doğal azot giderimi normalde aktif çamur biriminde (ASU) yaklaşık %10, nitratlama/nitrat giderme süreçlerinin uygulandığı biyolojik arıtma biriminde (DNB) %70 - 80 ve üçüncül (ek) denitrifikasyon ünitesinde %90 seviyesindedir. MAH/fenol için, iyi uyarlanmış bir biyolojik sisteme dayalı olarak >%95'lik bir giderime erişilebilir. Aktif çamur tesislerindeki oksijen aerasyonu %50'ye varabilmekte olup hava aerasyonu tekniklerindeki kadar etkilidir.

Çapraz-medya etkileri

GAC ya da PAC uygulandığında enerji tüketimi ve aktif karbon atıkları ve nitrat giderme uygulandığında ise metanol (heterotrof bakteriler için) tüketimi. Atıksu arıtma işlemi çamur oluşturmaktadır. Atıksu arıtma doğru bir biçimde uygulanmadığında çamurun miktarı artabilir.

Operasyonel veriler

Eğer bir nitrat giderme biyolojik arıtma birimi kullanılıyorsa, pompalanan enerji nispeten yüksektir. Biyolojik nitratlama yoluyla amonyak giderimi için üçüncül bir arıtma birimi kullanılıyorsa, nitrat giderme bakterileri için bir oksijen reseptörü olarak müteakip bir nitrat giderme aşamasında olduğu gibi metanol kullanılabilir. Bazı rafinerilerdeki biyolojik arıtma birimlerinde deşarj özelliklerine uygun toz aktif karbon dozlaması yapılır. Bir biyolojik arıtma biriminin toksik bileşiklerin (ör. sülfolan, MTBE, fenol, siyanür, sülfid) şok yüklerine karşı hassasiyeti (pik deşarjlar) görece olarak büyüktür ve kaçınılmalıdır. Göz önünde tutulacak yöntemler arasında saçılma önleme tedbirleri, uygun prosedürler, iyi bakım ve temizlik ve tampon takındaki giriş sıvısı dengelemesi yer alır.

Uygulanabilirlik

Tamamen uygulanabilir; toksik veya engelleyici akışların biyolojik arıtıcıya girmemesi gerektiği akılda tutulmalıdır.

Düşük çamur kalma süresine sahip mevcut aktif çamur sistemlerinde nitratlama için bir kısıtlama bildirilmiştir (ortalama çamur ömrü 15-20 günün altındadır). Mevcut biyolojik çamur sistemlerinde düşük çamur kalma süresi tipik olarak organik yükün biyokütle miktarına oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Daha fazla bilgi için, CWW MET-Ref [6, COM 2003] kapsamında sunulan biyolojik aktif çamur prosesi için toksik olan ve biyolojik nitratlama/nitrat giderme prosesini engellemesi muhtemel olan maddelerin bir listesine ait girdi yoğunluğu eşiklerine bakınız. Ayrıca, CWW MET-Ref'te belirtilenler dışındaki diğer nitratlama inhibitörleri de dikkate alınmalıdır: amonyum ve nitrit, sülfidler, benzen ve fenoller.

Amonyum ve nitrit

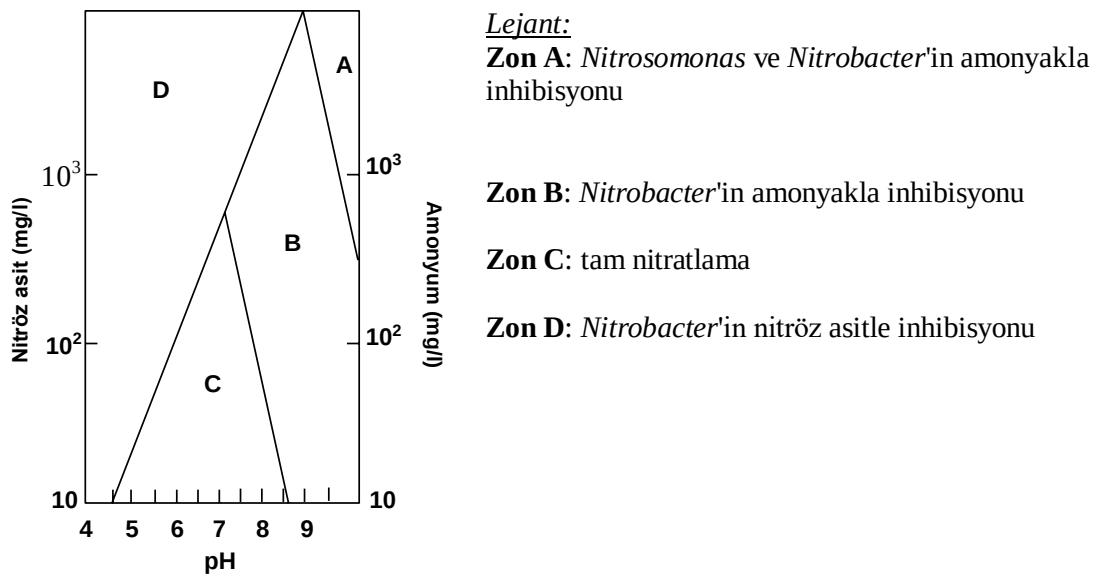
Amonyum ve nitrit, özellikle ayrışmamış biçimlerinde (NH₃ ve HNO₂) nitratlama/yavaşlatabilmektedir. Amonyum ve nitritin biyolojik nitratlama faaliyetine en çok katılan

Nitrosomonas ve *Nitrobacter* bakteri türleri üzerindeki etkileri Şekil 4.71'de gösterildiği gibi yoğunlukların ve pH değerlerinin bir fonksiyonudur.

Amonyumun nitrite ayrışmanın sağlanmasından sorumlu olan *Nitrosomonas*, 10 mg/l ile 150 mg/l arasındaki serbest amonyak yoğunluklarında inhibe olur. *Nitrobacter* ise nitrati nitrata dönüştürür ancak 0,1 mg/l ile 1 mg/l arasındaki serbest amonyak yoğunluklarında inhibe olur.

Nitrobacter inhibe edildiğinde, ayrışmamış nitrit 0,2 ila 2,8 mg/l arasındaki yoğunluklarda *Nitrosomonas* üzerinde ters etki yaratarak nitratlamanın neredeyse tamamen durmasına neden olabilir.

Aktif çamur alıştırıldığında, amonyak veya nitroz asit yoğunluğu yukarıda listelenen sınır değerlerden daha yüksek olsa bile nitratlama gerçekleşecektir. 10 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$ yoğunluklarının nitratlama sırasında sorunlara yol açması beklenmemektedir.



Şekil 4.71: *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* türlerinin nitratlama toleransı

Sülfürler

Biyolojik nitratlama prosesleri, kompleks formlardaki ağır metallerin çok düşük yoğunluklarına ihtiyaç duyar. Bununla birlikte, sülfüroz bileşikler, bu ağır metallerin kullanılabilirliğini sınırlandıran bir şelatlama etkisine sahip olduklarından güçlü nitratlama inhibitörleridir. Sülfürün kendisi nitratlamayı 0,5 mg/l gibi düşük yoğunluklarda bile inhibe edebilir ve nitratlayıcı bakterilerin aktivitesinde belirgin azalmaya yol açabilir.

Benzen ve fenol

Uygun koşullarda, aerobik AAT, aktif çamur üzerinde herhangi bir etki olmaksızın 400 mg/l'ye kadar fenol yoğunluklarıyla başa çıkabilmektedir. Ancak, yüksek fenol yoğunlukları ve fenol pikleri nitratlayıcı bakterileri için toksiktir. Benzen, nitratlayıcı bakteriler için fenolden daha az toksiktir. Bununla birlikte, *Nitrosomonas* benzeni fenole oksitleyebilen ve sonuç olarak substrat toksisitesini artırabilen bir enzime sahiptir. Tablo 4.123'te, inhibisyon etkileriyle ilişkili bazı yoğunluk seviyeleri sunulmaktadır.

Tablo 4.123: Fenol ve benzenin biyolojik nitratlama üzerindeki inhibisyon etkileri

Yoğunluk	İnhibisyon derecesi (1)	Referans
Fenol		
20 mg/l	IC50 <i>Nitrosomonas</i>	Blum en Speece (1991)
5 – 6 mg/l	Aktif çamurda IC75	Dyreborg (1995)
4 – 10 mg/l	Minimum inhibisyon sınır değeri	Eysenbach (1994)
3 mg/l 50 mg/l	IC50 Tam inhibisyon	Juliastuti (2003)
100 mg/l	Yoğunluk kademeli olarak yükseltilerek sağlanan çamur alıştırmaları	Stafford (1974)
Benzen		
13 mg/l	IC50 <i>Nitrosomonas</i>	Blum en Speece (1991)
Not: IC50 = hedefinin %50 inhibisyonu için gerekli olan inhibitör yoğunluğu.		

Çoğu kaynağa göre, esas olarak pik yoğunluklar nitratlama için gerçekten sorunludur, ancak yeterli yukarı akış tamponlama kapasitesi tesis edilerek sorunlar kısmen çözülebilmektedir.

Ekonomi

Biyolojik arıtmaya ilişkin son maliyet verilerine örnekler

Fransa'da, yakın zamanda (2009 - 2010) kurulan ve 450 m³/saat arıtma yapan 5.000 m³ havalandırma tanklı bir biyolojik arıtma tesisi 18 milyon AVRO bedelle inşa edilmiştir (maliyetlere sadece havuzun inşası ve kurulumu dahildir).

Yeniden tasarlanmış diğer iki AAT örneği Tablo 4.124'te verilmiştir.

Tablo 4.124: Rafineri sahasındaki atık su arıtma tesisinin maliyet örneği

Saha referansı ve tanımı	Birimler	Kapasite	Sermaye bedeli (Milyon AVRO)	Açıklamalar
CONCAWE 1 AAT sisteminin yeniden tasarlanması 2003 ila 2005	DAF (2 adet)	750 m ³ /s	8.860	Birim başına 4.430
	Biyoreaktör (Biox tasarımı)	1 000 m ³ /s	5.565	
	Çamur yönetim sistemi	-	2.970	
	DAF VOC geri kazanım sistemi	-	0,084	
	Birimlerin toplam maliyeti		17.479	
	Toplam proje maliyeti (Yatırım, proje, işçilik)		40.000	API kapatması + proses dışı akış ayrıştırmaları dahil
CONCAWE 2 AAT sisteminin yeniden tasarlanması 2005	Mevcut DAF'ın yenileştirilmesi	YOK	2.000	2 adet
	Biyoreaktör (Biox) yenileştirilmesi	YOK	2.000	
	Yağmur suyu toplama tankı		1.000	
	Birimlerin toplam maliyeti		5.000	
	Toplam proje maliyeti		Yok	
Kaynak: CONCAWE 2011				

Uygulamanın itici gücü

Çözünmüş organik bileşiklerin biyolojik arıtmayla giderilmesi. Nitrat giderme biyolojik artımcıları genellikle nitratlara duyarlı ortamlarda uygulanmaktadır.

Örnek tesisler

44 rafineride (2008 TWG veri toplama süreci) kullanılan kanıtlanmış teknolojilerden 30'unda aktif çamur tekniği, 8'inde biyolojik filtre veya damlatmalı filtre tekniği kullanıldığını

bildirilmiştir. Bunlara ek olarak, 12 rafineride nitratlama veya nitrat giderme adımı tekniği kullandığı bildirilmiştir. Ayrıntılı rakamlar için bkz. Tablo 4.125.

Nitratlama/nitrat giderme prosesli biyolojik arıtma tesisleri en azından Harburg ve Rheinland (DE) ile Göteborg (SE) rafinerilerinde faaliyettedir ve Antwerp'te (BE) bir anoksik reaktör hizmet vermektedir.

Proses suyundaki organik bileşenleri azaltmak için Kollsnes ve Ormen Lange gaz tesisinde (NO) bir MPPE birimi (Makro Gözenekli Polimer Özütlemesi) kurulmuştur.

Anqing rafinerisi (Çin) 2012 yılında bu sahadan kaynaklanan 500 m³/saat suyu değerlendirmek için biyolojik arıtma ile birleştirilmiş 1 000 m³/saat toz aktif karbon arıtma ünitesini işletecektir.

Rafinerilerde atık su tekniklerinin mevcut kullanımı 2008 yılında bir CONCAWE anketi [112, CONCAWE 2011] aracılığıyla araştırılmış olup sonuçları aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Tablo 4.125: Rafineriler tarafından bildirilen atık su arıtma türü (CONCAWE anketi 2008)

Arıtma türü	Sahaları n sayısı	Biyolojik arıtma türü	Sahaları n sayısı
Üç aşamalı biyolojik	103	Aktif çamur Damlatmalı filtre Havalandırılmalı lagün Havalandırmasız lagün Sabit yataklı biyofilm reaktörü Havalandırılmalı tank Diğer	78 16 5 1 1 1 1
Mekanik	2		
Kimyasal	2		
Fiziksel	4		
API separatörü	0		
Harici AAT	14		
Toplam	125		

Norveç'teki bir rafineri tarafından 2005 yılında bir gaz rafinerisinde uygulanan MPPE ve Aktif Karbon (AC) adsorpsiyonu proseslerini karşılaştırmak için yapılan bir çalışmanın sonucunda aşağıdaki maliyetler elde edilmiştir.

Tablo 4.126: Norveç'teki bir gaz rafinerisinde bulunan iki atık su arıtma prosesinin maliyetleri

Proses	Sermaye bedeli (Milyon AVRO)	Yıllık işletme maliyeti (AVRO 10 ³)
Makro Gözenekli Polimer Özütleme	0,5 – 0,6	130
Aktif Karbon	0,26 – 0,39	39
Not: 1 NOK = 0,128 9 EUR dönüştürme oranından (2005) yapılan keşif bedeli		

Referans literatür

[4, Hydrocarbon Processing 1998], [16, Polders 2009], [112, CONCAWE 2011],
[151, Sema, Sofres 1991].

4.24.5 İlave işlemler

Suyun kıt bulunduğu olduğu ülkelerde, buhar basınç seviyesinin tamamlamaya izin vermesi koşuluyla, suyu soğutma suyu olarak veya hatta kazan besleme suyu (BFW) hazırlamak için bir kaynak olarak yeniden kullanmak amacıyla atıksuyun kalitesini daha da iyileştirmek zaman zaman ekonomik açıdan cazip olabilmektedir. Bu durumda, kum filtrasyonu (SF) ve/veya ultrafiltrasyon (UF) ve ardından tuz giderimi için aktif karbon filtrasyonu (AC) ve/veya ters osmoz (RO) ile BFW hazırlama biriminin mineral giderme birimine sevk edilmeye yeterli saflıkta su üretilir. Diğer teknikler arasında ozonlama/oksitleme, iyon değişimi ve yakma yer almaktadır.

Açıklama

Atık suyun tuz içeriğinin azaltılmasına yönelik teknikler arasında iyon değişimi, membran prosesleri veya osmoz yer almaktadır. Metaller çöktürme, flotasyon, özütme, iyon değişimi veya vakumlu damıtma yoluyla ayrıştırılabilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Bkz. Madde 4.24.6.

Çapraz-medya etkileri

Enerji tüketimi, tükenmiş aktif karbondan, membranlardan ve metal çamurlarından kaynaklanan atıklar ve konsantreler.

Operasyonel veriler

Aktif karbonun adsorban olarak uygulandığı durumlarda, sistemin işleyişine bağlı olarak belirli aralıklarla rejenere edilmeli veya değiştirilmelidir.

Ekonomi

AAT'nin kapasitesinin SF ve AC ile yükseltildiği durumda ortaya çıkan AAT'nin işletme maliyetleri, bu sistemlerin olmadığı bir AAT'ye kıyasla iki katına çıkar (temel senaryo). UF ve RO ile hem yatırım maliyetleri hem de işletme maliyetleri temel senaryonun yaklaşık üç katına çıkacaktır.

Uygulamanın itici gücü

Su temini sıkıntısının yaşanabileceği rafinerilerde uygulanır.

Örnek tesisler

Kum filtreler, ultrafiltrasyon, aktif karbon ve ters osmoz birçok endüstriyel sektörde kanıtlanmış teknolojilerdir. Büyük hacimlerde atıksunun elleçlendiği rafineri sektörü için kum filtrasyonu mümkündür. 2008 TWG veri toplama çalışmasında, örneklenen 44 rafineri arasında aşağıdaki kırılağa sahip arıtma adımları rapor edilmiştir.

Tablo 4.127: AAT'leri için 2008 TWG veri toplama çalışmasında rapor edilen teknikler

Aritma türü	Raporlama yapılan sahaların sayısı	Bu adımda kullanıldığı raporlanan teknikler	Sahaların sayısı ⁽¹⁾	Tekniğin kullanım %'si
Birinci adım	44	API CPI Tamponlama-Dengeleme	37 7 21	%84 %16 %48
İkinci adım	44	DAF IAF Topaklaştırma/Flotasyon Kum filtrasyonu Yok veya belirlenmemiş	30 4 5 4 3	%68 %9 %11 %9 %7
Üçüncü adım (biyolojik)	44	Aktif çamur Damlatmalı filtre Biyolojik filtre Yok veya belirlenmemiş	27 1 11 4	%61 %2 %25 %9
İlave adım	44	Kum filtrasyonu Lagün Çeşitli ⁽²⁾ Nihai arıtma yok	9 4 9 22	%20 %9 %20 %50
(1) Aynı sahada farklı teknikler raporlanabilmektedir. (2) İlave adımın kapsamında oksidasyon havuzu, durultma, dekantasyon ve DAF veya IAF'nin de olduğu çeşitli seçenekler bulunur.				
Kaynak: [TWG veri toplama soru formları]				

Referans literatür

[4, Hydrocarbon Processing 1998]

4.24.6 Global rafineri atık su arıtma performansı

Açıklama

Bu bölümde, rafinerilerde günümüzde uygulanan atık su arıtması ile ayrı ayrı veya birlikte elde edilebilecek emisyon değerleri belirtilmektedir. Dikkate alınan atık su sistemi, Şekil 4.67'de gösterilen ve 2008 TWG veri toplamasının ayrıntıları üzerinden Tablo 4.127'de raporlanan isteğe bağlı son arıtma da dahil olmak üzere çeşitli arıtma adımlarını kapsamaktadır.

Elde edilen çevresel yararlar ve çevresel performans

Yıllık ortalama bazda yoğunluk olarak ifade edilen emisyon seviyelerinin aralıkları Tablo 4.128'de gösterilmektedir ve bu seviyelerin bu bölümde açıklandığı gibi tekniklerin iyi bir kombinasyonunun kullanıldığı rafineriden suya salımı nitelemek için tipik olarak kullanılan temel su parametreleri için erişilebilir oldukları düşünülmektedir. Rafinerinin karmaşıklığına veya türüne büyük ölçüde bağlı olduklarından, spesifik yük değerleri burada gösterge parametreler olarak verilmektedir. Bu aralıklarla ilgili olarak özellikle her bir arıtma adımının arıtma kapasitesinin AAT'ne ulaşan gerçek atık su yüküne (ortalama ve pik rejimler) iyi adapte edildiği varsayılmaktadır. Azot alımına bağlı olarak, azot bileşiklerinin en düşük aralık limitleri belirli bir nitrat giderme/nitratlama aşamasının kullanılmasını gerektirecektir.

Tablo 4.128: Özel AAT'lerinde suya salındığı rapor edilen emisyon aralıkları (yüzde 50'lik dilimler) - 2008 TWG veri toplama çalışması

Parametre	Raporlanan yoğunluk (mg/l) (yıllık ortalama)	Karşılık gelen gösterge yük (işlenen hammaddeler için g/ton ham petrol) (yıllık ortalama)
Maksimum sıcaklık	30 – 35 °C	
pH	6,5 - 8,5	
Toplam askıdaki katılar (TCC) (105 °C'de kurutulmuş)	<5 – 15	1 – 5
Toplam organik karbon (TOC)	5 – 15	1 – 5
Toplam hidrokarbon yağı içeriği THC (EN 9977-1 veya EN 9977-2)	<0,1 – 1	<0,1 – 0,5
Biyolojik oksijen ihtiyacı BOİ (20 °C'de 5 gün ΔTU)	2 – 10	0,5 – 3
Kimyasal oksijen ihtiyacı KOİ (2 saat)	<30 – 60	<10 – 25
Amonyaklı azot (N olarak)	0,25 – 2,5	0,1 - 1
Nitritler (N olarak)	<0,05 – 0,2	0,05 – 0,1
Nitratlar (N olarak)	<0,5 – 2	0,2 – 1
Kjeldal azotu (N olarak)	<2 – 5	1 – 2,5
Toplam azot (N olarak)	2 – 10	0,5 – 3
Siyanürler	0,003 – 0,01	0,001 – 0,005
Flor (HF alkilasyonu kullanılan rafineriler)	<0,2 – 2	<0,25 – 1
Fosfatlar (P olarak)	0,1 – 0,5	0,05 – 0,15
Toplam (P olarak)	0,05 – 0,5	0,05 – 0,15
Sülfürler	0,005 – 0,05	0,002 – 0,02
Sülfid	<2	
AOX (Cl olarak)	<0,1 – 0,2	<0,01 – 0,06
Benzen	<0,001 – 0,005	<0,001 – 0,002
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH-16)	<0,000 1 – 0,001	<0,000 1 – 0,000 3
BTEX	<0,001 – 0,005	0,001 – 0,005
MTBE (MTBE üretmeyen rafineriler için alt düzeyler)	<0,001 – 0,01	0,001 – 0,005
Fenoller	0,01 – 0,1	0,001 – 0,02
Tensiyoaktifler (iyonik ve anyonik)	<0,5	
Ağır metaller (Cd+ Cr+ Cu+ Hg+ Mn+ Ni+ Pb+ Se+ Sn+ V+ Zn)	0,05 – 0,2	0,02 – 0,1
As	<0,001 – 0,003	<0,000 1 – 0,001
Cd	<0,001 – 0,005	<0,000 1 – 0,001
Toplam Cr	<0,001 – 0,003	<0,000 1 – 0,001
Cr (VI), Cr olarak	<0,001 – 0,002	<0,000 1 – 0,001
Co	<0,001 – 0,003	<0,000 1 – 0,001
Zn	<0,005 – 0,05	<0,001 – 0,02
Pb	<0,000 1 – 0,001	<0,000 1 – 0,005
Fe	0,15 – 0,5	0,01 – 0,2
Cu	0,003 – 0,05	<0,001 – 0,02
Ni	0,002 – 0,05	<0,001 – 0,02
Hg	<0,000 1 – 0,000 5	<0,000 1 – 0,001
V	<0,005 – 0,02	<0,001 – 0,005

Not: Bu tabloda verilen seviyeler, TWG 2008 veri toplamasından (özel AAT'lere sahip olan 38 saha - yıllık ortalama veriler ve ana grafikler Bölüm 3.1.3'te verilmiştir) elde edilen ve her bir kirletici için bağımsız olarak uygulanan yüzde 50'lik hesaplama dayanan gösterge aralıklarıdır.

Kaynak: [207, TWG 2001] TWG veri toplama soru formlarıyla güncellenmiştir (2008).

Tablo 4.129: AB'deki 98 rafineride gözlemlenen raporlanmış su emisyonları (2010 araştırması)

Parametre	Rafineri başına yoğunluğa göre ağırlıklandırılmış yıllık ortalama (mg/l)			Nispi yük (g/ton ürün çıktısı)		
	Yüzde 5	Yüzde 95	Ortalama	Yüzde 5	Yüzde 95	Ortalama
Biyolojik Oksijen İhtiyacı - BOİ (5 gün)	0,17	26,68	8,62	0,49	36,61	11,83
Kimyasal Oksijen İhtiyacı - KOİ (2 saat)	2,67	149,00	59,00	6,81	270,00	106,35
Toplam Organik Karbon - TOC	0,06	38,30	13,62	0,03	38,82	15,94
Toplam Askıdaki Katılar	0,46	117,35	63,09	1,09	315,53	180,54
Sudaki Yağ (OiW) veya Toplam Petrol Hidrokarbonları endeksi (TPH)	0,04	6,24	1,83	0,02	10,78	2,68
Benzen	0,00	0,11	0,02	0,00	0,07	0,02
Tolüen	0,00	0,09	0,02	0,00	0,07	0,02
Etilbenzen	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Ksilenler	0,00	0,22	0,03	0,00	0,18	0,02
Fenol endeksi	$3,50 \cdot 10^{-4}$	0,36	0,08	$1,71 \cdot 10^{-4}$	0,38	0,08
MTBE	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,20	0,05	$2,06 \cdot 10^{-6}$	0,21	0,08
Naftalin	0,00	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$9,50 \cdot 10^{-4}$	0,00	$2,94 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$
Antrasen	0,00	$2,68 \cdot 10^{-4}$	$6,33 \cdot 10^{-5}$	0,00	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$7,49 \cdot 10^{-5}$
Flüorantren	0,00	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-5}$	0,00	$3,53 \cdot 10^{-4}$	$8,92 \cdot 10^{-5}$
Benzo(a)piren	0,00	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{-5}$	0,00	$1,73 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-5}$
Benzo(b)flüorantren	0,00	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$4,49 \cdot 10^{-5}$	0,00	$7,75 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$
Benzo(k)flüorantren	0,00	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$	0,00	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-6}$
Benzo(g, h, i)perilen	0,00	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-5}$	0,00	$6,81 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$
İndeno(1, 2, 3-cd)piren	0,00	$9,82 \cdot 10^{-5}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$	0,00	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$
Diklorometan	0,00	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,00	$2,03 \cdot 10^{-02}$	0,01
Triklorometan	0,00	$8,69 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,00	$4,23 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
Pentaklorobenzen	0,00	$5,20 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,00	$5,38 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$
Amonyak	0,00	10,39	2,71	0,00	12,97	3,14
Amonyaklı Azot	0,01	13,82	3,12	0,04	12,31	3,04
Klorürler	0,35	2 628,31	548,25	0,10	4 119,30	641,41
Florürler	0,00	5,07	1,23	0,00	3,38	0,93
Serbest siyanürler	0,00	0,08	0,02	0,00	0,06	0,02
Kjeldal Azotu	0,02	22,44	6,36	0,02	9,85	3,79
Nitratlar	$6,23 \cdot 10^{-4}$	34,56	8,15	0,00	28,99	7,08
Nitritler	0,02	3,56	0,77	0,00	3,23	1,33
Sülfürler	0,00	0,23	0,08	0,00	0,33	0,08
Sülfidler	0,00	32,73	7,31	0,00	155,51	34,56
Toplam Azot	0,10	30,32	8,92	0,49	20,71	9,02
Toplam Fosfor	0,01	1,81	0,55	0,03	1,51	0,48
Arsenik	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01
Kadmiyum	0,00	0,01	$1,83 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,01	$3,04 \cdot 10^{-4}$
Krom	0,00	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01
Krom (VI)	0,00	0,05	0,02	0,00	0,08	0,02

Parametre	Rafineri başına yoğunluğa göre ağırlıklandırılmış yıllık ortalama (mg/l)			Nispi yük (g/ton ürün çıktısı)		
	Yüzde 5	Yüzde 95	Ortalama	Yüzde 5	Yüzde 95	Ortalama
Kobalt	0,00	0,01	$2,55 \cdot 10^{-3}$	0,00	0,02	$3,05 \cdot 10^{-3}$
Bakır	0,00	0,04	0,01	0,00	0,03	0,01
Demir	0,01	1,49	0,42	0,006 359 66	2,70	0,56
Kurşun	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,01
Cıva	0,00	0,00	$4,38 \cdot 10^{-4}$	0,00	$1,31 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-4}$
Nikel	$6,17 \cdot 10^{-5}$	0,09	0,02	$2,157 \cdot 10^{-5}$	0,08	0,02
Selenyum	0,00	0,05	0,02	0,00	0,05	0,02
Vanadyum	0,00	0,15	0,04	0,00	0,13	0,03
Çinko	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,21	0,06	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,22	0,06
Kaynak: [254, CONCAWE 2012]'deki CONCAWE 2010 Atıksu Çalışması						

Bunlara ek olarak, CONCAWE (Rapor 10/3) tarafından Avrupa'daki 105 rafineride yapılan yerinde numune alma çalışmasının ölçümleri (ESÇ çalışması 2008 - 2009) bakımından su emisyonlarına ilişkin başka bir veri seti kullanıma sunulmuştur. Doğrudan deşarj yapan sahalardan (tüm rafineri örnekleminin %90'ı), bir dizi parametre için aşağıdaki aralıklar rapor edilmiştir (Tablo 4.130).

Tablo 4.130: Doğrudan deşarj kapsamındaki yerinde numune alma çalışması ölçümlerinden raporlanan emisyonlar (ESÇ çalışması 2008 – 2009)

Parametre	Yoğunluk aralığı (mg/l)	Yüzde 5 (mg/l)	Medyan yüze 50	Ortalama (mg/l) ⁽¹⁾	Yüzde 75 (mg/l)	Yüzde 95 (mg/l)	Ölçüm sınırı (LoQ) mg/l
Toplam hidrokarbon içeriği (Sudaki Yağ) ⁽²⁾	0,05 – 24	0,05	0,18	1,55	1,40	11	0,05
KOİ	16 – 391	23	48	61	78	135	10
BOİ	1 – 130	1	4	8	9	23	3
Kjeldahl Azoru	1 – 83	1	3,4	7	10	26	1
Kadmiyum (Cd)	$2 \cdot 10^{-3}$ – $40 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^{-3}$	$38 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Kurşun (Pb)	$7 \cdot 10^{-3}$ – $12 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Cıva (Hg)	$0,02 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-3}$	$0,039 \cdot 10^{-3}$	$0,095 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$0,02 \cdot 10^{-3}$
Nikel (Ni)	$5 \cdot 10^{-3}$ – $460 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$35 \cdot 10^{-3}$	$24 \cdot 10^{-3}$	$106 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Vanadyum	$3 \cdot 10^{-3}$ – 1,7	$6 \cdot 10^{-3}$	$13 \cdot 10^{-3}$	$60 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$	$104 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Benzen	$0,2 \cdot 10^{-3}$ – 0,630	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$51 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$	$238 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
(1) Ortalama hesabı için <LoQ yerine LoQ kullanılmıştır.							
(2) Sudaki Yağ: EN9377-2 ilke uyumlu GC-FID yöntemiyle yapılan ölçümler. LoQ 0,05 mg/l.							
Kaynak: [122, CONCAWE 2010]							

Operasyonel veriler

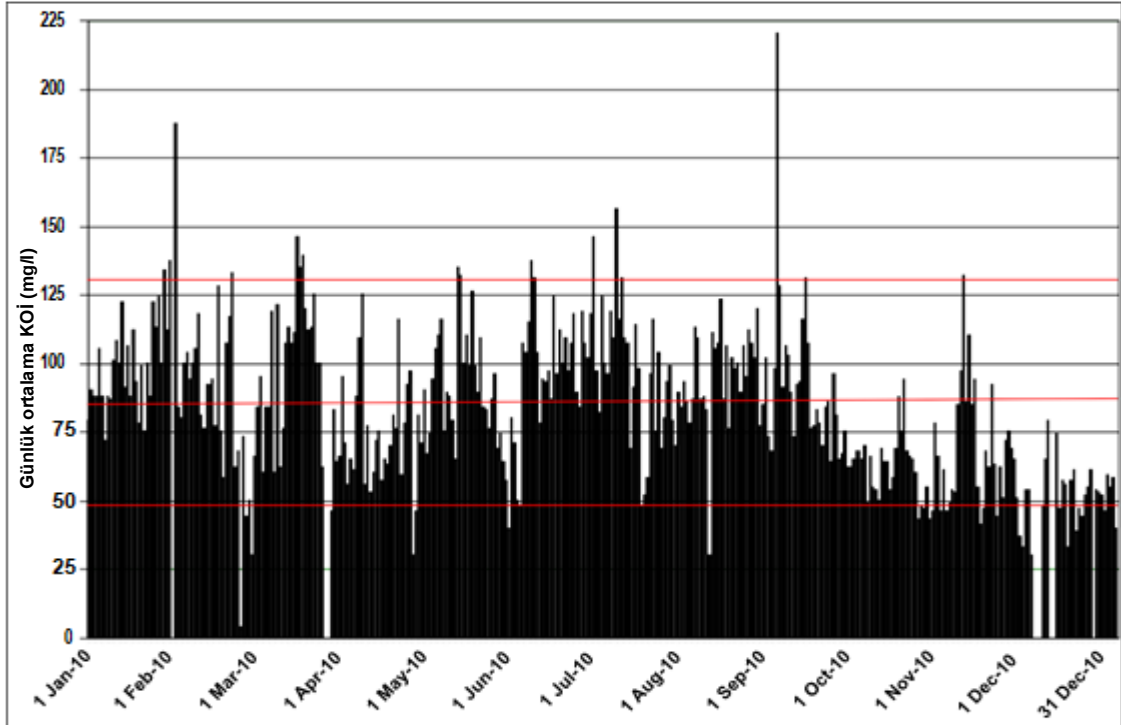
Atıksu arıtma birimleri, nihai deşarj akışının en önemli temel parametrelerinin (askıdaki katılar, TOC, KOİ ve BOİ) verimli arıtma sağlamak amacıyla uygun şekilde izlenebileceği biçimde tasarlanır. Her bir parametre analizinin kendine özgü kısıtlamaları dikkate alınmalıdır, ör. TOC ve KOİ sürekli olarak izlenebilirken BOİ'nin analizi için birkaç güne ihtiyaç vardır.

Bir yılın tamamı boyunca KOİ emisyonları için kısa vadeli ortalama dönemlere (günlük veya aylık) dayalı iki veri seti örneği Şekil 4.72 ve Şekil 4.73'te verilmektedir. Kısa vadeli (çoğunlukla günlük) ve uzun vadeli değerlere sahip 30 rafineriden alınan 50 veri setini (bazı veri setleri aynı sahadan farklı yıllar için alınmıştır) içeren CONCAWE araştırmasından ek veriler toplanmış ve bunların sonuçları Tablo 4.132 ve Şekil 4.74 ila Şekil 4.84'te sunulmuştur.

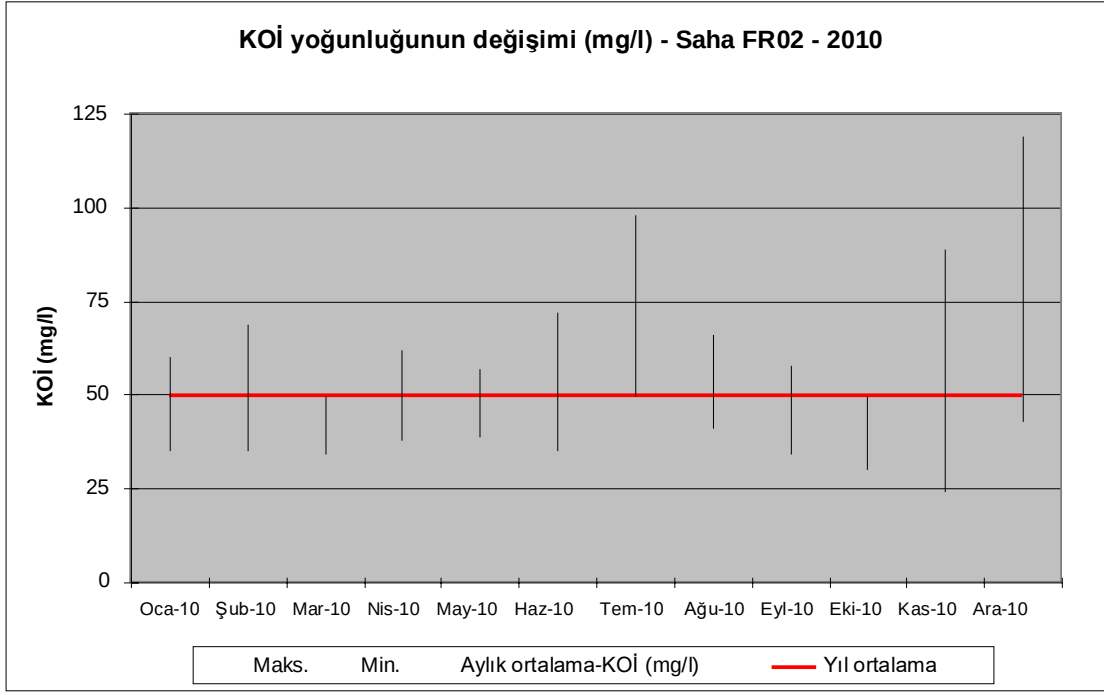
Bu verilerden, günlük veya aylık ortalamaların rapor edilen yıllık ortalamalara göre değişimini gözlemlemek mümkündür.

Tablo 4.131: Suya karışan emisyonlardaki değişim örnekleri

Saha	Parametre (Birim)	Yıllık ortalama	Günlük ortalama değişim	Aylık ortalama değişim	Gözlemler
FR-01	KOİ (mg/l)	Ort. = 82 (Med. = 84)	[%56 – %156] ⁽¹⁾	[%66 – %123] ⁽³⁾	Günlük verilere dayalıdır
FR-02	KOİ (mg/l)	Ort. = 50	[%50 – %240] ⁽²⁾	[%79 – %137] ⁽³⁾	Aylık toplam verilere dayalıdır
FR-01	AKM (mg/l)	Ort. = 8	[%25 – %215] ⁽¹⁾	[%51 – %190] ⁽³⁾	Günlük verilere dayalıdır
FR-02	AKM (mg/l)	Ort. = 11	[%17 – %135] ⁽²⁾	[%52 – %87] ⁽³⁾	Aylık toplam verilere dayalıdır
(1)Aralık olarak ifade edilen: [yüzde 5'lik dilim/yıllık ortalama – yüzde 95'lik dilim/yıllık ortalama]. (2)Aralık olarak ifade edilen: [minimum veri/yıllık ortalama – maksimum veri/yıllık ortalama]. (3)Aralık olarak ifade edilen: [min. aylık ortalama /yıllık ortalama – maks. aylık ortalama/yıllık ortalama].					



Şekil 4.72: Bir rafineri sahasından günlük KOİ yoğunluğu değişimleri (FR-01)



Şekil 4.73: Bir rafineri sahasındaki günlük KOİ yoğunluğu değişimleri (FR-02)

Tablo 4.132: KOİ, AKM ve TPH için 30 rafineri sahasından alınan 50 veri setinden elde edilen sonuçlar

Parametre	KOİ			AKM			TPH		
No.	Yıllık Ort.	Maks./ort. Oran	P95/ort. Oran	Yıllık Ort.	Maks./ort. Oran	P95/ort. Oran	Yıllık Ort.	Maks./ort. Oran	P95/ort. Oran
Saha 1-2010	49,61	2,40	1,43	7,87	8,64	2,16	1,26	9,30	1,43
Saha 2-2010	84,44	2,61	1,52	11,84	2,87	1,82	1,50	3,90	1,00
Saha 3-2009	67,75	3,69	1,67	14,19	8,74	2,47	3,243	15,42	2,78
Saha 3-2010	48,40	4,59	1,94	7,86	5,34	2,16	1,525	7,15	1,97
Saha 3-2011	50,84	13,26	2,20	7,47	8,04	2,68	1,117	19,69	2,40
Saha 4-2009	189,96	3,81	1,86	45,81	2,05	1,64	11,31	2,74	1,87
Saha 4-2010	157,55	3,22	1,86	37,51	4,19	2,01	4,38	4,11	2,81
Saha 4-2011	175,82	3,56	2,24	37,20	2,63	2,01	1,29	10,07	1,01
Saha 5-2009	42,52	2,82	1,41	10,56	3,88	2,00	1,17	7,70	1,71
Saha 5-2010	49,23	5,36	1,45	11,20	8,84	2,05	1,19	4,22	2,53
Saha 5-2011	48,34	2,88	1,65	12,13	5,36	2,47	1,34	39,16	2,83
Saha 6-2009	90,74	3,06	1,64	27,77	2,88	2,26	5,40	5,19	1,48
Saha 6-2010	95,64	2,31	1,56	23,98	3,71	2,72	5,23	2,87	1,34
Saha 6-2011	84,42	2,19	1,47	20,52	3,22	1,93	5,34	3,37	1,31
Saha 7-2009	55,82	1,79	1,42	16,60	5,96	2,00	YOK	YOK	YOK
Saha 7-2010	48,82	4,04	1,47	15,74	8,83	2,22	YOK	YOK	YOK
Saha 7-2011	52,48	6,02	1,56	16,10	10,56	2,17	YOK	YOK	YOK
Saha 8-2011	29,24	2,02	1,40	YOK	YOK	YOK	0,60	3,16	2,33
Saha 9-2010	100,52	5,19	1,63	23,90	9,08	2,21	1,34	39,16	2,83
Saha 10-2010	86,12	4,41	1,51	13,29	5,57	2,46	3,00	1,98	1,00
Saha 11-2010	34,16	5,39	2,01	8,04	11,19	2,24	0,21	25,27	3,12
Saha 12-2011	93,39	5,25	2,13	45,70	6,47	2,30	0,74	15,43	2,85
Saha 13-2011	106,42	8,53	2,44	46,88	14,84	2,86	2,73	8,10	2,13
Saha 14-2011	93,17	2,63	2,25	25,28	2,85	1,99	YOK	YOK	YOK
Saha 15-2011	45,51	2,99	1,49	4,17	10,41	2,41	0,21	8,13	2,39
Saha 17-2009	YOK	YOK	YOK	29,40	3,98	1,83	YOK	YOK	YOK
Saha 17-2010	YOK	YOK	YOK	41,18	7,77	1,96	YOK	YOK	YOK
Saha 17-2011	YOK	YOK	YOK	36,75	4,43	2,07	YOK	YOK	YOK
Saha 18-2009	67,92	4,53	2,51	19,43	6,48	2,82	YOK	YOK	YOK
Saha 18-2010	52,57	16,74	2,49	26,95	6,68	2,15	YOK	YOK	YOK
Saha 18-2011	47,03	5,70	2,51	19,03	4,36	2,30	YOK	YOK	YOK
Saha 19-2009	70,28	2,06	2,02	9,67	3,93	3,81	1,58	6,15	5,39
Saha 19-2010	78,20	1,89	1,85	11,99	3,25	2,87	1,54	6,17	3,37
Saha 19-2011	90,98	1,63	1,62	14,03	2,71	2,42	2,94	3,30	3,09
Saha 20-2010	47,08	2,70	1,33	0,06	16,72	0,84	0,14	8,29	2,07
Saha 21-2010 A	YOK	YOK	YOK	7,41	4,68	2,47	YOK	YOK	YOK
Saha 21-2010 B	59,60	1,73	1,32	15,12	1,79	1,78	0,38	18,57	2,51
Saha 22-2010 A	34,14	2,90	1,64	14,91	17,44	2,55	0,16	8,71	2,64
Saha 22-2010 B	64,65	2,00	1,53	YOK	YOK	YOK	0,92	3,26	2,44
Saha 23-2011	43,87	1,82	1,41	YOK	YOK	YOK	0,16	3,14	2,25
Saha 25-2011	46,47	1,72	1,44	8,58	7,57	3,26	0,33	5,99	2,89
Saha 26-2010	153,85	3,25	1,95	27,54	2,76	2,13	0,44	1,59	1,59
Saha 26-2011	146,53	3,82	1,50	26,24	2,06	1,84	0,40	1,94	1,90
Saha 27-2011	44,31	5,55	1,69	17,13	2,63	1,98	1,54	5,40	2,27
Saha 28-2010	31,88	2,07	1,83	YOK	YOK	YOK	0,77	2,02	1,69
Saha 29-2010	61,14	3,11	1,60	13,04	3,30	1,98	0,55	11,19	2,93
Saha 30-2010	YOK	YOK	YOK	YOK	YOK	YOK	0,58	5,69	2,07
Saha 32-2010-1	39,56	1,87	1,24	YOK	YOK	YOK	0,17	9,24	2,31
Saha 32-2010-2	65,57	1,89	1,48	21,56	3,94	1,67	0,13	1,60	1,60
Saha 33-2011	41,63	1,44	1,25	YOK	YOK	YOK	YOK	YOK	YOK
Nb değerleri	45	45	45	43	43	43	38	38	38
Medyan	59,60	2,99	1,62	16,10	4,68	2,16	1,18	6,07	2,29
Ortalama	72,63	3,83	1,72	19,81	6,11	2,23	1,76	8,90	2,27
Aralık	29 – 190	1,4 – 16,7	1,2 – 2,5	0 – 47	1,8 – 17,4	0,8 – 3,8	0,1 – 11	1,6 – 39,2	1 – 5,4
Standart sapma	38,97	16,74	0,35	11,95	17,44	0,48	2,18	9,04	0,82
Değişkenlik katsayısı (%)	%54	%75	%21	%60	%63	%21	%124	%101	%36

Not: Veriler, izleme sahalardan raporlanan günlük ölçümlerdir (her iki KOİ hariç, AKM için 19, 20, 21, 27, 28, 33 numaralı sahalarda haftalık - AKM için 6, 25, 26 numaralı sahalarda haftalık - TPH için 4, 15, 20, 21, 22, 23, 25, 32 numaralı sahalarda haftalık - TPH için 26 numaralı sahada aylık).

Tüm rafineriler sahada 3 aşamalı atık su arıtma tesisi işletmektedir.

(%) Değişkenlik katsayısı, % olarak ifade edilen standart sapma/ortalama.

Kaynak: [255, CONCAWE 2012]

Günlük değişkenlik değerlendirmesi ve P95/AA oranının kullanımı

Günlük değişkenliğin, AAT performansını etkileyebilecek olan beklenmedik ham madde değişiklikleri, arıtmanın akış yukarısındaki periyodik faaliyetler (örneğin tasfiye, temizlik, operasyonel birim değişiklikleri) veya hava şartları gibi yerel faktörlere büyük ölçüde bağlı olduğu bildirilmektedir [255, CONCAWE 2012].

Günlük değişiklik aşağıdakilere bağlı olabilir:

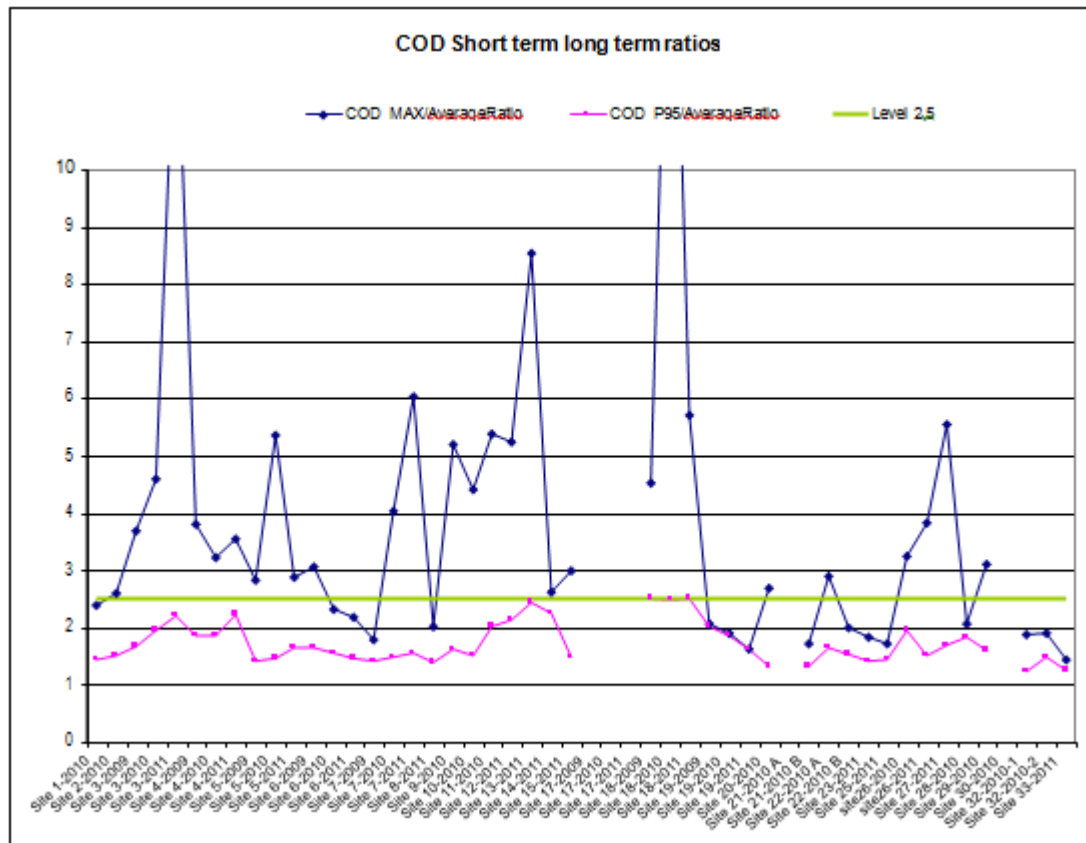
- AAT verimindeki normal değişimler,
- AAT giriş akışlarının normal değişimleri,
- tüm sistemin (üretim birimleri ve AAT) normal çalışma koşulları dışında (OTNOC).

Bu günlük ortalama dalgalanmaları değerlendirmek (KOİ, TSS ve TPH için Tablo 4.132'de sunulan verilerden yola çıkarak) ve bunları yıllık ortalama ile karşılaştırmak için aşağıdaki oranlar kullanılabilir:

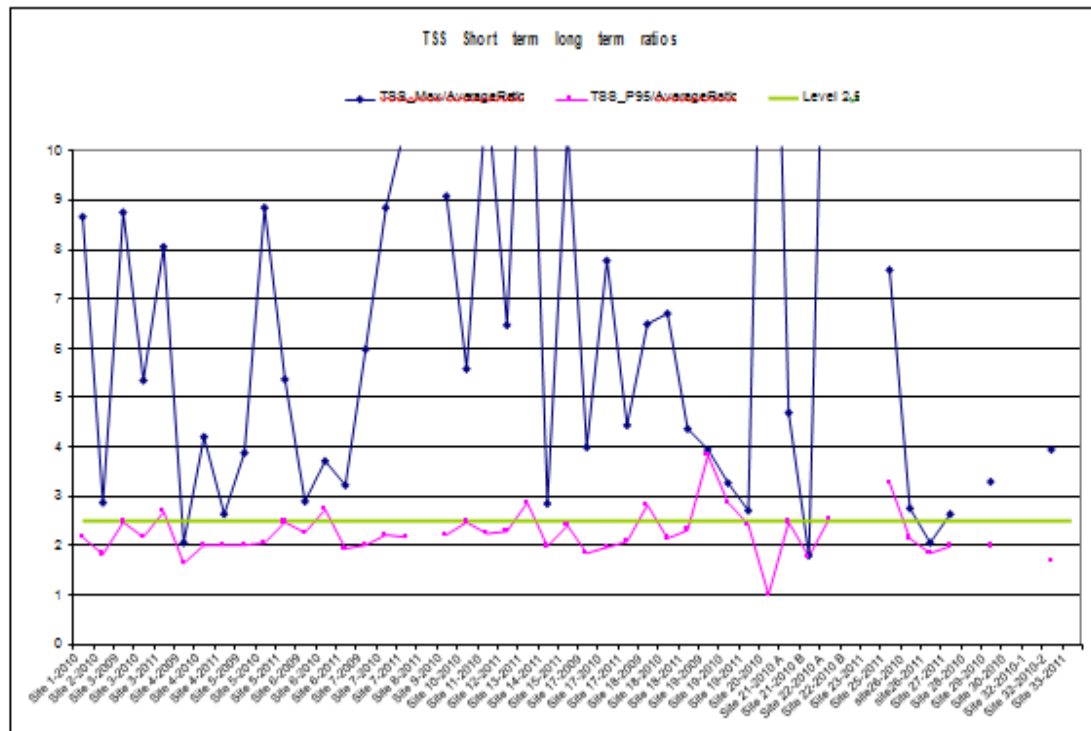
- *maksimum/yıllık ortalama oranı (MAX/AA)*: bu, hem KOİ hem de AKM için geniş aralıktadır (1,5 – 17) veya bu durum TPH için dahi 1,5 – 39 olabilmektedir,
- *yüzde 95 dilim/yıllık ortalama oranı (P95/AA)*: bu, KOİ (1,2 – 2,5), TSS(0,8 – 3,8) ve TPH (1 – 5,4) için daha dar aralıktır. KOİ, TSS ve TPH için ortalama 2'ye yakındır ve değişkenlik katsayısı sınırlıdır (KOİ ve TSS için %21 ve TPH için %36).

Bu gözlemler, P95/AA oranının kesin veri setinin günlük değişkenliğini değerlendirmek için uygun bir araç olarak kullanıldığına işaret etmektedir.

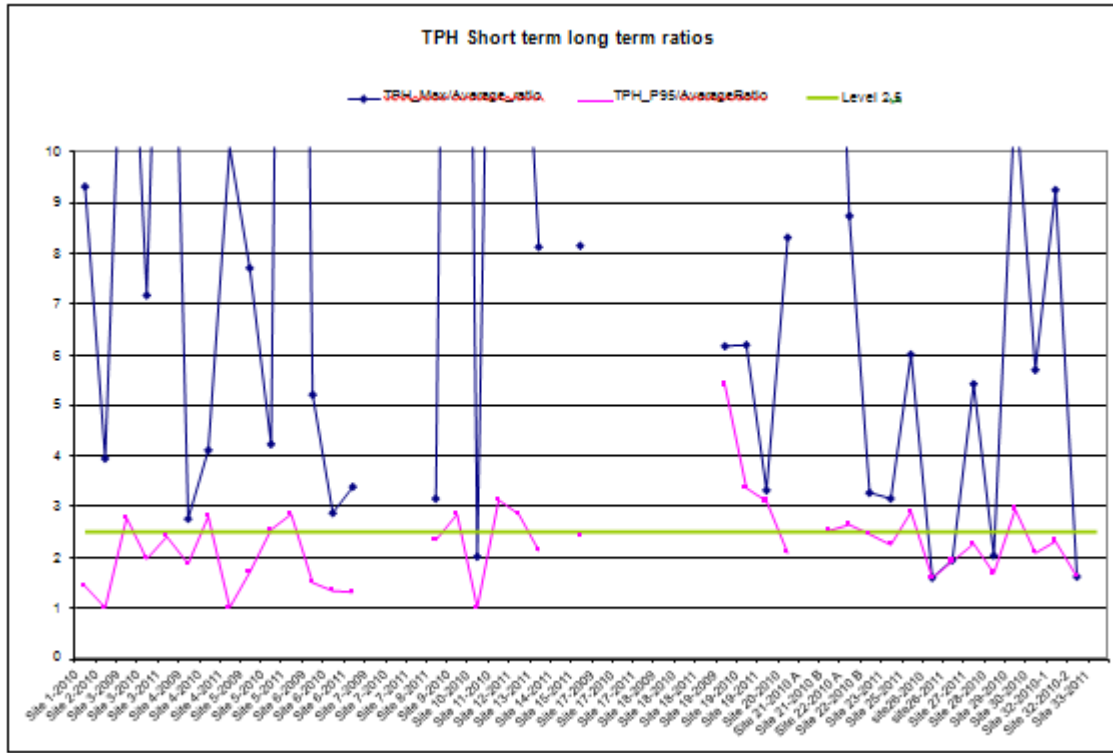
Sağlanan verilerin gözlemlenmesine (bkz. Tablo 4.132) ve AAT sonrasında emisyon yoğunluklarındaki değişimlerin olası nedenlerinin analiz örneklerine dayanarak, raporlanan vakaların yarısından fazlasında P95/AA oranının değerinin hem KOİ hem de TSS için 2'den düşük olduğu görülmektedir. TPH için, vakaların yarısından fazlasında, P95/AA değeri 2,5'ten küçüktür (bkz. Şekil 4.74, Şekil 4.75 ve Şekil 4.76).



Şekil 4.74: KOİ yoğunluklarının günlük değişkenliğinin değerlendirilmesi



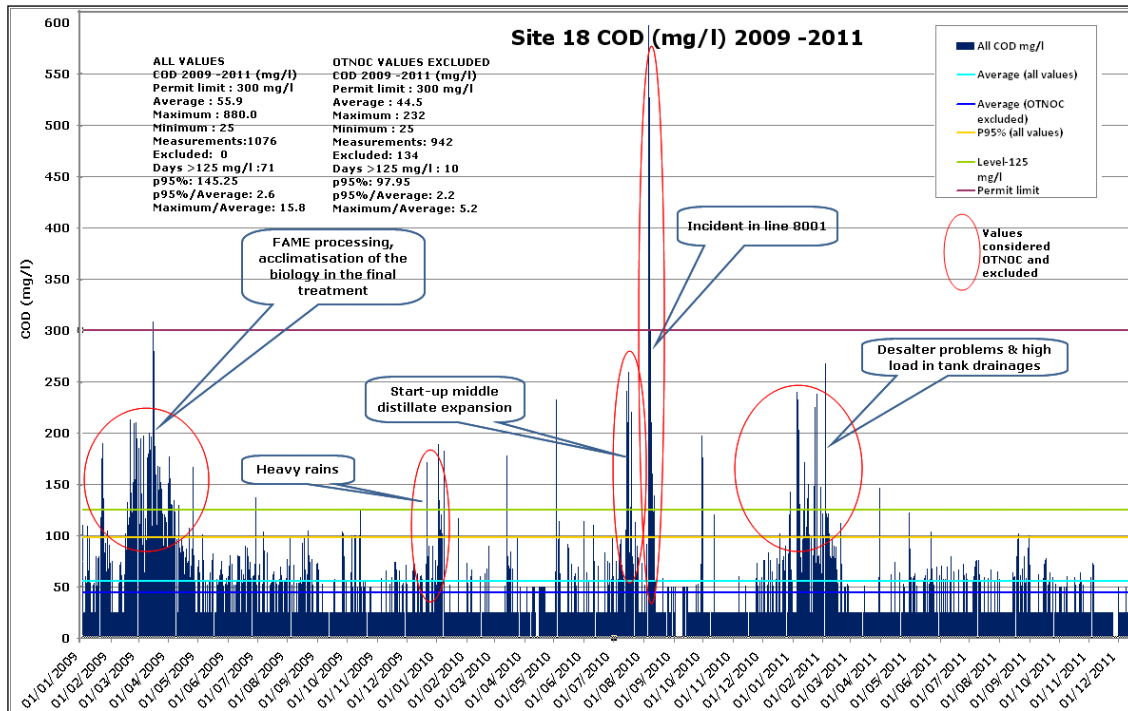
Şekil 4.75: TSS yoğunluklarının günlük değişkenliğinin değerlendirilmesi



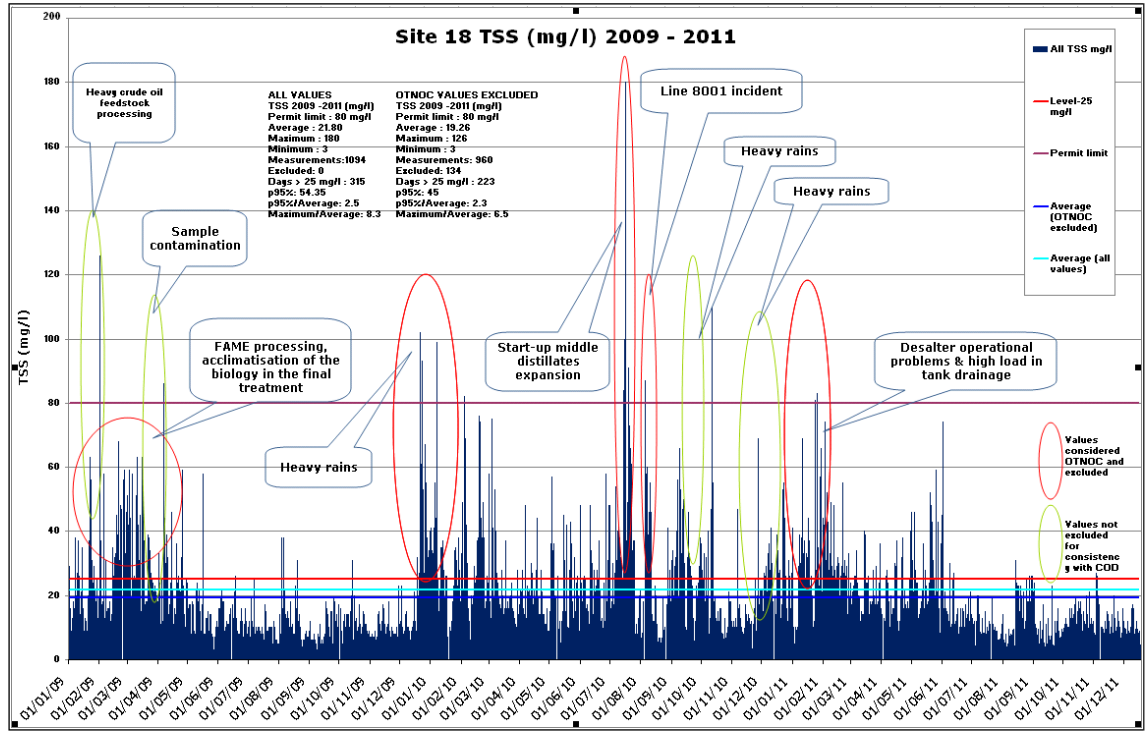
Şekil 4.76: TPH yoğunluklarının günlük değişkenliğinin değerlendirilmesi

Normal çalışma koşulları dışındaki koşulların KOİ ve TSS'nin günlük dalgalanmaları üzerindeki etkisi

Aşağıdaki grafikler (bkz. Şekil 4.77 ve Şekil 4.78) KOİ ve AKM için uzun süreli (üç yıl) veri setinin bir örneğini göstermektedir, burada belirli olaylar rapor edilmiştir, örneğin birimin devreye alınması, olay, biyoloji arıtma aşamasının uyumlu hale getirilmesi.



Şekil 4.77: KOİ yoğunluklarının üç yıllık veri seti örneği (Saha 18)



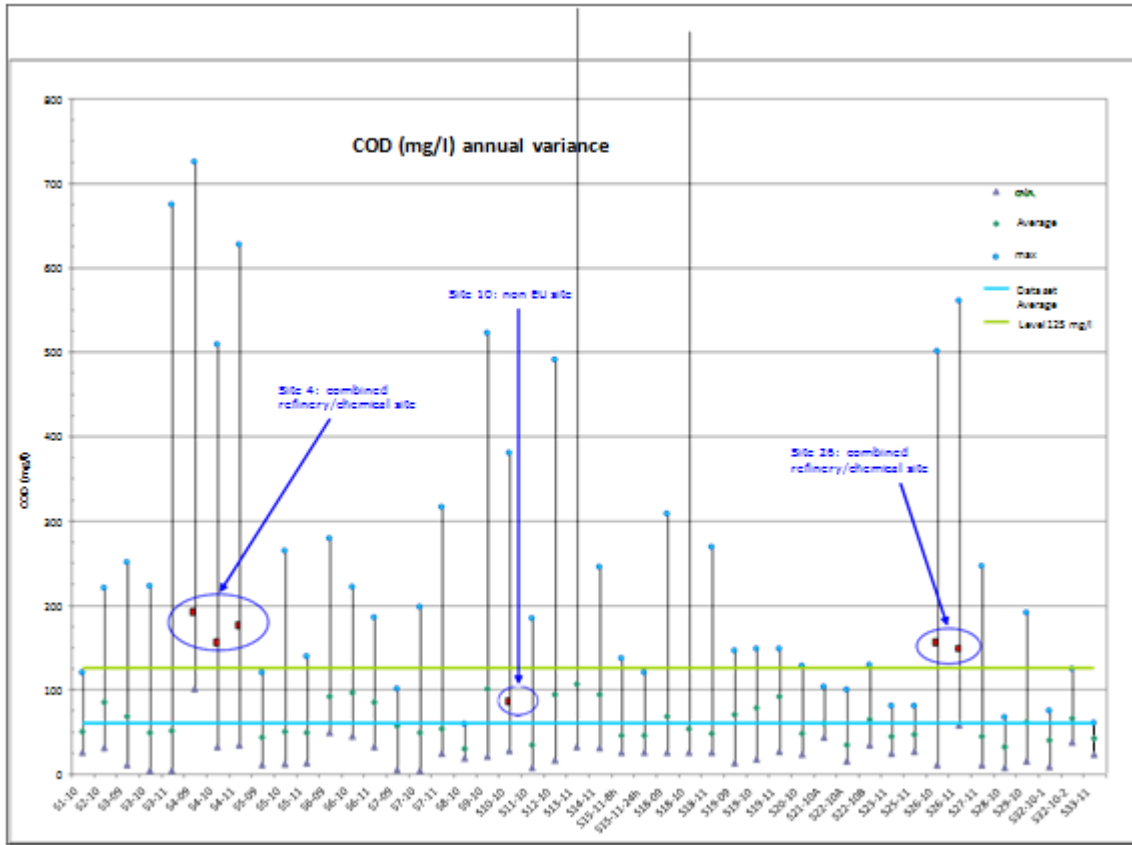
Şekil 4.78: TSS yoğunluklarının üç yıllık veri seti örneği (Saha 18)

Veri setindeki KOİ, TSS ve TPH ile ilgili değişkenlik ve elde edilen değerler

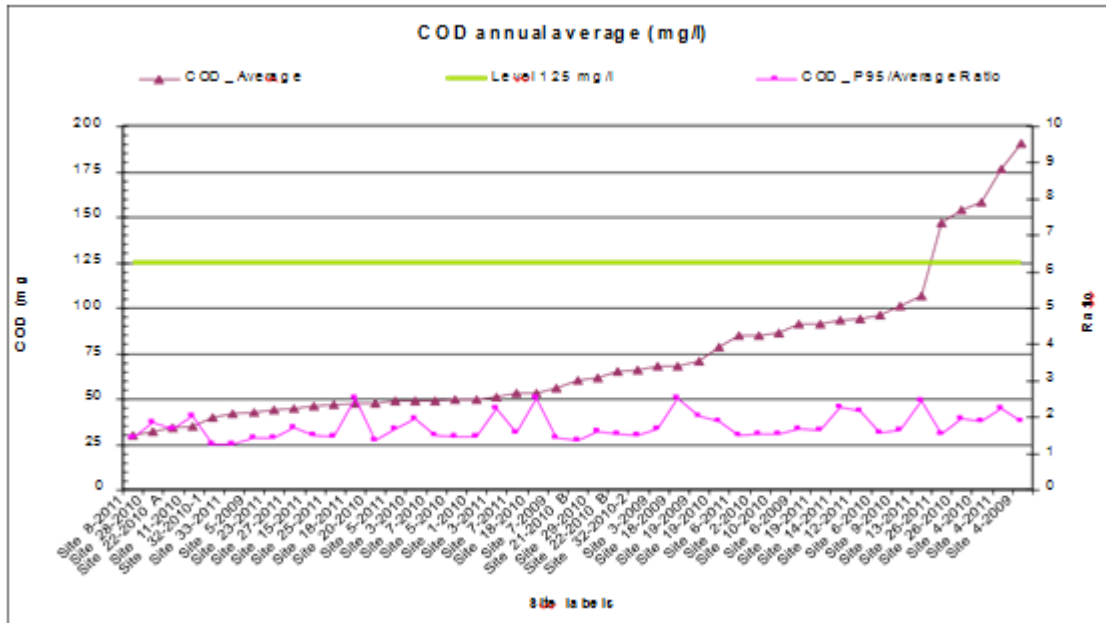
Aşağıdaki şekillerde her bir parametreyle (KOİ, AKM ve TPH) ilgili ilk grafikte şunlar gösterilmektedir:

- yıllık ortalamanın veri seti içindeki dağılımı,
- rapor edilen minimum ve maksimum değerler,
- aykırı değerler ve bunların bu şekilde değerlendirilmesinin nedenleri.

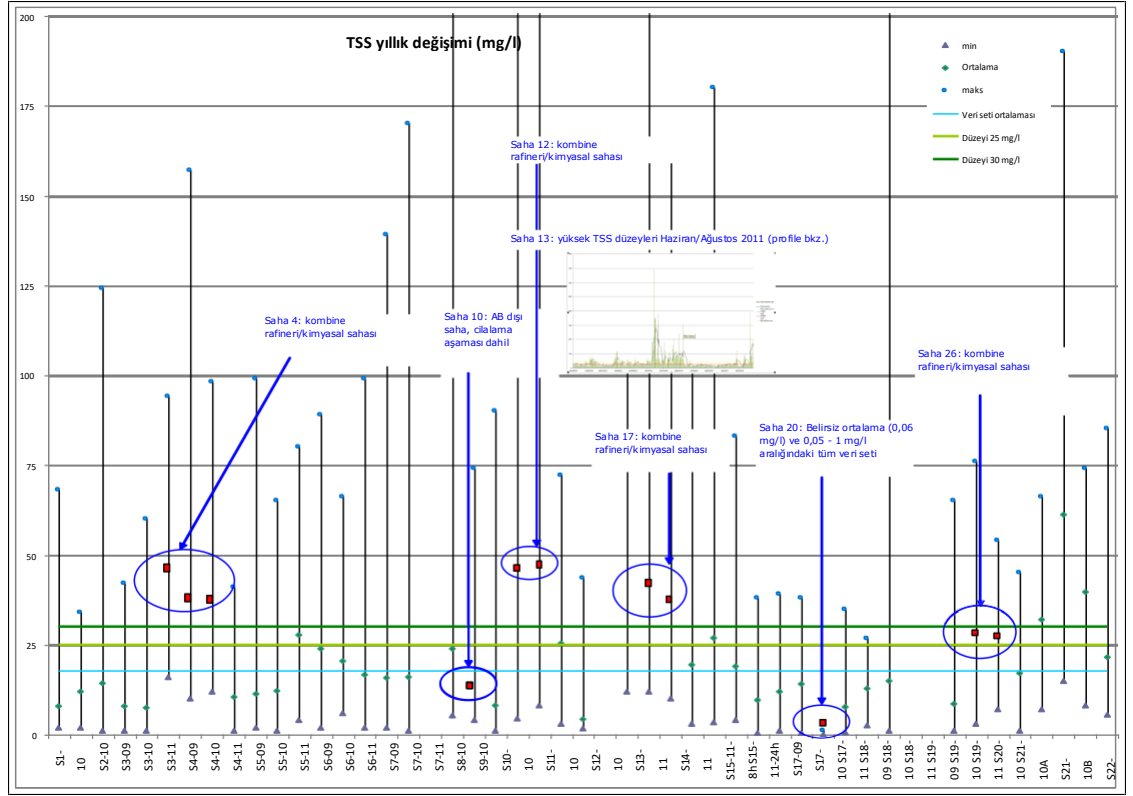
Her bir parametreyle ilgili olarak, ilişkili ikinci grafikte sıralı değerler ve P95/AA oranının değişkenliği gösterilmektedir.



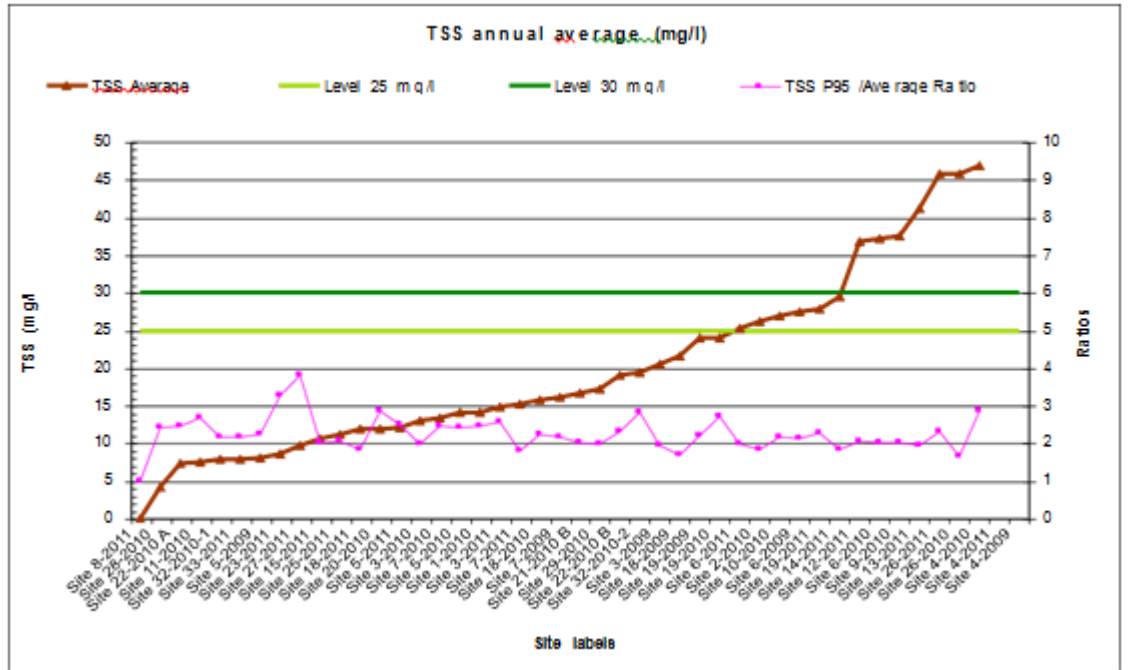
Şekil 4.79: KOİ yoğunluklarının yıllık değişimi



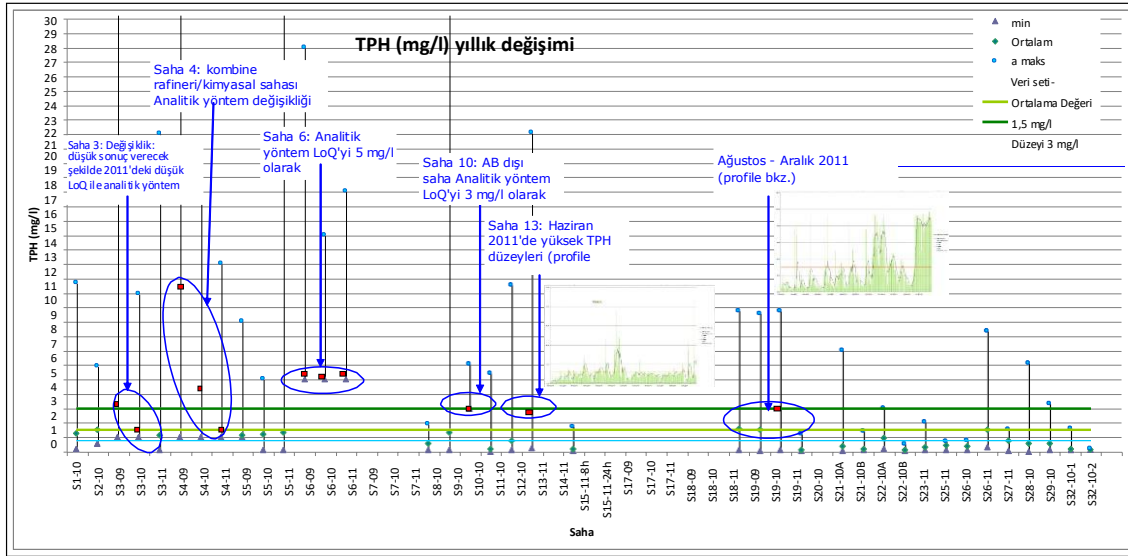
Şekil 4.80: Elde edilen yıllık değerler ve KOİ yoğunluklarının günlük değişimleri



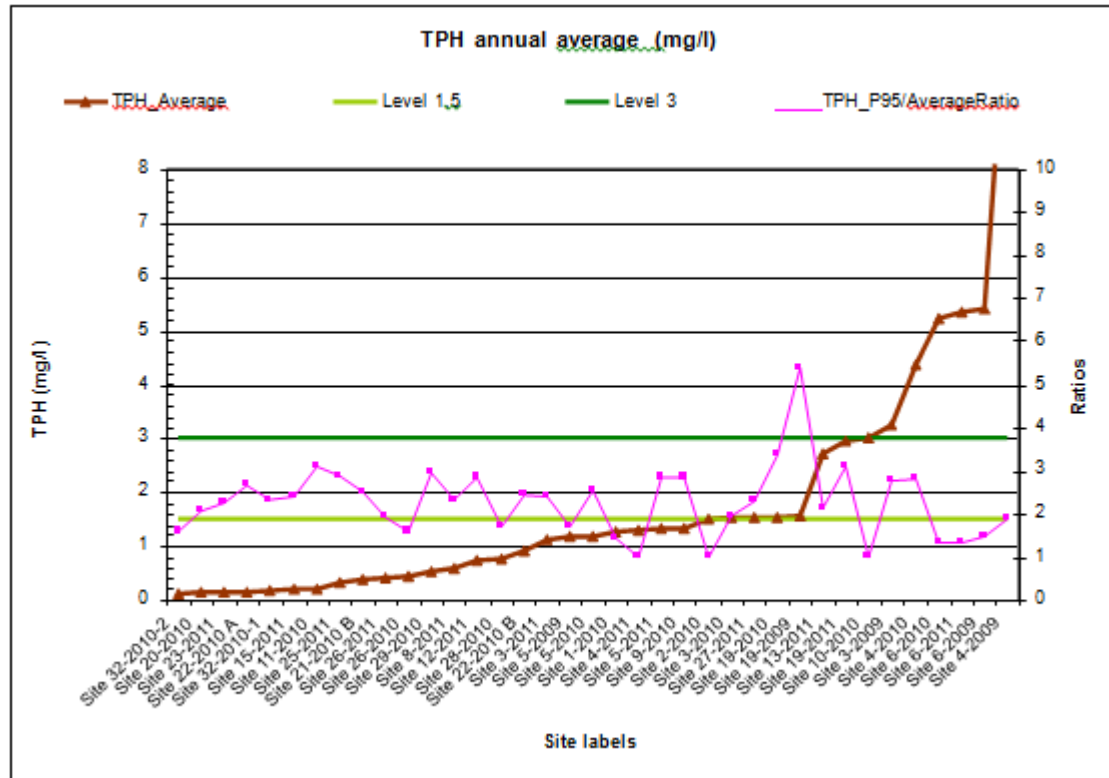
Şekil 4.81: TSS yoğunluklarının yıllık değişimi



Şekil 4.82: Elde edilen yıllık değerler ve TSS yoğunluklarının günlük değişimleri



Şekil 4.83: TPH yoğunluklarının yıllık değişimi



Şekil 4.84: Elde edilen yıllık değerler ve TPH yoğunluklarının günlük değişimleri

Uygulanabilirlik

Daha önce açıklanan AAT sistemi, kontrol ve arıtma gerektiren deşarj akışlarını artırmak için tüm rafinerilere uygulanabilir. Yeterince artırılmayan atık suyun doğrudan deşarj edilmesini önlemek için son arıtma aşaması ile deşarj arasında bir gözlem havuzu kurulması tavsiye edilebilir. Bu durumda, toplanan su ilave arıtma için yeniden yönlendirilebilir. Bu tür havuzların kullanılabilmesi için yeterli ilave alanın bulunması gerekir.

Referans literatür

[77, REF TWG 2010 2010], [121, CONCAWE 2012], [122, CONCAWE 2010],
[255, CONCAWE 2012]

4.24.7 Kokuların azaltılması

4.24.7.1 AAT kaynaklı kokuların azaltılması

Açıklama

Farklı AAT aşamalarıyla ilgili olarak, havaya yayılan VOC emisyonları (benzen dahil) ve kokulu bileşenler (hidrojen sülfidler ve merkaptanlar) açık ayrıştırma ve toplama bölmelerinin yüzey alanıyla doğrudan ilişkilidir. Çözünmüş gaz flotasyonu (DGF) biriminde çözünmüş gazların serbest bırakılması, hava ile alışveriş yapan etkin su yüzeyini artırır ve su sütunundan sıvı yüzeyinin üzerindeki gaz boşluğuna doğru sürekli bir gaz akışı oluşturur. Difüzyon yoluyla gaz kabarcıklarına ve su sütununun üzerine doğru buharlaşan maddeler daha sonra ortam havası konveksiyonuna maruz kalırlar. VOC'lerin ve kokuların açığa çıkması, bu birimlerin kapalı ve sıkıca mühürlenmiş kapaklarla örtülmesiyle daha da azaltılabilir. Bununla birlikte, iç basınçtaki olası dalgalanmalar nedeniyle, bu tür kapaklar %100 sızdırmaz olmamaktadır ve bir atmosferik havalandırma deliğiyle mekanik olarak korunmalıdır. Konvektif kayıpları en aza indirmenin yanı sıra kapakları korumak için makul görülebilmeleri amacıyla bu hava menfezlerinin olağan boyutları yaklaşık 0,90 m minimum yükseklik ve 10,2 cm maksimum çap şeklindedir. Havalandırma kapasitesinin ötesinde istisnai bir gaz alışveriş oranını karşılamak için ek bir basınç tahliye/vakum kırıcı vanası da monte edilebilir.

Kapak menfezlerinden çıkan hava toplanabilir ve uygun bir çıkış gazı arıtma sistemi (ör. biyofiltre, aktif karbonlu soğurucu, yakma fırını, termal oksitleyici - bkz. Madde 4.23.6.3) ile arıtılabilir veya havalandırma havuzuna geri püskürtülebilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Yağ ayrıştırıcılarından kaynaklanan VOC emisyonları CPI ve API kaplanarak 3 g/m³'e düşürülebilir.

Atık su sistemlerinden kaynaklanan HC emisyonları, yağla kirlenmiş arıtılmamış su tankının (API ayrıştırıcı) açıkta kalan yüzey alanından ve ampirik yağ buharlaşma faktöründen hesaplanarak belirlenebilir [167, VDI 2000]:

- Açık yağ ayrıştırıcı için saatte 20 g/m²,
- Kapalı yağ ayrıştırıcı için saatte 2 g/m².

Çapraz-medya etkileri

Ayrıştırıcılar kapatıldığında, bazı gaz halindeki kükürt bileşikleri için yanıcılık/patlama limitlerine ve toksisite yoğunluğu eşiklerine kolayca ulaşılabilir. Sonuç olarak, iş güvenliği ve çevrenin korunması hususları ekipman tasarım aşamasında dikkatle değerlendirilmeli ve güvenli çalışma koşullarının sağlanması için uygun prosedürler oluşturulmalıdır. Sabit tavanlı tank kullanılması durumunda, AAT'nin her aşamasında güvenlik konusu ele alınmalıdır.

Uygulanabilirlik

Kapaklar kabul edilmeden önce önemli tadilatların yapılması gerekebilir. Mevcut birimlerin uyarlanması yapısal tasarıma, kullanılan mekanik yüzey sıyırıcıların ve katı sıyırıcı sistemlerin türüne ve elektrikli tahrik sistemlerinin konumuna bağlı olarak karmaşık olabilir.

Ekonomi

Birinci aşama ayrıştırıcı birimlerinin üzerinin kapatılması için iki adet 200 m³ yüzer levha kapağının kurulum yatırımı yaklaşık 75 000 AVRO ve yıllık toplam işletme maliyeti de yaklaşık 42 800 AVRO'dur.

Tablo 4.133: Yağlı su işlemlerinde kullanılan VOC kontrolleri (Kurulu ve Yeniden Uyarlanmış)

Emisyon Kaynağı	Yağlı su kanalizasyon kanalları / biriktirme tankları / ayırma ve drenaj işlemleri			
	Otomatik drenaj tesisleri	APIlerdeki/biriktirme tanklarındaki sabit/yüzer kapaklar	Yakma	'Kuru' yağ toplama sistemleri
Verimlilik	%80	%80 – 90	%98	%90
Yatırım maliyetleri	0,002 - 0,03 AVRO milyon/tank ⁽¹⁾	0,001 AVRO milyon/m ² ⁽¹⁾	1 Milyon AVRO ⁽¹⁾	YOK
İşletme giderleri	Küçük	Orta	0,1 milyon AVRO/yıl ⁽¹⁾	YOK
Diğer etkiler/açıklamalar	Tüm tank stokları için uygun olmayabilir	API'lere erişim sınırlaması. Sabit kapaklar için tahliye sistemleri gerekebilir	API'nin kapakla kapatıldığı varsayılmaktadır	YOK

(1) Kaynak: Sınai mülkiyet bilgileri.

Yüzer kapak (800 m³/saat yağlı su proses kapasitesi ve 1 000 t/yıl VOC emisyonu olduğu varsayıldığında) aşağıdaki maliyetler için %90 VOC geri kazanım verimi sağlayacaktır:

- yatırım maliyetleri: 0,6 milyon AVRO,
- işletme giderleri: yılda 0,03 milyon AVRO.

Örnek tesisler

Avrupa'da bulunan ve sayıları giderek artan rafinerilerde ayırıcılar giderek artan oranda kapatılmaktadır.

4.24.7.2 Su tampon tanklarından kaynaklanan kokuların azaltılması

Açıklama

Su tampon tankları; çözünmeyen yüzer yağlar, çözünmeyen askıdaki yağlar ve katı maddeler ve çözünebilir maddeler içeren atık suyun değişken oranlı transferlerini almak için API/CPI/PPI ayırma sistemlerinin yukarı ve/veya aşağı akış yönünde kullanılmaktadır. Bu madde aynı zamanda proses bölgesi yağmur suyu dengeleme tanklarını da içermektedir.

Diğer tüm arıtma aşamalarında olduğu gibi, üstü açık su tampon tanklarından koku oluşumu, hava ile temas edecek yağ ve suyun yüzey alanı ile doğrudan ilgilidir. Maddeler havaya difüzyon yoluyla uçacak ve hava akımının konvektif kuvvetlerine maruz kalacaktır. Kokuların oluşumu, hava ile temas eden yağ ve suyun yüzey alanının mümkün olan en küçük seviyede tutulmasıyla azaltılabilir. Bu amaçla tank, operatör tarafından rutin olarak kontrol edilmeli ve yağdan arındırılmalıdır ve aşağıdaki önlemler alınabilir.

- Tank seviyesi statik olduğunda konvektif kayıpları önlemek için su tampon tankı, bir basınç tahliye/vakum kırıcı valf ile donatılmış sabit tavanla işletilmelidir.
- Difüz ve konvektif kayıpları daha da azaltmak için yüzer tavan ile tank kabuğu arasında en azından bir birincil conta veya daha verimli bir şekilde birincil ve ikincil conta ile donatılmış dahili yüzer tavan veya harici bir yüzer tavan kullanımı.
- Açık toplama sistemine yerçekimiyle boşaltma yerine, uçucu maddelerin olası kaybını en aza indirmek için bir pompa istasyonu veya vidanjör kullanarak kapalı boru tesisatıyla tanktan yağın çıkarılması için dahili bir yağ sıyrma sisteminin tesis edilmesi. Güvenlik nedenleriyle, vidanjör kullanılması durumunda, sıvı haldeki parlama noktası veya H₂S yoğunluklarına özel dikkat gösterilmelidir. Vidanjörün buhar haline karbonat nötrleştirici eklenmesi düşünülebilir.

Elde edilen çevresel yararlar

Sabit tavanlı tank veya yüzer tavanlı tank kullanılarak, VOC ve diğer kokulu bileşiklerin emisyonu açık sisteme kıyasla %80-90 oranında azaltılabilir. Sabit tavanlı tanktan çıkan

emisyonlar toplanır ve uygun bir atık gaz arıtma sistemine yönlendirilirse (örneğin biyofiltre, aktif karbon soğurucu, yakma fırını, termal oksitleyici - bkz. Madde 4.23.6.3) bu oran daha da yüksek olabilir ve %99 - >99,9'a ulaşabilir.

Çapraz-medya etkileri

Sabit tavanlı tank kullanılması durumunda, güvenlik konusu ele alınmalıdır (DAF veya CPI biriminde olduğu gibi).

Uygulanabilirlik

Tüm yeni tesisat orijinal olarak çift sızdırmazlık özellikli yüzer tavanlar veya eşdeğer verime sahip diğer sistemlerle inşa edilebilir. Mevcut birçok su tampon tankı yüzer tavanlarla güçlendirilebilir ve orijinal olarak ham petrol veya yakıt depolamak için tasarlanmış mevcut yüzer tavanlı tanklar da su tampon tankları olarak değerlendirilebilir.

Ekonomi

Mevcut ham petrol tanklarının su tampon tankları olarak yenilenmesi ve yeniden kullanılmasına ilişkin herhangi bir veri alınmamıştır.

Uygulamanın itici gücü

VOC emisyonlarının ve koku kirliliğinin azaltılması.

Örnek tesisler

Avrupa'da bazı örnekleri vardır.

Referans literatür

[48, TOTAL 2010]

4.25 Atık yönetimi

Bu madde, münferit üretim prosesleri veya birimleri ile ilgili olarak 4. Bölümün önceki maddelerini tamamlamaktadır. Petrol ve gaz arıtımı sonucu oluşan atıklar için uygulanan veya uygulanabilecek temel yönetim, indirgeme ve azaltım teknikleri hakkında sektöre özgü bilgiler vermektedir. Atıklara ilişkin Avrupa mevzuatı rafineri sektörüne ve özellikle 2008/98/EC sayılı Yönergede atık önleme ve yönetiminde öncelik sırası şeklinde tanımlanan atık hiyerarşisine tamamen uygulanabilir:

- Önleme,
- Değerlendirmeye hazırlama,
- Geri dönüştürme,
- Diğer geri kazanımlar; örn. enerji geri kazanımı,
- Bertaraf.

Belirli bir tekniğe ilişkin olarak, o tekniğin uygulanma şekli ve belirli prosesler veya birimler üzerinde sağladığı sonuçlara ilişkin mevcut veriler ilgili maddelerde verilmiştir. Burada verilen bilgiler, başta çevresel faydalar, çapraz medya etkileri, operasyonel veriler ve diğer maddelerde tekrarlanmayacak olan uygulanabilirlik konuları gibi daha geniş yönler hakkında bu bilgileri tamamlamayı amaçlamaktadır.

Artık rafineri atıkları tipik olarak çamurlar, kullanılmış proses katalizörleri, filtre kili ve fırın külü şeklindedir. Diğer atık fraksiyonları arasında baca gazının kükürtsüzleştirilmesinden kaynaklanan atıklar, uçucu kül, dip külü, harcanmış aktif karbon, filtre tozu, amonyum sülfat gibi inorganik tuzlar ve su ön arıtmasından kaynaklanan kireç, yağla kirlenmiş toprak, bitüm, süprüntüler, harcanmış asit ve kostik çözeltileri ve kimyasallar yer almaktadır. Bu atıkların arıtılma yöntemleri arasında yakma, saha dışında arıtma, sahada düzenli depolama, saha dışında düzenli depolama, kimyasal şahitleme, nötralizasyon ve diğer arıtma yöntemleri bulunur.

4.25.1 Atık yönetimi programının oluşturulması

Açıklama

Bir Çevre Yönetim Sisteminin oluşturulması (Madde 4.15.1) atık oluşumunu önlemeye yönelik öğeleri içerir. Dahil edilebilecek tekniklerden bazıları şunlardır:

- Oluşan çamurun azaltılması amacıyla bir çamur mastır planının uygulanması,
- Kapalı numune alma çevrimlerinin sağlanması,
- Tercihen özel olarak inşa edilmiş ve ayrılmış alanlarda temizlik ve montaj,
- Özel drenaj sistemlerinin sağlanması,
- Katalitik ömrümü uzatmak için çalışma sırasında katalizörün doğru şekilde şartlandırılması,
- Kok oluşumunu azaltmak için visbreykır hammaddesindeki sodyum içeriğinin kontrolü,
- Spesifikasyona uymayan ürünleri ve dolayısıyla geri dönüşümü azaltmak için proses optimizasyonu,
- Tamamen harcandığından emin olmak için kostiğin yeterince geri dönüştürülmesi,
- Beton ve hurda metal gibi atık karışımlarının maliyet etkin bir seçenek olarak ayrıştırılması (bazı bileşenler için daha ucuz bertaraf yolları) ve istenmeyen bileşen riskinin ortadan kaldırılması,
- Asbest yalıtımı: özel sıkıştırma ve paketlenme ekipmanı,
- İlgili olan durumlarda, çamurlardaki tetraetil kurşun ve tetrametil kurşun (tel/tml) izlerini ortadan kaldırmak için permanganat işlemi uygulanması,
- Yağ bulaşan katılar (toprak) için: yağ özütleyicide yağdan arındırma, nötralizasyon: polimerizasyon katalizörünün (H_3PO_4) kireç ile karıştırılması,
- Bertaraf öncesinde buharlama, yıkama veya rejenerasyon yoluyla proses arıtımı uygulanması: kil ve kum filtreleri; katalizörler;

Ayrıca:

- Atıksu kanalizasyon sistemine salınan katı maddeler, rafinerinin yağlı çamurlarının büyük bir bölümünü oluşturabilmektedir. Kanalizasyon sistemine giren katı maddeler (öncelikle toprak partikülleri) yağ ile kaplanır ve API yağ/su separatöründe yağlı çamurlar olarak birikir. Tipik bir çamurun katı madde içeriği hacmen %5 ila 30 olduğundan, bir kg katı maddenin kanalizasyon sistemine girmesini önlemek 3 ila 20 kg yağlı çamuru ortadan kaldıracaktır. Amoco/US EPA çalışmasında Yorktown tesisinde yılda 1 000 ton katı maddenin rafinerinin kanalizasyon sistemine girdiği tahmini yapılmıştır. Katı maddeleri kontrol etmek için kullanılan yöntemler arasında şunlar yer alır: asfaltlı alanlarda yol süpürme makinesi kullanılması, asfaltsız alanların asfaltlanması, asfaltsız alanlara toprak florası dikilmesi, kanalizasyonların yeniden kaplanması, hendeklerdeki ve su toplama havuzlarındaki katı maddelerin temizlenmesi ve soğutma suyunda çürüme önleyiciler kullanarak ısı eşanjörü demetindeki temizleyici katı maddelerinin azaltılması.
- Rafineri atıklarının önemli bir bölümü kombine proses/yağmur suyu kanalizasyonlarında bulunan yağlı çamurlardan kaynaklanmaktadır. Mümkün olduğunda, nispeten temiz yağmur suyu yüzey akıntılarının proses akışlarından ayrıştırılması, oluşan yağlı çamurların miktarını azaltabilir. Ayrıca, daha küçük, daha konsantre proses akışlarından yağ geri kazanımı için çok daha yüksek bir potansiyel vardır.

Elde edilen çevresel yararlar

Atık yönetimi programının amacı, atık oluşumunu önlemek ve nihai bertarafını azaltmaktır.

Referans literatür

[177, WRA 1999], [166, CONCAWE 1999], [228, TWG 2000].

4.25.2 Çamur yönetimi ve arıtımı

Açıklama

Çamurlar endüstriyel proseslerden ve atık su arıtımından kaynaklanan yarı sıvı atık olarak tanımlanır. Rafinerilerde farklı türlerde çamurların olduğu kaynaklar şunlardır: ham petrol ve ürün tankları (dip ürünleri), API ayrıştırma birimleri, topaklaştırma ve flotasyon birimleri ve DAF birimleri. Biyolojik çamurlar yağ içerikleri ve susuzlaştırılmaz olma derecelerine göre önemli ve farklı bir çamur kategorisini temsil etmektedir. Çamurların arazide değerlendirilmesi ve katı atık depolama sahalarında bertaraf edilmesi kesinlikle yasaktır.

Çamurun ön arıtımı ve arıtımı

Susuzlaştırma, kurutma ve/veya yakma yoluyla çamur arıtmanın amacı, sonraki işleme veya bertaraf maliyetlerinden tasarruf etmek için hacmin ve kalan hidrokarbon içeriğinin azaltılmasıdır. Dekantörlerle mekanik susuzlaştırma prensibi santrifüj kuvvetlerine ve su, yağ ve katılar arasındaki yoğunluk farkına dayanmaktadır. Termal arıtma aşamalarının prensibi, dolaylı ısıtma yoluyla buharlaştırma ve/veya termal oksitleme (yakma) yoluyla organik bileşenlerin yok edilmesinin bir kombinasyonuna dayanmaktadır.

Dekantör santrifüjler biyolojik çamurların susuzlaştırılması için en yaygın kullanılan araçlardır. Buharlı kurutucular neredeyse sadece biyolojik çamur için ve genellikle yakmaya ait ön arıtma adımı olarak uygulanmaktadır.

Dekantör santrifüjler, (rafinaj) sanayiinde çamurun susuzlaştırılması ve yağının giderilmesi uygulamalarında, sabit tesisler olarak ya da yükleniciler tarafından sağlanan mobil bir hizmet olarak yaygın biçimde kullanılmaktadır. Susuzlaştırılmış biyolojik ve yağlı çamurlar kurutma ve/veya yakma teknikleri kullanılarak daha ileri düzeyde işlenebilmekte ve sonuçta faydalı uygulamaların mevcut olduğu neredeyse yağsız kalıntılar elde edilmektedir.

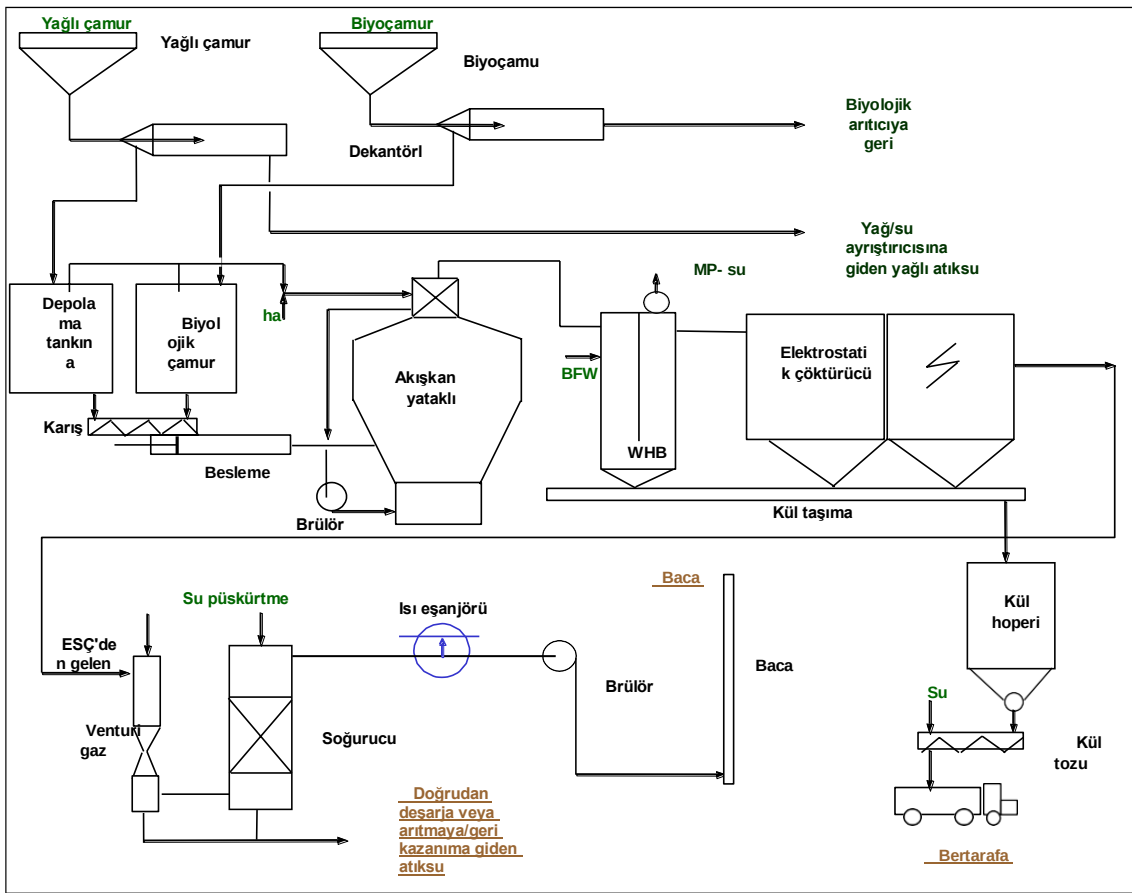
Yağlı çamurun susuzlaştırması yalnızca çamur keklerini tesis dışında bertaraf eden rafinerilerde hacmin ve ilgili bertaraf maliyetinin azaltılması uygulanmaktadır. Bertaraf işleminde çimento fırınları, kömürle çalışan enerji santralleri, özel çamur yakma fırınları, belediye ve tehlikeli atık yakma fırınları kullanılmaktadır. Kurutma, güvenlik riskleri nedeniyle rafinerilerde neredeyse hiç kullanılmamaktadır. Çamurların yağdan arındırılması/susuzlaştırılması küçük hacme sahip katı,

düşük çözünürlü atık elde edilmesini sağlamaktadır (santrifüjleme veya filtrasyon). Koklaştırıcısı olan rafinerilere ilişkin bir seçenek ise, Madde 4.7.5'te belirtildiği gibi, yağlı çamurların koklaştırma işleminde değerlendirilmesidir.

Şekil 4.85'te WI MET-Ref'te [81, COM 2006] çamur yakma için BAT olarak kabul edilen akışkan yataklı yakma fırını (FBI) ile kombine edilmiş bir dekantörün basitleştirilmiş bir proses akış çizgesi verilmektedir. Çamur kekinin FBI'ye ait kum yatağına beslenmesi pozitif deplasmanlı pompa ile gerçekleştirilebilir.

Bu sistemlerin ürettiği SO₂, NO_x, CO, organik bileşikler, PAH ve ağır metal emisyonlarının WI MET-Ref'te ele alındığı gibi uygun azaltma teknikleriyle yeterli şekilde kontrol edilmesi gerektiği unutulmamalıdır.

Bunlara ek olarak, çamurların yönetimine ilişkin diğer teknikler (biyolojik arıtma dahil) Atık Arıtmasına ilişkin MET-Ref 2006'da açıklanmıştır [87, COM 2006].



Şekil 4.85: Çamur elleçleme ve yakma prosesinin basitleştirilmiş proses akış çizgesi

Elde edilen çevresel yararlar

Çamur oluşumu rafineri içinde işlenen besleme stoğunun tonu başına 0,1 ila 0,5 kg aralığındaki değerlere düşürülebilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Çamur yakmanın çapraz medya etkileri WI MET-Ref'te ele alınmıştır.

Operasyonel veriler

Güvenlik sorunları, bir alev kontrol ankkaşmanı ve bir azot tahliye sisteminin gerekli olduğu ilk çalıştırma ve (planlı veya acil) durdurma ile ilişkilidir. Anaerobik ve piroforik çamurlar (tank dip maddeleri) depolama ve kurutma sırasında güvenlik sorunlarına neden olabilir. Çamur

kurutma ve yakmanın enerji gereksinimleri büyük ölçüde çamur keki özelliklerine (su ve artık yağ içerikleri) bağlıdır. FBI ile enerji entegrasyonu çift yönlüdür: birincil akışkanlaştırma havasının hava ön ısıtması standarttır ve buhar üretimi, saatte 8 tondan fazla MP buhar üretebilen sistemlerle ekonomik olarak gerçekleştirilebilmektedir. FBI'nin kendine özgü dezavantajı, yatak akışkanlığını sürdürmek tutmak için kullanılan nispeten yüksek hacimli fazla havadır.

Uygulanabilirlik

Yağlı çamurların koklaştırma prosesinde yeniden kullanımı, bu ünitenin kullanılabilirliğine ve nihai ürünün özelliklerine bağlıdır. Susuzlaştırma birimleri tamamen uygulanabilir ve esas olarak atık yakmadan önce atık minimizasyonu için kullanılır. Akışkan yataklı yakma fırını (FBI), atık arıtma sektöründe halihazırda tamamen uygulanabilir olduğu kanıtlanmış bir teknolojidir.

Operasyonel veriler ve ekonomi

Saatte 4 ton çamur keki işleme kapasitesine sahip bir FBI için (%20 kuru katı madde) depo hacmi ve komple bir baca gazı ve kül elleçlemesi için yaklaşık 50x100 m'lik bir ayak izi gereklidir. Tesisatın yüksekliği normalde 12 - 15 metre olup (tanklar, yakma ünitesi, WHB, ESÇ, kül hoperi) ve baca yüksekliği ise yardımcı tesisatlara bağlı olarak genellikle en az 40 metredir. Yukarıda tanımlanan sistem 20 Mt/yıl kapasiteli büyük bir rafineri için uygun olacak ve (montaj dahil) yaklaşık 37,5 milyon AVRO'luk bir sermaye yatırımı gerektirecektir. Kuru katı maddelerle ilgili işletme maliyetleri 500 - 700 EUR/ton olabilir. Endüstriyel çamurları alma izni olan büyük ölçekli evsel çamur yakma tesisleri mevcutsa, özel bir çamur yakma sisteminin kurulması ekonomik olarak uygun değildir.

İleri bir yağlı çamur kurutma sistemiyle donatılmış bir dekantör kombinasyonu yukarıda sözü edilen alanın sadece %10 - 15'ini kaplayacak olup pahalı baca gazı arıtmasına gerek kalmayacağı için 5 milyon AVRO'luk bir sermaye yatırımı gerektirecektir.

Uygulamanın itici gücü

Yağ geri kazanımı. İşletme maliyetinin azaltılması. Atık mevzuatı.

Örnek tesisler

Dekanter santrifüjleri güvenilir, ileri ve başarısını kanıtlamış teknolojiler olup asgari düzeyde emisyonu neden olurlar. Örneğin Godorf, Göteborg ve Stanlow'daki rafinerilerde kalıcı dekanter santrifüjleri monte edilmiştir. Birkaç yılda bir yüklenicilerle sözleşme yapılarak sahada işleme ya da toplama ve saha dışında işleme işleri yaptırılmaktadır (çökeltilerden arındırma, kurutma, çimento ocaklarında, enerji santrallerinde ya da endüstriyel/evsel atık veya hususi çamur yakma ünitelerinde yakma).

Akışkan yataklı sistemlerin kullanıldığı çamur yakma üniteleri son teknoloji ürünü olsalar da ileri bir proje ve proses denetimi gerektirmektedir. Mobil, Wilhelmshafen, Shell Pernis ve Godorf, Esso Botlek gibi bazı rafinerilerde bu sistemler daha 1970' yıllarda inşa edilmiştir. Bunların bazıları, günümüzdeki işletim için ek baca gazı temizleme ekipmanlarına yapımı ve işletimi için gereken masraflarına kıyasla daha ekonomik seçeneklerin mevcut olması nedeniyle sökülüştür. Yağlı çamurların diğer atıklarla karıştırılması ve çimento ocaklarında ve/veya enerji santrallerinde ikincil yakıt olarak kullanılması, bu tesislerde benzer azaltım teknikleri kullanılması halinde cazip bir tasarruf seçeneği konumundadır. Çamur sektöründe uluslararası faaliyet gösteren yüklenici firmalar, yağ geri kazanımı için seyyar dekanter ve kurutma sistemleri (Impex, EPMS, Soil Recovery A/S) ya da sabit yağlı çamur arıtma sistemleri kullanmaktadır (ATM).

4.25.3 Harcanmış katı katalizörün yönetimi

Petrol ve gaz arıtma endüstrisinde kullanılan katalizörler gibi ikincil malzemelerden kaynaklanan metallerin geri kazanımı için kullanılan teknikler NFM MET-Ref'te açıklanmıştır [83, COM 2001].

Rafinerilerde katalitik proseslerin kullanılması belirgin bir artış göstermiştir. Bu artış temel olarak ağır yağ artığı parçalama, hidro-parçalama ve artık hidrodönüştürme,

hidrodemetalizasyon, hidrobitirme ve ayrıca hidrojen üretimi gibi katalitik artık dönüştürme proseslerinin uygulanmaya başlanmasından kaynaklanmaktadır. 1980 yılından bu yana hidrojenlenme ve hidrodesülfürizasyon kapasitesinde ve bunun yanı sıra kükürt geri kazanım birimlerinin ve bunlarla ilişkili olarak katalizörlerin kullanıldığı artık gaz arıtma ünitelerinin kapasitesinde belirgin bir büyüme yaşanmıştır. Akışkan katalitik parçalama, katalitik reformasyon ve izomerizasyon gibi geleneksel katalitik prosesler de harcanmış katalizörlerin açığa çıktığı proseslerdir.

Harcanmış katalizör yönetiminin amacı çevre ve sağlık üzerindeki etkileri en aza indirmektir. Bu amaca ulaşmak için, harcanmış katalizörler dikkatlice işlenir, güvenli bir şekilde uzaklaştırılır, dikkatlice paketlenir ve yeniden etkinleştirme veya metal geri kazanımı için gönderilir. Nihai olarak harcanmış katalizör artık yenilenebilir olmadığında, metal geri kazanımına veya diğer atık işlemlerine gönderilir. Metal geri kazanımı, harcanmış katalizörlerin çevre üzerinde minimum etkiyle geri dönüştürülebilen ve yeniden kullanılabilen faydalı ürünlere dönüştürülmesini amaçlar.

Harcanmış katalizör yönetiminin ilkesi, ilgili malzemelerin sıklıkla uzmanlaşmış yükleniciler tarafından planlanmış, sıkı kurallara bağlanmış ve güvenli bir biçimde elleçlenmesine dayalıdır. Bazı durumlarda kullanılmamış yeni katalizör tedarikçileriyle, harcanmış katalizörlerin kendilerine iade edilmesine yönelik düzenlemeler yapılabilmektedir.

Hidro-işlemede kullanılan katalizörler genellikle üç ya da dört kez yeniden kazanılabilmektedir. Son kez yeniden kazanıldıktan sonra harcanan katalizörler münhasıran üçüncü taraflarca yeniden işlenerek ticari metal oksitlere ya da metal tuzu çözeltilerine dönüştürülebilmektedir. Harcanmış FCC katalizörleri için bir yeniden kazanım prosesi geliştirilmiş olsa da daha ucuz alternatiflerin mevcut olması nedeniyle bu proses çok nadir kullanılmaktadır. Katalizör mahfazası (alumina ve/veya silika) bazen ürünlere dönüştürülebilmekte ya da diğer biçimlerde elden çıkarılmaktadır. Bazı rafineriler, yetkili kurumlardan izin alarak harcanmış katalizörleri kendi sahalarında depolamaktadır. Harcanmış katalizörler türlerine, prosese, bileşimlerine ve geri kazanılabilirliklerine göre ayrılmaktadır. Tablo 3.94'te ve aşağıda özet bilgiler sunulmuştur.

- Hidro-desülfürizasyon, hidro-parçalama ve hidrojenlenmeden kaynaklanan Co/Mo katalizörleri. Bunlar büyük ölçüde yeniden kazanılabilmekte olup ıslah seçenekleri mevcuttur.
- Ni/Mo katalizörleri tipik olarak hidro-arıticılar ve hidro-parçalama birimlerinde kullanılmaktadır. Yeniden kazanım ve ıslah kapasitesi mevcuttur.
- Ni/W katalizörleri yağlama yağı hidro-bitirmede kullanılmaktadır. Bu kategori yüksek (kütlece %24) tungsten içeriğinden dolayı bertarafı ilgili sınırlamalara tabidir.
- FCC harcanmış katalizörler aynı zamanda ağır yağ ve artık parçalamada kullanılan harcanmış katalizörleri (RCC) de içermekte olup rafinerilerdeki en büyük katalizör atığı kategorisini temsil eder. Karayolu inşaatlarında kullanılmaya başlanmıştır.
- Dönüştürücü (Reformer) ve İzomerleştirme katalizörleri münhasıran yeni katalizör tedarikçileri tarafından yeniden işlenmektedir. Bu proseslerin uygulanmaya başlamasından bu yana katalizörlerin son derece pahalı soy Pt metali içermeleri nedeniyle yenileme sözleşmeleri akdedilmektedir.
- Hidrodemetalizasyon katalizörleri tipik olarak yüksek (%10-20) vanadyum içeriğine sahiptir ve (eskiden silika bazlıyken) şu an alumina bazlı olarak kullanılmaktadır. Olası en maliyet etkin seçenek bunların doğrudan doğruya çelik endüstrisine gönderilerek elden çıkarılmasıdır.
- Zn içeren yataklar H₂ ünitelerinden çıkmakta olup tipik olarak ZnS cevherlerinin işlendiği Çinko (Zn) endüstrisinde geri dönüştürülmektedir. Miktarı yılda 50 tona varabilmektedir.

Uygulanan yeniden kazanım prosesleri inorganik matriksin ısı yollarından imhasına yönelik pirometalurjik tekniklere (tavlama, kalsinasyon, eritme, sinterleme ve indirgeme fırınları) ya da metal tuzlarının kuru biçimde ya da sıvı metal özütleri biçiminde geri kazanılmasına/artılmasına yönelik hidro-metalurjik yöntemlere dayalıdır (sulu/asitli özütleme, kristalizasyon, çökeltme, ayrıştırma ve kurutma).

Yeniden kazanım tesisleri (daha fazla bilgi NFM MET-Ref belgesinde verilmiştir) tipik olarak yığın modunda çalışmakta ve çok sayıda farklı temel işlemi içermektedir. Harcanmış katalizörlerin tümünden sadece %5 oranında saf ürün elde edilebilmektedir. Geri kalanı demir alaşımı ya da seramik hammaddesidir. Bu tesislerde genellikle göreceli olarak küçük partiler halinde işleme yapılmaktadır. Harcanmış hidro-işleme katalizörleri bileşimleri açısından büyük ölçüde değişkenlik

gösterebilmektedir. Bu nedenle bu tesislerde sınırlı düzeyde proses otomasyonu mevcuttur.

4.25.3.1 Katalizör tozunun kontrolü ve değerlendirilmesi

Açıklama

FCC biriminin katalizör hopperlerinin, reaktörlerin ve rejenerasyon tanklarının çevresinde sıklıkla büyük miktarda katalizör tozu birikmekte olup bunlar yukarıda açıklanan azaltma teknikleriyle toplanmaktadır. Bu katalizör tozları kanalizasyon sistemine boşaltılmadan ya da rüzgarla saha dışına taşınmadan önce toplanarak geri dönüştürülebilmektedir. Bu teknikler Madde 4.15'te ele alınmış olan bakım ve temizlik tedbirleri olarak düşünülebilir. Göz önünde bulundurulacak tekniklerden bazıları şunlardır:

- Katalizör tozlarının kuru bir biçimde süpürülmesi ve katı maddelerin geri dönüştürmeye gönderilmesi ya da tehlikeli olmayan atık olarak bertaraf edilmesi,
- Tozlu alanlarda, toplanmak üzere küçük bir torba filtre ünitesine açılan vakumlu boruların (ve elle toplama için vakumlu hortumların) kullanılması,
- Tozların değerlendirilmesi (çimento üretiminde),
- FCC'de harcanmış katalizörlerin imalatçıya iadesi.

Elde edilen çevresel yararlar

Partikül maddelerin emisyonunun azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Kayda değer etki yoktur.

Operasyonel veriler

Veri mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Özellikle katalizör yükleme/boşaltma prosesleri sırasında tümüyle uygulanabilir.

Ekonomi

Veri mevcut değildir.

Uygulamanın itici gücü

Partikül maddelerin yol açtığı toprak kontaminasyonunun azaltılması.

Örnek tesisler

Bu teknikler ABD'deki rafinerilerde halihazırda kullanılmaktadır.

Referans literatür

[156, MCG 1991].

4.25.3.2 Katalizörün çamurlu dekantör yağından giderilmesi

Açıklama

Katalizörün katalitik parçalayıcıda kullanılan çamurlu dekantör yağından ayrıştırılmasını iyileştirmek için iki tür teknik uygulanmaktadır. Bir sistem, dekantör yağındaki katalizör parçacıklarını kutuplaştırmak ve yakalamak için yüksek gerilimli elektrik alanıyla donatılır ve burada ayrıştırıcının alt akışında askıda kalan katalizör tozları reaktöre geri dönüştürülür. Bir diğer sistemde dekantör yağına ulaşan katalizör tozlarının miktarı katalizör tozlarını herhangi bir partikül madde azaltma tekniğiyle toplanabilecekleri rejeneratöre aktarmak için reaktörde yüksek verimlilikli siklonlar tesis edilerek de en alt düzeye indirilebilecektir. Üçüncü bir yöntem ise ters yıkamalı mekanik filtre kullanılmasıdır.

Elde edilen çevresel yararlar

FCC'den kaynaklanan dekantör petrol çamurunda yüksek yoğunluklu ince katalizör taneleri bulunabilmektedir. Bu tozlar sıklıkla dekantör yağının bir besleme stoğu olarak kullanılmasını engellemekte olduklarından arıtılmaları gerekir ve bu arıtma sonucunda da yağlı bir katalizör çamuru oluşur. Dekantör yağındaki katalizörler bir dekantör yağı katalizör ayrıştırma sistemi kullanılarak en alt düzeye indirgenebilmektedir.

Çapraz-medya etkileri

Bu tekniklerin kendi enerji tüketimleri söz konusudur.

Operasyonel veriler

Veri mevcut değildir.

Ekonomi

Veri mevcut değildir.

Uygulanabilirlik

Hidrosiklonlar pek çok FCC biriminde uygulanmaktadır.

Uygulamanın itici gücü

Katalizör tüketiminin azaltılması ve dekantör yağlı çamurunun azaltılması.

Örnek tesisler

Katalizör tozlarının giderilmesinde kullanılan hidrosiklonlar pek çok FCC'de başarıyla uygulanmaktadır.

Referans literatür

[228, TWG 2000]

4.25.4 Atıkları geri dönüştürme ve değerlendirme

İstenmeyen yan ürünlerin farklı rafineri süreçlerinde veya rafineri dışında geri dönüştürülmesi ve değerlendirilmesi, bertaraf edilecek atık miktarını azaltır.

4.25.4.1 Ağır artıkların arıtılması

Rafinerilerde oluşan ağır artıklar, çeşitli birimlerden (damıtma, dönüştürme) çıkan en ağır fraksiyonlardır. Bu artıklar, bir ürünün şartnamesini karşılıyorsa bitüm veya diğer atık fraksiyonları ile karıştırılabilir. Ürünlere yönelik uygulamaları olmayabilir ve tipik olarak kalorifik değerlerinden yararlanılabilecek şekilde rafineri içinde değerlendirilirler. Aşağıda bu artıkların miktarını azaltmak için uygulanabilecek arıtma işlemlerinin bir listesi verilmiştir. Bu tekniklerin tümü diğer maddelerde analiz edilmiş olup okuyucuya rafinelerin ağır artıklarla ne gibi işlemler uygulayabilecekleri konusunda yardımcı olmak için bu bölüme de dahil edilmiştir.

Hidrojen içeriğini artırma yöntemleri (hidrojenleme):

- Katalitik hidrojenleme (bkz. Madde 4.13) örneğin Resid Fining, RCD UNIBON, Unicracking, HYVAHL-ASVAHL hidro-arıtma, AUROBAN, H-Oil, LC- Fining, HYCON.
- Katalitik olmayan hidrojenleme (Madde 4.22'de yer almaktadır) örneğin Hydrovisbreaking, Dynacracking, Donor Solvent Visbreaking.

C içeriğini artırma yöntemleri:

- Katalitik parçalama (bkz. Madde 4.5) örneğin atık katalitik parçalama (RCC), Ham Petrol Parçalama, VEBA kombi parçalama (VCC), Derin katalitik parçalama (DCC).

- Tezgensiz parçalama (bkz. Madde 4.7 ve 4.22) örneğin Geciktirmeli Koklaştırma, Sıvı Koklaştırma, Esnek Koklaştırma, LR- Koklaştırma, Asfalt Ayırma: DEMEX, Rose-Teknolojisi, Visbreyking, Isıl Parçalama, Kısmi Oksitleme.

4.25.4.2 Yağlı çamurlardan yağların geri kazanımının artırılması

Yağlı çamurların rafineri katı atıkları içinde büyük bir yer tutmaları nedeniyle, yağın çamurlardan geri kazanılmasındaki her türlü artış atık hacmini belirgin bir biçimde azaltabilecektir. Yağı, suyu ve katı maddeleri ayrıştırmak için şu an itibarıyla kullanılmakta olan çok sayıda teknoloji bulunmakta olup bunlar: kayışlı baskı filtreleri, gömme hazneli basınçlı filtreleri, döner vakumlu filtreleri, kaydırmalı santrifüjleri, çalkalayıcıları, ısı kurutucuları ve santrifüj-kurutucu kombinasyonlarını kapsamaktadır.

4.25.4.3 Filtrasyon kilinin rejenerasyonu ya da imhası

Rafineri filtrelerindeki killerin düzenli aralıklarla değiştirilmesi zorunludur. Harcanmış kil çoğu zaman önemli miktarlarda sürüklenmiş hidrokarbonlar içermekte olduğundan tehlike atık olarak muamele edilmesi zorunludur. Uygulanabilecek teknikler şunlardır:

- Harcanmış kilin suyla ya da su buharıyla ters yıkamadan geçirilmesi hidrokarbon seviyesini yeniden kullanılabilir ya da zararsız atık olarak elleçlenebilecek seviyelere kadar indirebilmektedir,
- Kilin rejenerasyonunda kullanılan bir diğer yöntem kili petrol yağıyla yıkayıp, buhar ısıtma ile kurulamak ve sonra da rejenerasyon için bir yakma ocağına göndermektir,
- Bazı durumlarda kil filtrasyonu tümüyle hidrojenlenme işlemiyle değiştirilebilmektedir (Bkz. Madde 4.20.4).

4.25.4.4 Şartnameye uymayan ürünlerin işlenmesi

Rafinerilerde piyasaya sürülmek için nihai ürünlere karıştırılması mümkün olmayan hidrokarbon akışlarının/ara ürünlerin biriktirilmesi için hususi depolama alanı tahsis edilmesi alışıldık bir uygulamadır (bu depolama alanlarına “slop” denmektedir). Bu sloplar genellikle ham petrol damıtma biriminde ya da koklaştırma biriminde ham petrol besleme stoğuna enjeksiyon yapılarak yeniden işlenmektedir. Çoğu zaman ıslak ve kuru sloplar arasında bölümlendirme uygulanmaktadır (genel kural olarak ıslak slop önemli miktarda çözünmüş ve emülsifiye su içerir ve doğrudan yeniden işlemeye uygun değildir - kuru slop yeniden işlemeye hazırlanmak amacıyla yeterince dehidre edilir). Islak slop tankı, (sulu cürufaların ham petrol damıtma ünitesine girmesini engellemek için) suyu yağdan ayıran (akaçlayan) tesisatla teçhiz edilmektedir. Bazı rafinerilerde ayrı slop işleme (damıtma) ekipmanları tesis edilmektedir [202, Dekkers, 2000].

Su arıtma ünitelerinden çıkan akışlar (ör: interseptörlerden gelen yağ/su karışımları) ıslak slop tankına yönlendirilebilmektedir. Çamur koyultuculardan çıkan yağ (santrifüjler/dekantörler) slop tanklarına yönlendirilebilmektedir. Bu yolla (ör. DAF biriminden) çıkan çamurlardaki yağ da geri kazanılabilmektedir [202, Dekkers, 2000].

4.25.4.5 Tesis dışında geri dönüştürme/değerlendirme

Atık üretiminin azaltılmasına yönelik seçeneklerden bazıları da atıkların geri dönüştürülmesi ya da değerlendirilmesidir. Aşağıda iyi çevresel uygulamalar olarak görülebilecek bazı örnekler yer almaktadır.

- Metal geri kazanımı için katalizörleri arıtma (reformasyon, kükürtsüzleştirme) (Bkz. Madde 4.20.2).
- Atık yağlama yağları: yeniden-rafinaj veya kullanım (Bkz. Madde 4.25.4.6).
- Silindirik tanklar / konteynırlar: yeniden şartlandırma.
- Harcanmış kostikler kullanılabilir: (Bkz. Madde 4.20.2).
- Alkilasyon prosesi: CaF_2 kullanılabilir:

- HF üretimi için,
- Akış ajanı olarak (çelik sanayii).
- Polimerizasyon tesisi katalizörünün gübre olarak yeniden satılması (bkz. Madde 4.18.2).
- Baca gazı kükürtsüzleştirme birimlerinden çıkan sülfürik asidin ya da alçı taşının satılması.
- Toz için: Welmann Lord rejeneratif baca gazı kükürtsüzleştirme prosesinde, SO_3 oluşumunu önlemek için NH_3 enjekte edilmektedir. Bu nedenle külün yaklaşık %80'i gübre olarak ya da NH_3 üretiminde temel bir hammadde olarak kullanılabilen $(NH_4)_2SO_4$ 'ten oluşmaktadır [250, Winter, 2000].
- Kağıt, ahşap, cam, hurda metallerin seçilerek toplanması ve geri dönüştürmesi programları ve devreleri ulusal veya bölgesel düzeyde uygulanabilmektedir.
- İnşaat/yıkım molozu:
 - Yol yapımında vs. kullanılmak üzere kırıcıya gönderilen beton.
 - Asfalt kazıntılarının yol inşaatı vb. yeniden kullanılması.

Atık fraksiyonlarının/artıkların şirket dışında yeniden kullanılmasının, sadece bu atık fraksiyonlarının (gübre içindeki kirletici yoğunluğu gibi) belirli kriterleri yerine getirmesi ve orijinal ürün karakteristiklerini (ör. alçı taşının çimento sanayisinde kullanılmasında olduğu gibi) değiştirmedikleri durumlarda ve Atık Çerçeve Yönergesinin (2008/98/EC) hükümlerine uygun olmaları halinde bir seçenek olduğu belirtilmelidir.

4.25.4.6 Atık yağlama yağlarının değerlendirilmesi

Açıklama

Atık yağlama yağları rafineri içinde yakıt bileşeni ya da yeniden rafinaj için besleme stoğu olarak değerlendirilebilecektir. Atık yağlama yağlarının kontrollü olarak yakılması da diğer bir alternatiftir.

Elde edilen çevresel yararlar

Rafineri içinde oluşan atık yağlama yağının miktarının azaltılması.

Çapraz-medya etkileri

Atık yağlama yağları uygun şekilde bertaraf edilmesi gereken katkı maddelerini içerebilirler.

Uygulanabilirlik

Uygulanabilirlikle ilgili bazı sorunlar mevcuttur. Örneğin, tamirhanelerden çıkan atık yağlama yağı, yağ giderici olarak kullanılan organik klorlar içerebilmekte olup hidro-arıtma ünitelerinde bu maddeler HCl'ye dönüştürülmekte ve hidrojenle dolu bu yüksek basınçlı üniteye oldukça ciddi bir korozyona neden olabilmektedir. Arıtılan atık yağ sadece iyi kontrol edilmiş ön arıtma tekniklerinin uygulanmasıyla bir yakıt bileşenine yükseltgenebilecektir. Bu tür bir ön arıtma normalde rafineri faaliyetleriyle uyumlu olmayıp rafineri dışında, aynı zamanda atık yağ toplama işini de yapan uzman firmalar tarafından yapılmaktadır. Atık yağlama yağlarının yakıt bileşeni olarak kullanıldığı tek istisnai durum, rafinerinin kendi bünyesinde üretilen ve bileşimi hakkında hiçbir kuşkuyla yer olmayan atık yağlama yağlarıdır.

Uygulamanın itici gücü

Atık yağlama yağlarının miktarının azaltılması.

Referans literatür

[202, Dekkers 2000].

4.25.4.7 Laboratuvar numunelerinin geri dönüştürülmesi

Laboratuvar numuneleri yağ geri kazanım sistemine geri dönüştürülebilmektedir.

4.25.5 Atıkların biyolojik olarak bozunması

Bu madde, spesifik olarak rafinerilerde sahada kullanılabilecek olan rafineri atıklarının biyolojik bozunmasına yönelik yöntemleri içermektedir. Bu madde kontamine olmuş toprağın ıslahıyla ilgili yöntemleri içermemektedir. Bu belgenin kapsamı dahilinde belirtilmiş olduğu üzere, toprak ıslah teknikleri bu belge kapsamı dışındadır.

Açıklama

Rafineri atıkları içinde yer alan birçok tehlikeli kimyasal madde mikrobiyolojik yöntemlerle su ve karbon dioksit gibi zararsız bileşiklere dönüştürülebilmektedir. Genel olarak, topraktaki kirleticilerin mikrobiyolojik olarak bozunması, bunun için gerekli olumlu koşulların nadiren mevcut olması nedeniyle doğada son derece yavaştır. Bu bozunmayı hızlandırmak için bazı koşulların yerine getirilmesi gereklidir.

Mevcut biyolojik dekontaminasyon teknikleri, mikrobiyolojik bozunma sürecinin koşullarının optimize edilmesine dayalıdır. Mikrobiyolojik bozunma için gerekli mikroorganizmalar arıtılacak atık içinde mevcut olabilir ya da bunların eklenmesi gerekebilir. Bunun için özel mikroorganizmalar gerekli olduğunda bunların eklenmesi gereklidir. Bu özel mikroorganizmalar seçim ve uyum sağlamayla elde edilebilecektir.

Diğer biyoslah teknikleri Atık Arıtmasına ilişkin MET-Refte açıklanmıştır [87, COM 2006].

Operasyonel veriler

En önemli faktörler sıcaklık kontrolü, yeterli oksijen, besin maddeleri ve uygun mikroorganizmalardır. Ayrıca, kirleticilerin yoğunluk seviyesi ve yoğunluk değişimi de önemlidir. Ortamda toksik bileşenler olması bozunma sürecini olumsuz etkileyebilecektir. Bazı durumlarda, doğal organik bileşiklerin mevcut olması biyolojik bozunma süreci üzerinde olumlu bir etki yapacaktır.

Özetle, bir rafineride oluşan herhangi bir atığın bozunma hızını optimize etmek için aşağıdaki koşulların yerine getirilmesi gereklidir:

- doğru türe sahip yeterli sayıda mikroorganizma,
- Kirleticilerin ya da diğer bileşiklerin toksik olmayan yoğunluklarda olması,
- su içeriğinin hassas bir biçimde ayarlanması,
- yeterli besin maddesinin mevcut olması (temel olarak P ve N; 1:10 oranında),
- aerobik prosesler için yeterli oksijen ve anaerobik prosesler için tümüyle oksijenden arındırılmış ortam,
- uygun sıcaklık (20 - 30°C),
- pH 6 – 8,
- sıcaklık kontrolü,
- uçucu kirleticiler ya da bozunma ürünlerinden kaynaklı olarak havaya salınan emisyonların (alanın üzerinin örtülmesi ve egzoz havasının arıtılmasıyla) ve suya ve toprağa salınan emisyonların (zemin kaplamasının sızdırmaz hale getirilmesi ve fazla suyun yeniden kullanılmasıyla) önlenmesine yönelik tedbirler uygulanmalıdır,
- besin maddelerinin, atığın, inert maddenin (ör. toprak) ve kirleticilerin iyi düzeyde karıştırılması da dahil olmak üzere (tercihen yüksek pikteki yoğunluklar) mikroorganizmalara ait kirleticilerin yeterli derecede kullanılabilir olması.

Referans literatür

[87, COM 2006], [166, CONCAWE 1999].

4.25.6 Atık depolaması

Bertaraf edilmeyi bekleyen atıklar, yerel kontrol makamınca onaylandığı şekilde, çevresel açıdan kabul edilebilir biçimde depolanmalıdır. Depolama, koku veya yağmur suyunun süzülmesi veya sahadan dışarı akışı nedeniyle yeraltı sularının kirlenmesi gibi ikincil çevresel sorunlara yol açmamalıdır. Depolama işlemi kapalı kaplarda, konteynırlarda veya torbalarda, bir set duvarı veya topuk duvarı ile çevrili bir sahada, drenajı hazırlanmış bir sistemle yapılmalıdır. Yangın riskini ortadan kaldırmak için piroforik malzemeler için elbette özel önlemler gereklidir; bunlar ıslak tutulmalı, mühürlenmeli veya soy gazla örtülmelidir.

5 MEVCUT EN İYİ TEKNİKLER (MET) ÇIKARIMLARI KAPSAM

Bu MET çıkarımlarının kapsamında, 2010/75/EU'ya ait Ek I'de yer alan Bölüm 1.2'de (1.2. Madeni yağ ve gazın arıtılması) belirtilen bazı endüstriyel faaliyetler yer almaktadır.

Özellikle de, bu MET çıkarımları aşağıdaki proses ve faaliyetleri ilgilendirmektedir:

Faaliyet	Faaliyete dahil olan alt faaliyetler veya prosesler
Alkilasyon	Tüm alkilasyon prosesleri: hidroflorik asit (HF), sülfürik asit (H ₂ SO ₄) ve katı asit
Baz yağı üretimi	Asfalt ayırma, aromatik ekstraksiyon, mum işleme ve yağlama yağı bitirme
Bitüm üretimi	Depolamadan nihai ürün katkı maddelerine değin tüm teknikler
Katalitik parçalama	Sıvı katalitik parçalama gibi her türlü katalitik parçalama üniteleri
Katalitik reformasyon	Sürekli, çevrimsel ve yarı-rejeneratif katalitik reformasyon.
Koklaştırma	Geciktirmeli ve sıvı koklaştırma prosesleri. Kok kalsinasyonu
Soğutma	Rafinerilerde uygulanan soğutma teknikleri
Tuz giderme	Ham petrolün tuzunun giderilmesi
Enerji üretimi amaçlı yanma üniteler	Yalnızca konvansiyonel veya ticari yakıtları kullanan üniteler haricinde rafineri yakıtlarını yakan yanma üniteleri
Eterleşme	Motor yakıtları katkı maddesi olarak kullanılan kimyasalların (ör. MTBE, ETBE ve TAME gibi alkoller ve eterler) üretimi
Gaz ayırma	Hafif ham petrol fraksiyonlarının ayrılması, ör. Rafineri yakıt gazı (RFG), sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)
Hidrojen tüketen prosesler	Hidro-parçalama, hidro-arıtma, hidro-arıtma işlemleri, hidro-dönüştürme, hidro-işleme ve hidrojenleme prosesleri
Hidrojen üretimi	Kısmi oksitleme, buhar reformasyonu ve gaz ısıtımali reformasyon ve hidrojen saflaştırma
İzomerleştirme	Hidrokarbon bileşiklerleri olan C ₄ , C ₅ ve C ₆ 'nın izomerleştirme
Doğal gaz tesisleri	NG sıvılaştırması da dahil olmak üzere doğal gaz (NG) işleme
Polimerleştirme	Polimerleştirme, dimerizasyon ve yoğunlaştırma
Primer damıtma	Atmosferik ve vakum damıtma
Ürün arıtma işlemleri	Tatlandırma ve nihai ürün arıtma işlemleri
Rafineri malzemelerinin depolanması ve elleçlenmesi	Rafineri malzemelerinin depolanması, harmanlanması, yüklenmesi ve boşaltılması
Visbreyking ve diğer ısı dönüşümler	Visbreyking veya ısı gaz yağı prosesi gibi ısı işlemler
Atık gaz arıtma	Havaya yayılan emisyonları azaltma teknikleri
Atık su arıtma	Serbest bırakma öncesinde atık su arıtma teknikleri
Atık yönetimi	Atık üretimini önleme ve azaltma teknikleri

Bu MET çıkarımlarında aşağıdaki faaliyetler veya prosesler ele alınmaz:

- Ham petrol ve doğal gazın keşfi ve üretimi,
- Ham petrol ve doğal gazın nakli,
- Ürünlerin pazarlama ve dağıtımı.

Bu MET çıkarımlarının kapsamında yer alan faaliyetlerle ilgili bulunması muhtemel olan diğer referans belgeler aşağıdakilerdir:

Referans belge	Konu
Kimya Sektöründeki Ortak Atık Su ve Atık Gaz Arıtma/Yönetim Sistemleri (CWW)	Atıksu yönetimi ve arıtımı teknikleri
Endüstriyel Soğutma Sistemleri (ICS)	Soğutma prosesleri
Ekonomik ve Çapraz-Medya Etkileri (ECM)	Tekniklerin ekonomik ve çapraz-medya etkileri
Depolama Emisyonları (EFS)	Rafineri malzemelerinin depolanması, harmanlanması, yüklenmesi ve boşaltılması
Enerji Verimliliği (ENE)	Enerji verimliliği ve entegre rafineri yönetimi
Büyük Yakma Tesisleri (LCP)	Konvansiyonel ve ticari yakıtların yanması
Yüksek Hacimli İnorganik Kimyasallar - Amonyak, Asit ve Gübre Sanayiileri (LVIC-AAF)	Buhar reformasyonu ve hidrojen saflaştırma
Yüksek Hacimli Organik Kimya Sanayii (LVOC)	Eterleşme prosesi (MTBE, ETBE ve TAME üretimi)
Atık Yakma (WI)	Atık yakma
Atık Arıtma (WT)	Atık arıtma
Genel İzleme İlkeleri (MON)	Hava ve suya yayılan emisyonları izleme

GENEL DEĞERLENDİRMELER

Bu MET çıkarımlarında sıralanan ve açıklanan teknikler normatif olmadıkları gibi, tamamen kapsamlı da değildirler. En azından eşdeğer düzeyde çevre korumasının sağlanmasını teminen diğer teknikler kullanılabilir.

Bu MET çıkarımları, aksi belirtilmedikçe genel olarak uygulanırlar.

Havaya yayılan emisyonlar için ortalama süreler ve referans koşullar

Aksi belirtilmedikçe, bu MET çıkarımlarında yer verilen havaya yayılan emisyonlar bakımından mevcut en iyi tekniklerle (MET-AEL) ilişkili olan emisyon düzeyleri, yayılan maddenin şu standart koşullarda atık gaz hacmi başına düşen kütlesi cinsinden ifade edilen yoğunluklara atıf yapar: kuru gaz; 273,15 K sıcaklık ve 101,3 kPa basınçta.

Sürekli ölçümler için	MET-AEL, bir aylık dönemde ölçülen bütün geçerli saatlik ortalama değerlerin ortalaması olan aylık ortalama değerlere atıf yapar
Periyodik ölçümler için	MET-AEL, en az 30'ar dakikalık üç adet küçük numunenin ortalama değerine atıf yapar

Yanma, katalitik parçalama prosesleri ve atık gaz kükürt geri kazanım üniteleri ile ilgili olarak, oksijen referans koşulları Tablo 5.1'de verilmektedir.

Tablo 5.1: Havaya yayılan emisyonlar bakımından MET-AEL referans koşulları

Faaliyetler	Birim	Oksijen referans koşulları
Gaz türbinleri ve motorları haricinde akar yakıt veya gaz yakıt kullanılan yanma ünitesi	mg/Nm ³	Hacmen %3 oksijen
Katı yakıt kullanılan yanma ünitesi	mg/Nm ³	Hacmen %6 oksijen
Gaz türbinleri (kombine çevrim gaz türbinleri - CCGT dahil olmak üzere) ve motorları	mg/Nm ³	Hacmen %15 oksijen
Katalitik parçalama prosesi (rejeneratör)	mg/Nm ³	Hacmen %3 oksijen
Atık gaz kükürt geri kazanım ünitesi ⁽¹⁾	mg/Nm ³	Hacmen %3 oksijen
⁽¹⁾ MET 58'in uygulanması durumunda.		

Emisyonların yoğunluğunun referans oksijen düzeyine dönüştürülmesi

Emisyonların yoğunluğunun referans oksijen düzeyinde hesaplanması formülü (bkz. Tablo 5.1) aşağıda gösterilmektedir.

$$E_R = \frac{21 - O_R}{21 - O_M} \times E_M$$

Burada:

E_R (mg/Nm³): emisyonların referans oksijen düzeyine göre düzeltilen

yoğunluğu O_R ($\% v/v$): referans oksijen düzeyi

E_M (mg/Nm³): ölçülen oksijen düzeyine atıfla emisyonların yoğunluğu

O_M ($\% v/v$): ölçülen oksijen düzeyi.

Suya yayılan emisyonlar için ortalama süreler ve referans koşullar

Aksi belirtilmedikçe, bu MET çıkarımlarında yer verilen suya yayılan emisyonlar bakımından mevcut en iyi tekniklerle (MET-AEL) ilişkili olan emisyon düzeyleri, mg/l cinsinden ifade edilen yoğunluk değerlerine atıf yapar (suyun hacmi başına yayılan maddelerin kütlesi).

Aksi belirtilmedikçe, MET-AEL ile ilgili ortalama süreler aşağıdaki gibidir:

Günlük ortalama	Debiyle orantılı birleşik numune olarak ya da debi kararlılığının yeterli olduğunun kanıtlanması koşuluyla zamanla orantılı numune olarak ele alınması durumunda 24 saatlik numune alma süresinin ortalaması
Yıllık/Aylık ortalama	Bir yıl/ay içinde elde edilen ve günlük debilere göre ağırlıklandırılan günlük ortalamaların tamamının ortalaması

TANIMLAR

Bu MET çıkarımlarının amacına uygun olarak, aşağıdaki tanımlar kullanılmaktadır:

Kullanılan terim	Tanım
Birim	Spesifik bir proses faaliyetinin yürütüldüğü tesis segmenti/alt bölümüdür
Yeni birim	Bu MET çıkarımlarının yayınlanmasının ardından tesis sahasında izin verilen ilk birimdir ya da ardından bu MET çıkarımlarının yayınlanmasının ardından tesisin mevcut temelleri üzerindeki birimin tamamen yerini alan birimdir
Mevcut birim	Yeni birim olmayan birimdir
Proses çıkış gazı	Aritılması gereken bir prosesten açığa çıkan ve toplanan gazdır; ör. asit gazı giderme biriminde ve kükürt geri kazanım bitiminde (SRU)
Baca gazı	Genellikle yanma şeklindeki oksitleme adımından sonda birimden çıkan çürük gazdır (ör. rejeneratör, Claus birimi)
Artık gaz	SRU'dan (çoğunlukla Claus prosesi) kaynaklanan çürük gazın genel adıdır
VOC	2010/75/EU Yönergesinin 3(45) Maddesinde tanımlanan uçucu organik bileşiklerdir
NM VOC	Metan hariç VOC'dir
Diffüz VOC emisyonu	Bacalar gibi spesifik emisyon noktalarından salınmayan kanalizasyon edilmemiş VOC emisyonlarıdır. Bunlar, 'alan' kaynaklarından (ör. tanklar) veya 'nokta' kaynaklarından (ör. boru flanşları) ortaya çıkabilirler.
NO ₂ olarak ifade edilen NO _x	Azot oksit (NO) ile azot dioksit (NO ₂) NO ₂ olarak ifade edilen toplamıdır.
SO ₂ olarak ifade edilen SO _x	Kükürt dioksit oksit (SO ₂) ile kükürt trioksit (SO ₃) SO ₂ olarak ifade edilen toplamıdır.
H ₂ S	Hidrojen sülfürdür. Karbonil sülfür ve merkaptan hariçtir.
HCl olarak ifade edilen hidrojen klorür	HCl olarak ifade edilen bütün gaz klorürlerdir.
HF olarak ifade edilen hidrojen florür	HF olarak ifade edilen bütün hidrojen florürlerdir.
FCC birimi	Sıvı katalitik parçalama: büyük hidrokarbon moleküllerini daha hafif molekülleri halinde parçalamak için usu ve katalizör kullanılarak ağır hidrokarbonların yükseltilmesini amaçlayan dönüştürme prosesidir.
SRU	Kükürt geri kazanım birimidir. Madde 5.20.3'te verilen tanıma bkz.
Rafineri yakıtı	Ham petrolün rafine edilmesindeki damıtma ve dönüştürme adımlarından açığa çıkan katı, sıvı veya gaz haldeki yanıcı malzemedir. Örnekleri arasında rafineri yakıt gazı (RFG), sentez gazı ve rafineri yağları, petrol koku bulunur.
RFG	Rafineri yakıt gazı: damıtma veya dönüştürme birimlerinden elde edilen ve yakıt olarak kullanılan çıkış gazlarıdır.
Yanma birimi	Kazanlar (CO kazanları hariç), fırınlar ve gaz türbinleri gibi rafineri sahasında enerji üretimi amacıyla rafineri gazlarını tek başına veya başka yakıtlarla birlikte yeken birimdir.
Sürekli ölçüm	Sahaya kalıcı olarak montajı yapılan 'otomatik ölçüm sisteminin' (AMS) veya 'sürekli emisyon izleme sisteminin' (CEMS) kullanıldığı ölçümdür
Periyodik ölçüm	Manüel veya otomatik referans yöntemleri kullanılarak, ölçülen büyüklüğün belirtilen zaman aralıklarında tayinidir.
Havaya yayılan emisyonların dolaylı izlemesi	İndikatör parametrelerin (besleme/yakıttaki O ₂ muhtevası, kükürt veya azot muhtevası gibi) ölçümlerinin uygun bir kombinasyonu yoluyla elde edilen bir kirleticinin baca gazındaki emisyon yoğunluğunun tahmini, hesaplamaları ve periyodik baca ölçümleridir. Yakıttaki C muhtevasına dayalı emisyon oranlarının kullanımı, dolaylı izlemeye örnektir. Diğer bir dolaylı izleme örneği ise PEMS kullanımıdır.

Kullanılan terim	Tanım
Öngörücü Emisyon izleme sistemi (PEMS)	Bir kirleticinin; bir emisyon kaynağının bir dizi sürekli izlenen proses parametresi (ör. yakıt gazı tüketimi, hava/yakıt oranı) veya besleme kalitesi verileri (ör. kükürt muhtevası) ile olan ilişkisine dayalı olarak emisyon yoğunluğunun belirlendiği sistemdir
Uçucu sıvı hidrokarbon bileşikleri	Reid buhar basıncının (RVP) 4 kPa'dan fazla olduğu nafta ve aromatikler gibi petrol türevleridir
Geri kazanım oranı	Buhar geri kazanım birimine (VRU) aktarılan buharlardan geri kazanılan NMVOC yüzdesidir

5.1 Madeni yağ ve gaz arıtımına ilişkin genel MET çıkarımları

Madde 5.2 ila 5.19'da belirtilen prosese özgü MET çıkarımları, bu maddede belirtilen genel MET çıkarımlarına ilaveten uygulanır.

5.1.1 Çevre yönetimi sistemleri

MET 1. Madeni yağ ve gazın artırılması ile ilgili olarak tesislerin genel çevresel performansının iyileştirilmesi amacıyla, MET'in hedefi aşağıdaki özelliklerin tamamını haiz olan bir çevre yönetim sisteminin (ÇYS) uygulanması ve bu sisteme bağlı kalınmasıdır:

- i. Üst yönetim de dahil olmak üzere, yönetimin taahhüdü,
- ii. Yönetim tarafından tesisin sürekli olarak iyileştirilmesini de kapsayacak olan çevre politikası tanımı,
- iii. Gereken prosedürlerin, hedeflerin ve amaçların finansal planlama ve yatırım ile birlikte planlanması ve belirlenmesi,
- iv. Prosedürlerin, aşağıdakilere özellikle dikkat edilerek yürütülmesi:
 - (a) Yapı ve sorumluluk
 - (b) Eğitim, farkındalık ve yeterlik
 - (c) İletişim
 - (d) Çalışan katılımı
 - (e) Dokümantasyon
 - (f) Etkili proses kontrolü
 - (g) Bakım programları
 - (h) Acil durumlara hazırlık ve müdahale
 - (i) Çevre mevzuatına olan uygunluğun korunması.
- v. Aşağıdaki hususlara özellikle dikkat edilerek performansın kontrol edilmesi ve düzeltici önlem alınması:
 - (a) İzleme ve ölçme (ayrıca Genel İzleme İlkeleri hakkındaki referans belgeye de bkz.)
 - (b) Düzeltici ve önleyici tedbir
 - (c) Kayıtların tutulması
 - (d) ÇYS'nin planlanan düzenlemelere uygun olup olmadığını ve uygun şekilde uygulanıp uygulanmadığını belirlemek amacıyla bağımsız (uygulanabilir olduğunda) iç ve dış denetimin yapılması
- vi. ÇYS'nin kesintisiz uygunluğunun, yeterliliğinin ve etkililiğinin üst yönetimce gözden geçirilmesi,
- vii. Daha temiz teknolojilerin geliştirilmesinin takibi,
- viii. Yeni bir tesisin tasarlanması aşamasında ve işletim süresinin tamamında tesisin nihai olarak devreden çıkarılmasından kaynaklanan çevresel etkilerin göz önünde tutulması,
- ix. Karşılaştırmalı sektörel değerlendirmelerin düzenli olarak yapılması.

Uygulanabilirlik

ÇYS'nin kapsam (ör. ayrıntı düzeyi) ve niteliği (ör. standartlaştırılmış veya standartlaştırılmamış) tesisin nitelik, ölçek ve karmaşıklığı ile ve ortaya koyabileceği çevresel etkilerin aralığı ile genel olarak ilişkili olacaktır.

5.1.2 Enerji verimliliği

MET 2. Enerjinin verimli olarak kullanılması amacıyla, MET kapsamında aşağıda verilen tekniklerin uygun kombinasyonundan yararlanılmalıdır:

Teknik	Açıklama
i. Tasarım teknikleri	
a. Pinch analizi	Proseslerin enerji tüketimini en aza düşürmek amacıyla termodinamik hedeflerin sistematik hesaplamasına dayandırılan metodolojidir. Sistem tasarımları toplamının değerlendirilmesinde araç olarak kullanılır.
b. Isı entegrasyonu	Proses sistemlerinin ısı entegrasyonu, çeşitli proseslerde ihtiyaç duyulan ısıнын büyük bölümünün ısıtılacak akımlar ile soğutulacak akımlar arasında ısı değişimi yapılması yoluyla elde edilmesini sağlar
c. Isı ve enerji geri kazanımı	Enerji geri kazanımı cihazlarının kullanımı, ör.: - Atık ısı brülörleri - FCC birimindeki genleştirici/enerji geri kazanımı - Atık ısıнын kent ısıtmasında kullanımı
ii. Proses kontrolü ve bakımı teknikleri	
a. Proses optimizasyonu	İşlenen besleme malzemesinin tonu başına düşen yakıt tüketimini azaltmak amacıyla otomatik kontrollü yanma; genellikle fırın verimini artırmak için ısı entegrasyonu ile kombine edilir
b. Buhar tüketiminin yönetimi ve azaltılması	Buhar tüketimini azaltmak ve kullanımını optimize etmek için tahliye vanası sistemlerinin sistematik haritalaması
c. Karşılaştırmalı enerji değerlendirmesi	En iyi uygulamalardan dersler çıkararak sürekli iyileştirmenin sağlanması amacıyla sıralama ve karşılaştırmalı değerlendirme faaliyetlerine katılım
iii. Enerji verimine sahip üretim teknikleri	
a. Kombine ısı ve enerji kullanımı	Aynı yakıttan ısıнын (ör. buhar) ve elektrik enerjisinin birlikte üretimi (veya ortak üretimi) için tasarlanan sistem
b. Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrimi (IGCC)	Amacı, farklı yakıt türlerinden (ör. ağır akaryakıt veya kok) yüksek verimli dönüşüm ile buhar, hidrojen (isteğe bağlı) ve elektrik enerjisini üretilmesi olan tekniktir

5.1.3 Katı malzemelerin depolama ve elleçlemesi

MET 3. Tozlu malzemelerin depolamasından ve elleçlemesinden kaynaklan toz emisyonlarını önlemek veya bunun mümkün olmaması halinde azaltmak amacıyla MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır:

- Dökme toz malzemelerin, toz azaltımı sistemi (ör. Kumaş filtre) ile mücehhez kapalı silolarda depolanması,
- İnce malzemelerin kapalı kaplarda veya mühürlü torbalarda depolanması,
- Kaba tozlu malzeme yığınlarının ıslak tutulması, yüzeyin kabuk tabakası oluşturan ajanlarla stabilizasyonu veya yığınların örtü altında depolanması ve
- Yol temizleme araçlarının kullanılması.

5.1.4 Havaya yayılan emisyonları ve kilit proses parametrelerini izleme

MET 4. MET'in amacı, en azından aşağıda açıklanan sıklıkla ve EN standartları uyarınca izleme tekniklerinden yararlanarak havaya yayılan emisyonların izlenmesidir. EN standartlarının mevcut olmaması durumunda, MET kapsamında eşdeğer bilimsel nitelikteki verileri sağlayan ISO, ulusal veya diğer uluslararası standartlar kullanılır.

Açıklama	Proses birimi	Minimum sıklık	İzleme tekniği
i. SO _x , NO _x ve toz emisyonları	Katalitik parçalama	Sürekli ⁽¹⁾ ⁽²⁾	Doğrudan ölçüm
	≥ 100 MW ⁽³⁾ yanma birimleri ile kalsinasyon birimleri	Sürekli ⁽¹⁾ ⁽²⁾	Doğrudan ölçüm ⁽⁴⁾
	50 ila 100 MW ⁽³⁾ yanma birimleri	Sürekli ⁽¹⁾ ⁽²⁾	Doğrudan ölçüm veya dolaylı izleme
	<50 MW yanma birimleri ⁽³⁾	Yılda bir kez ve anlamlı yakıt değişiklikleri sonrasında ⁽⁵⁾	Doğrudan ölçüm veya dolaylı izleme
	Kükürt geri kazanım birimleri (SRU)	Yalnızca SO ₂ için sürekli ⁽²⁾	Doğrudan ölçüm veya dolaylı izleme ⁽⁶⁾
ii. NH ₃ emisyonları	SCR veya SNCR ile mücehhez tüm birimler	Sürekli	Doğrudan ölçüm
iii. CO emisyonları	≥ 100 MW katalitik parçalama ve yanma birimleri ⁽³⁾	Sürekli	Doğrudan ölçüm
	Diğer yanma birimleri	6 ayda bir ⁽⁵⁾	Doğrudan ölçüm
iv. Metal emisyonları: Nikel (Ni), Antimon (Sb) ⁽⁷⁾ , Vanadyum (V)	Katalitik parçalama	6 ayda bir ve birimde anlamlı değişiklikler yapılması sonrasında ⁽⁵⁾	İnce tanelerdeki ve yakıttaki metal muhtevasına dayalı olarak doğrudan ölçüm veya analiz
	Yanma birimleri ⁽⁸⁾		
v. Poliklorlu dibenzodioxinlerin/furanların (PCDD/F) emisyonları	Katalitik dönüştürücü	Hangisi daha uzun ise, yılda bir kez ya da her rejenerasyonda bir kez	Doğrudan ölçüm

- (1) SO₂ emisyonlarının sürekli ölçümünün yerine, eşdeğer düzeyde doğru sonucun alındığının gösterilebildiği, yakıtın veya beslenen malzemenin kükürt muhtevasının ölçümlerine dayalı hesaplamalar kullanılabilir.
- (2) SO_x ile ilgili olarak, yalnızca SO₂'in sürekli ölçümü yapılırken, SO₃ yalnızca periyodik olarak ölçülür (ör. SO₂ izleme sisteminin kalibrasyonu sırasında).
- (3) Emisyonların açığa çıktığı baca ile bağlantılı olan tüm yanma birimlerinin toplam anma ısı girişi atfı yapar.
- (4) Veya SO_x'in doğrudan izlemesi.
- (5) Bir yıllık sürenin ardından eğer veri serisi yeterli kararlılığı açıkça ortaya koyuyorsa, izleme sıklıkları uyarlanabilir.
- (6) SRU verimine ilişkin ölçüm uygunluğunun periyodik (ör. iki yılda bir) yapılan tesis performansı testlerine dayandırılması şartıyla, SRU'dan alınan SO₂ emisyonları ölçümlerinin yerine sürekli malzeme dengesi veya diğer ilgili proses parametresi izlemesi kullanılabilir.
- (7) Antimon (Sb), proseste Sb enjeksiyonundan yararlanılması (ör. metal edilginleştirilmesi için) durumunda yalnızca katalitik parçalama birimlerinde izlenir.
- (8) Yalnızca gaz yakıtların yakıldığı yanma birimleri hariçtir.

MET 5. MET'nin amacı, uygun teknikleri kullanarak ve en azından aşağıda belirtilen sıklıklarda katalitik parçalamada ve yanma birimlerinde kirletici emisyonları ile bağlantılı olan ilgili proses parametrelerinin ölçülmesidir.

Açıklama	Minimum sıklık
Kirletici emisyonları ile bağlantılı parametrelerin izlenmesi, ör. baca gazındaki O ₂ muhtevası ile yakıt veya beslenen malzemedeki N ve S muhtevası ⁽¹⁾	O ₂ muhtevası için sürekli. N ve S muhtevası için, anlamlı yakıt/beslenen malzeme değişikliklerine dayalı sıklıkta periyodik olarak.
(1) Yakıtta veya beslenen malzemedeki N ve S izlemesi, NO _x ve SO ₂ ile ilgili olarak bacada sürekli ölçüm yapılması durumunda gerekmebilir.	

MET 6. MET'nin amacı, aşağıdaki teknikleri kullanarak tüm sahada havaya yayılan difüz VOC emisyonların izlenmesidir:

- Kilit ekipmanlar için korelasyon eğrileri ile bağlantılı koku alma yöntemleri,
- Optik gaz görüntüleme teknikleri,
- Ölçümlerle periyodik olarak (ör. İki yılda bir) doğrulanan emisyon faktörlerine dayalı olarak kronik emisyonların hesaplamaları.

Diferansiyel absorpsiyon ışığı tespiti ve konumlaması (DIAL) veya solar okültasyon akması (SOF) gibi optik absorpsiyona dayalı tekniklerle saha emisyonlarının düzenli olarak taranması ve nicelleştirilmesi faydalı bir tamamlayıcı tekniktir.

Açıklama

Bkz. Madde 5.20.6.

5.1.5 Atık gaz arıtma sistemlerinin işletilmesi

MET 7. Havaya yayılan emisyonların engellenmesi veya azaltılması için MET'in amacı, yüksek kullanılabilirlik oranına ve optimum kapasiteye sahip olan asit gazı giderme birimlerinin, kükürt geri kazanım birimlerinin ve tüm diğer atık gaz arıtma sistemlerinin işletilmesidir.

Açıklama

Spesifik işletme koşulları için özel prosedürler tanımlanabilir. Özellikle de:

- Çalıştırma ve durdurma operasyonları sırasında,
- Sistemlerin düzgün çalışmasına engel olabilecek diğer durumlar sırasında (ör. Birimlerin ve/veya atık gaz arıtma sisteminin düzenli ve olağanüstü bakım çalışmaları ve temizlik işlemleri),
- Atık gaz arıtma sisteminin tam kapasitede çalışmasına engel olacak şekilde yetersiz atık gaz akışı veya sıcaklığı durumunda.

MET 8. Seçkili tezgensel indirgeme (SCR) veya seçkili tezgensel olmayan indirgeme (SNCR) tekniklerinin uygulanması durumunda havaya yayılan amonyak (NH₃) emisyonlarını engellemek veya azaltmak için MET'in amacı, tepkimemiş NH₃ emisyonlarının sınırlandırılması için SCR veya SNCR atık gaz arıtma sistemlerinin uygun işletme koşullarının sürdürülmesidir.

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.2.

Tablo 5.2: SCR veya SNCR tekniklerinin kullanıldığı durumda yanma veya proses birimi için havaya yayılan amonyak (NH₃) emisyonları için MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
NH ₃ olarak ifade edilen amonyak	<5 – 15 ⁽¹⁾ ⁽²⁾
(1) Aralığın daha yüksek olan ucu, daha yüksek NO _x yoğunlukları, daha yüksek NO _x indirgeme oranları ve katalizörün yaşlanması ile ilişkilidir.	
(2) Aralığın daha düşük olan ucu, SCR tekniğinin kullanımı ile ilişkilidir.	

MET 9. Acı su buharı sıyırma biriminin kullanıldığı durumda havaya yayılan emisyonları önlemek ve azaltmak için MET'nin amacı, bu birimden gelen asit çıkış gazlarını SRU'ya veya eşdeğer gaz arıtma sistemine yönlendirmektir.

Artırılmamış acı su sıyırma gazlarının doğrudan yakılması MET değildir.

5.1.6 Suya karışan emisyonların izlenmesi

MET 10. MET'in amacı, en azından Tablo 5.3'te açıklanan sıklıkla ve EN standartları uyarınca izleme tekniklerinden yararlanarak suya karışan yayılan emisyonların izlenmesidir. EN standartlarının mevcut olmaması durumunda, MET kapsamında eşdeğer bilimsel nitelikteki verileri sağlayan ISO, ulusal veya diğer uluslararası standartlar kullanılır.

5.1.7 Suya karışan emisyonlar

MET 11. Su tüketiminin ve kontamine su hacminin azaltılması için MET'in amacı, aşağıda verilen tekniklerin tamamının kullanılmasıdır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Su buharı entegrasyonu	Örnek olarak özellikle ham petrolün tuzdan arındırılmasında kullanılmak üzere soğutmadan, yoğunlaşma sıvılarından kaynaklanan su akımlarının dahili olarak yeniden kullanılması öncesinde birim düzeyinde üretilen proses suyunun azaltılması.	Genel olarak yeni birimler için uygulanır. Mevcut birimler ile ilgili olarak, uygulanırılık için birimin veya tesisin tamamen yeniden inşası gerekebilir.
ii. Kontamine su akımlarının ayrıştırılması amacıyla su ve drenaj sistemi	Her akımın, örnek olarak açığa çıkan acı suyu (damıtma, parçalama, koklaştırma birimlerinden, vs.) sıyırma birimi gibi uygun ön arıtma yönlendirmek suretiyle uygun olduğu şekilde arıtıldığı su yönetiminin optimizasyonu için endüstriyel saha tasarlanması.	Genel olarak yeni birimler için uygulanır. Mevcut birimler ile ilgili olarak, uygulanırılık için birimin veya tesisin tamamen yeniden inşası gerekebilir.
iii. Kontamine olmayan su akımlarının (ör. açık devre soğutma, yağmur suyu) ayrıştırılması	Kontamine olmayan suyun genel atık su arıtımına gönderilmemesi ve bu tip akımın muhtemel yeniden kullanımının ardından ayrı bir tahliyenin sağlanması amacıyla yönelik tasarım	Genel olarak yeni birimler için uygulanır. Mevcut birimler ile ilgili olarak, uygulanırılık için birimin veya tesisin tamamen yeniden inşası gerekebilir.
iv. Döküntü ve sızıntıların önlenmesi	Sızıntılar, bariyer kayıpları, vs. gibi özel durumların yönetilmesi için gerekmesi halinde performansların muhafaza edilmesi amacıyla özel prosedürlerin ve/veya geçici ekipmanların kullanımını da içeren uygulamalar.	Genel olarak uygulanabilir.

MET 12. Alıcı su kütesine atıksu deşarjındaki kirletici yüklerinin emisyon yükünü azaltmak amacıyla, MET kapsamında aşağıda verilen tekniklerin tamamından yararlanılması yoluyla çözünebilir ve çözünmeyen kirletici maddelerin giderilmesi gerekmektedir.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Petrolün geri kazanımını sağlayarak çözünmeyen maddelerin giderilmesi	Bkz. Madde 5.21.2	Genel olarak uygulanabilir
ii. Askıdaki katıların ve dağıntı petrolün geri kazanımını sağlayarak çözünmeyen maddelerin giderilmesi	Bkz. Madde 5.21.2	Genel olarak uygulanabilir
iii. Biyolojik arıtma ve durultma da dahil olmak üzere çözünebilir maddelerin giderilmesi	Bkz. Madde 5.21.2	Genel olarak uygulanabilir

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.3.

MET 13. Organik maddelerin ve azotun ileri düzeyde giderilmesinin gerekmesi halinde, MET kapsamında Madde 5.21.2'de açıklanan ilave arıtma adımlarından yararlanır.

Tablo 5.3: Madeni yağın rafine edilmesinden kaynaklanan doğrudan atık su deşarjları bağlamındaki MET ile ilişkili emisyon düzeyleri ve MET ile ilişkili izleme sıklıkları⁽¹⁾

Parametre	Birim	MET-AEL (yıllık ortalama)	İzleme ⁽²⁾ sıklığı ve analitik yöntem (standart)
Hidrokarbon yağ indeksi (HOİ)	mg/l	0,1 – 2,5	Günlük EN 9377- 2 ⁽³⁾
Toplam askıdaki katılar (AKM)	mg/l	5 – 25	Günlük
Kimyasal oksijen gereksinimi (KOİ) ⁽⁴⁾	mg/l	30 – 125	Günlük
BOİ ₅	mg/l	MET-AEL yok	Haftalık
Toplam azot ⁽⁵⁾ , N olarak ifade edilmektedir	mg/l	1 – 25 ⁽⁶⁾	Günlük
Kurşun, Pb olarak ifade edilmektedir	mg/l	0,005 – 0,030	Üç ayda bir
Kadmiyum, Cd olarak ifade edilmektedir	mg/l	0,002 – 0,008	Üç ayda bir
Nikel, Ni olarak ifade edilmektedir	mg/l	0,005 – 0,100	Üç ayda bir
Cıva, Hg olarak ifade edilmektedir	mg/l	0,000 1 – 0,001	Üç ayda bir
Vanadyum	mg/l	MET-AEL yoktur	Üç ayda bir
Fenol İndeksi	mg/l	MET-AEL yoktur	Aylık EN 14402
Benzen, tolüen, etilbenzen, ksilen (BTEX)	mg/l	Benzen: 0,001 – 0,050 T, E, X için MET-AEL yoktur	Aylık

(1) Gaz arıtma tesislerinden kaynaklanan atıksu için parametrelerin ve numune alma sıklıklarının tamamı geçerli değildir.

(2) 24 saatlik numune alma süresinde alınan debiyle orantılı birleşik numuneye ya da debi kararlılığının yeterli olduğunun kanıtlanması koşuluyla zamanla orantılı numuneye atıf yapar.

(3) Mevcut yöntemden EN 9377-2'ye geçiş yapılması için uyum süresi gerekebilir.

(4) Yerinde korelasyonun mevcut olması durumunda, KOİ'nin yerini TOC alabilir. KOİ ve TOC arasındaki korelasyon durum bazında ve etrafıca incelenmelidir. Çok zehirli bileşiklerin kullanımı gerektirmiyor olması nedeniyle TOC izlemesi tercih edilen seçenektir.

(5) Toplam azotun toplam Kjeldahl azot (TKN), nitratlar ve nitritler olması durumunda.

(6) Nitrifikasyon/nitrat giderme kullanıldığında, 15 mg/l'nin altındaki düzeyler elde edilebilmektedir.

5.1.8 Atık üretimi ve yönetimi

MET 14. Atık üretiminin önlenmesi veya bunun mümkün olmaması halinde azaltılması için MET'nin amacı, atığın öncelik sırasıyla yeniden kullanım, geri dönüşüm, geri kazanım veya bertaraf için hazırlanmasını sağlayan bir atık yönetimi planının benimsenmesi ve uygulanmasıdır.

MET 15. Arıtılacak veya bertaraf edilecek olan çamur miktarının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Çamur ön arıtması	Hacmin düşürülmesi ve ayırma ekipmanlarından geri kazanım için son arıtma öncesinde (ör. akışkan yataklı fırın) çamurlar susuzlaştırılır ve/veya yağ giderimi yapılır (ör. santrifüjlü dekantörler veya buharlı kurutucular ile)	Genel olarak uygulanabilir
ii. Çamurun proses birimlerinde yeniden kullanımı	Belirli çamur türleri (ör. yağlı çamur), sahip oldukları petrol muhtevası nedeniyle besleme sürecinin parçası olarak birimlerde işlemden geçirilebilir (ör. koklaştırma)	Uygulanabilirlik durumu, uygun arıtma ile birimlerde işlenmeye yönelik gereklilikleri karşılayabilen çamurlarla sınırlıdır

MET 16. Kullanılan katı katalizör atığının açığa çıkmasının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama
i. Kullanılan katı katalizör yönetimi	Geri kazanımları veya saha dışındaki tesislerde yeniden kullanımları için katalizör olarak kullanılan malzemelerin planlı ve güvenli kullanımı (ör. yükleniciler tarafından). Bu operasyonlar, kullanılan katalizörün türüne ve prosese bağlıdır.
ii. Katalizörün çamurlu dekantör yağından giderilmesi	Proses birimlerinden (ör. FCC birimi) kaynaklanan ve dekantörden geçirilmiş olan yağ çamurunda yüksek yoğunluklu ince katalizör taneleri bulunabilmektedir. Bu ince tanelerin, dekantörden geçen petrolün hammadde olarak yeniden kullanımı öncesinde ayrıştırılması gerekir.

5.1.9 Gürültü

MET 17. Gürültünün önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır:

- Çevresel gürültü değerlendirmesinin yapılması ve yerel çevreye uygun olan gürültü yönetimi planının formülasyonu,
- Gürültülü ekipmanların/operasyonların ayrı bir yapıda/birimde çevrenmesi,
- Gürültü kaynağını kapatmak için setlerin kullanılması ve
- Gürültüden korunma duvarlarının kullanılması.

5.1.10 Entegre rafineri yönetimine ilişkin MET çıkarımları

MET 18. VOC emisyonlarının önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki teknikler uygulanır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
I. Tesis tasarımıyla ilgili teknikler	i. potansiyel emisyon kaynaklarının sayısını sınırlamak ii. içsel proses çevreleme özneliklerini azamiye çıkarmak iii. yüksek entegrasyon kabiliyetine sahip ekipmanları seçmek iv. sızıntı yapması muhtemel olan bileşenlere erişilmesini sağlayarak izleme ve bakım faaliyetlerini kolaylaştırmak	Uygulanabilirliği mevcut ekipmanlarla sınırlı olabilir
II. Tesisin kurulum ve devreye alma işlemleriyle ilgili teknikler	i. iyi tanımlanmış inşaat ve montaj prosedürleri ii. tesis kurulumunun proje gerekliliklerine uygun olarak yapıldığından emin olunması amacıyla titiz devreye alma ve devir-teslim prosedürleri	Uygulanabilirliği mevcut ekipmanlarla sınırlı olabilir
I. Tesis işletimiyle ilgili teknikler	Sızıntı yapan bileşenleri tespit etmek ve bu sızıntıları onarmak amacıyla riske dayalı sızıntı tespit ve onarım (LDAR) programının kullanımı. Bkz. Madde 5.20.6	Genel olarak uygulanabilir

5.2 Alkilasyon prosesine ilişkin MET çıkarımları

5.2.1 Hidroflorik asitli alkilasyon prosesi

MET 19. Hidroflorik asit alkilasyonu prosesinden havaya hidroflorik asit (HF) emisyonlarının yayılmasını önlenmesi için MET'nin amacı, sıvılaştırılmayan gaz akımlarını alev bacasına sevk öncesinde arıtmak amacıyla alkali çözeltiyle ıslak yıkamadan geçirmektir.

Açıklama

Bkz. Madde 5.20.3.

Uygulanabilirlik:

Bu teknik genel olarak uygulanabilir. Hidroflorik asidin tehlikeli doğasına uygun güvenlik gereklilikleri göz önünde tutulmalıdır.

MET 20. Hidroflorik asitli alkilasyonu prosesinden suya yayılan emisyonların azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerin kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Çökeltme/nötralizasyon adımı	Çökeltme (ör. kalsiyum veya alüminyum esaslı katkı maddeleriyle) veya nötralizasyon (atıksuyun potasyum hidroksit (KOH) ile dolaylı olarak nötrleştirildiği)	Genel olarak uygulanabilir. Hidroflorik asidin (HF) tehlikeli doğasına uygun güvenlik gereklilikleri göz önünde tutulmalıdır.
ii. Ayırıştırma adımı	Birinci adımda üretilen çözünmeyen bileşikler (ör. CaF_2 veya AlF_3) örneği çökeltme havuzunda ayırıştırılırlar	Genel olarak uygulanabilir

5.2.2 Sülfürik asitli alkilasyon prosesi

MET 21. Sülfürik asitli alkilasyon prosesinden suya yayılan emisyonların azaltılması için MET'nin amacı, kullanılan asidin rejenerasyonu yoluyla sülfürik asit kullanımını azaltmak ve atıksu arıtımına yönlendirme öncesinde bu proseste üretilen atıksuyu nötralize etmektir.

5.3 Baz yağı üretimi prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 22. Havaya ve suya baz yağı üretim proseslerinden yayılan tehlikeli madde emisyonlarının önlenmesi ve azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Çözücü geri kazanımının olduğu kapalı proses	Baz yağı imalatı (ör. ekstraksiyon, parafin giderme birimlerinde) sırasında kullanılmasının ardından çözücünün distilasyon ve sıyırma adımlarıyla geri kazanıldığı proses. Bkz. Madde 5.20.7	Genel olarak uygulanabilir
ii. Birden fazla etkiye sahip ekstraksiyonlu çözücü bazlı proses	Bariyer kaybının düşük olması için farklı buharlaştırma evrelerini içeren (ör. ikili veya üçlü etki) çözücü ekstraksiyonu prosesi	Genel olarak yeni birimlere uygulanır. Üç etkili prosesin kullanımı kirlenmeyen hammaddeler ile sınırlı olabilir.
iii. Daha az tehlikeli maddelerin kullanıldığı ekstraksiyon birimi prosesleri	Tesisin çözücü ekstraksiyonu prosesini daha az tehlikeli çözücü kullanımıyla gerçekleştirebilmesine yönelik tasarım (yeni tesisler) veya değişikliklerin (mevcut tesiste) uygulanması: örneğin furfural veya fenol ekstraksiyonunun n-metilpirrolidon (NMP) prosesine dönüştürülmesi	Genel olarak yeni birimlere uygulanır. Mevcut birimlerin başka bir çözücü bazlı prosese dönüştürülmesi; farklı fiziko-kimyasal özelliklerle ilgili durumlarda önemli değişiklikler gerekebilmektedir.
iv. Hidrojenleme esaslı katalitik prosesler	İstenmeyen bileşiklerin katalitik hidrojenleme vasıtasıyla dönüştürülmesine dayalı olan hidro-arıtma ile benzer prosesler. Bkz. Madde 5.20.3 (Hidro-arıtma)	Genel olarak yeni birimlere uygulanır

5.4 Bitüm üretimi prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 23. Bitüm üretimi prosesinden havaya yayılan emisyonların önlenmesi ve azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerin biri kullanılarak yukarıdaki gaz artırılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. 800 °C'nin üzerindeki yukarıda bulunan hazın ısıt oksitlemesi	Bkz. Madde 5.20.6	Genel olarak bitüm üfleme birimine uygulanabilir.
ii. Yukarıdaki gazın ıslak yıkaması	Bkz. Madde 5.20.3	Genel olarak bitüm üfleme birimine uygulanabilir.

5.5 Akışkan katalitik parçalama prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 24. Katalitik parçalama prosesinden (rejeneratör) havaya yayılan NO_x emisyonlarının önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

I. Aşağıda örnekleri verilen birincil veya prosesle ilgili teknikler:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
Proses optimizasyonu ve başlatıcıların veya katkı maddelerinin kullanımı		
i. Proses optimizasyonu	CO kazanının uygun tasarıma sahip olması kaydıyla ve tam yanma kipinde baca gazındaki fazla oksijenin azaltılması ve kısmi yanma kipinde CO kazanının hava kademelendirmesinin yapılması gibi NO _x oluşumunu azaltmayı hedefleyen işletme koşullarının veya uygulamalarının kombinasyonu	Genel olarak uygulanabilir
ii. Düşük-NO _x CO oksitleme başlatıcıları	Yalnızca seçici olarak CO'nun yanmasını başlatan ve ara maddeleri içeren azotun NO _x oksitlemesini engelleyen maddenin kullanılması: ör. platin dışındaki başlatıcılar	Yalnızca platin esaslı CO başlatıcıların yerini almak üzere tam yanma kipinde geçerlidir. Azami faydanın sağlanabilmesi için havanın rejeneratörde uygun dağılımı gerekebilir
iii. NO _x indirgemesi için spesifik katkı maddeleri	CO ile yapılan NO indirgemesini daha iyi hale getirmek amacıyla spesifik katalitik katkı maddelerinin kullanımı	Uygun tasarımda ve elde edilebilir oksijen fazlalığı ile yalnızca tam yanma kipinde uygulanabilir. Bakır esaslı NO _x indirgemesi katkı maddeleri gaz kompresörü kapasitesi ile sınırlı olabilir

II. İkincil veya boru çıkışı teknikleri, örneğin:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Seçici Katalitik indirgeme (SCR)	Bkz. Madde 5.20.2	Olası aşağı yönde cüruf akışını engellemek amacıyla SCR'nin yukarı akım yönünde ilave filtreleme gerekebilir. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yer varlığıyla sınırlı olabilir
ii. Seçici Katalitik olmayan indirgeme (SNCR)	Bkz. Madde 5.20.2	CO kazanları ile gerçekleşen kısmi yanma FCC'leri bakımından uygun sıcaklıkta yeterli kalma süresi gereklidir. Yardımcı kazanların olmadığı tam yanma FCC'leri bakımından düşük sıcaklık penceresiyle eşleştirme için ilave yakıt enjeksiyonu (ör. hidrojen) gerekebilir.
iii. Düşük sıcaklıkta oksitleme	Bkz. Madde 5.20.2	İlave yıkama kapasitesi gereksinimi. Ozon üretiminin ve bununla ilişkili risk yönetiminin uygun biçimde ele alınması gereklidir. İlave atık su arıtımı ihtiyacı ve bununla ilgili çapraz-medya etkileri (ör. nitrat emisyonları) ile sıvı oksijen teminindeki (ozon üretimi için) yetersizlik nedeniyle uygulama sınırlı olabilir. Tekniğin uygulanabilirliği, yer varlığıyla sınırlı olabilir

Tablo 5.4: Katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan NO_x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Birimin türü / yanma kipi	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
NO ₂ olarak ifade edilen NO _x	Yeni birim / tam yanma kipi	<30 – 100
	Mevcut birim / tam yanma kipi	<100 – 300 ⁽¹⁾
	Mevcut birim/kısmi yanma kipi	100 – 400 ⁽¹⁾
(1) Metal edilginleştirmede antimon (Sb) püskürtmesi kullanıldığında, 700 mg/Nm ³ düzeyine ulaşan NO _x açığa çıkabilir. Aralığın daha düşük olan ucu, SCR tekniği kullanılarak elde edilebilir.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

MET 25. Katalitik parçalama prosesinden (rejeneratör) havaya yayılan toz ve metal emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

I. Aşağıda örnekleri verilen birincil veya prosesle ilgili teknikler:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Aşınmaya dirençli katalizör kullanımı	Toz emisyonlarını azaltmak amacıyla aşınmaya ve parçalara ayrılmaya direnebilen katalizör maddesinin seçilmesi	Katalizörün etkinlik ve seçiciliğinin yeterli olması kaydıyla genel olarak uygulanabilir
ii. Düşük kükürtlü hammadde kullanımı (ör. hammadde seçimi veya hammaddenin hidro-arıtma işleminden geçirilmesiyle)	Birimin işlemesi muhtemel kaynaklar arasında, hammadde seçiminde düşük kükürtlü hammaddelere öncelik verilir. Hidro-arıtma işleminin amacı hammaddedeki kükürt, azot ve metal muhtevasının düşürülmesidir. Bkz. Madde 5.20.3	Yeterli miktarda düşük kükürtlü hammadde arzını, hidrojen üretimini ve hidrojen sülfür (H ₂ S) arıtma kapasitesini (ör. amin ve Claus birimleri) gerektirir.

II. İkincil veya boru çıkışı teknikleri, örneğin:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Elektrostatik çöktürücü (ESP)	Bkz. Madde 5.20.1	Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yer varlığıyla sınırlı olabilir
ii. Çok kademeli siklon ayırıcılar	Bkz. Madde 5.20.1	Genel olarak uygulanabilir
iii. Üçüncü kademe geri tepme filtresi	Bkz. Madde 5.20.1	Uygulanabilirliği sınırlı olabilir
iv. Islak yıkama	Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği kuru bölgelerle sınırlı olabilir ve arıtma yan ürünlerinin (ör. yüksek düzeyde tuz içeren atık su dahil olmak üzere) yeniden kullanılamadığı ve uygun biçimde bertaraf edilemediği durumda geçerlidir. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yer varlığıyla sınırlı olabilir

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.5.

Tablo 5.5: Katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan toz emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Birimin türü	MET-AEL (aylık ortalama) ⁽¹⁾ mg/Nm ³
Toz	Yeni birim	10 – 25
	Mevcut birim	10 – 50 ⁽²⁾
(1) CO kazanındaki ve gaz soğutucusundan kurum üfleme hariç tutulmuştur. (2) Aralığın daha düşük olan ucu, 4 alanlı ESP ile elde edilebilir.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

MET 26. Katalitik parçalama prosesinden (rejeneratör) havaya yayılan SO_x emisyonlarının önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

I. Aşağıda örnekleri verilen birincil veya prosesle ilgili teknikler:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Katalizör katkı maddelerini indirgeyen SO _x kullanımı	Rejeneratörden gelen kok ile ilişkili olan kükürdü reaktöre geri gönderen maddenin kullanılması. 5.20.3'te verilen açıklamaya bkz.	Rejeneratör koşulları tasarımı uygulanabilirliği sınırlayabilmektedir. Uygun hidrojen sülfür azaltımı kapasitesini gerektirmektedir (ör. SRU).
ii. Düşük kükürtlü hammadde kullanımı (ör. hammadde seçimi veya hammaddenin hidro-arıtma işleminden geçirilmesiyle)	Birimin işlemesi muhtemel kaynaklar arasında, hammadde seçiminde düşük kükürtlü hammaddelere öncelik verilir. Hidro-arıtma işleminin amacı hammaddedeki kükürt, azot ve metal muhtevasının düşürülmesidir. 5.20.3'te verilen açıklamaya bkz.	Yeterli miktarda düşük kükürtlü hammadde arzını, hidrojen üretimini ve hidrojen sülfür (H ₂ S) arıtma kapasitesini (ör. amin ve Claus birimleri) gerektirir.

II. İkincil veya boru çıkışı teknikleri, örneğin:

Teknikler	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Rejeneratif olmayan yıkama	Islak yıkama veya tuzlu su yıkaması Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği kuru bölgelerle sınırlı olabilir ve arıtma yan ürünlerinin (ör. yüksek düzeyde tuz içeren atık su dahil olmak üzere) yeniden kullanılmadığı ve uygun biçimde bertaraf edilemediği durumda geçerlidir. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yer varlığıyla sınırlı olabilir
ii. Rejeneratif yıkama	Genel olarak, ayırıcın yeniden kullanıldığı rejeneratif döngüde yan ürün olarak kükürt geri kazanımına imkan tanıyan özel bir SO _x soğurucu ayıraç (ör. soğurucu çözelti) kullanımı. Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirlik, rejenere edilen yan ürünlerin satılabilir oldukları durumla sınırlıdır. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, mevcut kükürt geri kazanımı kapasitesi ile ve ayrıca yer varlığıyla sınırlı olabilir

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.6.

Tablo 5.6: Katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan SO₂ emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Birimin/kipin türü	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
SO ₂	Yeni birim	≤ 300
	Mevcut birimler / tam yanma	<100 – 800 ⁽¹⁾
	Mevcut birimler/kısmi yanma	100 – 1200 ⁽¹⁾
(1) Düşük kükürtlü (ör. %<0,5 w/w) hammaddenin (veya hidro-arıtma) ve/veya yıkamanın seçilebildiği durumda, tüm yanma kiplerinde: MET-AEL aralığının üst ucu ≤600 mg/Nm ³ tür.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

MET 27. Katalitik parçalama prosesinden (rejeneratör) havaya yayılan karbonmonoksit (CO) emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Yanma operasyonu kontrolü	Bkz. Madde 5.20.5	Genel olarak uygulanabilir
ii. Karbonmonoksitli (CO) oksitleme başlatıcılarına sahip katalizörler	Bkz. Madde 5.20.5	Genel olarak sadece tam yanma kipinde uygulanabilir
iii. Karbonmonoksit (CO) kazanı	Bkz. Madde 5.20.5	Genel olarak sadece kısmi yanma kipinde uygulanabilir

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.7.

Tablo 5.7: Kısmi yanma kipi için katalitik parçalama prosesinde rejeneratörden havaya yayılan karbon monoksit emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Yanma kipi	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
CO olarak ifade edilen karbonmonoksit	Kısmi yanma kipi	≤ 100 ⁽¹⁾
(1) CO kazanı tam yükte çalışırken elde edilemeyebilir.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

5.6 Katalitik reformasyon prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 28. Katalitik reformasyon biriminden havaya yayılan poliklorlu dibenzodioksinlerin/furanların (PCDD/F) azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Katalizör başlatıcısı seçimi	Rejenerasyon sırasında poliklorlu dibenzodioksinlerin/furanların (PCDD/F) oluşmasını en aza düşürmek için katalizör başlatıcısı kullanımı. Bkz. Madde 5.20.7	Genel olarak uygulanabilir
ii. Rejenerasyon baca gazının arıtımı		
a. Adsorban yataklı rejenerasyon gazı geri dönüşümü döngüsü	Rejenerasyon adımının atık gazı, klorürleşmiş bileşikler gidermek için arıtılır (ör. dioksinler)	Genel olarak yeni birimlere uygulanır. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, mevcut rejenerasyon birimi tasarımına bağlı olabilir.
b. Islak yıkama	Bkz. Madde 5.20.3	Yarı-rejeneratif dönüştürücülere uygulanmaz
c. Elektrostatik çöktürücü (ESP)	Bkz. Madde 5.20.1	Yarı-rejeneratif dönüştürücülere uygulanmaz

5.7 Koklaştırma prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 29. Koklaştırma üretim proseslerinden havaya yayılan emisyonların azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır:

Aşağıda örnekleri verilen birincil veya prosesle ilgili teknikler:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. İnce kok tanelerinin toplanması ve geri dönüştürülmesi	Tam koklaştırma prosesinde (delme, elleçleme, kırma, soğutma, vs.) açığa çıkan ince kok tanelerinin sistematik olarak toplanması ve geri dönüştürülmesi	Genel olarak uygulanabilir
ii. MET 3 uyarınca kokun elleçlenmesi ve depolanması	Bkz. MET 3	Genel olarak uygulanabilir
iii. Kapalı üfleme sisteminin kullanılması	Kok tamburlarından basınç tahliyesi için tutma sistemi	Genel olarak uygulanabilir
iv. Rafineri yakıt gazının bileşiği olarak geri kazanım gazı (tamburun atmosfere açılması öncesindeki hava alma işlemi de dahil)	Yakma yerine RFG geri kazanımı amacıyla, alınan havanın kok tamburundan gaz kompresörüne taşınması. Fleksi-koklaştırma prosesi için, koklaştırma biriminden gelen gazın arıtımı öncesinde dönüştürme adımı (karbonil sülfürün (COS) H ₂ S'ye dönüştürülmesi için) gereklidir.	Mevcut birimler bakımından tekniklerin uygulanabilirliği, yer varlığıyla sınırlı olabilir

MET 30. Yeşil kokun kireçleştirme prosesinden havaya yayılan NO_x emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında seçkili tezgensel olmayan indirgeme (SNCR) kullanılır.

Açıklama: Bkz. Madde 5.20.2.

Uygulanabilirlik

SNCR tekniğinin uygulanabilirliği (özellikle de kalma süresi ve sıcaklık aralığı bakımından) kireçleştirme prosesinin özgülüğü nedeniyle kısıtlı olabilir.

MET 31. Yeşil kokun kireçleştirme prosesinden havaya yayılan SO_x emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Rejeneratif olmayan yıkama	Islak yıkama veya tuzlu sulu yıkama. Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği kuru bölgelerle sınırlı olabilir ve arıtma yan ürünlerinin (ör. yüksek düzeyde tuz içeren atık su dahil olmak üzere) yeniden kullanılamadığı ve uygun biçimde bertaraf edilemediği durumda geçerlidir. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yer varlığıyla sınırlı olabilir
ii. Rejeneratif yıkama	Genel olarak, ayıracın yeniden kullanıldığı rejeneratif döngüde yan ürün olarak kükürt geri kazanımına imkan tanıyan özel bir SO _x soğurucu ayıraç (ör. soğurucu çözelti) kullanımı. Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirlik, rejenere edilen yan ürünlerin satılabilir oldukları durumla sınırlıdır. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, mevcut kükürt geri kazanımı kapasitesi ile ve ayrıca yer varlığıyla sınırlı olabilir

MET 32. Yeşil kokun kireçleştirme prosesinden havaya yayılan toz emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerin kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Elektrostatik çöktürücü (ESP)	Bkz. Madde 5.20.1	Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yer varlığıyla sınırlı olabilir. Grafit ve anot kok kireçleştirme üretimi için uygulanabilirlik, kok partiküllerinin yüksek direnci nedeniyle sınırlı olabilir.
ii. Çok kademeli siklon ayırıcılar	Bkz. Madde 5.20.1	Genel olarak uygulanabilir.

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.8.

Tablo 5.8: Yeşil kokun kireçlestirmesi nedeniyle birimden havaya yayılan toz emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
Toz	10 – 50 ⁽¹⁾ ⁽²⁾
(1) Aralığın daha düşük olan ucu, 4 alanlı ESP ile elde edilebilir. (2) ESP'nin uygulanmadığı durumda 150 mg/Nm ³ düzeyine kadar değerler oluşabilir.	

İlgili izleme MET 4'tedir.

5.8 Tuz giderme prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 33. Su tüketimini ve tuz giderme prosesinden suya yayılan emisyonların azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Suyun geri kazanımı ve tuz giderme prosesinin optimizasyonu	Tuz gidericinin verimini yükseltmeyi ve yıkama suyu kullanımını azaltmayı (ör. alçak bıçaklı karıştırma cihazlarının, düşük su basıncının kullanımıyla) amaçlayan iyi tuz giderimi uygulamalarının karması. Yıkama (ör. iyi karıştırma) ve ayrıştırma (ör. pH, yoğunluk, viskozite, kaynaşma için elektrik alanı potansiyeli) adımları ile ilgili kilit parametrelerin yönetimini içerir.	Genel olarak uygulanabilir
ii. Çok kademeli tuz giderici	Çok kademeli tuz gidericiler, ayrıştırmada daha iyi verim elde edilmesi ve dolayısıyla müteakip proseslerde daha az korozyon gerçekleşmesi için iki veya daha fazla aşamada yinelenen su ilavesi ve su giderimi ile çalışırlar.	Yeni birimler için uygulanır
iii. İlave ayrıştırma adımı	Atık su arıtma tesisine giden yağın azaltılması ve prosese geri dönüştürülmesi için tasarlanan ilave gelişmiş yağ/su ve katı/su ayrıştırması. Bu kapsamda örneğin çöktürme tamburu ile optimum arabirim düzeyi kumanda birimlerinin kullanımı yer alır.	Genel olarak uygulanabilir

5.9 Yanma birimlerine ilişkin MET çıkarımları

MET 34. Yanma birimlerinden havaya yayılan NO_x emisyonlarının önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

I. Aşağıda örnekleri verilen birincil veya prosesle ilgili teknikler:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Yakıt seçimi veya artıtımı		
(a) Akaryakıt yerine gaz kullanımı	Gaz genellikle sıvıdan daha az azot içerir ve yanma neticesinde daha az düzeyde NO _x emisyonları yayar. Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği, Üye Devletin enerji politikasının etkileyebildiği düşük kükürtlü gaz yakıtların kullanılabilirliğiyle ilişkili kısıtlar nedeniyle sınırlı olabilir.
(b) Düşük azotlu rafineri akaryakıtı (RFO) kullanımı; ör. RFO seçimiyle veya RFO'ya hidro-arıtma uygulanmasıyla	Birimin kullanması muhtemel kaynaklar arasında, düşük azotlu akaryakıtların seçimine öncelik verilir. Hidro-arıtma işleminin amacı yakıttaki kükürt, azot ve metal muhtevasının düşürülmesidir. Bkz. Madde 5.20.3	Düşük azotlu akaryakıtların, hidrojen üretiminin ve hidrojen sülfür (H ₂ S) arıtma kapasitesinin (ör. amin ve Claus birimleri) kullanılabilirliği uygulanabilirliği kısıtlamaktadır.
ii. Yanma modifikasyonları		
(a) Kademeli yanma: • hava kademelendirmesi • yakıt kademelendirmesi	Bkz. Madde 5.20.2	Karma veya sıvı yakma ile ilgili yakıt kademelendirmesi için özel brülör tasarımı gerekebilir
(b) Yanma optimizasyonu	Bkz. Madde 5.20.2	Genel olarak uygulanabilir
(c) Baca gazı devridaimi	Bkz. Madde 5.20.2	Baca gazının dahili devridaiminin yapıldığı özel brülörlerin kullanımıyla uygulanabilir. Uygulanabilirliği, harici baca gazı devridaiminin cebri/indüklenmiş çekiş işletim kipine sahip birimlere güçlendirme yapılmasıyla sınırlı olabilir
(d) Seyreltici püskürtme	Bkz. Madde 5.20.2	Genel olarak uygun inert seyrelticilerin mevcut olduğu gaz türbinleri için uygulanabilir
(e) Düşük NO _x brülörlerin (LNB) Kullanımı	Bkz. Madde 5.20.2	Yakıt özgü sınırlama (ör. ağır yağ) hesaba katılarak, genellikle yeni birimler için uygulanır. Mevcut birimlerde uygulanabilirlik, fırın tasarımı ve çevre cihazları gibi sahaya özgü koşulların yol açtığı karmaşıklıkla sınırlanabilir. Çok spesifik durumlarda ciddi modifikasyonların yapılması gerekebilir. Uygulanabilirlik, fırınlardaki olası kok açığa çıkması durumu nedeniyle gecikmeli koklaştırma prosesinde fırınlar için kısıtlı olabilir. Gaz türbinlerindeki uygulanabilirlik ise düşük hidrojen içerikli (genellikle %<10) yakıtlarla sınırlıdır.

II. İkincil veya boru çıkışı teknikleri, örneğin:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Seçici Katalitik indirgeme (SCR)	Bkz. Madde 5.20.2	Genel olarak yeni birimler için uygulanır. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yüksek miktarda yer ve optimum tepken püskürtmesi nedeniyle sınırlı olabilir
ii. Seçici Katalitik olmayan indirgeme (SNCR)	Bkz. Madde 5.20.2	Genel olarak yeni birimler için uygulanır. Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, tepken püskürtmesi ile elde edilecek olan sıcaklık aralığı ve kalma süresi gereksinimi nedeniyle sınırlı olabilir
iii. Düşük sıcaklıkta oksitleme	Bkz. Madde 5.20.2	Uygulanabilirlik, ilave yıkama kapasitesine duyulan ihtiyaç ve ozon üretiminin ve bununla ilişkili risk yönetiminin uygun biçimde ele alınması ihtiyacı nedeniyle sınırlı olabilir. İlave atık su arıtımı ihtiyacı ve bununla ilgili çapraz-medya etkileri (ör. nitrat emisyonları) ile sıvı oksijen teminindeki (ozon üretimi için) yetersizlik nedeniyle uygulama sınırlı olabilir. Mevcut birimler bakımından tekniğin uygulanabilirliği, yer varlığıyla sınırlı olabilir
iv. SNO _x bileşik tekniği	Bkz. Madde 5.20.4	Yalnızca yüksek baca gazı (ör. > 800 000 Nm ³ /sa) debisi için ve bileşik NO _x ve SO _x azaltımı gerektiğinde uygulanabilir.

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.9, Tablo 5.10 ve Tablo 5.11.

Tablo 5.9: Gaz türbininden havaya yayılan NO_x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Ekipmanlar türü	MET-AEL ⁽¹⁾ (aylık ortalama) %15 O ₂ 'de mg/Nm ³
NO ₂ olarak ifade edilen NO _x	Gaz türbini (kombine çevrim gaz türbinleri - CCGT dahil olmak üzere) ve entegre gazlaştırma gaz çevrimi (IGCC)	40 – 120 (mevcut türbin)
		20 – 50 (yeni türbin) ⁽²⁾
(1) MET-AEL, gaz türbini kaynaklı kombine emisyonlara ve mevcut olması durumunda tamamlayıcı yanma geri kazanım kazanına atıf yapar.		
(2) H ₂ muhtevası yüksek (yani %10'dan fazla) yakıt için aralığın üst aralığı 75 mg/Nm ³ tür.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

Tablo 5.10: Gaz türbinleri hariç, gaz yakan yanma biriminden havaya yayılan NO_x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Yanma türü	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
NO ₂ olarak ifade edilen NO _x	Gaz yakan	30 – 150 mevcut birimler için ⁽¹⁾
		30 – 100 yeni birim için
(1) Yüksek hava ön ısıtması (yani >200 °C) kullanılan veya yakıt gazdaki H ₂ muhtevasının %50'den fazla olduğu mevcut birim için MET-AEL aralığının üst ucu 200 mg/Nm ³ tür.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

Tablo 5.11: Gaz türbinleri hariç, farklı yakıtları yakan yanma biriminden havaya yayılan NO_x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Yanma türü	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
NO ₂ olarak ifade edilen NO _x	Farklı yakıtları yakan yanma birimi	30 – 300 mevcut birim için ⁽¹⁾ ⁽²⁾
(1) Azot muhtevası %0,5Ten (w/w) yüksek olan ve akaryakıt yakan <100 MW mevcut birimler veya >%50 akaryakıt yakan veya hava ön ısıtması yapan mevcut birimler bakımından 450 mg/Nm ³ 'e kadar değerler ortaya çıkabilir. (2) Aralığın daha düşük olan ucu, SCR tekniği kullanılarak elde edilebilir.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

MET 35. Yanma birimlerinden havaya yayılan toz ve metal emisyonlarının önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

I. Aşağıda örnekleri verilen birincil veya prosesle ilgili teknikler:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Yakıt seçimi veya artımı		
(a) Akaryakıt yerine gaz kullanımı	Sıvı yanmanın yerine gaz kullanımı toz emisyonlarını azaltır. Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği, Üye Devletin enerji politikasının etkileyebildiği doğalgaz gibi düşük kükürtlü yakıtların kullanılabilirliğiyle ilişkili kısıtlar nedeniyle sınırlı olabilir.
(b) Düşük kükürtlü rafineri akaryakıtı (RFO) kullanımı; ör. RFO seçimiyle veya RFO'ya Hidro-arıtma uygulanmasıyla	Rafineri akaryakıtı seçiminde birimin kullanması muhtemel kaynaklar arasında, düşük kükürtlü akaryakıtların seçimine öncelik verilir. Hidro-arıtma işleminin amacı yakıttaki kükürt, azot ve metal muhtevasının düşürülmesidir. Bkz. Madde 5.20.3	Düşük kükürtlü akaryakıtların, hidrojen üretiminin ve hidrojen sülfür (H ₂ S) arıtma kapasitesinin (ör. amin ve Claus birimleri) kullanılabilirliği uygulanabilirliği kısıtlamaktadır
ii. Yanma modifikasyonları		
(a) Yanma optimizasyonu	Bkz. Madde 5.20.2	Genel olarak tüm yanma türlerine uygulanır
(b) Akaryakıtın atomizasyonu	Akaryakıtın damlacık boyutunu küçültmek için yüksek basınç kullanımı. Yeni optimum brülör tasarımlarında genellikle buhar atomizasyonu vardır	Genel olarak akaryakıt yakmasına uygulanabilir

II. İkincil veya boru çıkışı teknikleri, örneğin:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Elektrostatik çöktürücü (ESP)	Bkz. Madde 5.20.1	Mevcut birimler bakımından uygulanabilirlik, yer varlığıyla sınırlı olabilir
ii. Üçüncü kademe geri tepme filtresi	Bkz. Madde 5.20.1	Genel olarak uygulanabilir
iii. Islak yıkama	Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği kuru bölgelerle sınırlı olabilir ve arıtma yan ürünlerinin (ör. yüksek düzeyde tuz içeren atık su dahil olmak üzere) yeniden kullanılamadığı ve uygun biçimde bertaraf edilemediği durumda geçerlidir. Mevcut birimler bakımından tekniğin uygulanabilirliği, yer varlığıyla sınırlı olabilir
iv. Santrifüjlü yıkayıcılar	Bkz. Madde 5.20.1	Genel olarak uygulanabilir

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.12.

Tablo 5.12: Gaz türbinleri hariç, farklı yakıtları yakan yanma biriminden havaya yayılan toz emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	Yanma türü	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
Toz	Farklı yakıtları yakma	5 – 50 mevcut birim için ⁽¹⁾ ⁽²⁾
		5 – 25 <50 MW yeni birim için
(1) Aralığın daha düşük olan ucu, boru çıkışı tekniklerinin kullanımı ile elde edilebilir. (2) Aralığın düşük ucu, yüksek yağ yakma yüzdesinin kullanımına ve yalnızca birincil teknik uygulandığı duruma atıf yapar.		

İlgili izleme MET 4'tedir.

MET 36. Yanma birimlerinden havaya yayılan SO_x emisyonlarının önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

- I. Yakıt seçimine veya arıtımına dayalı olarak birincil veya prosesle ilgili teknikler, örneğin:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Akaryakıt yerine gaz kullanımı	Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği, Üye Devletin enerji politikasının etkileyebildiği doğalgaz gibi düşük kükürtlü yakıtların kullanılabilirliğiyle ilişkili kısıtlar nedeniyle sınırlı olabilir
ii. Rafineri yakıt gazının (RFG) arıtılması	RFG'deki Artık H ₂ S yoğunluğu, arıtma prosesi parametresine bağlıdır; ör. amin yıkama basıncı. Bkz. Madde 5.20.3	Örneğin koklaştırma birimlerinden kaynaklanan karbonil sülfür (COS) içeren düşük kalorili gaz ile ilgili olarak H ₂ S giderimi öncesinde konvertör gereklidir
iii. Düşük kükürtlü rafineri akaryakıtı (RFO) kullanımı; ör. RFO seçimiyle veya RFO'ya Hidro-arıtma uygulanmasıyla	Birimin kullanması muhtemel kaynaklar arasında, düşük kükürtlü akaryakıtların seçimine öncelik verilir. Hidro-arıtma işleminin amacı yakıttaki kükürt, azot ve metal muhtevasının düşürülmesidir. Bkz. Madde 5.20.3	Düşük kükürtlü akaryakıtların, hidrojen üretiminin ve hidrojen sülfür (H ₂ S) arıtma kapasitesinin (ör. amin ve Claus birimleri) kullanılabilirliği uygulanabilirliği kısıtlamaktadır.

- II. İkincil veya boru çıkışı teknikleri:

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Rejeneratif olmayan yıkama	Islak yıkama veya tuzlu su yıkaması Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirliği kuru bölgelerle sınırlı olabilir ve arıtma yan ürünlerinin (ör. yüksek düzeyde tuz içeren atık su dahil olmak üzere) yeniden kullanılamadığı ve uygun biçimde bertaraf edilemediği durumda geçerlidir. Mevcut birimler bakımından tekniğin uygulanabilirliği, yer varlığıyla sınırlı olabilir
ii. Rejeneratif yıkama	Genel olarak, ayıracın yeniden kullanıldığı rejeneratif döngüde yan ürün olarak kükürt geri kazanımına imkan tanıyan özel bir SO _x soğurucu ayıraç (ör. soğurucu çözelti) kullanımı. Bkz. Madde 5.20.3	Uygulanabilirlik, rejenere edilen yan ürünlerin satılabilir oldukları durumla sınırlıdır. Mevcut kükürt geri kazanımı kapasitesi nedeniyle mevcut birimlere entegrasyon sınırlı olabilir. Mevcut birimler bakımından tekniğin uygulanabilirliği, yer varlığıyla sınırlı olabilir
iii. SNO _x bileşik tekniği	Bkz. Madde 5.20.4	Yalnızca yüksek baca gazı (ör. > 800 000 Nm ³ /sa) debisi için ve bileşik NO _x ve SO _x azaltımı gerektiğinde uygulanabilir.

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.13 ve Tablo 5.14.

Tablo 5.13: Gaz türbinleri hariç, rafineri yakıt gazı (RFG) yakan yanma biriminden havaya SO₂ bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
SO ₂	5 – 35 ⁽¹⁾
(1) Düşük gaz yıkama kulesi işletme basıncına ile ve molar oranı 5'in üzerindeki H/C içeren rafineri yakıt gazı ile RFG artımı özel konfigürasyonunda MET-AEL aralığının üst ucu 45 mg/Nm ³ kadar yüksek olabilmektedir.	

İlgili izleme MET 4'tedir.

Tablo 5.14: Gaz türbinleri ve sabit gaz motorları hariç, farklı yakıtları yakan yanma birimlerinden havaya yayılan SO₂ emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Bu MET-AEL; gaz türbinleri ve sabit gaz motorları hariç, rafineri bünyesindeki farklı yakıtları yakan yanma birimlerinden kaynaklanan ağırlıklı ortalama emisyonlara atıf yapmaktadır.

Parametre	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
SO ₂	35 – 600

İlgili izleme MET 4'tedir.

MET 37. Yanma birimlerinden havaya yayılan karbonmonoksit (CO) emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında yanma işletimi kontrolü kullanılır.

Açıklama: Bkz. Madde 5.20.5.

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.15.

Tablo 5.15: Yanma biriminden havaya yayılan karbon monoksit emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	MET-AEL (aylık ortalama) mg/Nm ³
CO olarak ifade edilen karbonmonoksit	≤ 100

İlgili izleme MET 4'tedir.

5.10 Eterleşme prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 38. Eterleşme prosesinden havaya yayılan emisyonların azaltılması için MET kapsamında çıkış gazlarının rafineri yakıt gazı sistemine yönlendirilmesi yoluyla uygun arıtma sağlanması hedeflenmektedir.

MET 39. Biyoarıtmadaki aksamasının önlenmesi amacıyla MET kapsamında son arıtmadan önce atık su akışının çözünmüş toksik bileşenlerini (ör. metanol, formik asit, eterler) kontrol etmek için bir depolama tankı ve uygun bir birim üretim planı yönetiminden yararlanır.

5.11 İzomerleştirme prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 40. Klorlu bileşiklerin havaya yayılan emisyonlarını azaltmak amacıyla MET kapsamında bu tür bir prosesin mevcut olması durumunda katalizör faaliyetini sürdürmek için klorlu organik bileşiklerin kullanımı optimize edilir ya da klorsuz katalitik sistemler kullanılır.

5.12 Doğalgaz rafinerisine ilişkin MET çıkarımları

MET 41. Doğalgaz tesisinden havaya yayılan kükürt dioksit emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında MET 54 kullanılır.

MET 42. Doğalgaz tesisinden havaya yayılan azot oksit (NO_x) emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında MET 34 kullanılır.

MET 43. Ham doğalgazda mevcut olması durumunda cıva emisyonlarının yayılmasını önlemek için MET kapsamında cıva giderilir ve cıva içeren çamur atık bertarafı için geri kazanılır.

5.13 Damıtma prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 44. Damıtma prosesinden kaynaklanan atık su akışını ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla MET kapsamında sıvı halkalı vakum pompaları veya yüzey kondenserleri kullanılır.

Uygulanabilirlik

Belirli tadilat durumlarında uygulanamamaktadır. Yeni birimler bakımından vakum pompalarının, buharlı ejektörle kombine olarak veya olmayarak yüksek vakum elde etmeleri gerekebilmektedir (10 mm Hg). Ayrıca, vakum pompası arızası durumuna karşı yedek pompa mevcut olmalıdır.

MET 45. Damıtma prosesinden kaynaklanan su kirliliğini ortadan kaldırmak veya azaltmak amacıyla MET kapsamında acı su sıyırma birimine yönlendirilir.

MET 46. Damıtma birimlerinden havaya yayılan emisyonların engellenmesi veya azaltılması için MET kapsamında çıkış gazları ve özellikle de yoğunlaştırılamayan çıkış gazları müteakip kullanım öncesinde asit gazı giderimi yoluyla uygun biçimde arıtılır.

Uygulanabilirlik

Genel olarak ham ve vakumlu damıtma birimlerinde uygulanır. 1 t/gün'ün altında kükürt bileşiklerini içeren emisyon değerlerine sahip bağımsız çalışan yağlama maddesi ve bitüm rafinerilerinde uygulanamayabilir. Spesifik rafineri konfigürasyonlarında ise, uygulanabilirlik örneğin büyük boru tesisatı, kompresör veya ilave amin arıtma kapasitesi ihtiyacı nedeniyle sınırlı olabilir.

5.14 Ürün arıtma prosesine ilişkin MET çıkarımları

MET 47. Ürün arıtma prosesinden havaya yayılan emisyonların azaltılması için MET kapsamında çıkış gazlarının ve özellikle tatlandırma birimlerinden kaynaklanan kokulu kullanılmış havanın örneğin yakma yoluyla imha amacıyla yönlendirilir.

Uygulanabilirlik

Genel olarak gaz akımlarının imha birimlerine doru emniyetli biçimde işlenebildiği ürün arıtma proseslerinde uygulanabilmektedir. Güvenlik nedenleriyle tatlandırma birimlerinde uygulanabilir değildir.

MET 48. Kostik kullanılan ürün arıtma prosesinin devrede olduğu durumda atık ve atık su oluşumunu azaltmak amacıyla MET kapsamında kademeli kostik çözeltisinden ve örneğin sıyırma yoluyla yapılacak olan uygun arıtma işlemi sonrasında geri dönüşüm de dahil olmak üzere kullanılan kostiğin global yönetiminden yararlanır.

5.15 Depolama ve elleçleme proseslerine ilişkin MET çıkarımları

MET 49. Uçucu sıvı hidrokarbon bileşiklerinden havaya VOC emisyonlarının azaltılması amacıyla MET kapsamında yüksek verimli mühürleri olan yüzer tavanlı depolama tankları veya buhar geri kazanımı sistemi ile bağlantılı sabit tavanlı tanklar kullanılır.

Açıklama

Yüksek verimli mühürler, buhar kaybını sınırlandıran cihazlardır; ör. iyileştirilmiş birincil mühürler, ilave çoklu (ikincil veya üçüncül) mühürler (yayılan miktara göre).

Uygulanabilirlik

Yüksek verimli mühürlerin uygulanabilirliği, mevcut tankların üçüncül mühürlerle donatılmasıyla sınırlı olabilir.

MET 50. Uçucu sıvı hidrokarbon bileşiklerin depolamasından havaya yayılan VOC emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Manuel ham petrol tankı temizliği	İşçiler, petrol tankını tankın içine girerek ve çamuru manüel olarak gidererek temizler	Genel olarak uygulanabilir
ii. Kapalı döngü sistemi kullanımı	Dahili muayeneler için tanklar periyodik olarak boşaltılır, temizlenir ve gazsız hale getirilir. Bu temizliğin kapsamında tank dibinin çözündürülmesi de yer alır. Boru çıkışı mobil azaltım teknikleri ile kombine edilebilen kapalı döngü sistemleri VOC emisyonlarını engeller veya azaltır	Uygulanabilirlik, örneğin tank çatısının konstrüksiyonu veya tank materyalleri ile sınırlanmaktadır

MET 51. Sıvı hidrokarbon bileşiklerin depolamasından toprağa ve yeraltı suyuna yayılan emisyonların önlenmesi veya azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Korozyonun izlenmesini, önlenmesini ve kontrolünü de içeren bakım programı	Kaçak tespitini ve taşmayı önleyici operasyonel kontrolleri, stok kontrolünü ve tank bütünlüğünü kanıtlamak için aralıklı olarak tanklar üzerinde yapılan risk esaslı muayene prosedürlerini ve tankın muhafaza kabiliyetini iyileştirici bakımı içeren bir yönetim sistemi. Bu kapsamda, sızıntının sonuçlarına sızıntı yeraltı suyuna ulaşmadan önce müdahale edildiği bir sistem de yer alır. Bakım periyodları esnasında özellikle güçlendirilmelidir.	Genel olarak uygulanabilir
ii. Çift dipli tanklar	İlk materyalden kaynaklanan salımlara karşı koruma sağlayan ikinci bir geçirimsiz diptir.	Genel olarak yeni tanklar için ve kapsamlı revizyondan geçirilen mevcut tanklar için uygulanabilir ⁽¹⁾
iii. Geçirimsiz membranlı astarlar	Tankın dip yüzeyinin tamamını kapsayan kesintisiz kaçak bariyeri	Genel olarak yeni tanklar için ve kapsamlı revizyondan geçirilen mevcut tanklar için uygulanabilir ⁽¹⁾
iv. Yeterli tank sahası seddi	Tank sahası seddi, kabuktaki yırtılmanın veya taşmanın yol açtığı potansiyel olarak yoğun taşmaların önlenmesini amaçlar (hem çevresel hem de güvenlik nedenleriyle). Boyut ve ilişkili yapım kuralları genellikle yerel yönetmeliklerle tanımlanır	Genel olarak uygulanabilir
(1) Teknik ii ve iii, tankların sıvı elleçlemesi için (ör. bitüm) ısıya gerek duydukları ve katılaştırma nedeniyle kaçak olasılığının bulunmadığı ürünlere ayrılmış tanklar için geçerlidir.		

MET 52. Uçucu sıvı hidrokarbon bileşiklerin yükleme ve boşaltma operasyonlarından havaya yayılan VOC emisyonlarının engellenmesi veya azaltılması için MET kapsamında en az %95 geri kazanım oranı elde edilmesini teminen aşağıdaki tekniklerden biri veya daha fazlasının kombinasyonu kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik ⁽¹⁾
Aşağıdaki yöntemlerle buhar geri kazanımı: i. Yoğuşturma ii. Absorpsiyon iii. Adsorpsiyon iv. Membran ayırma v. Hibrit sistemler	Bkz. Madde 5.20.6	Genel olarak, yıllık üretimin >5 000 m ³ /yıl olduğu yükleme/boşaltma operasyonlarına uygundur. Yıllık iş hacminin <1 milyon m ³ /yıl olduğu gemilere ilişkin yükleme/boşaltma operasyonlarına uygun değildir.
(1) Buhar geri kazanımının, dönüş buharının hacmi nedeniyle güvenli veya teknik açıdan mümkün olmadığı durumlarda buhar geri kazanımı biriminin yerini buhar imhası (ör. yakma yoluyla) alabilir.		

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.16.

Tablo 5.16: Uçucu sıvı hidrokarbon bileşiklerinin yükleme ve boşaltma operasyonlarından havaya yayılan metan dışı VOC ve benzen emisyonlarının MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

Parametre	MET-AEL (saatlik ortalama) ⁽¹⁾
NM VOC	0,15 – 10 g/Nm ³ ⁽²⁾ ⁽³⁾
Benzen ⁽³⁾	<1 mg/Nm ³
(1) Kesintisiz işletmedeki saatlik değerler, Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin 94/63/EC (RG L 365, 31.12.1994, s. 24) Yönergesine göre ifade edilmekte ve ölçülmektedir. (2) İki aşamalı hibrit sistemlerle elde edilebilen düşük değer. Tek aşamalı adsorpsiyon veya membran sistemi ile elde edilebilen üst değer. (3) NM VOC emisyonlarının aralığın alt ucunda olduğu durumda benzen izlemesi gerekmeyebilir.	

5.16 Visbreyking ve diğer ısıl proseslere ilişkin MET çıkarımları

MET 53. Visbreyking ve diğer ısıl proseslerden suya yayılan emisyonların azaltılması için MET kapsamında atık su akışlarının MET 11 ile uygun arıtımının sağlanması hedeflenmektedir.

5.17 Atık gazdaki kükürdün arıtımına ilişkin MET çıkarımları

MET 54. Hidrojen sülfürleri (H_2S) içeren çıkış gazlarından havaya yayılan kükürt emisyonlarının azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki tekniklerin tamamı kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik ⁽¹⁾
i. Örneğin amin arıtımı marifetiyle asit gazının giderilmesi.	Bkz. Madde 5.20.3	Genel olarak uygulanabilir
ii. Kükürt geri kazanım birimleri (SRU), ör. Claus prosesi ile	Bkz. Madde 5.20.3	Genel olarak uygulanabilir
iii. Artık gaz arıtma birimi (TGTU)	Bkz. Madde 5.20.3	Mevcut SRU'nun tadilatı bakımından uygulanabilirlik, birimlerin konfigürasyonu ve SRU ebadı ile ve zaten devrede olan kükürt geri kazanımı prosesinin türü ile sınırlı olabilir
⁽¹⁾ 1 t/d'nın altında kükürt bileşiklerinin salımını yapan ve bağımsız çalışan yağlama maddesi ve bitüm rafinerilerinde uygulanamayabilir		

MET ile ilişkili çevresel performansı düzeyleri (MET-EAL): Bkz. Tablo 5.17.

Tablo 5.17: Atık gaz kükürt (H_2S) geri kazanımı sistemi için MET ile ilişkili çevresel performansı düzeyleri

	MET ile ilişkili çevresel performansı düzeyi (aylık ortalama)
Asit gazının giderilmesi	MET 36 ile ilgili gaz yakan MET-AEL'in elde edilebilmesi için arıtılan RFG'deki hidrojen sülfürlerin (H_2S) giderilmesi
Kükürt geri kazanımı verimi ⁽¹⁾	Yeni birim: %99,5 – >99,9 Mevcut birim: %≥ 98,5
(1) Kükürt geri kazanım verimi, hammaddedeki kükürdün toplama çukurlarına yönlendirilen kükürt akışında geri kazanılan kükürtteki kesiri olarak tüm arıtma zinciri (SRU ve TGTU dahil) üzerinden hesaplanır. Uygulanan tekniğin kükürt geri kazanımını içermediği durumda (ör. tuzlu su yıkama), kükürt giderimi verimine tüm arıtma zinciri ile giderilen kükürdün %'si olarak atıf yapar.	

İlgili izleme MET 4'te açıklanmaktadır.

5.18 Alevlere ilişkin MET çıkarımları

MET 55. Alevlerden havaya yayılan emisyonları engellemek için MET kapsamında alevlendirme sadece güvenlik nedenleriyle veya rutin olmayan operasyonel koşullarda (ör. ilk çalıştırma, kapatma) kullanılır.

MET 56. Alevlerden havaya yayılan emisyonların azaltılması için MET kapsamında aşağıdaki teknikler kullanılır.

Teknik	Açıklama	Uygulanabilirlik
i. Doğru tesis projesi	Bkz. Madde 5.20.7	Yeni birimlere uygulanır. Gaz geri kazanım sistemi mevcut birimlere takılabilir
ii. Tesis yönetimi	Bkz. Madde 5.20.7	Genel olarak uygulanabilir
iii. Doğru alevlendirme cihazları tasarımı	Bkz. Madde 5.20.7	Yeni birimlere uygulanır
iv. İzleme ve raporlama	Bkz. Madde 5.20.7	Genel olarak uygulanabilir

5.19 Entegre emisyon yönetimine ilişkin MET çıkarımları

MET 57. Yanma birimlerinden ve sıvı katalitik parçalama (FCC) birimlerinden havaya yayılan NO_x emisyonlarının genel olarak azaltılması amacıyla MET kapsamında MET 24 ve MET 34'ün alternatifi olarak entegre emisyon yönetimi tekniği kullanılır.

Açıklama

Bu teknik, rafineri sahasındaki yanma birimlerinin ve FCC birimlerinin bazılarında veya tamamından kaynaklanan NO_x emisyonlarının, farklı birimlerde en uygun MET kombinasyonunun uygulanması ve işletilmesi ve bunun etkinliğinin izlenmesi yoluyla ve sonuçta ortaya çıkan toplam emisyonun MET 24 ve MET 34 kapsamında atıf yapılan MET-AEL'lerin birim-birim uygulanması ile elde edilecek olanla eşdeğer veya daha düşük olmasını sağlayacak şekilde entegre bir yöntemle yönetilmesinden oluşmaktadır.

Bu teknik aşağıdaki petrol rafinerisi sahalarına özellikle uygundur:

- Hammadde ve enerji ikmali bakımından birbiriyle ilişkili olan yanma ve proses birimlerinin saha karmaşıklığı ve çokluğu kabul edilen,
- Teslim alınan ham petrolün kalitesi bağlamında sıklıkla proses ayarlamaları yapılan ve
- Proses gereklilikleri uyarınca yakıt karışımının sıklıkla ayarlanmasına yol açacak şekilde proses artıklarının dahili yakıt olarak kullanılmasına teknik bakımdan ihtiyaç duyulan.

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: bkz. Tablo 5.18.

Ayrıca, entegre emisyon yönetim sistemine dahil edilen her bir yeni yanma birimi veya yeni FCC birimi bakımından MET 24 ve MET 34 kapsamında belirtilen MET-AEL'ler yürürlüktedir.

Tablo 5.18: MET 57'nin uygulanması durumunda havaya yayılan NO_x emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

MET 57'yi ilgilendiren birimlerden kaynaklanan NO_x emisyonları bağlamında aylık ortalama olarak mg/Nm³ cinsinden ifade edilen MET-AEL, ilgili birimlerin aşağıdakini karşılamasına olanak tanıyacak olan tekniklerin o birimlerin her birinde pratikte uygulanması halinde aşağıdakilerin elde edilecek olduğu NO_x yoğunluklarının (aylık ortalama olarak mg/Nm³ cinsinden ifade edilen) ağırlıklı ortalamasına eşit veya daha altındadır:

- (a) katalitik parçalama prosesi (rejeneratör) birimleri bakımından: Tablo 5.4'te (MET 24) belirtilen MET-AEL aralığı,
- (b) tek başına veya diğer yakıtlarla eşzamanlı olarak rafineri yakıtlarını yakan yanma birimleri bakımından: Tablo 5.9, Tablo 5.10 ve Tablo 5.11'de (MET 34) belirtilen MET-AEL aralığı,

Bu MET-AEL aşağıdaki formülle belirtilmektedir:

$$\Sigma[(\text{ilgili birimin baca gazı debisi}) \times (\text{o birim için elde edilecek olan NO}_x \text{ yoğunluğu})]$$

$$\Sigma (\text{ilgili tüm birimlerin baca gazı debisi})$$

Notlar:

1. Oksijenle ilgili olarak geçerli referans koşulları Tablo 5.1'de belirtilmektedir.
2. Münferit birimlerin emisyon düzeylerinin ağırlıklandırılması, ilgili birimin, bu birimin rafineri tesisatı bünyesindeki normal işletimini temsil eden (Not 1'deki referans koşulları uygulanarak) aylık ortalama değer (Nm³/saat) cinsinden ifade edilen baca gazı debisi bazında yapılır.
3. Bir birimin geçerli MET-AEL'ini etkileyen anlamlı ve yapısal değişiklikler veya ilgili birimlerin nitelik veya işlevindeki diğer anlamlı ve yapısal değişiklikler durumunda veya

bunların yenileri ile değiştirilmeleri veya yanma birimlerinin ya da FCC birimlerinin genişletilmeleri ya da ilave edilmesi halinde, Tablo 5.18'de tanımlanan MET-AEL buna göre ayarlanmalıdır.

MET 57 ile ilişkili izleme

Entegre emisyon yönetimi tekniği kapsamında NO_x emisyonlarının izlenmesine ilişkin MET, MET 4'te verildiği gibidir ve aşağıdakilerle ikmal edilmektedir:

- İzlenen proseslerin tanımını, her proseste izlenen emisyon kaynaklarının ve kaynak akımlarının (ürünler, atık gazlar) listesini ve kullanılan metodoloji (hesaplar, ölçümler) ile temel varsayımların ve ilişkili güven düzeyinin tanımını içeren bir izleme planı,
- İlgili birimlerin baca gazı debisinin, ya doğrudan ölçümle ya da eşdeğer bir yöntemle sürekli olarak izlenmesi ve
- Entegre emisyon yönetim sisteminin kapsamındaki kaynaklardan açığa çıkan emisyonların tayini amacıyla gereken tüm izleme verilerinin toplanması, işlenmesi ve raporlaması ile ilgili veri yönetim sistemi.

MET 58. Yanma birimlerinden, akışkan katalitik parçalama (FCC) birimlerinden ve atık gaz kükürt geri kazanımı birimlerinden havaya yayılan SO₂ emisyonlarının genel olarak azaltılması amacıyla MET kapsamında MET 26, MET 36 ve MET 54'ün alternatifi olarak entegre emisyon yönetimi tekniği kullanılır.

Açıklama

Bu teknik, rafineri sahasındaki yanma birimlerinin, FCC birimlerinin ve atık gaz sülfürünün geri kazanım birimlerinin bazılarında veya tamamından kaynaklanan SO₂ emisyonlarının, farklı birimlerde en uygun MET kombinasyonunun uygulanması ve işletilmesi ve bunun etkinliğinin izlenmesi yoluyla ve sonuçta ortaya çıkan toplam emisyonun MET 26 ve MET 36 kapsamında ve ayrıca MET 54'te belirtilen MET-AEPL kapsamında atıf yapılan MET-AEL'lerin birim-birim uygulanması ile elde edilecek olanla eşdeğer veya daha düşük olmasını sağlayacak şekilde entegre bir yöntemle yönetilmesinden oluşmaktadır.

Bu teknik aşağıdaki petrol rafinerisi sahalarına özellikle uygundur:

- Ham madde ve enerji ikmali bakımından birbiriyle ilişkili olan yanma ve proses birimlerinin saha karmaşıklığı ve çokluğu kabul edilen,
- Teslim alınan ham petrolün kalitesi bağlamında sıklıkla proses ayarlamaları yapılan ve
- Proses gereklilikleri uyarınca yakıt karışımının sıklıkla ayarlanmasına yol açacak şekilde proses artıklarının dahili yakıt olarak kullanılmasına teknik bakımdan ihtiyaç duyulan.

MET ile ilişkili emisyon düzeyleri: Bkz. Tablo 5.19.

Ayrıca, entegre emisyon yönetim sistemine dahil edilen her bir yeni yanma birimi, yeni FCC birimi veya yeni atık kükürt geri kazanım birimi bakımından MET 26 ve MET 36 kapsamında belirtilen MET-AEL'ler ve MET 54 kapsamında belirtilen MET-AEPL yürürlüktedir.

Tablo 5.19: MET 58'in uygulanması durumunda havaya yayılan SO₂ emisyonları bakımından MET ile ilişkili emisyon düzeyleri

MET 58'i ilgilendiren birimlerden kaynaklanan SO₂ emisyonları bağlamında aylık ortalama olarak mg/Nm³ cinsinden ifade edilen MET-AEL, ilgili birimlerin aşağıdakini karşılamasına olanak tanıyacak olan tekniklerin o birimlerin her birinde pratikte uygulanması halinde aşağıdakilerin elde edilecek olduğu SO₂ yoğunluklarının (aylık ortalama olarak mg/Nm³ cinsinden ifade edilen) ağırlıklı ortalamasına eşit veya daha altındadır: (a) katalitik parçalama prosesi (rejeneratör) birimleri bakımından: Tablo 5.6'da (MET 26) belirtilen MET-AEL aralıkları, (b) tek başına veya diğer yakıtlarla eşzamanlı olarak rafineri yakıtlarını yakan yanma birimleri bakımından: Tablo 5.13 ve Tablo 5.14'te (MET 36) belirtilen MET-AEL aralıkları ve (c) atık gazdaki kükürdün geri kazanım birimleri bakımından: Tablo 5.17'de (MET 54) belirtilen MET-AEPL aralıkları. Bu MET-AEL aşağıdaki formülle belirtilmektedir: $\Sigma[(\text{ilgili birimin baca gazı debisi}) \times (\text{o birim için elde edilecek olan SO}_2 \text{ yoğunluğu})]$
$\Sigma (\text{ilgili tüm birimlerin baca gazı debisi})$

Notlar:

1. Oksijenle ilgili olarak geçerli referans koşulları Tablo 5.1'de belirtilmektedir.
2. Münferit birimlerin emisyon düzeylerinin ağırlıklandırılması, ilgili birimin, bu birimin rafineri tesisatı bünyesindeki normal işletimini temsil eden (Not 1'deki referans koşulları uygulanarak) aylık ortalama değer (Nm³/saat) cinsinden ifade edilen baca gazı debisi bazında yapılır.
3. Bir birimin geçerli MET-AEL'ini etkileyen anlamlı ve yapısal değişiklikler veya ilgili birimlerin nitelik veya işlevindeki diğer anlamlı ve yapısal değişiklikler durumunda veya bunların yenileri ile değiştirilmeleri veya yanma, FCC veya atık gazdaki kükürdün geri kazanımı birimlerinin genişletilmesi ya da ilave edilmesi halinde, Tablo 5.19'da tanımlanan MET-AEL buna göre ayarlanmalıdır.

MET 58 ile ilişkili izleme

Entegre emisyon yönetimi tekniği kapsamında SO₂ emisyonlarının izlenmesine ilişkin MET, MET 4'te verildiği gibidir ve aşağıdakilerle ikmal edilmektedir:

- İzlenen proseslerin tanımını, her proseste izlenen emisyon kaynaklarının ve kaynak akımlarının (ürünler, atık gazlar) listesini ve kullanılan metodoloji (hesaplar, ölçümler) ile temel varsayımların ve ilişkili güven düzeyinin tanımını içeren bir izleme planı,
- İlgili birimlerin baca gazı debisinin, ya doğrudan ölçümle ya da eşdeğer bir yöntemle sürekli olarak izlenmesi ve
- Entegre emisyon yönetim sisteminin kapsamındaki kaynaklardan açığa çıkan emisyonların tayini amacıyla gereken tüm izleme verilerinin toplanması, işlenmesi ve raporlanması ile ilgili veri yönetim sistemi.

SÖZLÜKÇE

5.20 Havaya yayılan emisyonların önlenmesi ve kontrolüne ilişkin tekniklerin tanımlanması

5.20.1 Toz

Teknik	Tanım
Elektrostatik çöktürücü (ESP)	Elektrostatik çöktürücüler, partiküllerin elektrik alanının etkisi altında yüklendikleri ve ayrıştırıldıkları bir şekilde çalışır. Elektrostatik çöktürücüler çok çeşitli koşullarda çalışabilirler. Azaltım verimi; sahaların adedine, kalma süresine (büyüklüğüne), katalizör hususiyetlerine ve üretim yönündeki partikül giderme cihazlarına bağlı olabilmektedir. FCC birimlerinde 3 alanlı ESP'ler ile 4 alanlı ESP'ler yaygın olarak kullanılır. ESP'ler kuru kipte veya partikül toplanmasını iyileştirmeye dönük amonyak püskürtmesiyle çalışırlar. Yeşil kokun kireçleştirilmesi ile ilgili olarak ESP'nin yakalama verimi, kok partiküllerinin elektrikle yüklenmesindeki zorluk nedeniyle azalabilmektedir
Çok kademeli siklon ayırıcılar	İki siklon kademesinden sonra tesis edilen siklonik toplama cihazı veya sistemidir. Genellikle üçüncü kademe ayırıcı olarak bilinir, yaygın konfigürasyonda birden fazla konvansiyonel siklonları veya gelişmiş helezoni boruyu içeren tek bir kaptan meydana gelir. FCC ile ilgili olarak performans büyük oranda partikül yoğunluğuna ve ince katalizör tanelerinin rejeneratörün dahili siklonlarında boyuta göre dağılmasına bağlıdır
Santrifüjlü yıkayıcılar	Santrifüjlü yıkayıcılar; siklon ilkesini ve suyla yoğun teması bir araya getirirler, ör. venturi yıkayıcı
Üçüncü kademe geri tepme filtresi	Yüzeyde kek olarak tutulan katıların ters akımın devreye alınması suretiyle yer değiştirdikleri geri akışlı seramik veya sinterli metal filtrelerdir. Yer değiştiren katılar daha sonra filtre sisteminden tahliye edilirler

5.20.2 Azot oksitler (NO_x)

Teknik	Tanım
Yanma modifikasyonları	
Kademeli yanma	- Hava kademelendirmesi - birinci adım olarak substokiyometrik yakmayı ve ardından yanmanın tamamlanması için fırına geri kalan havanın veya oksijenin verilmesini kapsar. - Yakıt kademelendirmesi - port boynunda düşük darbeli birincil alev meydana getirilir; birincil alevin kökünü kaplayan ikincil alev, çekirdek sıcaklığını düşürür.
Baca gazı devridaimi	Atık gazın, oksijen içeriğini ve dolayısıyla alevin sıcaklığını azaltmak için fırından alev yeniden püskürtülmesi. Alevlerin kökünü soğutmak ve alevlerin en sıcak noktasındaki oksijen içeriğini düşürmek için yanma gazlarının dahili devridaiminden yararlanan özel brülörler
Düşük NO _x brülörlerin (LNB) kullanımı	Bu teknik (ultra düşük NO _x brülörleri dahil olmak üzere), tepe alev sıcaklıklarını indirme ilkelerine dayalıdır ve yanmayı geciktiriyorken tamamlar ve ısı transferini artırır (yüksek alev yama oranı). Fırın yanma odasının değiştirilen tasarımıyla ilişkilendirilebilir. Ultra düşük NO _x brülörlerinin tasarımı (ULNB) yanma kademelendirmesini (hava/yakıt) ve baca gazı devridaimini içerir. Kuru düşük NO _x brülörleri (DLNB) gaz türbinleri için kullanılır.
Yanma optimizasyonu	Uygun yanma parametrelerinin sürekli olarak izlenmesine (ör. O ₂ , CO içeriği, yakıt - hava (veya oksijen) oranı, yanmamış bileşenler) dayalı olarak, bu teknikte en iyi yanma koşullarının elde edilmesi için kontrol teknolojilerinden yararlanır.
Seyreltici püskürtmesi	Yanma ekipmanlarına eklenen baca gazı, akış, su ve azot gibi inert seyrelticiler alev sıcaklığını ve dolayısıyla baca gazlarındaki NO _x yoğunluğunu indirir.
Seçkili katalitik indirme (SCR)	Bu teknik, 300 – 450 °C civarındaki optimum işletme sıcaklığında amonyakla oluşan tepkime (genellikle sulu çözeltide) sayesinde NO _x 'in katalitik yatakta azota indirgenmesine dayalıdır. Bir veya iki katalizör katmanı uygulanabilir. Yüksek miktarlarda katalizör kullanımı sayesinde daha yüksek NO _x indirgemesi elde edilir (iki katmanlı).
Seçici katalitik olmayan indirme (SNCR)	Bu teknik, yüksek sıcaklıkta amonyakla veya üreyle oluşan tepkime sayesinde NO _x 'in azota indirgenmesine dayalıdır. İşletme sıcaklığı aralığı, optimum tepkime için 900 °C ila 1 050 °C arasında tutulmalıdır
Düşük sıcaklıkta NO _x oksitlemesi	Düşük sıcaklıkta oksitleme prosesinde çözünmez NO'nun NO ₂ 'ye ve oldukça çözünabilir olan N ₂ O ₅ 'e dönüştürülmesi amacıyla 150 °C'nin altındaki optimum sıcaklıklarda baca gazına ozon püskürtülür. N ₂ O ₅ , tesis proseslerinde kullanılabilen veya salınmak üzere nötralize edilebilen ve ilave azot giderimini gerektirebilen seyreltik nitrik asitli atık suyu oluşturmak amacıyla yağ gaz yıkama kulesinde giderilir

5.20.3 Kükürt oksitler (SO_x)

Teknik	Tanım
Rafineri yakıt gazının (RFG) arıtılması	Bazı rafineri yakıtı gazları kaynakta kükürtsüz olabilmekte (ör. katalitik reformasyon ve izomerleştirme proseslerinden), ancak diğer proseslerin çoğunda kükürt içeren gazlar (ör. visbreykirdan, hidrojenle işleyiciden veya katalitik parçalama birimlerinden gelen çıkış gazları) açığa çıkabilmektedir. Bu gaz akışları, rafineri yakıt gazı sistemine bırakılmadan önce gaz kükürtsüzleştirilmesi (ör. H ₂ S'nin giderilmesi amacıyla asit gazının giderimi - aşağıya bkz.) için uygun işlemden geçirilmelidir
Rafineri akaryakıtının (RFO) Hidro-arıtma prosesiyle kükürtsüzleştirilmesi	Düşük sülfürlü hammadde seçimine ek olarak, yakıtın kükürtsüzleştirilmesi, hidrojenleme tepkimelerinin meydana geldiği ve kükürt içeriğini azalttığı Hidro-arıtma prosesi (aşağıya bkz.) ile gerçekleştirilebilmektedir
Akaryakıt yerine gaz kullanımı	Kükürt muhtevası ve diğer istenmeyen maddelerin içeriği düşük olan sahadaki Sıvılaştırılmış Petrol Gazı (LPG) veya rafineri yakıt gazı (RFG) ile ya da haricen tedarik edilen gaz yakıt (ör. doğal gaz) ile değiştirilerek sıvı rafineri yakıtı (genellikle kükürt, azot, metaller, vs. içeren ağır akaryakıt) kullanımının azaltılması. Münferit yanma birimi düzeyinde ise, alev kararlılığının sağlanmasını teminen çok yakıtlı yakma kapsamında asgari yakıt yakması düzeyi gereklidir
Katalizör katkı maddelerini indirgeyen SO _x kullanımı	Rejeneratörden gelen kok ile ilişkili olan kükürdü reaktöre geri gönderen maddenin (ör. metalik oksitlerin katalizörü) kullanılması. Derin kısmi yanma kipinden daha ziyade, tam yanma kipinde en verimli şekilde çalışır. NOT: SO _x 'i indirgeyen katalizör katkı maddelerinin sürtünme aşınması nedeniyle katalizör kayıplarını yükselterek toz emisyonları üzerinde ve SO ₂ 'nin SO ₃ olarak oksitlemesi ile birlikte CO artışına katılarak NO _x emisyonları üzerinde bozucu etki yapabilmektedir.
Hidro-arıtma	Hidrojenleme tepkimelerine dayalı olarak Hidro-arıtma işlemi esasen düşük kükürtlü yakıtların üretimine (10 ppm benzin ve mazot) ve proses konfigürasyonunun optimizasyonuna (ağır artık dönüştürmesi ve orta distilat üretimi) odaklıdır. Hammaddenin kükürt, azot ve metal muhtevasının düşürür. Hidrojene gereksinim duyulması nedeniyle yeterli üretim kapasitesine ihtiyaç vardır. Bu teknikte hammaddede bulunan kükürdün proses gazındaki hidrojen sülfüre (H ₂ S) aktarılması nedeniyle arıtma kapasitesi (ör. amin ve Claus birimleri) de olası bir darboğazdır.
Örneğin amin arıtımı marifetiyle asit gazının giderilmesi	Asit gazının (büyük oranda hidrojen sülfür) kimyasal çözücüde çözdürülmesi (absorpsiyon) suretiyle yakıt gazlarından ayrıştırılması. Yaygın olarak kullanılan çözücüler aminlerdir. Bu, genellikle SRU'daki elementel kükürdün giderilmesi öncesinde gerek duyulan ilk adım arıtmadır
Kükürt geri kazanım birimi (SRU)	Genel olarak, amin arıtma birimlerinden ve acı su sıyrıcılarından gelen hidrojen sülfürce (H ₂ S) zengin gaz akışlarının kükürt giderimi ile ilgili Claus prosesinden oluşan spesifik birim. Geri kalan H ₂ S'nin giderilmesi için SRU'yu genellikle artık gaz arıtma birimi (TGTU) izler.
Artık gaz arıtma birimi (TGTU)	Kükürt bileşiklerinin giderilmesi işlemini daha iyi hale getirmek için SRU'ya ek teknikler grubudur. Uygulanan ilkelere göre dört kategoriye ayrılabilirler: • Doğrudan kükürt olarak oksitleme • Claus tepkimesinin sürdürülmesi (çiy noktasının altındaki koşullar) • SO₂'nin oksitlemesi ve SO₂'den kükürdün geri kazanımı • H₂S'nin indirgemesi ve bu H₂S'den kükürdün geri kazanımı (ör. amin prosesi)

Teknik	Tanım
Islak yıkama	Islak yıkama prosesinde gazlı bileşikler uygun sıvı (su veya alkali çözelti) halinde çözünürler. Katı ve gazlı bileşiklerin aynı anda giderilmesi sağlanabilmektedir. Yaş gaz yıkama kulesinin sistem çıkışı yönünde baca gazları suya doyurulur ve baca gazlarının tahliyesi öncesinde damlacıkların ayrıştırılması gerekir. Sonuçta ortaya çıkan sıvının atık su prosesiyle artırılması gereklidir ve çözünmeyen madde ise sedimantasyon veya filtrasyon marifetiyle toplanır. Yıkama çözeltilerinin türüne göre şu şekilde olabilmektedir: • Rejeneratif olmayan teknik (ör. sodyum veya magnezyum esaslı) • Rejeneratif teknik (ör. amin veya soda çözeltisi) Temas yöntemine göre farklı teknikler gerekebilir, ör.: • Giriş gazından gelen enerjiyi sıvıyla püskürterek kullanan venturi • Dolgu tip kuleler, plaka tip kuleler, püskürtme odacıkları. Gaz yıkama kulelerinin büyük oranda SO _x giderimine odaklandıkları durumda, verimli toz giderimi için uygun bir tasarıma da gerek vardır. Gösterge niteliğindeki tipik SO _x giderimi verimi %85-98 aralığındadır.
Rejeneratif olmayan yıkama	SO _x 'i genel olarak sülfat şeklinde soğurması için ayıraç olarak sodyum veya magnezyum esaslı çözelti kullanılır. Teknikler örnek olarak aşağıdakilere dayalıdır: • Islak Kireçtaşı • Sulu amonyak • Deniz suyu (aşağıya bkz.)
Deniz suyu ile yıkama	Deniz suyunun çözücü olarak alkaliliğinden yararlanılan özel bir tür rejeneratif olmayan yıkamadır. Genellikle tozun yukarı yönde azaltımını gerektirir.
Rejeneratif yıkama	Genel olarak, ayıracın yeniden kullanıldığı rejeneratif döngüde yan ürün olarak kükürt geri kazanımına imkan tanıyan özel bir SO _x soğurucu ayıraç (ör. soğurucu çözelti) kullanımı.

5.20.4 Bileşik teknikler (SO_x, NO_x ve toz)

Teknik	Tanım
Islak yıkama	Bkz. Madde 5.20.3
SNO _x bileşik tekniği	Birinci toz giderme aşamasının (ESP) meydana geldiği ve ardından bazı özel tezgenleme proseslerinin meydana geldiği SO _x , NO _x ve toz giderimine ilişkin bileşik tekniktir. Bu kükürt bileşikler ticari kaliteye sahip konsantre sülfürik asit olarak geri kazanılırken, NO _x ise N ₂ 'e indirgenir. Genel SO _x giderimi aralığı: %94 - 96,6 Genel NO _x giderimi aralığı: %87 – 90

5.20.5 Karbon monoksit (CO)

Teknik	Tanım
Yanma operasyonu kontrolü	NO _x emisyonlarının indirgenmesi için yanma modifikasyonlarının (birincil teknikler) uygulanmasına bağlı olarak CO emisyonlarının artışı, operasyonel parametrelerin dikkatli kontrolü ile sınırlanabilir.
Karbonmonoksitli (CO) oksitleme başlatıcılarına sahip katalizörler	CO'nun CO ₂ halindeki oksitlemesini (yanma) seçici olarak başlatan maddenin kullanımı
Karbonmonoksit (CO) kazanı	Baca gazında bulunan CO'nun enerji geri kazanımı için katalizör rejeneratörün aşağıda akış yönünde tüketildiği özel yanma sonrası cihazdır. Çoğunlukla sadece kısmi yanmalı FCC birimlerinde kullanılır.

5.20.6 Uçucu organik bileşikler (VOC)

Teknik	Tanım
Buhar geri kazanımı:	Başta ham petrol ve daha hafif ürünler olmak üzere en çok uçucu ürünlerin yükleme ve boşaltma operasyonlarından kaynaklanan uçucu organik bileşiklerin emisyonları, örnekleri aşağıda verilen çeşitli yöntemlerle azaltılabilir: • Absorpsiyon: buhar molekülleri uygun absorpsiyon sıvısında çözünürler (ör. glikoller veya kerosen ya da reformat gibi madeni yağ fraksiyonları). Yüklenen yıkama çözeltisi, müteakip adımda yeniden ısıtılarak geri çıkarılır. Geri çıkarılan gazlar yoğunlaştırulmalı, ilave işleminden geçirilmeli ve yakılmalı ya da uygun akışta (ör. geri kazanılan ürüne ait) yeniden soğurulmalıdır • Adsorpsiyon: buhar molekülleri; aktif karbon (AC) veya zeolit gibi adsorban katı malzemelerin yüzeyindeki aktifleştirme alanlarında yakalanır. Adsorban periyodik olarak yeniden üretilir. Bunun sonucunda geri çıkarılan madde daha sonra, geri kazanılan ürünün devridaim akışında aşağı yönlü yıkama sütununda soğurulur. Yıkama sütunundan gelen artık gaz ilave arıtmaya sevk edilir • Membran gaz ayrıştırma: buhar/hava karışımının, daha sonra yoğunlaştırulan veya soğurulan hidrokarbonca zengin fazın (süzüntü) ve hidrokarbonca fakir (filtrelenmeyen madde) fazın ayrıştırılması amacıyla buhar molekülleri seçici membranlardan geçirilerek işlenir. • İki aşamalı soğutma/yoğusturma: buhar/gaz karışımının soğutulması yoluyla buhar molekülleri yoğunlaşır ve sıvı olarak ayrışırlar. Nemin ısı eşanjöründe buzlanmaya yol açması nedeniyle, alternatif operasyon sağlayan iki aşamalı yoğusturma prosesi gereklidir. • Hibrit sistemler: mevcut tekniklerin kombinasyonudur <i>Not:</i> Absorpsiyon ve adsorpsiyon prosesleri metan emisyonlarını belirgin oranda düşüremezler.
Buhar imhası	VOC'lerin imhası, geri kazanımın kolayca yapılabilir olmadığı durumda örnek olarak ısıl oksitleme (takma) veya katalitik oksitleme ile yapılabilir. Patlamaya engel olunması için güvenlik gereksinimleri (ör. alev tutucular) vardır. Isıl oksitleme tipik olarak, gaz brülörü ve bacası olan ateş tuğlası kaplamalı oksitleyicilerden oluşan tek odada meydana gelir. Benzin varlığı söz konusuysa, tutuşma riskini düşürmek amacıyla ısı eşanjörü verimi sınırlanır ve ön ısıtma sıcaklıkları 180 °C'nin altında tutulur. İşletme sıcaklıkları aralığı 760 °C ile 870 °C arasında değişir ve kalma süreleri tipik olarak 1 saniyedir. Bu amaçla spesifik bir yakma fırınının mevcut olmadığı durumda, gereken ısıyı ve kalma sürelerini sağlamak adına mevcut bir fırın kullanılabilir. Katalitik oksitleme için, oksijenin ve yüzeyindeki VOC'lerin soğurulması suretiyle oksitleme hızının artırılması için katalizör gereklidir. Bu katalizör, oksitlemenin ısıl oksitleme için gerekenden daha düşük sıcaklıkta meydana gelmesini sağlar: tipik olarak 320 °C ile 540 °C aralığında değişen. VOC'nin katalitik oksitlemesini başlatmak için gereken ısıya ulaşılması için birinci ön ısıtma adımı (elektrik veya gaz ile) gerçekleşir. Havanın katı katalizör yatağından geçmesi durumunda oksitleme adımı gerçekleşir.

Teknik	Tanım
LDAR (kaçak tespit ve onarımı) programı	Bir LDAR (kaçak tespit ve onarımı) programı, kaçak VOC emisyonlarına kaçak yapan bileşenlerin tespiti ve ardından onarımı veya yenisi ile değiştirilmesi şeklindeki yapılandırılmış yaklaşımdır. Halihazırda, koku alma (EN 15446'da tanımlanmaktadır) ve optik gaz görüntüleme yöntemleri kaçak tespiti için kullanıma sunulmuş durumdadır. Koku alma yöntemi: Birinci adım, ekipmanların yakınındaki yoğunluğu ölçen elde kullanılan VOC analiz cihazları kullanılarak tespit yapılmasıdır (ör. alev iyonlaşmasından veya foto iyonlaşmadan yararlanarak). İkinci adım ise emisyon kaynağında doğrudan ölçüm yapılması amacıyla bileşenin torbalanmasından meydana gelir. Bu ikinci adım zaman zaman daha önceleri benzer bileşenler üzerinde yapılmış olan çok sayıdaki eski ölçümlerden elde edilen istatistiksel sonuçlardan türetilen matematiksel korelasyon eğrileri ile ikame edilir. Optik gaz görüntüleme yöntemleri: Optik görüntülemeye, anlamlı VOC kaçaklarının yerin kolayca ve hızlıca tespit etmek amacıyla gaz kaçaklarının gerçek zamanlı olarak görselleştirilmesini ve böylece bu kaçakların ilgili bileşenin normal görüntü ile birlikte video kaydedici üzerinde 'duman' olarak gözükmesini sağlayan hafif el kameraları kullanılır. Aktif sistemler, bileşen ve çevresi üzerinde geri saçılmalı kızılötesi lazer ışığı ile görüntü üretir. Pasif sistemler, ekipmanların ve çevrelerinin doğal kızılötesi ışımasına dayalıdır.
VOC diffüz emisyonlarını izleme	Saha emisyonlarının tam taraması ve nicelleştirmesi, örnek olarak solar okültasyon akışı (SOF) veya diferansiyel absorpsiyonlu lidar (DIAL) kampanyaları gibi tamamlayıcı yöntemlerin uygun kombinasyonu ile üstlenilebilir. Bu sonuçlar, devam etmekte olan LDAR programının zaman içindeki trend değerlendirmesini, çapraz kontrol ve güncelleme/validasyon için kullanılabilir. Solar okültasyon akışı (SOF): Bu teknik, rüzgar yönünden geçen ve VOC gaz sütunlarını kesen belirli bir coğrafi güzergah boyunca genişbant kızılötesi veya morötesi/görünür günışığı tayfının kaydedilmesine ve spektrometrik Fourier Dönüşümü analizine dayalıdır. Diferansiyel absorpsiyonlu LIDAR (DIAL): DIAL, sonik radyo dalgası tabanlı RADAR'ın optik analogu olan diferansiyel adsorpsiyonlu LIDAR (ışık tespiti ve uzaklık tayini) kullanan lazer tabanlı bir tekniktir. Bu teknik, ışın demeti darbelerinin atmosferik aerosollerle geri saçılımına ve dönen ışığın teleskoplar toplanan spektral özelliklerinin analizine bel bağlar.
Yüksek bütünlüklü ekipmanlar	Yüksek bütünlüklü ekipmanların örnekleri arasında aşağıdakiler yer alır: • Çift yumuşak salmastralı vanalar • Manyetik tahrikli pompalar/kompresörler/çalkalayıcılar • Salmastra yerine mekanik conta takılı pompalar/kompresörler/çalkalayıcılar • Kritik uygulamalar için yüksek bütünlüklü contalar (spiral sargı, bilezikli bağlantılar gibi)

5.20.7 Diğer teknikler

Teknik	Tanım
Alevlenmeden kaynaklanan emisyonları önleme veya azaltma teknikleri	Doğru tesis tasarımı: yeterli alev gazı geri kazanım sistemi kapasitesini, yüksek bütünlüklü tahliye vanaları kullanımını ve alevlenmeyi sadece normal operasyonların dışında kalan emniyet sistemi olarak (ilk çalıştırma, kapatma, acil durum) kullanan diğer önlemleri içerir. Tesis yönetimi: RFG sisteminin gelişmiş proses kontrolü, vs. kullanarak dengelenmesi yoluyla alevlenme olaylarının azaltılmasına dönük organizasyonel ve kontrol önlemlerini içerir. Alevlenme tasarımı: yüksekliği, basıncı, buhar, hava veya gaz desteğini, alev uçlarını türünü, vs. içerir. Operasyonların dumansız ve güvenilir olmalarını olanak tanımayı ve rutin olmayan operasyonlardan kaynaklanan alevlerin ortaya çıkması durumunda fazla gazların verimli bir şekilde yanmasını sağlamayı amaçlar. İzleme ve raporlama: Alevlenmesi için sevk edilen gazın ve ilgili yanma parametrelerinin (ör. akış gazı karışımı ve ısı içeriği, destek oranı, hız, pürj gazı debisi, kirletici emisyonlar) sürekli olarak izlenmesi (gaz akışı ölçümleri ve diğer parametrelere ait tahminler). Alevlenme olaylarının raporlanması, alevlenme oranının ÇYS'de yer alan bir gereklilik olarak kullanılmasını ve gelecekteki muhtemel olayların önlenmesini mümkün kılar. Alevlenme olayları sırasında renkli TV monitörleri kullanılarak alevlenmenin görsel olarak uzaktan izlenmesi de gerçekleştirilebilir.
Dioksinlerin oluşmasını önlemek için katalizör başlatıcısı seçimi	Dönüştürücü katalizörün rejenerasyonu sırasında, etkili dönüştürücü katalizör performansı için (katalizörde yeterli klorür dengesini yeniden kurmak ve metallerin doğru dağılımını sağlamak için) genellikle organik klorür gerekir. Uygun klorlu bileşiğin seçimi, dioksin ve furan emisyonları olasılığı üzerinde etkiye sahiptir.
Baz yağı üretimi prosesleri için çözücü geri kazanım	Çözücü geri kazanımı birimi, çözücülerin yağ akışından geri kazanıldığı bir damıtma adımından ve bir fraksiyonlayıcıdaki sıyırma adımından (buhar veya soy gazla) oluşur. Çözücüler, 1,2-dikloroetan (DCE) ve diklorometan (DCM) karışımı (DiMe) olabilir. Parafin işleme birimlerinde çözücü geri kazanımı (ör. DCE için) iki sistem kullanılarak gerçekleştirilir: biri yağı alınmış parafin için, diğeri ise yumuşak parafin için. Her ikisi de ısıyla entegreli flaş tanklarından ve bir vakumlu sıyırıcıdan meydana gelir. Parafini alınmış yağdan ve parafin ürününden gelen akışlar çözücü izlerinin giderilmesi için sıyırılır.

5.21 Suya karışan emisyonların önlenmesi ve kontrolüne ilişkin tekniklerin tanımlanması

5.21.1 Atıksu ön arıtımı

Teknik	Tanım
Acı su akışlarının yeniden kullanım veya arıtma öncesindeki ön arıtımı	Üretilen acı suyu (ör. damıtma, parçalama, koklaştırma birimlerinden gelen) uygun ön arıtmaya sevk edin (ör. sıyırıcı birimi)
Diğer atık su akışlarının arıtma öncesindeki ön arıtımı	Arıtma performansını sürdürmek için uygun ön arıtma gerekebilir

5.21.2 Atıksu arıtma

Teknik	Tanım
Petrolün geri kazanımını sağlayarak çözünemeyen maddelerin giderilmesi.	Bu teknikler genel olarak aşağıdakileri kapsar: • API Separatörler (API'ler) • Oluklu Levhalı Tutucular (CPI'ler) • Paralel Levhalı Tutucular (PPI'ler) • Eğik Levhalı Tutucular (TPI'ler) • Tampon ve/veya denkleştirme tankları
Askıdaki katıların ve dağınık petrolün geri kazanımını sağlayarak çözünemeyen maddelerin giderilmesi	Bu teknikler genel olarak aşağıdakileri kapsar: • Çözünmüş Gaz Flotasyonu (DGF) • Endüklenmiş Gaz Flotasyonu (IGF) • Kum Filtrasyonu
Biyolojik arıtma ve durultma da dahil olmak üzere çözünebilir maddelerin giderilmesi	Biyolojik arıtma teknikleri arasında aşağıdakiler yer alabilir: • Sabit yataklı sistemler • Asılı yataklı sistemler. Rafinerilerin AAT'lerinde en yaygın olarak kullanılan asılı yataklı sistemlerden biri aktif çamur prosesidir. Sabit yataklı sistemlerin kapsamında biyolojik filtre veya damlatmalı filtre bulunabilmektedir.
İlave arıtma adımı	Azot veya karbon bileşiklerini daha da azaltma örneğinde olduğu gibi, önceki arıtma adımlarının tamamlanmasını amaçlayan spesifik bir atık su arıtmasıdır. Çoğunlukla su koruması için spesifik yerel gerekliliklerin mevcut oldukları durumda kullanılır.

6 YENİ ORTAYA ÇIKAN TEKNİKLER

Bu dokümanda, yeni ortaya çıkan teknik terimi henüz herhangi bir endüstriyel sektörde ticari olarak uygulanmamış yeni bir teknik anlamına gelmektedir. Bu bölümde yakın gelecekte görülebilecek ve rafineri sektörüne uygulanabilecek teknikler yer almaktadır.

6.1 Rafineri Faaliyetlerine Genel Bakış

Rafineri endüstrisi tarihi boyunca hammadde kalitesi, ürün şartnameleri, ürün sleytleri, yeni ürün satış kanalları ve ekonomik ve çevresel gerekliliklerde meydana gelen değişimler karşısında sürekli olarak yeni ve iyileştirilmiş prosesler geliştirmiştir. Bu gelişmeler aşağıdaki nedenlerle son yıllarda yavaşlamıştır:

- Büyük petrol şirketleri ArGe bütçelerini azaltmakta ve rafineri teknolojisi ve katalitik proseslerdeki yeni gelişmeler için giderek daha fazla üçüncü taraflara yönelmektedirler. Söz konusu üçüncü taraflar lisans geliri ve katalizör satış geliri için yeni teknikler geliştirmektedir. Geliştirilen teknikler kullanımlarının yaygınlaşması için teknik literatürde (Hydrocarbon Processing, Chemical Engineering Progress, Oil and Gas Journal, Erdöl, Gas und Kohle, Petroleum Technology Review) ve seminer ve konferanslarda (Dünya Petrol Kongresi, WEFA, Hart Yakıt Konferansı, Avrupa Rafinaj Teknolojisi Konferansı, NPRA ve API uzman toplantıları) ilan edilmektedir.
- Teknolojik gelişmeler yeni proseslerden daha ziyade verimin arttırılması (örneğin, katalizör ve çözücülerin daha seçici olması), enerji verimliliğinin yükseltilmesi (örneğin, reaktör tasarımının iyileştirilmesi ve ısı entegrasyonunun daha iyi olması) ve işin durduğu sürelerin kısılması (örneğin, safsızlıkların temizlenmesi, otomatik temizleme sistemleri) için mevcut sistemlerin optimize edilmesine yoğunlaşmaktadır.
- Dönüştürme, ayrıştırma, işleme ve çevre teknolojilerinden oluşan mevcut alet kutusu önümüzdeki on yıl için istenen ürün sleytini ve ürün özelliklerini karşılamamanın yanı sıra mevzuattan kaynaklanan sıkı gereklilikleri karşılamaya yeterli ve elverişli görünmektedir.

Bu arada, yeni ürün özelliklerini karşılaması için mevcut tekniklerin rafineri sektöründe uygulanmasına yönelik modernizasyon süreci devam edecektir. Rafinaj endüstrisindeki rasyonelizasyon süreci de devam edecek ve düşük kar marjları rafinerileri maliyet tasarrufu yapmanın yollarını aramaya itecektir.

6.2 Alkilasyon

6.2.1 Parafinlerin alkilasyonu

Bölüm 2'de açıklandığı üzere, alkilasyonun geliştirilmesi için izlenen dört adet yol vardır:

- Sülfürik asit,
- Hidroflorik asit,
- Katı asit,
- İyonik sıvılar.

6.2.1.1 Sülfürik asit prosesi

Bu, en yaygın kullanılan alkilasyon prosesisidir ancak son yıllarda önemli gelişmeler kaydedilmemiştir.

6.2.1.2 Hidroflorik asit (HF) prosesi

HF yolu, tehlike içeren sorunları azaltmayı amaçlayan iyileştirmelerden geçmiştir (bkz. Bölüm 2).

6.2.1.3 Katı asit teknolojisi

Son yıllarda aşağıdaki seçeneklerde önemli başarılar elde edilmiştir ve bu prosesler artık ticari olarak kullanılabilir hale gelmiştir.

- Alkyclean prosesinde (Lummus/Albemarle), eşzamanlı reaktörler ılımlı bir sıvı hal rejenerasyonu gerçekleştirir ve periyodik olarak bir reaktör daha yüksek sıcaklıkta buhar hali H_2 ayırmasına tabi tutulur. Asitte çözünabilen yağ oluşumu gerçekleşmez.
- UOP Alkilen, katalizörün asit bölgelerinin yoğunluğunu artırmaya ve yüksek bir reaktivasyon derecesi elde etmeye dayalıdır. Hammaddedeki safsızlıkların arıtılması gerekmez. Azerbaycan'da yapılan ihale kapsamında bir sözleşme imzalanmıştır.
- Exelus Exsact, periyodik katalizör reaktivasyonu ile katalizörü 24 saate kadar kararlı tutmaya dayalıdır.
- Diğer girişimler devam etmektedir ve bazıları ticarileşmiştir (örneğin Haldor Topsoe tarafından katı destekte süper asit katalizörünün sabit yatağı; asit Chevron Isoalky, Lurgi'ye ait olan Eurofuel).

AlkyClean katı asit prosesinde reaktörler sıvı halde 50 - 90 °C'de yaklaşık 21 barg'da çalışır. Bu proseste soğutmaya gerek yoktur. Genel proses şeması (bkz. Şekil 6.1 ve Şekil 6.2) HF ve H_2SO_4 sıvı asit alkilasyonu proseslerinde kullanılabileceği benzerdir. Temel fark, herhangi bir uçucu bileşen içermeyen bir katı asit katalizörünün kullanılmasıdır. İzobütan, sabit yatak katalizörü içeren bir dizi reaktör aracılığıyla geri dönüştürülür. Olefinler, olefin yoğunluğunu düşük tutmak için olefin iyi dağılacak şekilde püskürtülür. Aşındırıcı ve zehirli sıvı asit katalizörleri kullanılmaz. Sabit yatak katalizörünün ömrü birkaç yıldır ve bu dolayısıyla sıvı teknolojilere kıyasla katalizör tüketimi düşüktür. Ayrıca asitte çözünen yağ atığı oluşmaz ve ürünlerdeki sıvı asit veya halojen bileşiklerinin izlerini gidermek için akış yönünde herhangi bir arıtma işlemi gerekmez. Ürünler azot, kükürt (H_2SO_4 prosesi) veya halojen (HF prosesi) içermez.

Genel olefin dönüşümü yaklaşık % 100'dür ve ürünün verimi ve kalitesi sıvı asit proseslerindeki benzerdir. Katalizörün rejenerasyonu, reaktör koşullarını değiştirmeden olefin

Ayrıca, sıvı asitlerin veya herhangi bir halojenin mevcut olmaması, ürünün arıtılmasına veya asitlerin bertaraf edilmesine gerek olmadığı anlamına gelecektir. Katı asit alkilasyonu biriminde asitte çözünen yağ üretilmeyecektir.

Bu alkilasyon prosesinde korozyon veya aşındırıcı bir ortam oluşması beklenmemektedir, bu nedenle HF ve sülfürik proseslere kıyasla akış güvenilirliğinin yüksek ve bakımın düşük olması beklenmektedir. Bu sayede hidrokarbonların (ve HF ve H₂SO₄ durumunda asitlerin) kazara emisyonu olasılığını azaltır.

Çapraz-medya etkileri

Atık gaz emisyonları

Rejenerasyondan çıkan gaz, seyreltilmiş hidrojen kaynağı olarak veya rafineri yakıt gazı sisteminde kullanılabilir. Kaçak emisyonlar sadece hidrokarbon içerirler ve asit veya asit bileşenleri içermezler. Ayrıca, katı asit alkilasyonunda korozyon bir ortam oluşmadığından, bakım ve onarımların daha düşük olması beklenmektedir. Bu da hidrokarbonların genel kaçak emisyon seviyelerini sıvı asit teknolojilerine kıyasla önemli ölçüde azaltacaktır.

Atık sıvı deşarjları

Yok.

Atıkların ortadan kaldırılması

Katran açığa çıkmamaktadır. Sadece harcanmış katalizör uzun yıllar boyunca kullanıldıktan sonra katı atığa dönüşecektir. Katalizör; zeolit, alümina ve çok düşük yoğunlukta soy metal içeren sabit yataklı bir katalizördür. Sonuç olarak, nispeten zararsızdır ve soy metalin saha dışında geri kazanılması amacıyla kolayca taşınabilir. Soy metal yeniden kullanılırken, katı maddeler inşaat sektöründe değerlendirilebilir. AlkyClean katı asit alkilasyonu prosesinde açığa çıkan harcanmış katalizör miktarı, HF alkilasyonundan yaklaşık 100 kat, sülfürik alkilasyondan ise 1 000 kat daha düşüktür.

Operasyonel veriler

Sıvı asitler veya halojenler bulunmadığından korozyon sorunu yaşanmaz. Bir demonstrasyon tesisinde yapılan uygulamaya dayalı olarak, ekipman bakım maliyetlerinin sıvı asit proseslerine göre çok daha düşük olması beklenmektedir.

Hidrokarbonların işlendiği herhangi bir rafineri birimi için gerekli olanlar dışında özel bir güvenlik önlemi gerekmemektedir.

HF birimleri için gerekli olanlar gibi pahalı hafifletme (asit boşaltma ve su püskürtme sistemleri) ve buhar basıncı bastırma tesislerine gerek yoktur. H₂SO₄ birimlerine kıyasla katalizör tüketimi daha düşüktür ve harici rejenerasyon tesislerine günlük büyük miktarda harcanmış ve rejenere edilmiş asit nakledilmesini gerektirmez.

Uygulanabilirlik

Konvansiyonel HF veya H₂SO₄ birimlerinin katı asit prosesi ile yenilenmesi mümkün değildir. AlkyClean, katalizörün akış sırasında değiştirilmesini mümkün kılan bir döner reaktör sistemi kullanır ve böylece dönüşler rafinerinin programına göre uyarlanabilmektedir. Reaktörlerden birinin onarılması durumunda birim, geri kalan reaktörleri kullanarak akışı sürdürebilir. Buna ek olarak, reaktörlerin tepkime ve rejenerasyon arasında sık sık çevrilmesinin ek maliyetlere, işletme karmaşıklığına ve güvenilirlik sorunlarına yol açabileceği unutulmamalıdır.

Ekonomi

Katı-asit alkilasyonu için, yan gereksinim ve kimyasal madde maliyetleri hidroflorik alkilasyon durumunda rapor edilenden biraz daha yüksek olacaktır, ancak AlkyClean prosesi çok daha düşük katalizör tüketimine sahip olduğundan H₂SO₄ prosesinin daha altında kalacaktır. Tablo 6.1'de 2008 yılında ABD'de yapılan bir proje değerlendirmesinden elde edilen veriler gösterilmektedir. Ayrıca bkz. Madde 4.2.1 ve 4.2.2.

Tablo 6.1: Üç alkilasyon prosesinin yan gereksinim ve kimyasal madde giderleri

Üretilen alkilatın tonu başına değerler	Sülfürik asit	Hidroflorik	Katı asit
Yan gereksinimler			
Elektrik (0,06 ABD\$/kWs)	7,7	1,20 - 3,90	8,02
Yakıt (0,006 ABD\$/MJ)	Yok	5,7 - 17,06	Yok
Su buharı (0,014 ABD\$/kg)	11,71	1,41 - 14,11	14,50
Soğutma suyu (0,026 ABD\$/m ³)	1,90	1,64	0,02
Endüstriyel su	önemsiz	önemsiz	önemsiz
Kimyasallar			
Taze asit (kg)	25,74 – 39,6 ⁽²⁾	1,64	13,48 ⁽¹⁾
Kostik (0,55 ABD\$/kg)	0,23	0,31	Yok
Toplam	47,28 – 61,14	24,6 – 25,96	36,02
(1) 2008 Pt fiyatı ve %5 kullanılmış Pt lease oranı esas alınmıştır.			
(2) Sülfürik asit fiyatı 330 ABD\$/ton olarak esas alınmıştır.			

Yeni bir alkilasyon birimi için genel yatırım ve işletme maliyetlerinin, HF birimi yerine katı asit prosesinin seçilmesi durumunda, gerekli güvenlik cihazlarında (ör. kaçak tespiti, su püskürtme sistemleri, asit boşaltma tesisleri) ve HF birimlerinin işletilmesi için uygulanacak güvenlik yönetimi prosedürleri ve ekipmanlarında önemli ölçüde tasarruf sağlanması sayesinde çok daha düşük olacağı öngörülmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Aşındırıcı ve zehirli sıvı asit teknolojilerinin yerini alan temiz bir katı asit katalizör teknolojisi kullanılarak yüksek oktan sayısına ve düşük kükürt, azot, benzen ve aromatik içeriğine sahip mükemmel bir benzin harmanlama bileşiğinin üretilmesi. Bu teknik, rafineri çalışanları ve civardaki topluluklar üzerindeki çevresel etki ve risklerin önemli ölçüde azaltılmasını sağlama potansiyeline sahiptir. Bu tekniğe 2010 yılında Amerikan Kimya Derneği tarafından 'Affordable Green Chemistry Award - Uygun Fiyatlı Yeşil Kimya Ödülü' verilmiştir.

Örnek tesisler

Tam ölçekli bir ticari birim henüz faaliyette değildir. Bununla birlikte bu teknoloji; laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde 10 yıllık yoğun bir araştırma ve geliştirme dönemi boyunca geliştirilmiştir. Bu süre zarfında Albemarle, teknolojiyi mühendislik açısından kontrol etmek ve geliştirmek için mühendislik şirketi Lummus Technology ile işbirliği içinde bir proje başlatmıştır.

ArGe döneminin ardından, katalizörün ticari üretiminin mümkün olduğunu göstermek için katalizör tam ölçekli bir ticari tesis boyutunda üretilmiştir. Bunun sonucunda, Neste Oil'in Porvoo'daki (Finlandiya) rafinerisinde AlkyClean alkilasyon tesisinin demo işletiminde kullanılan yüksek performanslı bir katalizör elde edilmiştir.

Referans Literatür

[52, Van Broekoven ve arkadaşları 2008], [53, Van Rooijen ve arkadaşları 2009].

6.2.1.4 İyonik sıvılar (IL)

İyonikilasyon, bir izobütanlı alkilasyon prosesidir. Bu proses, ortam sıcaklıklarında ve ılımlı basınçlarda alkilasyon tepkimeleri için homojen katalizör olarak bir kompozit-iyonik sıvı (IL) kullanılmaktadır. IL'ler 100 °C'nin altında sıvı halde bulunan iyonik, tuz benzeri malzemelerdir. IL'ler, ihmal edilebilir buhar basınçları, çok çeşitli organik ve inorganik bileşiklere karşı iyi çözünürlükleri ve yeniden kullanım için geri dönüştürülebilmeleri nedeniyle tarihsel olarak çözücü ve homojen katalizör olarak kullanılmışlardır. Asidik kloroalüminat (III) IL, izobütan alkilasyonu için homojen katalizör olarak kullanılmaktadır. Kullanımı, katı asitli katalizör sistemlerinde mevcut olan difüzyon sınırlamasını ortadan kaldırmakta ve alkilenmiş benzin iyonik sıvıdan daha kolay ayrılmaktadır.

Alkilat benzindeki aktif bileşenler izo-oktan veya trimetilpentanlardır (TMP'ler). Bununla birlikte, geleneksel IL'de TMP verimi ve seçiciliği, IL'nin asiditesi IL'deki alüminyum klorürün ($AlCl_3$) molar fraksiyonu değiştirilerek veya hidroklorik asit (HCl) eklenerek ayarlaması yapılarak yada yapılmaksızın düşüktür. Yapılan bir çalışmada, alüminyum klorür-dialkil eter kompleksine aromatik hidrokarbonların ve metal klorürlerin eklenmesinin TMP seçiciliğini artırdığı gösterilmiştir.

Çin'de bir pilot tesis kurulmuştur (mevcut 65.000 t/yıl sülfürik asit tesisine uyarlanmıştır).

Kaynak: [88, Oil & Gas Journal, ZC ve arkadaşları 2006]

6.2.2 Benzindeki benzen içeriğini azaltmayı amaçlayan alkilasyon

Ürün arıtma işlemleri için bkz. Madde 6.14.

6.3 Baz yağ üretimi

Çözücü özütlemesi/parafın giderme proseslerinde çözücü geri kazanımı sağlamak için membranların uygulanması yeni teknolojidir. Buradaki itici güç, enerji tüketiminin azaltılmasıdır. [202, Dekkers, 2000]

6.4 Katalitik parçalama

Katalitik parçalayıcıların gösterdiği çevresel performansın iyileştirilmesine ilişkin umut verici araştırma alanlarının bazıları şunlardır:

- İçeriğinde vanadyum ve nikel gibi kirleticilerden (katalizör deaktivatörlerinden) daha fazla bulunan ve Conradson Karbon Kalıntı (CKK) içeriği daha yüksek olan, daha kalın ham maddeleri işleme kabiliyeti. Geliştirilmekte olan yanıtlar şunlardır: Daha aktif katalizörlerin ve daha etkili (ör. iki aşamalı) katalizör rejenerasyonunun geliştirilmesine devam edilmesi. Arkasındaki itici güçler ise kalıntı azaltımı (yani kapsamlı modernizasyon) ve genel rafineri verimliliğinin yükseltilmesidir (ör. yüksek vakum ünitesi işletiminin ortadan kaldırılması) [259, Dekkers, 2000].
- Katalizör ayrıştırmasının mıknaatısla daha iyi hale getirilmesi (Kellogg Tech şirketi). [191, UBA Austria 1998]

6.5 Katalitik reformasyon

Sürekli olarak geliştirilen (katalizör üreticileri tarafından tedarik edilen) katalizörlerin mevcut uygulanma şeklinin devam etmesi beklenmektedir. [202, Dekkers, 2000]

6.6 Koklaştırma

Toplam kok gazlaştırması, derin kükürtsüzleştirme ve hidrojen üretimi için geleceğin temel teknolojisi olarak kabul edilmektedir. Bu proseste ham petrol, ağır petrol kalıntılarının birlikte üretimi olmaksızın rafine edilebilmektedir.

Kokun enerji amaçlı potansiyel rafineri kullanımına yönelik ilgi (araştırma makaleleri ve diğer yayınlar) ve yatırımlar artmaktadır. IGCC ve CFB Kazan teknolojileri kok hammaddesi kullanılarak daha da geliştirilmekte, optimize edilmekte ve uygulanmaktadır.

6.7 Enerji sistemi

Enerji sistemlerinin çevresel performansının iyileştirilmesine yönelik bazı umut verici araştırma alanları CO₂ azaltımı teknikleriyle ilgilidir (atık gaz arıtımı hakkında Madde 6.15'te daha fazla bilgi bulunmaktadır). Bir diğeri ise ısı entegrasyonudur. Cazip kojenerasyon fırsatlarına ve daha karmaşık ısı entegrasyonuna odaklanılarak daha fazla enerji iyileştirmesi arayışı devam etmektedir.

6.8 Eterleşme

Metanolden benzine (MTG) yönelik tepkimeler metanolü dehidre eder ve mevcut karbon ve hidrojeni çeşitli hidrokarbonlara dönüştürür.

'Şekil-Seçici' MTG katalizörü sentez tepkimelerini 10 karbonla sınırlandırır, bu da tipik 92 Araştırma Oktan Sayısına (RON) sahip kükürtsüz benzin elde edilmesiyle sonuçlanır.

İlk MTG tesisi (günde 14 500 varil kapasiteli) 1985'ten 1997'ye kadar Plymouth'da (Yeni Zelanda) işletilmiş ve doğal gazı benzine dönüştürmüştür.

Çin'de (Shanxi eyaleti) ikinci nesil bir MTG tesisi faaliyete geçmiştir.

Kaynak: [114, ExxonMobil Research and Engineering 2013]

6.9 Hidrojen üretimi

Hidrojen üretimi teknolojilerine ilişkin umut verici araştırma alanlarının bazıları şunlardır:

- Kalan yağın esas olarak karbon ve hidrojene parçalandığı hidrokarb prosesi. Bu proses bir rafineri için dahili bir doğal gaz kaynağı olarak görülebilir. Bu proses karbon, hidrojen ve metanol üretir. Yılda 4,98 tonluk bir rafineride bu prosesin toplam benzin üretimini %40, günlük metanolü 1 150 m³ ve günlük C/H₂O çamurunu 795 m³ artırtabileceği hesaplanmıştır [78, Steinberg ve arkadaşları, 1992].
- Doğal gazın termal ayrışmasından ve karbonu ayırırken veya karbonu diğer ticari amaçlar için kullanırken doğrudan hidrojen üretiminden yararlanılan metan pirolizi. Sonuç olarak CO₂ üretimi tamamen ortadan kalkmaktadır [78, Steinberg ve arkadaşları, 1992], [213, Steinberg, 2000].

Bazı hidrojen saflaştırma prosesi gelişmelerinin kapsamında yapılandırılmış adsorban yatakları ve entegre döner valfler gibi yeni teknikler kullanarak daha düşük maliyetler sağlamaktadır. Hızlı çevrimli basınç salınımlı adsorpsiyon (RCPSA) prosesinin aşağıdakileri sağladığı ileri sürülmektedir:

- PSA'ya kıyasla daha ucuz inşaat maliyetleri (%30 ila %50) ve düşük faaliyet giderleri,
- daha küçük alan gereksinimi - PSA'nın dörtte biri kadar az.

Kaynak: [281, ExxonMobil Research and Engineering 2010]

6.10 Hidrojen tüketen prosesler

Enerji sistemlerinin gösterdiği çevresel performansın iyileştirilmesine ilişkin umut verici araştırma alanlarının bazıları şunlardır:

- Kalıntı hidrojenlenme ve hidro-dönüştürme prosesleri (ör. çamur yatağı teknolojisi). Bu prosesler yalnızca yarı ticari ölçekte ispatlanmış olup, faal olan henüz hiçbir ticari tesis bulunmamaktadır.
- Daha düşük hidrojen tüketimine sahip derin benzin kükürtsüzleştirme teknikleri halen geliştirilme aşamasındadır. Parametreler henüz mevcut değildir.

Ayrıca, gemi akaryakıtının kükürtsüzleştirilmesinin, muhtemelen yeni tekniklere veya mevcut tekniklerde önemli iyileştirmelere yol açabilecek bir sonraki teknik zorluklardan biri olduğu da unutulmamalıdır.

Derin benzin ve gaz yağı kükürtsüzleştirilmesi

Bu prosesler son yıllarda önem kazanmıştır. Yeni tasarım iyileştirmeleri, optimizasyon veya yeni köklü proseslerin birçoğu artık ticarileştirme aşamasına ulaşmaktadır.

- Artık daha ciddi koşullar altında yürütülen standart HDS prosesinde, daha aktif ve daha seçici olan çok sayıda yeni nesil katalizör mevcuttur. Bunlar genel proses verimi üzerinde doğrudan etkilidir.
- Yeni proses geliştirmelerinde daha düşük H_2 tüketen teknolojiler kullanılmaktadır. Metal oksit sorbent veya alümina esaslı adsorpsiyonun kullanıldığı yüksek sıcaklıktaki reaktif adsorpsiyon umut verici sonuçlar sunmaktadır. Seçici özütleme veya polar adsorpsiyon (İrpad prosesi) de dikkate alınması gereken yeni tekniklerdir.

H_2 olmayan kükürtsüzleştirme teknikleri

Oksidatif kükürtsüzleştirme bu grupta en umut verici olanlardan biri olabilir (bkz. Madde 2.13), ancak hala çözülmesi gereken bazı tasarım zorlukları vardır.

Aşağıda yeni ortaya çıkmakta olan diğer bazı tekniklerin bir listesi yer almaktadır:

- Tiyofinik kükürdün olefin alkilasyonu (BP'ye ait OATS prosesi),
- Polimer membran (Grace'e ait S-Brane tekniği),
- Kostik özütleme (Exxon'a ait Exomer prosesi),
- Biyokimyasal kükürtsüzleştirme (Energy biosystems),
- Seçici adsorpsiyon (Penn State SARS).

Kaynak: 'Ultra düşük kükürtlü dizel (ULSD) üretimi bilim ve teknolojisindeki son gelişmeler'. [80, Stanislaus ve ark. 2010]

Ana birim hammaddesinin seçici kükürtsüzleştirilmesi

Birincil damıtma çıkış akışının arıtılması işlemi giderek daha yaygın hale

gelmektedir. Rafinasyon prosesinde işleminde kullanımına devam edilmeden

önceki hammadde saflaştırması örnek olarak şunları içerir:

- FCC'den C_3 veya C_4 olefinik kesim: bir alkilasyon veya oligomerizasyon işleminde kullanımına devam edilmeden önce alkinler ve diolefinler için seçici hidrojenleme; visbreyking, koklaştırma işleminden elde edilen nafta: katalitik reformasyon işleminde kullanımına devam edilmeden önce diolefinler ve olefinler için seçici hidrojenleme,
- Şartnameye uygun ürün elde etmek için hammadde saflaştırma, örneğin buharla parçalanmış benzin: benzini oktan kaybı olmadan stabilize etmek için dienlerin seçici hidrojenlemesi zorunludur,

- Petrokimya ara maddeleri üretmek için hammadde saflaştırması, örneğin buharlı parçalamadan elde edilen C_2 olefinik kesim: etilen veriminde kayıp olmadan şartnameye uygun etilen üretmek için seçici asetilen hidrojenlemesi.

6.11 Hidro-parçalama

Daha ağır hammaddelerin arıtılması, katalizör ve akış şeması hususlarını içeren optimum teknik çözümler gerektirmektedir. Hidro-arıtma parçalama aşamasından önce yapılır.

- Açık devre (%85-90) dönüşüm minimum yatırımla gerçekleştirilmektedir. Orta distilat ve yüksek kalıntı değeri sağlar.
- Tek aşamalı tam dönüşüm orta düzeyde yatırım gerektirir ancak daha yüksek bir ürün kalitesi elde edilir. Daha yüksek orta distilat seçiciliği de sağlar.
- İki aşamalı tam dönüşüm en yüksek yatırım maliyetini gerektirmektedir. Bu uygulama, en yüksek kaliteyi ve en iyi dizel/kerosen oranını sağlar (IFP ve UOP iyileştirmeleri).

6.12 İzomerleştirme

Biyoyakıt üretimi amacıyla uzun parafinlerin katalitik hidro-izomerileştirilmesi

Bu teknik, n-parafinlerin dönüşümünü daha etkin kılmak için zeolitlerin seçiciliğinden yararlanır.

	Temel ve uygulanan	Demo	Erken ticari	Ticari
	ArGe	İleri biyoyakıtlar		Konvansiyonei
		Selülozik etanol		Şeker ve nişasta mahsullerinden elde edilen etanol
Biyometano		Mikroalgden elde edilen biyodizel; BtL ¹ - dizel Gazlaştırma + FT ² 'den elde edilen şeker esaslı hidrokarbonlar	Hidrojen ile işlem görmüş bitkisel yağ	Biyodizel (transesterifiye edilmiş)
Dizel türü biyoyakıt				
Diğer yakıtlar ve		Yeni yakıtlar ; (ör. furanikler) yakıtlar	Biyotübanol; DME ³ piroliz esaslı Metanol	
Biyometan		Bio-SG ⁴		Biyogaz (anaerobik çürüme)
Hidrojen		Diğer bütün Gazlaştırma Biyogaz yeni yöntemleri, reformasyonlu reformasyonu		

Sıvı
Gaz biyoyakıt

1. Biyokütleden sıvılara 2. Fischer- 3. Dimetileter 4. Biyo-

Kaynak: [97, IEA 2011]

Şekil 6.3: Başlıca biyoyakıt teknolojilerinin durumu

Biyogaz yağları, esas olarak trigliserit içeren hammaddelerden (bitkisel yağlar, kullanılmış kızartma yağları, hayvansal yağlar, vb.) bir veya daha fazla aşamada heterojenik katalitik hidrojenleme yoluyla üretilir. Bu yağlar, örneğin C16 - C18 normal parafinlerin donma noktalarının +18 °C ile +28 °C arasında olması nedeniyle istenmeyen normal parafinler içerirler. Bu nedenle, n-parafinlerin kimyasal yapısının daha düşük donma noktalarına ve hala yüksek setan sayısına sahip olan izoparafinlere dönüştürülmeleri gerekir.

İzomerleştirmeli parafin giderme (Mobil MIDW), çeşitli akışlara uygulanmaktadır (yenilenebilir dizel parafin gidermesi) ve bir zeolit ve dehidrojenleme/hidrojenleme için bir metal içeren katalizör şekli seçiciliğine dayalıdır. Uzun zincirli parafinleri seçici olarak izoparafinlere dönüştürür.

Bu da yakıtların düşük sıcaklıklarda akmasını sağlamaktadır. Bu teknik şu anda sekiz ünite kullanılmaktadır.

6.13 Primer damıtma

Rafinerilerde primer damıtma yoluyla enerji tüketimini azaltmaya yönelik gelişmeler arasında bölünmüş duvarlı kolon tekniği öne çıkmaktadır.

Bölünmüş duvarlı kolon (DWC)

Bir DWC, orta bölümünde düşey bölme duvarı olan bir damıtma kulesidir.

- Kolonda tepsiler ya da salmastra bulunabilir.
- İki bölmenin besleme tarafı ön ayırıcı, ürün tarafı ise ana kolon olarak işlev görür.
- Keskin bir bölünme durumunda DWC, tek kuleden üç saf ürün üretmek için kullanılabilir.
- Bir DWC üçten fazla bileşeni işleyebilir.

Bir DWC, geleneksel iki kolonlu sisteme kıyasla sermaye ve enerji maliyetlerini tipik olarak yaklaşık %30 oranında azaltabilmektedir.

6.14 Ürün arıtma işlemleri

Gaz yağının ve hatta ham petrolün biyolojik desülfürizasyonu: geliştirme aşamasında [202, Dekkers, 2000].

Benzin reformasyonu, benzin havuzunda bulunan benzenin %70-85'ini oluşturmaktadır (US EPA).

Reformasyon hammaddesinden benzen öncüllerini çıkaran *ön arıtma teknolojileri* şu anda bazı zorluklarla karşı karşıyadır: örneğin oktan ve hidrojen oluşumunda azalma ve benzen şartnamelerine uymakta karşılaşılan zorluklar. Benzen öncüllerinin dönüştürücü beslemesinden çıkarılması, reformattaki benzeni neredeyse ortadan kaldırmaktadır (hacmen %0,3). Yan kolonlu bir hekzan giderici kullanıldığında, üst bileşim değişmeden kalır.

Arıtma sonrası teknolojileri:

- Benzen doygunluğu, benzeni sikloheksana dönüştürür, bazen oktanı artırmak için izomerizleştirmeyeyle birleştirilir. Doygunluk teknolojisinin bazı dezavantajları şunlardır: hidrojen tüketimi, oktan sayısı kaybı ve benzen dönüşümlerinin gerekli seviyeye ulaşmak için yetersiz olma olasılığı.
- Benzen özütlemesi, Benzin hacmindeki düşüşler, yüksek düzeyde ısı gerektiren tescilli çözücülere, depolama tesislerine ve özütlenen benzen için mevcut pazara duyulan ihtiyaç, ekstraksiyon teknolojisinin dezavantajlarıdır. Pahalıdır.
- Benzen alkilasyonu, bu teknoloji gelişme aşamasında olmakla birlikte oktan sayısında ve benzin hacminde artış sağlar. Benzin hacmini artıran ve H₂ tüketimine yol açmayan tek benzen azaltma seçeneğidir.

6.15 Atık gaz arıtmaları

Belirtilmesi gereken bazı gelişmeler şunlardır:

- Biyolojik H₂S giderimi [4, Hidrokarbon İşleme 1998];
- Seramik filtreler (ör. NGK, Japonya) ve döner partikül ayırıcı (Lebon ve Gimbrair, Hollanda) gibi yeni gelişmeler sayesinde partikül azaltma teknikleri,
- CO₂ azaltma teknikleri.

Karbondiyoksit yakalama ve depolamayı (CCS) mümkün kılan yeni teknikler

Sera gazı emisyonlarının en büyük kaynağı enerji üretimi ve diğer fosil enerji kullanımlarıdır. Uzun yıllardır, özellikle kömür yakıtlı enerji santrallerinden kaynaklanan CO₂'nin yakalanması ve depolanmasına yönelik teknolojinin geliştirilmesine yönelik olarak ciddi düzeyde uluslararası ilgi bulunmaktadır. IPCC raporunda CO₂'nin yakalanması ve depolanmasına yönelik teknolojinin henüz olgunlaşmadığına işaret edilmektedir.

CCS sayesinde enerji santrallerinin atmosfere saldıgı CO₂ miktarı CCS'siz santrallere kıyasla yaklaşık %80-90 oranında azaltılabilir. CCS aynı zamanda yakalama, taşıma ve depolama için gereken ek enerji nedeniyle enerji santrallerinin veya endüstriyel süreçlerin genel verimliliğinde de kayba yol açar. CCS için gereken ilave enerji, yakalama sisteminin içsel performansına ve tesis genelindeki enerji yönetimine bağlıdır.

CCS sistemi ile teçhiz edilmiş bir enerji santrali, CCS'nin olmadığı eşdeğer çıktıya sahip bir tesise kıyasla kabaca %10 ila %40 daha fazla enerjiye ihtiyaç duyacaktır ve bunun çoğu yakalama ve sıkıştırma içindir.

Örneğin, aralıkta üç tip enerji santrali yansıtılmaktadır: Doğal Gaz Kombine Çevrim santralleri için bu aralık %11-22, Pulverize Kömür santralleri için %24-40 ve Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim santralleri için %14-25'tir (Kaynak: IPCC raporu).

CO₂ yakalama tekniği

Bu teknikler halen gelişimin erken aşamalarında olup pilot tesislerde test edilmektedir. Mevcut teknoloji oldukça pahalıdır ve bir CO₂ zincirinin maliyetleri ve işletimi ile ilgili birçok belirsizlik vardır. Bunlar üç ana kategoriye ayrılabilir:

- Yanma sonrası,
- Yanma öncesi,
- Oksijenli yakıt.

Yanma sonrası, CO₂'nin kimyasal absorpsiyon kullanılarak enerji santralinden çıkan çürük gazdan ayrılmasını ilgilendirir. CO₂ çürük gazdan ayrıştırıldığı için, bu teknoloji prensip olarak mevcut enerji santrallerinde, santralin kendisinde büyük tadilat yapılmadan kullanılabilir. Yanma sonrası teknolojinin en olgun teknoloji olduğu düşünülmektedir, ancak kullanımı konusunda hala belirsizlik vardır ve ticari şartlara uygun olarak ve büyük ölçekte işletilebilmesi için önemli teknolojik iyileştirmelere ihtiyaç vardır.

Yanma öncesi teknolojisinin yardımıyla CO₂ yanmadan önce yakalanmaktadır. Bu, doğal gazın hidrojen zengin bir gaz karışımına dönüştürülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Bu gaz karışımı CO₂'nin yakalanması için arıtmadan geçirilir ve böylece yeni yakıt 'karbonsuzlaştırılır' (çürük gaz çok az CO₂ içerir). Yanma öncesi yakalama, gaz türbinlerinin hidrojen zengin gaz akışlarını yakacak şekilde modifiye edilmesini gerektirse de, önceki adımlar dünya genelinde amonyak üretim tesisleri biçiminde teknik olarak kanıtlanmıştır.

Oksijenli yakıt sayesinde ise yanma, gaz türbininde hava yerine saf oksijenle gerçekleşir. Bu, egzozun su buharı ve CO₂ içerdiği ve CO₂'nin egzozun soğutulmasıyla ayrıştırılabileceği anlamına gelmektedir. Günümüz gaz türbinleri oksijenle yanma konusunda düşük performansa sahiptir ve bugüne kadar oksijenle yanmaya daha uygun yeni türbin tipleri geliştirmek için çok az çaba sarf edilmiştir. Ayrıca, oksijen üretimi enerji yoğunudur ve ilgili teknoloji oldukça maliyetlidir. Üç yakalama teknolojisi kategorisi arasında oksijenli yakıt en az olgunlaşmış olanıdır.

Bir enerji santralinden açığa çıkan CO₂'nin yakalanmasına ilişkin maliyetler, tüm CO₂ zincirine ilişkin maliyetlerin yaklaşık üçte ikisini oluştururken, taşıma ve depolama yaklaşık üçte birini oluşturmaktadır.

CO₂'nin nakli

CO₂, CO₂ kaynağından CO₂'nin depolanacağı jeolojik yapıya nakledilmelidir. Bu nakliye işlemi, boru hattı veya gemi ile gerçekleştirilebilir. Nakliye, hem teknoloji hem de gerçekçi maliyetleri değerlendirme imkanı açısından CO₂ zincirindeki en az karmaşık unsurdur. Yine de CO₂'nin taşınması enerji ve maliyet açısından önemli kaynaklar gerektirmektedir. CO₂ çeşitli basınçlar ve sıcaklıklar altında çok farklı davrandığından, katı halden ve buna bağlı olarak boruların veya ekipmanın tıkanmasından kaçınmak için kontrollü bir şekilde taşınmalıdır. Nakliye aracının seçimi aralarında emisyon kaynaklarının sayısının, her bir kaynaktan çıkan emisyon hacminin, kaynaktan depolama yerine olan mesafenin ve taşınacak CO₂ hacminin de yer aldığı özel gerekliliklere bağlı olacaktır. Mevcut teknoloji ile boru hattı taşımacılığının en basit ve en uygun maliyetli alternatif olduğuna inanılmaktadır.

CO₂'nin depolanması

CO₂'nin dünya genelindeki jeolojik oluşumlarda depolanması için önemli bir teknik potansiyel bulunmaktadır. Üretim yapılan petrol ve gaz sahaları, terk edilmiş petrol ve gaz sahaları ve diğer oluşumların hepsi bu tür depolamaya adaydır. Artık faaliyette olmayan rezervuarlarda depolama jeolojik açıdan iyi bir çözümdür zira bu yapılar milyonlarca yıl boyunca petrol ve gazı tuttuktan sonra muhtemelen geçirimsizdir. Diğer oluşumların da CO₂ için güvenli depolama alternatifleri olduğu düşünülmektedir.

Norveç rafinerisinde yapılan tam ölçekli test

Mongstad rafinerisinde 280 MW elektrik ve 350 MW ısı üretme kapasitesine sahip yeni bir kombine ısı ve güç (CHP) tesisi 2010 yılında faaliyete alınmıştır. Norveç hükümeti ile yapılan anlaşma kapsamında, Mongstad rafinerisinde tam ölçekli bir karbon yakalama tesisinin kurulması planlanmaktadır. Bu belgenin kaleme alındığı sırada, projenin gerçekleştirilmesine ilişkin hükümet kararının 2016 yılı sonuna kadar sunulması planlanmaktaydı.

6.16 Atıksu arıtma

Bu hususa ilişkin olarak yeni ortaya çıkan teknikler CWW MET-Refte ele alınmaktadır [6, COM 2003].

7 SONUÇ TESPİTLERİ VE İLERİDE YAPILACAK ÇALIŞMA İÇİN ÖNERİLER

İnceleme sürecinin zamanlaması

İnceleme sürecinin önemli dönüm noktaları Tablo 7.1'de özetlenmektedir.

Tablo 7.1: Madeni yağ ve gaz arıtımına ilişkin MET-Ref incelemesinin önemli dönüm noktaları

Önemli dönüm noktası	Tarih
TWG'nin Reaktivasyonu	29 Ocak 2008
İstekler için çağrı	7 Mart 2008
Başlangıç toplantısı	22 – 24 Eylül 2008
Soru formunun detaylandırılması için alt grup tartışmaları	2008 sonu
Bilgilerin toplanması	Nisan 2008 – Ocak 2010
'Baloncuk yaklaşımına' dair ilk TWG alt grup toplantısı	Mayıs 2010
Revize REF MET-Ref'in (D1) ilk taslağı	23 Temmuz 2010
'Baloncuk yaklaşımına' dair ikinci TWG alt grup toplantısı	Nisan 2011
Revize REF MET-Ref'in (D2) ikinci taslağı	16 Mart 2012
Nihai TWG toplantısı	11 - 15 Mart 2013

İnceleme sürecinde, 9 ülkede, ağırlıklı olarak çeşitli büyüklük, yapılanma ve karmaşıklık düzeylerine sahip petrol rafinerileri ile bazı gaz rafinerilerinden oluşan toplam 19 rafineriye saha ziyareti gerçekleştirilmiştir.

Bilgi kaynakları ve bilgi açıkları

TWG tarafından, Madeni Yağ ve Gazın Rafine Edilmesi ile ilgili MET-Ref'in (REF MET-Ref) gözden geçirilmesine yardımcı olmak üzere, esas olarak Komisyon'un MET Bilgi Sistemi (BATIS) aracılığıyla çok sayıda belge paylaşılmış ve böylece yüksek düzeyde şeffaflık sağlanmıştır.

Başlıca katkılar

Katkılar, rafinaj sektörünün genel yönleri hakkındaki bilgilerin yanı sıra, rafinaj birimleri ve özellikle emisyon veri ve teknikleri hakkında daha spesifik bilgileri de içermektedir.

Veri toplama uygulaması, rafineri sahası düzeyinde kullanılan emisyon verileri ve teknikleri bakımından geniş bir taban sağlamıştır: Avrupa IPPC Bürosu'na sahaya özgü olarak toplam 62 adet doldurulmuş anket ulaştırılmıştır. Ayrıca, revize REF MET-Ref'in birinci ve ikinci taslağına ilişkin yorum dönemleri sırasında, genellikle belirli konulara veya proses birimlerine odaklanan tamamlayıcı bilgiler sağlanmıştır. Özellikle de, ikinci taslaktan sonra CONCAWE (Endüstriyel STK) tarafından emisyon verileri hakkında ayrıntılı bilgi sağlanmıştır. Bu bilgiler BATIS aracılığıyla paylaşılmıştır.

Son TWG toplantısında tartışılan belirli konular hakkındaki bilgiler

- Suya karışan azot bileşikler emisyonları:
Rafineri atıksularından elde edilen verilere dayanarak, pH değerleri yeterince düşük olduğundan ve bu nedenle toksik bileşiklerin oluşumuna yol açmayacağından, amonyaklı azotun izlenmesine gerek olmadığı konusunda uzlaşmaya varılmıştır.
- Suya karışan fenol emisyonları:
Fenollere ilişkin mevcut verilerin yanıltıcı olduğu (Bölüm 3 ve 4'te aynı tabloda hem fenol hem de fenol indeksi sonuçlarını gösteren veriler vardır) ve bir sonraki inceleme için fenol yerine fenol indeksinin izlenmesinden elde edilen verilerin toplanması ve kullanılmasının tavsiye edildiği konusunda mutabık kalınmıştır.

Bilgi alışverişi sırasında varılan uzlaşma derecesi

MET sonuçları üzerinde yüksek derecede fikir birliğine varılmıştır. Bununla birlikte, aşağıdaki tabloda açıklandığı gibi bazı karşıt görüşler de ileri sürülmüştür.

Tablo 7.2: Bölünmüş görünüm

Bölünmüş görünüm sayısı	TWG üyesi	Bölünmüş görünümün ifadesi
1	AT, DE ve EEB SE	Avusturya, Almanya ve Avrupa Çevre Bürosu (EEB) suya salınan emisyonlar için MET ile ilişkili emisyon seviyelerinin (MET-AEL'ler) genel olarak kısa vadeli bir ortalama döneme, yani günlük ortalama atıfta bulunması gerektiğini düşünerek karşıt görüş bildirmişlerdir. İsveç tarafından da suya salınan emisyonlar ile ilgili MET-AEL'lerin aşağıdaki seviyelerde spesifik yükler olarak ifade edilmesini öneren karşıt bir görüş dile getirilmiştir: - KOİ: 10 – 50 g/t ham (yıllık ortalama); - Toplam Azot: 2 – 15 g/t ham (yıllık ortalama).
2	AT, DE, NL ve EEB	Avusturya, Almanya, Hollanda ve Avrupa Çevre Bürosu havaya salınan emisyonlar için MET ile ilişkili emisyon seviyelerinin (MET-AEL'ler) genel olarak kısa vadeli bir ortalama döneme, yani günlük ortalamalara atıfta bulunması gerektiğini düşünerek karşıt görüş bildirmişlerdir.
4	CONCAWE	CONCAWE karşıt bir görüş dile getirilmiştir. Bu TWG üyesi, bazı spesifik MET'lerin (örneğin ESÇ, yaş gaz yıkama kulesi, COS dönüştürücü) uygulanabilirliğinin mevcut üniteler bakımından kısıtlanabileceğini açıklığa kavuşturmak amacıyla, uygulanabilirlik kısıtlamalarının, örneğin 'yüksek yatırım ve işletme maliyetlerine' atıfta bulunarak, ekonomik değerlendirmeleri içermesi gerektiği kanaatinde.
5	CZ, EL, ES ve CONCAWE	CONCAWE, Çek Cumhuriyeti, Yunanistan ve İspanya, katalitik parçalama ünitelerinden havaya yayılan SO ₂ emisyonları için MET ile ilişkili emisyon seviyesi (MET-AEL) aralıklarının aşağıdaki gibi olması gerektiğini düşünerek karşıt görüş bildirmişlerdir: - Tam yanma kipinde mevcut birimler için 100 - 1 000 mg/Nm³, - Kısmi yanma kipinde mevcut birimler için 100 - 1 700 mg/Nm³.
6	CZ, EL, FI, PT ve CONCAWE	CONCAWE, Çek Cumhuriyeti, Yunanistan, Finlandiya ve Portekiz, katalitik parçalama ünitelerinden tam yanma kipinde havaya yayılan NO _x emisyonları için MET ile ilişkili emisyon seviyesi (MET-AEL) aralıklarının aşağıdaki dipnotla tamamlanması gerektiğini düşünerek karşıt görüş bildirmişlerdir: (2) Bazı FCC tasarımlarında, tüm ikincil teknikler uygulanabilirlik kısıtlamaları içermektedir ve NO _x katkı maddesi azaltma verimliliğinin %50'den az olması durumunda, 400 mg/Nm ³ 'e kadar NO _x seviyeleri ortaya çıkabilmektedir.
7	NL ve EEB BE ve SE	Kükürt geri kazanım birimlerinin kükürt geri kazanım verimliliği için MET ile ilişkili çevresel performans seviyesi (MET-AEPL) aralığının hem yeni hem de mevcut birimler için %99,5 - 99,9 olması gerektiğini düşünen Hollanda ve EEB tarafından karşıt görüş belirtilmiştir. Kükürt geri kazanım birimlerinin kükürt geri kazanım verimliliği için MET ile ilişkili çevresel performans seviyesi (MET-AEPL) aralığının mevcut birimler için ≥ %99 olması gerektiğini düşünen Belçika ve İsveç tarafından karşıt görüş belirtilmiştir.
8	CZ, EL, IT ve CONCAWE	CONCAWE, Çek Cumhuriyeti, Yunanistan ve İtalya, 50 MW'ın altındaki gaz yakan mevcut yakma birimlerine ilişkin MET-AEL aralığının aşağıdaki gibi olması gerektiğini düşünerek karşıt görüş bildirmişlerdir: NO_x: 30 – 300 mg/Nm³.

Ayrıca, son TWG toplantısında şu husus da kabul edilmiştir: 'Baloncuk yaklaşımı' ile IED'nin uygulanması arasındaki bağlantıların ilave yasal değerlendirmeye tabi tutulması gerekmektedir. Komisyon Hizmetlerinde TWG toplantısının sonuçlarını dikkate almak ve önümüzdeki aylarda bu konudaki çalışmalarını sürdürmek için en uygun yol değerlendirilecektir.'

Forumun müzakeresi ve BAT Sonuçlarının müteakip resmi kabul prosedürü

MET sonuçlarının 'baloncuk' yaklaşımına atıfta bulunması gerektiğini düşünen CONCAWE, Çek Cumhuriyeti, Yunanistan, İspanya, Finlandiya, Fransa, İtalya, Polonya, Portekiz, İsveç ve Slovakya tarafından ifade edilen görüşe bir yanıt olarak, 20 Eylül 2013 tarihli IED forum toplantısında MET sonuçlarının önerilen formülasyonunu da içeren bu konuya ilişkin bir tartışma belgesi sunulmuştur. Yapılan müzakerelerin ardından forumda iki ana ilke üzerinde görüş birliğine varılmıştır:

- 'baloncuk' yaklaşımının, MET-AEL'lerin birim düzeyinde uygulanması durumunda elde edilecek çevresel sonuçla en azından aynı veya daha iyi bir sonuca ulaşması gereklidir ve
- 'baloncuk' yaklaşımının münferit MET-AEL'lerin üst ucuna kıyasla 'fazla performans' ile sonuçlanmaktadır.

IED Madde 13(3) uyarınca forum, 20 Eylül 2013 tarihli forum toplantısında sunulan Madeni Yağ ve Gaz Arıtımı ile ilgili Mevcut En İyi Teknikler (MET) referans belgesi taslağı hakkında görüş bildirmiştir:

- Forum, Komisyon tarafından sunulan Madeni Yağ ve Gazın Arıtımı ile ilgili Mevcut En İyi Teknikler (MET) referans belgesi taslağını memnuniyetle karşılamaktadır
- Forum, 20 Eylül 2013 tarihli toplantısında yapılan müzakereleri onaylamaktadır ve Madeni Yağ ve Gaz Arıtımı ile ilgili Mevcut En İyi Teknikler (MET) referans belgesi taslağında, görüşün Ek A'sında önerildiği şekilde yapılan değişikliklerin nihai belgeye dahil edilmesini kabul etmektedir. Kabul edilen başlıca değişiklikler şunlardır:
 - Bölüm 3'ün başında izleme standartlarının kullanılmasının tavsiye edilmesi,
 - Tapaj hatalarının ve olgusal hataların düzeltilmesi (ör. Madde 4.15'in yapısı, SI birimlerine eksik dönüştürme),
 - Yakma birimlerinde havaya yayılan emisyonların izlenmesine ilişkin MET'in netleştirilmesi (eşik, SO_x izleme, gaz yakmada metal istisnası),
 - Koklaştırma (hava tahliyesi) bakımından MET'e açıklık getirilmesi,
 - MET 35'ten sehven çıkarılmış olan iki dipnotun yeniden eklenmesi,
 - MET 36, dipnot 1'de atıfta bulunulan H/C oranının tanımına açıklık getirilmesi,
 - Baca gazı kükürtsüzleştirilmesi tanımına açıklık getirilmesi.
- Forum, Ek B'de yer alan ve forumun bazı üyelerinin görüşlerini temsil eden ancak forum içinde nihai belgeye dahil edilmesi konusunda fikir birliği bulunmayan yorumları tekraren teyit eder.

Bunun ardından Komisyon, entegre emisyon yönetimi tekniklerine (yani "baloncuk" yaklaşımına) ilişkin MET 57 ve MET 58'i de içeren, madeni, yağ ve gazın arıtılması ile ilgili mevcut en iyi tekniklerin (MET) sonuçlarını belirleyen taslak Komisyon Uygulama Kararı'nı hazırlarken IED Madde 13 Forumu görüşünü dikkate almıştır. IED Madde 75 Komitesi, 24 Haziran 2014 tarihli toplantısında, bu taslak Komisyon Uygulama Kararı hakkında olumlu görüş bildirmiştir.

Komisyon ayrıca, madeni yağ ve gaz rafinerilerinde uygulanan entegre emisyon yönetimi teknikleri hakkında Üye Devletler tarafından sunulacak bilgilerin türü, formatı ve sıklığını belirleyen bir Komisyon Uygulama Kararı da hazırlamıştır. IED Madde 75 Komitesi, 24 Haziran 2014 tarihli toplantısında, bu taslak Komisyon Uygulama Kararı hakkında olumlu görüş bildirmiştir.

Akabinde:

- Madeni yağ ve gaz arıtımı ile ilgili mevcut en iyi tekniklere (BAT) dair sonuçların belirlendiği 2014/738/EU sayılı Komisyon Uygulama Kararı 9 Ekim 2014 tarihinde kabul edilmiş ve Avrupa Birliği Resmi Gazetesinde yayımlanmıştır (RG L 307, 28.10.2014, s. 38)

- Madeni yağ ve gaz rafinerilerinde uygulanan entegre emisyon yönetimi tekniklerine ilişkin Üye Devletler tarafından sunulacak bilgilerin türü, biçimi ve sıklığını belirleyen 2014/768/AB sayılı Komisyon Uygulama Kararı 9 Ekim 2014 tarihinde kabul edilmiş ve Avrupa Birliği Resmi Gazetesinde yayımlanmıştır (RG L 315, 01.11.2014, s. 15).

İleride yapılacak çalışma için öneriler

Yapılan bilgi alışverişinin sonucunda, REF MET-Ref'in bir sonraki gözden geçirmesi sırasında daha fazla bilgi toplanması gereken bir dizi konu ortaya çıkmıştır. Bu öneriler arasında aşağıdakiler yer alır:

- Suya salınan emisyonlar:
 - hem yükler hem de tekniklerin kullanımıyla bağlantılı yoğunluklar olarak ifade edilen kısa vadeli emisyon verilerinin toplanması,
 - fenol yerine fenol indeksinin izlenmesinden elde edilen verilerin toplanması ve kullanılması,
- Havaya salınan emisyonlar:
 - katalitik dönüştürücü birimlerinden havaya salınan dioksin ve furan (PCDD/F) emisyonları daha fazla değerlendirilmelidir,
 - FCC birimlerinden ve yakma birimlerinden kaynaklanan metal emisyonları daha fazla değerlendirilmelidir (gaz yakan yakma birimleri dahil),
 - düşük N hammadde kullanımının FCC ünitelerinden kaynaklanan NO_x emisyonları üzerindeki etkisi daha fazla incelenmelidir,
 - kükürt azaltımı için katkı maddelerinin kullanımının toz emisyonları ve ilgili azaltım sistemleri üzerindeki potansiyel zararlı etkisini değerlendirmek için özel veriler toplanmalıdır,
 - veri eksikliği nedeniyle, yeni birimler için SO₂ ve NO_x ile ilgili MET çıkarmaları ve MET-AEL'leri belirlenmediğinden, yeni yakma birimleri (hem gaz yakan hem de farklı yakıtları yakan) konusunun yeniden gözden geçirilmesi,
 - koklaştırma proseslerinden kaynaklanan NO_x emisyonları hakkında somut verilerin toplanmasının değerlendirilmesi,
 - AB'de diffüz VOC emisyonları izleme yöntemleri ile ilgili bir EN standardizasyonuna ilişkin devam eden çalışmaların değerlendirilmesi.

İlerideki ArGe projeleri için tavsiye edilen konular

Komisyon, kendi Araştırma ve Teknolojik Gelişme programları aracılığıyla temiz teknolojilerin, yeni gelişen atıksu arıtma ve geri dönüşümü teknolojilerinin ve yönetim stratejilerinin ele alındığı bir dizi projeyi başlatmakta ve desteklemektedir. Potansiyel olarak bu projeler, ilerideki MET-Ref incelemelerine yararlı katkı sunabilirler. Dolayısıyla, okuyuculardan bu belgenin konusuyla ilgisi bulunan tüm araştırma sonuçlarını Avrupa IPPC Bürosuna bildirmeleri rica edilmektedir.

8 EKLER

8.1 Rafineri konfigürasyonları:

Dünya genelinde toplamda yaklaşık 650 rafineri bulunmaktadır. Avrupa dışındaki ülkeler (Çin, Hindistan) başta olmak üzere, her yıl ortalama olarak dört ila altı arasında sıfır rafineri, özellikle hizmete girmektedir. Öte yandan, halen işletilmekte olan en eski rafinerilerin geçmişi ise geçen yüzyılın sonuna kadar gitmektedir. Söz konusu rafinerilerin birçoğu bu zaman zarfında genişletilmiş ve modernize edilmiştir. Rafineri endüstrisinde temelde kullanılan yaklaşık 25 tipik rafineri prosesi vardır (arıtma hariç). En basit tip olan ve hidro sıyırma (hydroskimming) tip rafineri en az beş proses biriminden oluşur. Bazı büyük ve karmaşık rafineriler on beşe kadar farklı proses ünitesini veya daha fazlasını içerebilmektedir.

Bu kısımda, en yaygın rafineri şema veya konfigürasyonlarından dördü ayrıntılı olarak tartışılacaktır. Rafinerilerin bu konfigürasyonlara göre sınıflandırılması biraz gelişigüzdür. Başka yaklaşımlar da vardır ama asıl amaç mevcut rafinerilerin ne kadar çeşitli tiplerde olduğunu göstermektir.

Konfigürasyon	Kapsadığı birimler
1	Hidro sıyırma (Baz Şema) + İzomerleştirme Birimi
2	Baz Şema + Yüksek Vakum Birimi + Akışkan Parçalama Birimi + MTBE Birimi + Alkilasyon Birimi + Kıvam Azaltıcı (Visbreaker)
3	Baz Şema + Yüksek Vakum Birimi + Hidro Parçalayıcı Birim + İzomerleştirme Birimi (+ Gecikmeli Kok Birimi)
4	Şema 2 + Hidro Parçalayıcıdan (Hidrojen Kalıntı Parçalama ünitesi + EGKÇ + Petrokimyasal ham madde üretimi + Esnek koklaştırıcı) oluşan büyük karmaşık rafineri

Yukarıdaki dört konfigürasyonun genel blok akış çizimleri Şekil 10.1 ila Şekil 10.4'te gösterilmiştir.

Birinci çizgede bir İzomerleştirme Birimi içeren ve yukarıda bahsedilen 'Hidro Sıyırma' (hydroskimming) rafineri gösterilmiştir. Böyle bir rafineride ham petrol bileşimine bağlı oranda sadece benzin, kerosen (jet yakıtı), orta damıtlar (dizel ve ince kalorifer yakıtı) ve yakıt yağı gibi yakıtlar üretilir. Vakumlu Damıtma Birimi ve dönüştürme üniteleri eklenmesiyle, Ham Petrol Damıtma Ünitesinden çıkan atmosferik kalıntılar daha yüksek ürün değerlerine sahip daha düşük kaynama noktalı yakıtlara dönüştürülebilir. En yaygın kullanılan dönüştürme işlemleri, yani Akışkan Katalitik Parçalama ve Hidro Parçalama'yı kapsayacak şekilde iki şema ele alınacaktır. Akışkan Katalitik Parçalayıcı (FCC) konfigürasyonunda (no. 2) üretimin artırılması ve benzin kalitesinin iyileştirilmesi için bir MTBE ve bir Alkilasyon ünitesi bulunabilir. Kalın yakıt yağı miktarını azaltmak için bu şemaya genellikle bir de Isıl Parçalayıcı veya Kıvam Azaltıcı (Visbreaker) ünitesi eklenmektedir. Hidro parçalayıcı konfigürasyonunda (no. 3) kalın yakıt üretiminin azaltılması ve ince yakıt üretiminin azami seviyeye çıkarılması için Gecikmeli Kok Ünitesi bulunabilir. Bu değerlendirmeye dahil edilen son konfigürasyon, büyük ve çok karmaşık rafineri konfigürasyonudur. Hidro parçalayıcı ve FCC ünitesinin yanı sıra, bu rafineri şemasında vakum kalıntısının dönüştürülmesine yönelik birimler, Kalıntı Hidro Dönüştürme ünitesi ve Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Ünitesi bulunur.

Yukarıdaki 4 konfigürasyonun (Basit, Karmaşık katalitik parçalama, Karmaşık Hidro parçalama ve Çok Karmaşık) nicelikleri belirlenebilmekte olup, Endüstride çeşitli yaklaşımlar hakimdir. Yaklaşımlardan biri her proses biriminin kendi "eşdeğer damıtma kapasitesi" (EDK) olarak adlandırılan kapasitesi cinsinden ifade etmek ve bu EDK'leri toplayarak toplam rafineri EDK'sini hesaplamaktır (ham petrol damıtma ünitesinin EDK'si tanım gereği 1'dir). Karmaşıklık da bu durumda EDK'lerin toplamı olmaktadır.

Bir başka yaklaşım da her dönüştürme biriminin kendi "katalitik parçalama eşdeğerliliğine" (kalıntı malzemeyi damıtlara) dönüştürme işlemini ifade etmek ve sonra da rafineri karmaşıklığını tüm katalitik parçalama eşdeğerliliklerinin toplamı olarak tanımlamaktır. Rafineriler karşılaştırılırken,

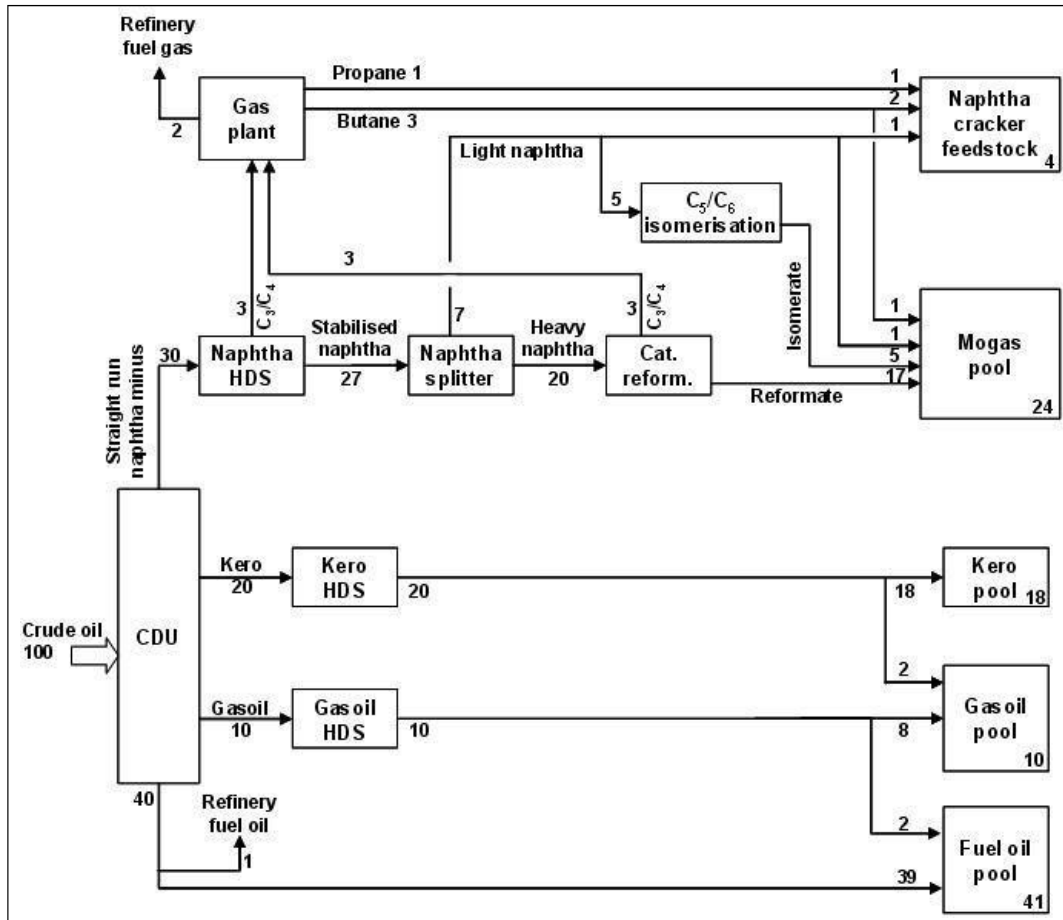
hem (birimlerin içinde olduğu) konfigürasyonun hem de karmaşıklığın (bu birimlerin kapasitesinin ne olduğunun) göz önünde bulundurulması önemlidir.

Enerji gereklilikleri genelde 1 ila 4. konfigürasyonların karmaşıklık düzeylerini arttıracaktır. Benzer genellemeler örneğin proses suyu gereklilikleri, sülfür üretimi (aynı sülfür alımında) vs. ile ilgili olarak yapılabilir fakat sıklıkla niteliklerin de belirlenmesi gerekir. İlerleyen sayfalardaki konfigürasyonları temsil eden şemalarda proses birimleri kısaltılmış olup, bu proses birimleri hakkında daha fazla bilgi almak için Sözlükçe bölümüne bakınız.

8.1.1 Konfigürasyon 1: Hidro sıyırma + izomerleştirme birimi

Bu en basit rafineri tipi olup, sade işlemlerle yakıt üretilir (Şekil 8.1'e bakınız). Bu tip bir rafinerinin ürün dağıtım örüntüsü çok sıkı olur; üretilen yakıtlar neredeyse tamamen işlenen ham petrolün türüne göre belirlenir. Üretim, çeşitli işlem birimlerinin çalışma modlarının değiştirilmesinden pek etkilenmez.

Hidro sıyırma rafinerilerinin birçoğu ellili ve altmışlı yıllarda inşa edilmiş olup, o tarihlerde her türlü yakıta olan talep önemli ölçüde artmıştı ve ham petrol maliyeti nispeten düşük, kalın yakıt yağına olan talep ise nispeten yüksekti. Yetmişli ve seksenli yıllarda ise Hidro sıyırma rafinerilerin çoğu birer parçalama tesisi içerecek şekilde genişletildi fakat o dönemden kalma çok sayıda Hidro sıyırma rafinerisi hala faaldir. Ham Petrol Damıtma Biriminde ham petrol şu fraksiyonlara ayrılır: düz akışlı nafta üst ürünü, kerosen, gaz yağı yan akış ürünleri ve kolonun dibinde kalan atmosferik kalıntı ürün. Düz akışlı stabilize edilmemiş nafta Katalitik Reformasyona uygun hale gelmesi için Nafta Hidro İşlem Ünitesine aktarılır. Hidro işleme tabi tutulan nafta akışı ince ve kalın nafta fraksiyonlarına ayrılır.



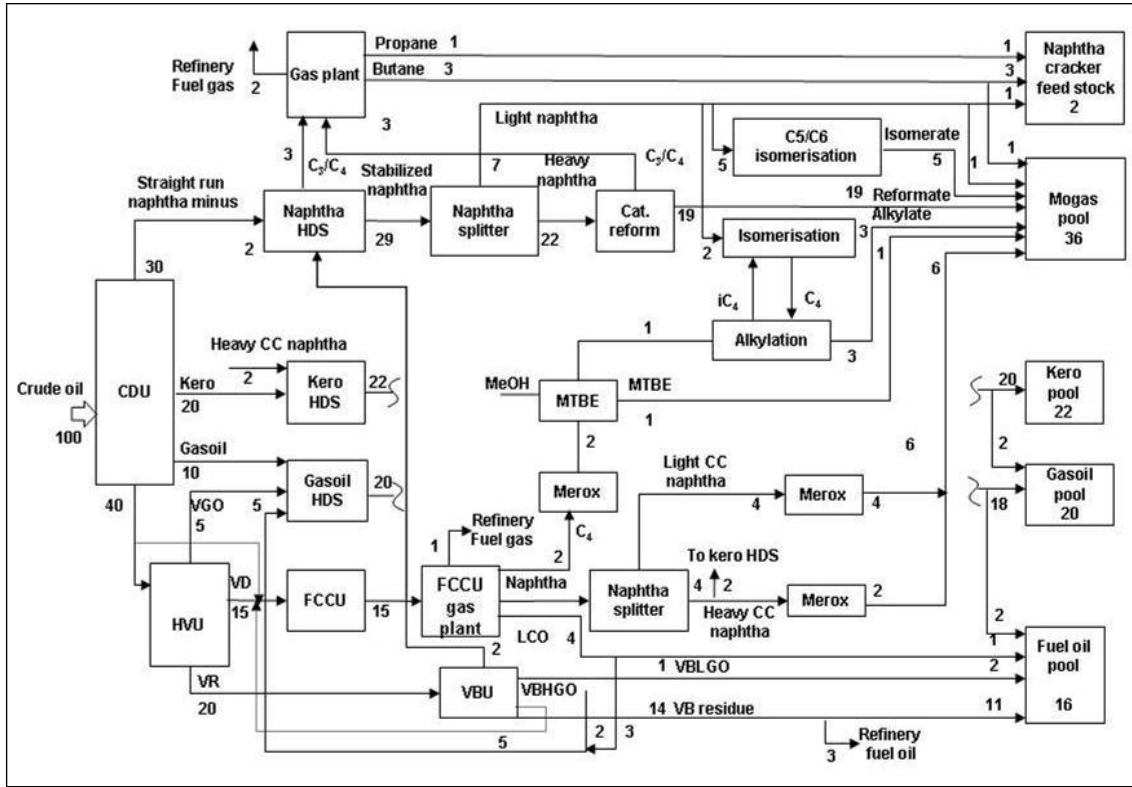
Şekil 8.1: Şema 1: Hidro sıyırma + izomerleştirme birimi

Geçmişte ince nafta fraksiyonu motor benzini harman bileşeni olarak kullanılır ve bakiyesi Nafta Parçalayıcılara ham madde olarak satılırdı. Daha yakın dönemlerde ise, kurşunun (TEK) kullanımdan kaldırılması programı sonucunda, birçok İzomerleştirme Birimi hafif nafta akışının izomerleştirilmesi için Hidro sıyırma rafinerilere dahil edilmiştir. Üretilen izomerat işlem öncesine göre yaklaşık 20 - 25 daha fazla oktan sayısına sahip olup, kurşunun kullanımdan kaldırılmasından kaynaklanan oktan kaybını telafi etmektedir. Böylece, ince nafta akışının tamamının Nafta Parçalayıcılara değeri düşük ham madde olarak satılmasının önüne geçilmiş olur. Nafta Hidro işleyici çıkan kalın nafta fraksiyonu Katalitik Dönüştürücüde yüksek oktanlı bir benzin harmanlayıcı bileşeni haline getirilir. Katalitik Dönüştürücüden çıkan hidrojen, gaz yağı ve naftanın kükürdünün alınması için kullanılır. Normalde bir rafineride normal ve birinci sınıf benzin olmak üzere iki sınıf benzin üretilir. Bu benzin sınıfları farklı oranlarda izomerat, reformat ve bütan harmanlanarak üretilir. HPDÜ Nafta Hidro işleyici, İzomerleştirme Birimi ve Katalitik Dönüştürücü Biriminden gelen doymuş ince hidrokarbonlar Gaz Tesisine gönderilir. Gaz Tesisinden çıkan propan da ya doğrudan propan ürünü olarak ya da LPG olarak satılmak üzere bütan ile harmanlanarak satılır. Gaz Tesisinde üretilen bütanların belli bir oranı motor benzini havuzu için harman stoku olarak kullanılır, kalanı ise ya LPG olarak satılmak üzere propanla harmanlanır ya da bütan ürünü olarak doğrudan satılır. Propandan daha ince olan bileşenler rafineri yakıt gazı sistemine gönderilir. Düz akışlı kerosen genellikle Kero Hidro işlem Ünitesinde (veya kero HDS'de) hidro işleme tabi tutulur ve jet yakıtı haline getirilir. Normalde, hidro işleme tabi tutulmuş kerosenin bir kısmı otomotiv motorin havuzu için harmanlama bileşeni olarak kullanılır.

Düz akışlı gaz yağı, Gaz Yağı Hidro İşlem Biriminde hidro işleme tabi tutularak kükürt içeriği azaltılır. Otomotiv motorini kükürttten arındırılmış kerosen ile kükürttten arındırılmış gaz yağı harmanlanarak üretilir. Kalorifer yakıtı ve deniz motorini kükürttten arındırılmış gaz yağı ile düz akışlı gaz yağı harmanlanarak üretilir. Her iki ürünün de izin verilen azami kükürt içeriği motorinden daha yüksektir. Kalın yakıt yağı, kükürttten arındırılmış gaz yağının eklenmesiyle kıvamlılığı kükürt içeriği ayarlanmış atmosferik kalıntıdan üretilir. Bazı durumlarda atmosferik kalıntı ısı olarak parçalanır. Bu, konfigürasyon şemasında belirtilmemiştir. Nafta Hidro İşleyici, Kerosen ve Gaz Yağı Hidro İşlem Üniteleri (veya Gaz Yağı HDS'den) çıkan ekşi çıkış gazları rafineri yakıt gazı sistemine gönderilmeden önce H₂S ve mevcut diğer acı bileşenlerinin uzaklaştırılması için Aminle İşleme Ünitesinde işleme tabi tutulur. Nafta Hidro İşleyiciden gelen acı LPG akışı, Katalitik Dönüştürücülerden gelen tatlı LPG akışı ile birleştirilmeden önce kükürt içeriğinin azaltılması için Aminle İşleme Biriminde de işleme tabi tutulur. Tüm proses birimlerinden gelen acı atık su Tuz Gidericide yıkama suyu olarak kullanılması ve atıksu arıtma tesislerinde nihai saflaştırmaya tabi tutulması öncesinde sıyrılır. Acı Su Sıyrıcıdan gelen asitli çıkış gazları Amin Ünitesinden gelen ve H₂S bakımından zengin gazla birleştirilir ve Kükürt Geri Kazanım Birimine (KGKB) gönderilir; burada H₂S temel sülfüre dönüştürülür ve neredeyse kükürtsüz hale gelen çıkış gazı atmosfere verilir.

8.1.2 Konfigürasyon 2: Katalitik parçalayıcı konfigürasyonu

Şema 2'de, Hidro sıyırma rafinerisinin birer Yüksek Vakum Ünitesi (YVÜ), Akışkan Katalitik Parçalama Ünitesi (AYKPÜ) ve Kıvam Azaltıcı Ünite (KAÜ) eklenerek genişletilen bir konfigürasyon yer almaktadır. Bu rafineri konfigürasyonunda atmosferik kalıntının önemli bir kısmı daha ince yakıt bileşenlerine dönüştürülür (Şekil 8.2'ye bakınız). Sonuç olarak, kalıntı yakıt yağı üretimi ve/veya atmosferik kalıntı çıkışı önemli ölçüde azalır. AYKP üniteleri benzin üretiminin artması için özel olarak tasarlanır. Rafineri pazarına ve stratejisine bağlı olarak, katalitik parçalamaya uğramış naftanın daha kalın fraksiyonu ayrılıp düz akışlı kerosen ürünü ile birlikte hidro işleme tabi tutulduğunda önemli miktarda kerosen de üretilebilir. 'İnce çevrim yağı' üretiminden dolayı orta damıtıkların genel verimi de artar.



Şekil 8.2: Şema 2: Katalitik parçalayıcı konfigürasyonu

Avrupa'daki birçok Katalitik parçalayıcı rafinerisinde kalın yakıt yağı üretiminin daha az olması için birer Kıvım azaltıcı Ünite bulunur. KAÜ olmazsa, kalın yakıt yağının kıvamlılık özelliklerinin ağırlıklı olarak karşılanması için önemli miktarlarda yüksek değerli gaz yağı bileşenlerinin vakum kalıntısı ürünüyle harmanlanması gerekecektir. KAÜ vakum kalıntısını çok daha düşük kıvamlılığa sahip bir kalıntıya dönüştürür ve ayrıca bir miktar nafta ve gaz üretir. Bu rafineri tipi esnek bir ürün dağıtım modeline sahiptir. Yakıt sleyti, çeşitli proses ünitelerinin çalışma şekillerinin değiştirilmesinden ve ürünlerin harmanlanmasından önemli ölçüde etkilenebilir. Bu tip rafineri konfigürasyonu Avrupa'da baskındır. Bu AYKP rafinerilerinin çoğu, ellili ve altmışlı yıllarda basit bir Hidro sıyırma rafinerisi olarak inşa edilmiştir. Yetmiş ve seksenlerde ise, bu rafinerilere birer Katalitik parçalayıcı tesisi eklenmiştir.

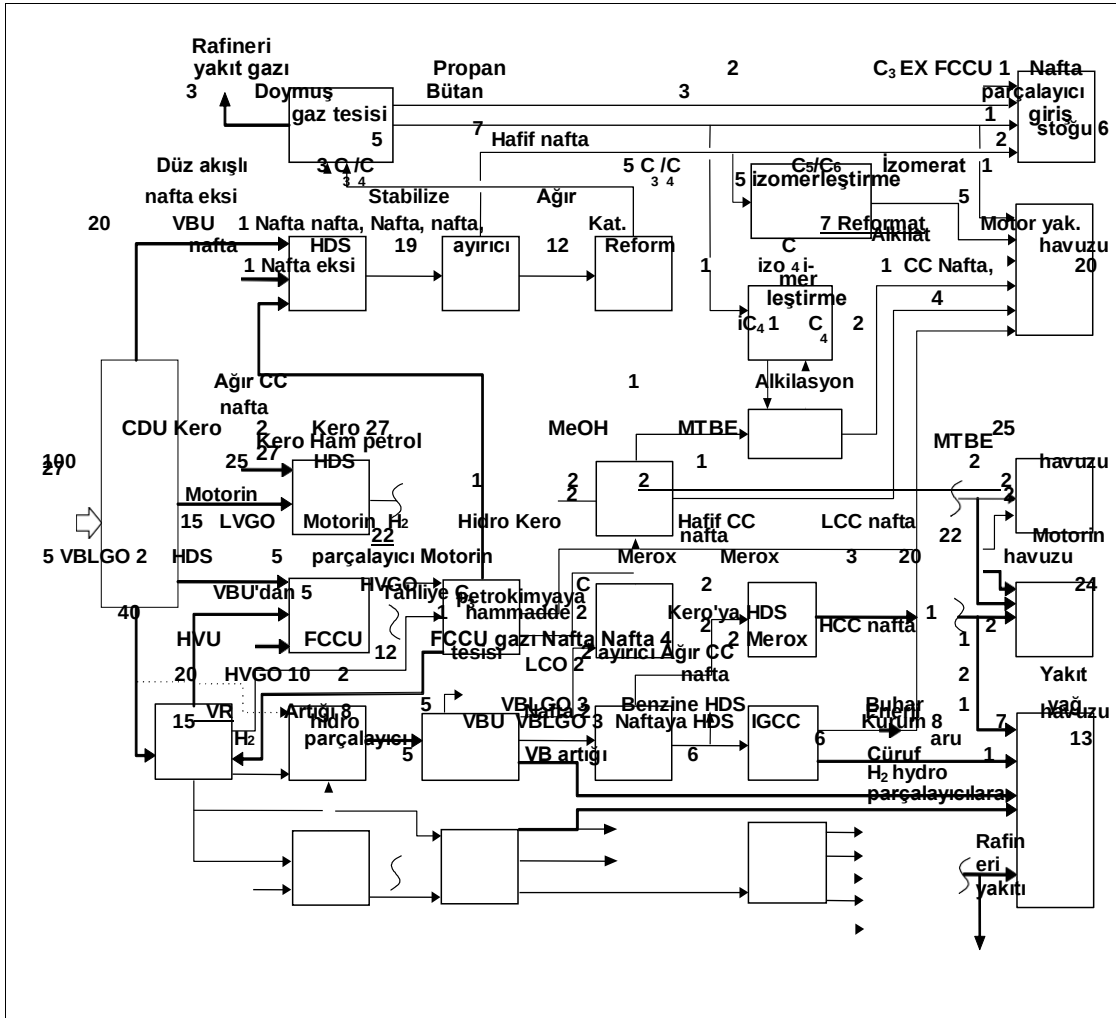
8.1.3 Konfigürasyon 3: Hidro parçalayıcı konfigürasyonu

Şema 3'te birer YVÜ, Hidro Parçalayıcı Ünitesi (HPÜ) ve örneğin bir Gecikmeli Kok Ünitesi (GKÜ, Şekil 10.3'e bakınız) ile genişletilen Hidro sıyırma rafinerisi gösterilmiştir.

Bu konfigürasyonda, atmosferik kalıntının daha da büyük bir kısmı, kalıntı yakıt yağının daha az üretilmesi sayesinde daha ince yakıt bileşenlerine dönüştürülür. Koklaştırıcı eklenmesi bu rafinerinin kalıntı yakıt yağı üretimini tamamen ortadan kaldırmasına olanak sağlar. HPÜ üniteleri özellikle benzin ve orta damıtık üretimini azami seviyeye çıkarmak için kullanılır. Avrupa'da bulunan sınırlı sayıda Hidro parçalayıcı rafinerilerde kalın yakıt üretimini azaltmaya ve ince yakıt üretimini azami seviyeye çıkarmaya yönelik Gecikmeli Kok Ünitesi (GKÜ) bulunmaktadır. GKÜ, kalın kalıntıları daha ince hidrokarbon fraksiyonlarına petrol kokuna dönüştürür. Kalitesine bağlı olarak, çimento ve çelikte veya alüminyum endüstrisinde kok kullanılmaktadır. HPÜ için gereken hidrojen bir Hidrojen Tesisinden tedarik edilir. Bir Katalitik Dönüştürücü normalde HPÜ için yeterli hidrojen üretmez. Bunun yerine, tamamlayıcı hidrojen ihtiyacı ağır hidrokarbonların kısmi oksidasyonu ve ardından hidrojen ayırıştırma yoluyla sağlanabilir.

Bu tip rafineri, azami benzin veya azami orta damıtık üretimine göre daha yüksek bir esnekliğe sahiptir, oysa bir AYKP konfigürasyonu öncelikle benzin üretiminde artışa odaklanır. Avrupa'daki mevcut rafineri komplekslerinin yaklaşık %15'in birer Hidro parçalayıcı eklenerek halihazırda genişletilmiş durumdadır. Katalitik parçalayıcı kurulumuna kıyasla, söz konusu genişletmeleri nispeten yüksek sermaye yatırımı ve enerji tüketimi gerektirmektedir.

Şema 4'te Hidro parçalayıcı ve ilave "derin dönüşümlü" bir rafineri gösterilmiştir. Kalıntı Hidro parçalayıcı ve/veya Gazlaştırma Ünitesi (EGKÇ) sayesinde, daha da kalın ham maddeler bile dönüştürülebilmektedir (Şekil 8.4'e bakınız). Bu örnek büyük ve karmaşık bir rafineri örneği olup, değeri yüksek petrokimyasal ham maddeler üretilmesine yönelik birtakım seçenekler içermektedir. Kapsamı genişletilmiş bu kalın kalıntı dönüştürme teknikleri prensip olarak kalın kalıntının yakıt yağı havuzuna karıştırılması ihtiyacını ortadan kaldırabilmekte veya daha kalın ham petroleri proses edebilmektedir. Kalıntı Hidro parçalayıcı, yani Hycon, H-oil Ünitesi veya başka Kalıntı Hidro parçalayıcı tipleri vakum kalıntılarını değeri yüksek nakliye yakıtlarına, örneğin benzin, kerosen ve motorine dönüştürür. Rafineriye Kalıntı Hidro parçalayıcı eklenmesi önemli ölçüde esneklik sağlar ve benzin ve orta damıtık yakıtların üretimini yakıt yağı pahasına artırır. EGKÇ kıvam azaltıcı kalıntısını güce, buhara, hidrojene ve birtakım atık akışlarına dönüştürür. Bu düzeneğin başlıca avantajı değeri daha yüksek olan ince nafta, başka ince hidrokarbon akışları veya doğal gaz yerine değeri düşük vakum kalıntısı kullanılarak hidrojen üretilmesidir. Ayrıca, yakıt yağı üretimi azalır, LPG ve motorin üretimi ise artar.



Şekil 8.4: Şema 4: Hidro dönüşümlü ve EGKÇ'li karmaşık rafineri

Kıvamlılığı azaltılmış kalıntı EGKÇ'ye gönderilir ve burada sentez gazına (H_2/CO) dönüştürülür. Üretilen hidrojen Hidro parçalayıcıda ve Kalıntı Hidro parçalayıcıda kısmen kullanılabilir. Kalan sentez gazı ise elektrik üretimi için ardından buhar türbini gelen bir gaz türbininde ve buhar üretimi için bir kazanda yakılabilir. Bu yöntem klasik kalın yakıtla çalışan kazanlara enerji açısından verimli bir alternatif olabilir. EGKÇ'den çıkan atık akışları kurum yeniden işleme ünitesinden geri kazanılan cüruf ve kurumdur. Kurumun nicelik ve niteliği kıvamlılığı azaltılmış kalıntı ham maddenin niteliğine ve en nihayetinde proses edilen ham petrole bağlıdır.

8.2 Rafineri ham maddeleri, ara ürünleri ve ürünleri

Bu maddede rafineri içindeki ham maddelerin, ara ürünlerin ve ürünlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin kısa bir açıklaması yer almaktadır. Bazı terimler ülkeden ülkeye fark ettiği için, bu ekte söz konusu isimlerin bu dokümanda nasıl kullanıldıklarına ilişkin kısa bir açıklama verilmiştir. Ayrıca, bu ekte uzman olmayan okuyuculara yönelik kısa bir genel açıklama da yer almaktadır.

8.2.1 Ham petrol

Ham petrol bazı safsızlıklar içeren ve farklı kimyasal bileşime ve moleküler yapıya sahip hidrokarbon bileşiklerinin (%95 - 99 a/a) karışımıdır. Bu safsızlıkların çoğunluğu, örneğin kükürt, azot, vanadyum ve nikel hidrokarbon yapılarına kimyasal olarak bağlıdır. Diğerleri ise, örneğin kum/kil, su ve suda eriyebilen çinko tuzları, krom ve sodyum inorganik malzeme olarak bulunurlar.

Ham petroldeki hidrokarbonlar üç kimyasal grubun bir karışımıdır: parafinler (düz ve dallı zincirlere normal ve izo-parafinler denir), naftenler (doymuş halkalar veya sikloparafinler) ve aromatikler (bir veya daha fazla doymamış halka). Ham petrol türleri arasında en çok kullanılan kaba ayırım tatlı veya acı şeklindedir. Tatlı ham petrolün kükürt içeriği normalde düşüktür ve hafif parafiniktir. Acı ham petrolün ise kükürt içeriği genelde yüksektir ve büyük ölçüde nafteniktir.

Ham petrolün bileşimi rafineride üretilebilecek ürünlerin çeşit ve niteliklerinin belirlenmesi konusunda en önemli parametredir. Ham petrol içinde safsızlıklar genelde toplamın %1 - 5'ini oluşturur, ham petrolün değerinin ve pazarlanabilir ürünlere dönüştürülmesindeki güçlüklerin belirlenmesi konusunda da çok önemlidir. Ham petrolün içindeki en önemli safsızlık kükürttür ve merkaptanlar ve sülfidler gibi organik bileşikler halinde büyük ölçüde mevcuttur. Bazı elementsel kükürt, H₂S ve FeS ögeleri de mevcut olabilir ama az miktardadırlar. Toplam kükürt içeriği a/a olarak %0,04 kadar az veya a/a olarak %5 kadar fazla olabilmektedir. a/a olarak %0,5'ten fazla içeren ham petroller genel olarak 'acı', diğerleri ise 'tatlı' olarak nitelenir. Genelde, kükürt içeriği kaynama noktası yüksek olan fraksiyonlarda artar.

Avrupa rafinerilerinde işlenen ham petrol tiplerine ilişkin örnekler Tablo 8.1'de verilmiştir. Avrupa rafinerilerinde işlenen ham petrollerde, 1993 ve 1997 yılları arasında Orta Doğu ham petrollerinden "Kuzey Denizi" ham petrollerine belirgin bir kayma yaşanmıştır. Buna genel olarak piyasanın işleyiş şekli neden olmuş olmuştur ve bu nedenle bu eğilimin kolaylıkla tersine çevrilmesi mümkündür. CONCAWE Avrupa rafinerilerinde işlenen ortalama kükürt içeriğinin 1979 yılındaki yaklaşık %1,45'lik seviyesinden 1985 sonrasında yaklaşık %1,0 - 1,1'e düştüğünü bildirmiştir. Düşük kükürtlü ham petrollerin kullanılabilir olması ve pazarlanması Avrupa rafinerilerinin SO₂ emisyonlarının yanı sıra bir ölçüye kadar da NO_x emisyonlarını azaltmalarına yardımcı olmuştur.

Tablo 8.1: Ham petrol türlerinin ve bileşimlerinin örnekleri

Ham petrol menşei	Ham petrol	Yoğunluk kg/m ³	Kinetik Kıvamlılık mm ² /s	Kükürt %a/a	Vanadyum mg/kg	Nikel mg/kg
Orta Doğu	Arap ince	864	5,18	1,91	23,7	4,6
	İran kalın	870	7,85	1,67	68,2	21,4
	Arap kalın	889	14,54	2,92	69,8	22,3
	İran ince	860	5,11	1,46	55,2	17,0
	Kuveyt	870	6,90	2,47	32,9	9,6
Kuzey Denizi	Statfjord	830	2,70	0,26	1,5	0,7
	Oseberg	845	3,47	0,24	1,6	0,8
Rus	Ural	864	5,41	1,55	37,1	12,2

Aşağıdaki iki tabloda ham petrolün metal içeriği gösterilmiştir. Nikel ve vanadyum ham petrolde porfirin sistemleri olarak bulunur. Ham petroldeki ağır metallerin belirlenmesi için numune alınması büyük önem taşımaktadır. Bununla ilgili daha fazla bilgi [150, Dekkers, Daane, 1999] referansında bulunabilir.

Tablo 8.2: Farklı ham petrolerin metal içeriği

Kaynak	Metaller (ppm)			
	Fe	Ni	V	Cu
Doğu Teksas	3,2	1,7	12	0,4
Batı Teksas	5,1	4,8	7,9	0,4
Mirando	7,6	1,9	1,4	0,5
Jackson	4,4	1,8	0,9	0,1
Scurry County	3,4	1,0	0,8	0,2
Wilmington	28	46,0	41,0	0,6
Santa Maria	17	97,0	223,0	0,3
Kettleman	24	35,0	34,0	0,4
Ventura	31	33,0	49,0	1,1
Tibu-Petrolea	1,6	9,0	60,0	0,9
Kuveyt	0,7	6,0	775	0,1
Mid-Continent	3,8	4,2	7,9	0,3
Kansas	5,8	5,8	20,8	0,4
Fas		0,8	0,6	0,1
Redwater	3,4	10,6	4,5	0,1
Kaynak: Speight, J 0 - The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker Inc.1980				

Tablo 8.3: Ham petrolerde bulunan metallerin ve diğer elementlerin içeriği aralığı

Element	Yoğunluk (ppm)
V	5,0 – 1500
Ni	3,0 – 120
Fe	0,04 – 120
Cu	0,2 – 12,0
Co	0,001 – 12
Si	0,1 – 5,0
Ca	1,0 – 2,5
Mg	1,0 – 2,5
Zn	0,5 – 1,0
Al	0,5 – 1,0
Ce	0,001 – 0,6
Zr	0,001 – 0,4
Ti	0,001 – 0,4
Sn	0,1 – 0,3
Pb	0,001 – 0,2
Hg	0,03 – 0,1
B	0,001 – 0,1
Ga	0,001 – 0,1
Ba	0,001 – 0,1
Sr	0,001 – 0,1

Bir raporda [150, Dekkers, Daane, 1999] ham petrollerdeki Kadmiyum, Çinko, Krom, Bakır ve Arsenik miktarının gerçekten de eskiden beri varsayıldığından çok daha düşük olduğu gösterilmiştir. Bunun nedenleri arasında kullanılan analitik tekniklerin uygun olmaması ve numune alma sırasında kontaminasyon olması bulunmaktadır. Tablo 8.4'te yukarıda bahsedilen raporda elde edilen sonuçlar gösterilmiştir.

Tablo 8.4: Bazı ham petrolerin içeriğinde bulunan belirli metallerin yayınlanmış diğer verilerle karşılaştırması

Metal	Yoğunluk (µg/kg)	Yayınlanmış veri(*)
Arsenik	4 – 37	0,2 – 26 200
Kadmiyum	0,40 – 4,9	0,10 – 29.1
Krom	12 – 240	1,5 – 3 170
Bakır	10 – 195	30 – 7 180
Çinko	59 – 1 090	25 – 19 500

(*) Çeşitli kaynaklardan alınarak rapora yansıtılan veriler.
Kaynak: [150, Dekkers, Daane 1999]

Ham petrolün fiziksel özellikleri ve karakteristikleri

Ham petrol birçok bileşiğin bir karışımı olup, en ince bileşenler bir kenara bırakılırsa, tam bir kimyasal analiz yapılarak karakteristiğinin saptanması neredeyse imkansızdır. Bu nedenle, genel fiziksel özellikleri, hızlı bir şekilde tahmin edilebilen basit parametreler cinsinden ifade edilir. Sonrasında, bilinen ham maddelerin ilgili parametreleriyle karşılaştırma yapılarak bu bilgiden ham petrolün belli başlı nitelikleri belirlenir. Bu parametrelerin çoğu ham petrolle sınırlı olmamakla birlikte, çoğu petrol ürünü için de kullanılabilir. Ölçülmesi en basit ham petrol özelliklerinden biri normalde °API cinsinden ifade edilen özgül ağırlıktır.

Ham petrol ürünleri genellikle °API'lerine göre 'kalın' veya 'ince' olarak sınıflandırılır, kalın ham petrol yaklaşık 28 - 32 °API'den az, hafif ham petrol ise 32 - 35 °API'nin üzerindedir.

8.2.2 Rafineri ara ürünleri ve ürünleri

Evsel ve endüstriyel kullanıma yönelik gaz veya sıvı halinde rafineri yakıtları, çoğu ulaşım türü için gereken yakıtlar, her tür makine için yağlama yağları ve petrokimya endüstrisine yönelik temel ham maddeler dahil olmak üzere yüzden fazla rafineri ürünü bulunmaktadır. Genelde her rafineri olası her ürünü arz etmez ama ham petrolün kalitesine, mevcut proses ekipmanlarına ve yerel pazarın ihtiyaçlarına en uygun olanları seçmeye çalışır. Ürünün bileşimi kullanılan ham petrol tipi ve uygulanan rafinaj proseslerine göre rafineriler arasında farklılık gösterecektir ama ürünün genel kalitesi belirli bir pazar için geçerli olan ürün şartnamesini karşılayacaktır. Başlıca rafineri ürün grupları, rafineri proses ünitesi bazında Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Ürün gruplarının kısa bir açıklaması aşağıdadır.

Rafineri yakıt gazı (RYG)

Rafineriler yakıt ihtiyaçlarının bir kısmını veya çoğunu karşılamak için rafineri gazı olarak C₁/C₂ fraksiyonunu kullanır. Rafineri gazı H₂ de içerebilir. H₂S'in çıkarılması için normalde bir amin yıkama sistemi kullanılır.

Sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG)

Bazen rafineri yakıtı içinde C₃ ve C₄ bileşenleri de kullanılır fakat C₃ ve C₄ bileşenlerinin çoğu çok sayıda uygulamada yakıt olarak kullanılan sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) olarak satılır. LPG ya karışık LPG fraksiyonu olarak ya da ayrılmış C₃ ve C₄ fraksiyonları olarak satılır. Sıvı propan normalde a/a olarak en az %95 C₃ bileşikleri içerir, kalanı ise C₂ ve C₄'tür. Bütanlar ve bütanlar ayrıca MTBE, asetik asit, çözücüler, polibütilenler ve kauçuk imalatı için petrokimyasal ham madde olarak kullanılır.

Nafta ve kimyasal nafta

Nafta, ham petrolün damıtılmasından elde edilen ham benzin aralığındaki fraksiyondur. Benzin üretiminin yanı sıra, bazı durumlarda nafta, petrokimyasal üretimi için ham madde olarak kullanılır.

Benzin

Motorlu taşıtlar ve hafif hava araçlarından yakıt olarak kullanılan benzin en yüksek hacimde üretilen bir üründür ve rafineri ürünlerinin daha değerli olanlarından biridir. Uzak ara en önemli benzin tipi olan otomotiv benzini 38 °C ile 205 °C arasında kaynayan, C₄ ila C₁₀ arasında değişen karmaşık hidrokarbonlardan oluşan bir karışımdır. Çoğu rafineri benzini üç veya dört oktan sınıfında üretir,

bunların arasındaki başlıca fark vuruntu önleme performansıdır. Mogas (motor yakıtı) normalde motor benzini için kullanılan bir terimdir.

Jet yakıtı (kerosen, havacılık türbin yakıtı)

Jet yakıtı hem ticari havacılıkta hem de askeri araçlarda kullanılan havacılık türbinlerinde kullanılan kerosene veya kerosen harmanlarına verilen isimdir (dolayısıyla, havacılık türbin yakıtı olarak adlandırılır). Çoğu rafineri için jet yakıtı harmanlamada kullanılan ham maddelerin ana kaynağı atmosferik ham petrol ünitesinden elde edilen düz akışlı kerosen fraksiyonudur ($C_8 - C_{12}$). Hidro parçalayıcısı olan bir rafineri için, bu ünitelerden çıkan ve kerosen kaynama aralığındaki hidrokarbonlar da jet yakıtı şartnamelerini karşılayabilmektedir ve jet yakıtı üretimine önemli bir katkıda bulunmaktadır. Hidro işleme tabi tutulmuş Koklaştırıcı gaz yağı ve ısı olarak parçalanmış gaz yağı da harmanlama ham maddesi olarak kullanılabilir. Gelişmekte olan bazı ülkelerde, kerosen hala yemek pişirme ve ev ısıtması için kullanılan başlıca yakıtlardan biridir.

Motorin / kalorifer yakıtı / gaz yağı

Motorin yakıtlar, ham petrol damıtma ünitesinden çıkan kero ve gaz yağı fraksiyonlarının ve yüksek vakum ünitesinden ve dönüştürme ünitelerinden çıkan gaz yağı fraksiyonlarının harmanlamasıyla üretilir. Harmanlama bileşenlerinin sülfürden arındırılmasına yönelik modernize edilmiş ve esnek bir proses şeması çoğu rafineride gerekli olup, bunun amacı halen istenen ve gelecekte istenecek sülfür şartnamelerine ulaşmaktır (şu anda 500 ppm, 2000'den 350 ppm ve 2005'ten itibaren 50 ppm). İnce kalorifer yakıtları (kero/motorin fraksiyonu) tipik olarak küçük ev içi uygulamalarda kullanılır.

Orta damıtıklar / damıtık yakıtlar

Kerosen ve gaz yağı kaynama aralığındaki yakıtlar için kullanılan alternatif isimdir.

Yakıt yağları

Yakıt yağları çok geniş bir uygulama yelpazesini kapsar ve çeşitli sınıflarda üretilir. Gaz yağları bazen yakıt yağları olarak anılır fakat Avrupa'da genellikle bu terim elektrik üretimi v.s.'de kullanılan kalın yakıt yağlarını (atmosferik kalıntı) anlatmak için kullanılır. Kalın yakıt yağı kamu hizmeti veren şirketler tarafından elektrik ve güç üretimi için kullanılır veya açık deniz gemilerine yönelik gemi yakıt yağı olarak satılır. Rafineriler ham petrol damıtımından, vakumlu damıtmadan veya kıvamlilik azaltma işlemlerinden çıkan daha kalın fraksiyonları fırın ve kazanlarında ısı, elektrik ve buhar üretmek için kullanırlar.

Kalın yakıt yağlarının başlıca ögesi ham petrolerin damıtımından kalan kalıntıdır. Bu kalıntılar daha değerli ve benzinli ve dizel motorlarda kullanıma yönelik daha ince ürünlere dönüştürülmek için ek proses gerektiren bileşenler içeren büyük hidrokarbon yapılardan oluşur. Bu kalıntıların sülfür ve kül içeriği genelde yüksektir ve yoğunlukla çok kıvamlıdır, bu yüzden de gemilere ve kamu hizmet şirketlerine ticari yakıt olarak satılmak üzere daha ince gaz yağları ile harmanlanırlar.

Makina yağları, mum ve gresler

Makina yağı ham maddeleri vakum altında fraksiyonlara ayırma yoluyla atmosferik kalıntıdan üretilir. Vakumlu damıtma kolonundan üretilen yağ kesimleri, istenmeyen safsızlıkların uzaklaştırılması (çözücü ekstraksiyonu ve mumdan ayırma) amacıyla daha ileri prosese tabi tutulur ve çeşitli sınıflarda yağlama yağları elde edilmek üzere (hem organik hem de inorganik yapıda) muhtelif katkı maddeleri ile harmanlanır. Yağlama yağları yağlama gresleri elde etmek için sabun, kil veya silis peltesi gibi kıvamlaştırıcı maddelerle karıştırılarak modifiye edilebilir. Mumdan ayırma (parafin giderme) işlemi sonucunda ise parafinik veya mikrokristal mum elde edilir ve ev içi uygulamalarda kullanılmak üzere renk, koku ve potansiyel kanserojen hidrokarbonlardan arındırılmak üzere genellikle tamamlama (hidro-tamamlama) işlemine tabi tutulur.

Bitüm

Bitüm (ABD'de asfalt olarak adlandırılır) yoğunlukla yolların kaplanması için kullanılır fakat çatı kaplama malzemesi gibi birkaç başka şekilde daha kullanılmaktadır. Bitümün temel kaynağı ham petrolün vakumlu damıtmadan geçirilmesi sonucu geriye kalan kalıntıdır. Bu kalıntı asfalten içeriğinin artırılması amacıyla yüksek sıcaklıkta hava üflenerek (bitüm üfleme işlemiyle) de işlenebilir.

Petrol koku

Petrol koku, gecikmeli bir koklaştırma ünitesinde petrol kalıntısının yıkıcı damıtmadan geçirildikten sonra kalan kalıntıdır. Çimento ve çelik endüstrisinde yakıt olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kükürt içeriği yeterince düşükse, yakıt olarak enerji santrallerinde de kullanılabilir. Kok, yakıt olmanın dışında, birçok karbon ve grafit ürününün ham maddesi olarak da kullanılır.

Tablo 8.5: Petrol koku analizi örneği

Oksijen üflemleri gazlaştırmada kullanılan petrol koku analizi	
Nihai analiz	%a/a
Karbon	87,1 – 90,3
Hidrojen	3,8 – 4,0
Oksijen	1,5 – 2,0
Azot	1,6 – 2,5
Kükürt	2,1 – 2,3
Kısmi Analiz	%a/a
Uçucular	9,0 – 9,7
Sabit C	80,4 – 89,2
Nem	0,9 – 10,2
Kül	0,2 – 0,4
Kaynak: [175, Meyers 1997]	

Kükürt

Kükürt temel olarak ana hidrokarbon ürün akışlarından kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılmasından kaynaklanan rafinaj yan ürünüdür. Bir rafinerinin ürettiği kükürdün miktarı ham petroldeki kükürt miktarına ve kurulu kükürtsüzleştirme ve kükürt geri kazanım kapasitesine bağlıdır. Değerli bir üründür ve genellikle sülfürik asit imalatının ham maddesi olarak kullanılır.

Ham maddeyle (tipik olarak ham petrol) ürünler arasındaki ilişki

Geniş çaplı bir genelleme olarak, herhangi bir ham petrolün, rafinaj ünitesi işlemlerinin uygun şekilde seçilmesi suretiyle, makul nitelikte ürünler elde edilecek şekilde proses edilmesinin mümkün olduğunu söylemek doğru olur. Üretim maliyeti gereken rafinaj ünitelerine bağlı olacaktır, onlar da sonuç olarak seçilen ham petrole bağlıdır. Teoride, üretim maliyeti ham petrolün dikkatli bir şekilde seçilmesiyle en aza indirilebilir. Ancak pratikte, ham petrol çeşitlerinin bulunabilirlik, fiyat ve bileşimleri ve piyasada talep edilen ürün sleyti ve özelliklerinin değişmesi gibi faktörlerden dolayı, rafineri tasarımlarından genellikle ödün verilir. Nispeten basit birkaç ham petrol özelliği belirli bir ham petrolün (karışımının) belirli bir rafineri kompleksi ile işlenmesinin fizibilitesini gösterebilir.

Genelde, ham petrol ne kadar kalınsa kükürt, Conradson karbonu ve ağır metal miktarları da o kadar yüksek, hidrojen içeriği ise o kadar düşük olur. Kalın ham petrolerin işlenmesi de daha zordur. Kalın ham petrol normalde yakıt yağı üretiminin artmasına yol açar, ince ham petrol ise yüksek düzeyde benzin ve orta düzeyde damıtık üretimi için daha uygundur. Diğer basit özellik göstergeleri ise kükürt içeriği ve akma noktasıdır.

Olası ürünlerin benzin oktanı derecesi, kerosende bulunan aromatik içeriği v.s. gibi çeşitli özelliklerini değerlendirmek için ham petrolü damıtmak ve farklı kaynama aralıklarında kaynayan fraksiyonları analiz etmek gerekir. Böylece, kalitenin iyileştirilmesi için gerekli olabilecek kükürtsüzleştirme tesisleri, dönüştürücü ünitesi veya aromatik ekstraksiyon tesisi gibi proses üniteleri hakkında bilgi edinilmiş olacaktır. Kalıntı fraksiyonları da benzer şekilde analiz edilerek uygun olabilecek dönüştürme üniteleri hakkında daha ayrıntılı bilgi edinilebilir.

8.3 Bazı tekniklerin uygulanmasının maliyet-etkililiği

8.3.1 Maliyet-etkililik analizine ilişkin temel kavramlar

ECM MET-Ref [67, COM 2006], IED kapsamında hangi tekniklerin uygulanacağını belirlerken ortaya çıkabilecek çevresel ve ekonomik çatışmaları göz önünde bulundururken hem Teknik Çalışma Gruplarına (TWG'ler) hem de izin makamlarına faydalı olmaktadır.

Bu dokümana göre, maliyet-etkililik analizi şu şekilde tanımlanmaktadır:

'Temel kavram basittir: bir avro sadece bir kez harcanabilir. Çevre politikası bağlamında bu önerme, amacın çevresel amaçlar için yatırılan her bir avro karşılığında en yüksek çevresel getiriye elde etmek olduğu anlamına gelir.

Bir önlemin maliyet ve faydalarını karşılaştırmanın en net yolu, her ikisini de paraya çevirmek ve bir maliyet fayda analizinde (CBA) karşılaştırmaktır. Karşılaştırma, faydaların maliyetlerden daha ağır bastığını gösterdiğinde, bu, önlemin değerli bir yatırımı teşkil ettiğini gösterir. Farklı alternatif önlemler olumlu sonuçlar veriyorsa, en yüksek sonucu veren önlem, para için en yüksek genel değeri sunan önlemdir. Bununla birlikte, böyle bir maliyet fayda analizi çok fazla veri gerektirir ve bazı faydaların paraya çevrilmesi zordur.

Maliyet etkinlik analizi, çevresel faydalar sayısallaştırıldığı ancak parasallaştırılmadığı için CBA'ya göre daha basitleştirilmiştir. Bu tür bir analiz tipik olarak belirli bir çevresel hedefe en düşük maliyetle ulaşmak için hangi önlemlerin tercih edileceğini belirlemek için kullanılır.

Bir tekniğin maliyet etkinliği (CE) tipik olarak şu şekilde tanımlanır:

CE = yıllık maliyet/yıllık emisyon azaltımı (örneğin 5 EUR/kg VOC azaltımı)

MET'in belirlenmesi bağlamında, CE kavramının kullanımı basit değildir.

Bununla birlikte,, MET seçeneklerinin artan CE temelinde sıralanması, örneğin elde edilen çevresel faydaya kıyasla makul olmayan derecede pahalı olan seçenekleri hariç tutmak için yararlıdır.

8.3.2 Ekonomi bağlamında REF MET-Ref'te kullanılan temel kuram ve varsayımlar

Kolay bir karşılaştırma yapılabilmesi adına, azaltım maliyeti hesaplamalarını tahmin etmek için aşağıdaki varsayımlar yaygın olarak kullanılmıştır.

- Yıllıklandırılmış sermaye maliyeti (ACC) %7,4'tür (20 yıl boyunca uygulanan %4 faiz oranına eşdeğerdir).
- MWref referans birimine kıyasla MW büyüklüğündeki bir birimin maliyeti için ölçeklendirme kuralı şu şekilde verilir:

$$\text{Maliyet\_birim MW} = (\text{MW}/\text{MW}_{\text{ref}})^{0,6} \text{ Maliyet\_birim MW}_{\text{ref}}$$

- Referans sabit işletme gideri, sermaye maliyetinin %4'üdür.

Referanslar

[67, COM 2006] [139, CONCAWE 6/11 2011]

8.4 Zeolitlerin tanımı

Zeolitler endüstriyel proseslerde veya laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Sherman, 1999). Bunlar, yapıları tetrahedral AlO_4^- ve SiO_4 'ten oluşan halkaların oksijen atomları ile birbirine bağlanmasıyla oluşan doğal veya sentetik kökenli mikrokristalin alüminosilikatlardır. Tetrahedron- AlO_4 katyonlarının negatif yükleri, gözenekli yapı içinde çeşitli yerlerde bulunan ve tam veya kısmi iyon değişimi ile diğer katyonlarla değiştirilebilen kompanzasyon ile telafi edilir (Breck, 1974).

Zeolitlerin yapısı büyük gözenekler ve kanallar içeren açık bir yapıdır. Bir zeolitin tamamen dehidrasyonundan sonra, kanal çeşitli diğer moleküllerle doldurulabilir. Adsorpsiyon süreci seçicidir ve zeolitin özel yapısına ve adsorbe edilecek moleküllerin boyutuna bağlıdır. Bu sebeple zeolitlere 'moleküler elekler' de denir.

Gözeneklerin açıklıklarını oluşturan oksijen atomlarının sayısına bağlı olarak zeolitler, ekstra büyük gözenekli zeolitler ($>9 \text{ Å}$), büyük gözenekli zeolitler ($6 - 9 \text{ Å}$), orta gözenekli zeolitler ($5 - 6 \text{ Å}$) ve küçük gözenekli zeolitler ($3 - 5 \text{ Å}$) olarak sınıflandırılabilir; burada gözeneklerin iç kısmına erişim sırasıyla 18, 12, 10 veya 8 oksijen atomundan oluşan halkalar aracılığıyla gerçekleşir (Giannetto, 1990).

Zeolitlerin asiditesi, sadece malzeme yapısına değil, aynı zamanda Brönsted asit bölgelerinin ve Lewis'in toplam sayısı ve bu merkezlerin dayanımı ve konumu gibi diğer parametrelere de bağlı olan çok önemli bir özelliktir (Serralha, 2001).

Brönsted asiditesi, katyon kompanzasyonu olarak protonların varlığına dayalıdır. Bu asit türü, zeolitin yapısına ve topolojisine, kimyasal bileşimine ve çevresindeki ortama, özellikle de Si/Al molar oranına güçlü bir şekilde bağlıdır.

Artan Si/Al oranı ile Brönsted asit bölgelerinin gücünde genellikle bir artış olur. NaY zeolitinin Si/Al oranı 1,5'ten büyüktür (Giannetto 1990), NaA zeolitinin oranı ise 1'dir ve daha az asidiktir.

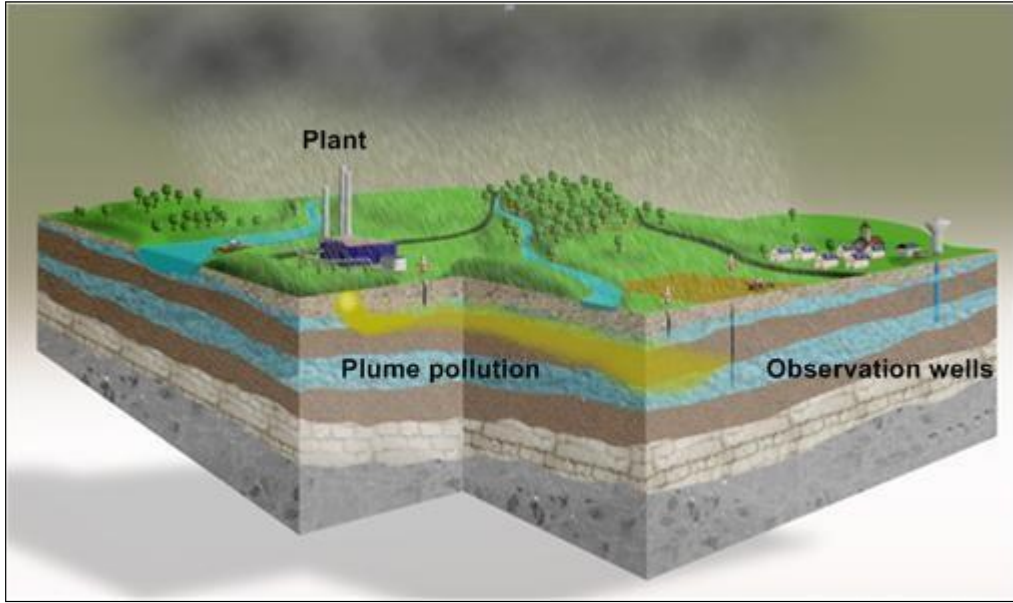
8.5 Zemin ve yeraltı suyu izleme - Bir örnek

Açıklama

Ayrıca bkz. Madde 3.26.

Şekil 8.5'te görüldüğü gibi, bir yeraltı suyu izleme ağının temel amacı şunlardır:

- Yeraltı suyu seviyelerini ölçmek için bir erişim noktası sağlamak;
- Belirli bir numune alma noktasında mevcut bulunan koşulları doğru bir şekilde temsil eden numuneleri toplamak.



Şekil 8.5: Yeraltı suyu kirlenmesi durumundaki izleme ağı örneği

Elde edilen çevresel yararlar

Uygun şekilde tasarlandığında ve uygulandığında, bir yeraltı suyu izleme sistemi aşağıdakilere olanak sağlar:

- Akış yönünün ve yeraltı suyu tablası profilinin belirlenmesi,
- Şüpheli veya bilinen bir kaynaktan yapılan kirlenici salınımının tespit edilmesi,
- Kirlenen alanın genişliğinin belirlenmesi,
- Bir yönetim stratejisinin tasarlanmasına yardımcı olunması ve uygulamanın etkinliği ve verimliliğinin izlenmesi,
- Bir uyarı sistemi görevi görülmesi (duman bulutunun ilerlemesi durumunda) ve
- Kirlenen alandaki kirlenici yoğunluğunun tahmin edilmesi ve risk değerlendirmesinin desteklenmesi.

Çapraz-medya etkileri

Bir izleme ağı kurulurken iki önemli husus göz önünde tutulmalıdır:

- Bitişik yeraltı sularının, bir sondaj kuyusundan diğerine ve/veya bir sondaj kuyusu içinde dikey olarak kirlenmiş bir bölgeden kirlenmemiş bir bölgeye çapraz kirlenme riski,
- Bitişik yüzey sularının kirlenmiş ve akaçlanmış yeraltı suları ile çapraz kontaminasyonu önlenmelidir. İlgili atık suların bertarafı veya salınımı için yeterli önlemler ve izinler alınmalıdır.

Operasyonel veriler

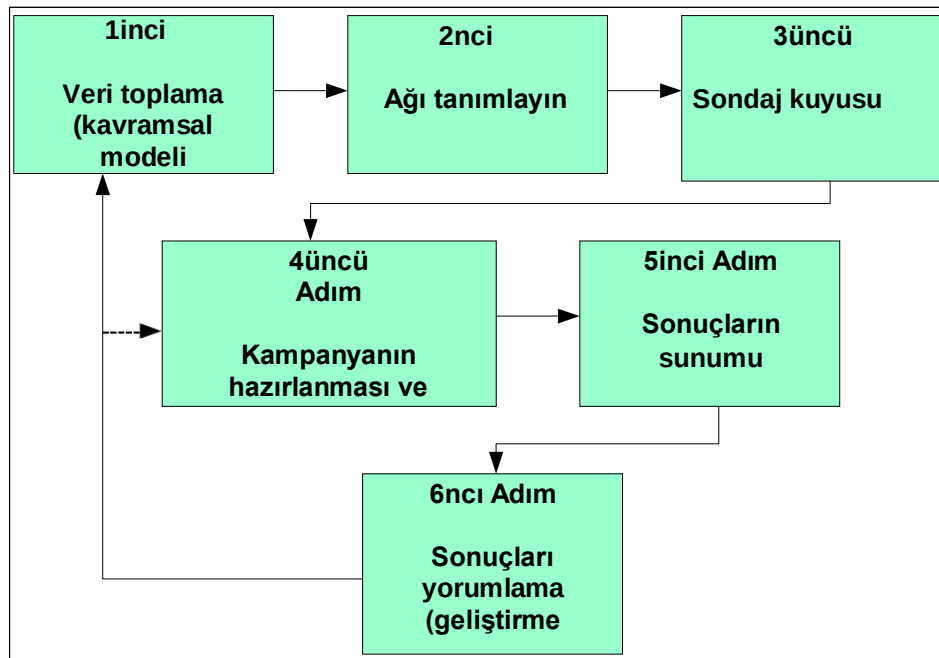
Bir yeraltı suyu izleme ağının tanımlanması, uygulanması ve kullanılması için gereken farklı adımlar ve operasyonel veriler Şekil 8.6'daki gibi özetlenebilir. Yeterli bir izleme ağının

kurulması (adım 1 ila 3) yinelenmeli bir süreçtir ve sonuçların yorumlanması (adım 6) ağıda değişiklik yapılmasıyla sonuçlanabilir.

Adım 1:

Konsept model, aşağıdakiler de dahil olmak üzere aşağıda belirtilen hususlara ilişkin toplanması gereken verilerin ön analizine dayanmaktadır:

- Jeolojik ve hidrojeolojik koşullar (kırıklı, alüvyonlu veya karstik),
- Kuyu dibindeki nihai çökelti birikiminin dikkate alındığı mevcut gözlem kuyuları (piezometreler),
- Hafif susuz hal sıvıları (LNAPL'ler) veya yoğun susuz hal sıvıları (DNAPL'ler) olarak sınıflandırılan potansiyel kirletici maddeler (uçucu, karışabilir veya karışamaz kirleticiler),
- Diğer antropojenik etkiler (mevcut kirlilik, pompalama kuyusu, sulama, ...),
- Kamu öncelikli koruma hedefleri.



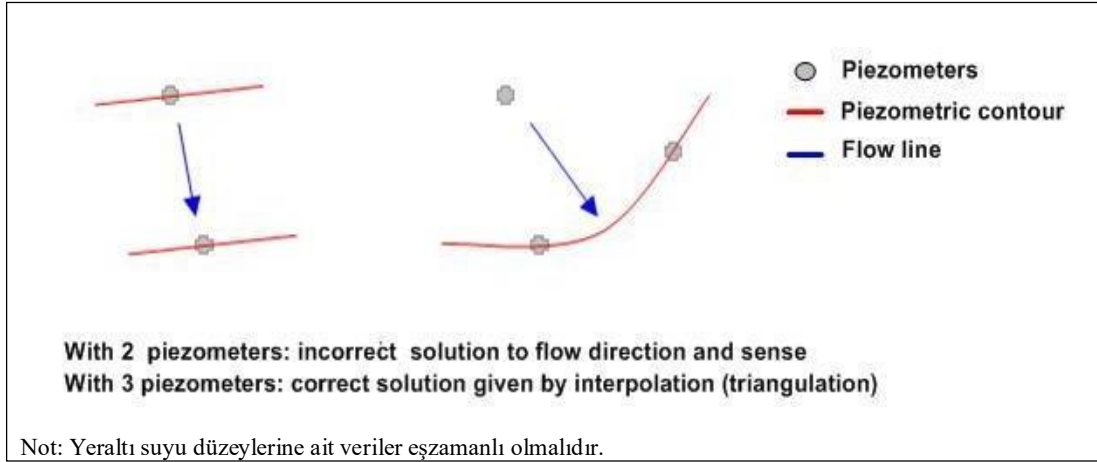
Şekil 8.6: Yeraltı suyu izleme sisteminin uygulanmasına ilişkin temel adımlar

2nci Adım:

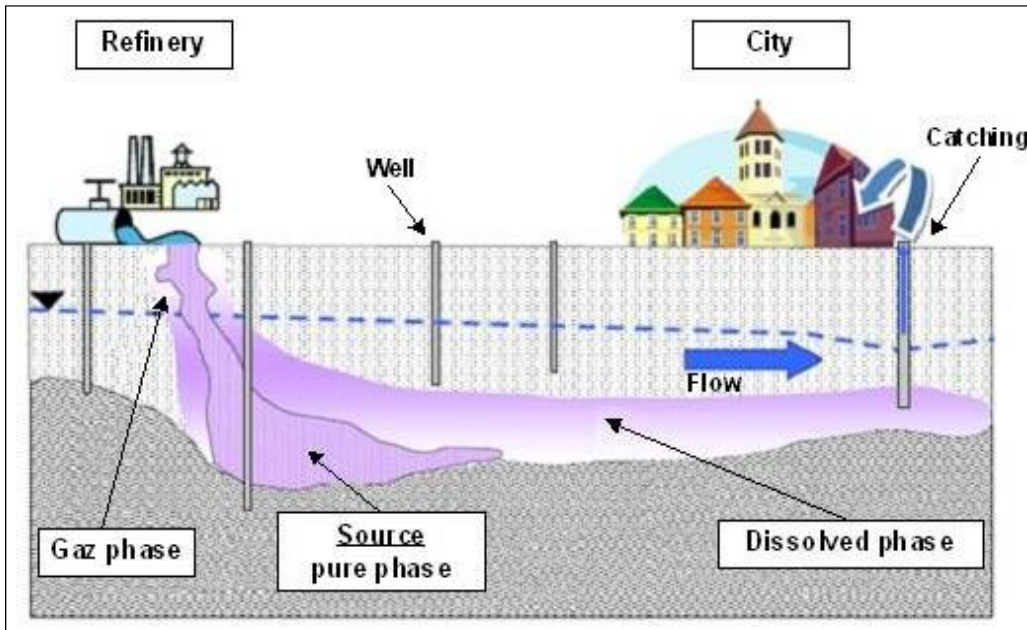
Bu bilgiler ikinci adımı ve izleme tasarımı/stratejisini, özellikle de kuyu lokasyonları, tarama seviyeleri, sondaj ve tesisat yöntemleri, parametrelerin seçimi, temizleme ve numune alma sıklığı ve prosedürlerini etkiler. Olağan sıklıklar 2 - 6 ay aralığındadır, sahaya özgü uyarlamaya ihtiyaç duyulabilir. Bu aşamada, aralarında özellikle aşağıdakilerin de yer aldığı belirli önlemler ve bunlarla ilgili operasyonel seçimler yapılabilir:

- İzlenen her bir yol için en az 3 kuyunun uygulanması gerekmektedir (mansap tarafı koşulların arka plan kalitesiyle karşılaştırılması için 1 yukarı akış ve üçgenleme yoluyla yeraltı suyu akış yönüne izin vermek için 2 aşağı akış. (Bkz. Şekil 8.7).
- Saf halin varlığında, uygunsuz olarak tahliye işlemi kirleticilerin yeniden dağılmasına veya yayılmasına yol açabilir: bu nedenle düşük debili tahliye önerilir (mikro tahliye).
- Bir DNAPL için, kontamine yeraltı suyundaki artıkların toplanmasını sağlamak amacıyla akiferin dip kayasından da örnek alınması gerekebilir (Şekil 8.8'de gösterildiği gibi).

- Uçucu bileşikler söz konusu olduğunda düşük debili bir örnekleme yöntemi tercih edilmelidir. Aynı sonuçları elde etmek için yerel uzman gereksinimlerine dayalı diğer spesifik prosedürler kullanılabilir.



Şekil 8.7: Akış yönünün tayini için iyi uygulama



Şekil 8.8: Yeraltı suyundaki DNAPL atığı yer değiştirmesi örneği

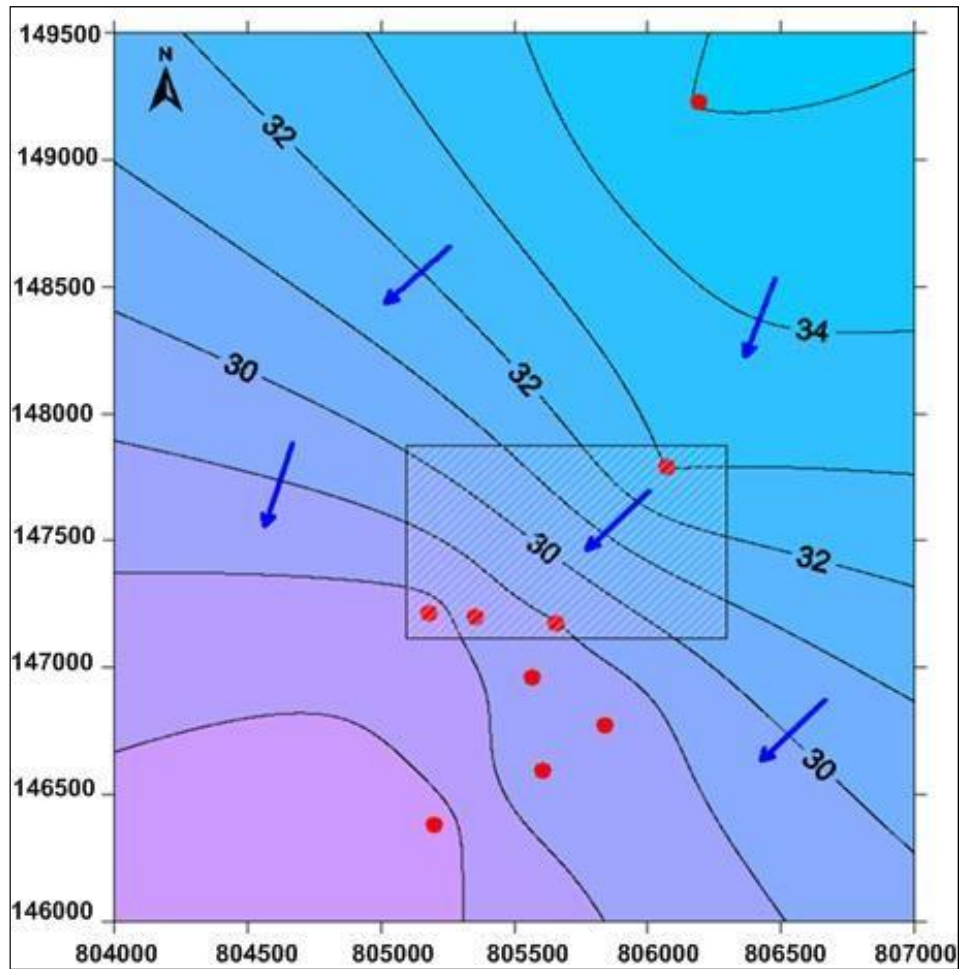
Adım 3 - 4: Uygun standartlar veya kılavuzlar izlenebilir, örneğin, 'Yeraltı Suyu İzleme Kuyularının Tasarımı ve Tesisi için Önerilen Uygulamalar El Kitabı' (US EPA, Mart 1991) ve ISO 5667 - 11 'Yeraltı suyundan numune alma kılavuzu'. Analizleri gerçekleştiren laboratuvarlar analiz edilen her madde için akredite olmalı ve belirlenen analitik performanslara (örneğin miktar tayin sınırı) ulaşmalıdır. Kalite kontrol prosedürleri sondaj ve numune alma ekipmanlarının kontaminasyonunun önlenmesini de kapsamalıdır.

Petrol rafinerileri söz konusu olduğunda, özellikle aşağıdaki önlemler ve tedbirler alınmalıdır:

- Aşağıdaki parametrelerin ve maddelerin izlenmesi tavsiye edilebilir (bağlama uyarlanmalıdır): BTEX, PAH, Toplam Petrol Hidrokarbonları, pH, sıcaklık ve iletkenlik,

- Kuyu imalat malzemeleri (PVC veya HDPE) kirleticilerle etkileşime girmeyecek veya yeraltı suyunun bileşimini değiştirmeyecek şekilde seçilmelidir,
- Yaşlanmış kontaminasyona sahip sahalarda, detaylı bir üç boyutlu yeraltı suyu kontaminasyon profili (örn. DNAPL) çizebilmek için örnekleme için çok seviyeli örnekleme kuyuları kullanılabilir.

Adım 5 - 6: sonuçların sunumu, piezometrik ve duman haritalama için kartografik araçlar ve piezometrik ve konsantrasyon verilerinin kronikleri kullanılarak kolaylaştırılacaktır. Şekil 8.9'da oldukça fazla sayıda piezometrik kuyuya dayanan ve kriging enterpolasyon yazılımı kullanılarak geliştirilen bir yeraltı suyu seviyeleri haritası örneği gösterilmektedir; dikdörtgen şekil, rafineri ayak izine karşılık gelmektedir. 3-4 piezometre setine dayanan daha basit durumlarda, bir enterpolasyon sadece üçgenleme ile elde edilebilir. Bu sonuçların yorumlanması için mevsimsel değişim dikkate alınmalıdır.



Şekil 8.9: Akış yönünü ve algısını gösteren yeraltı suyu seviyeleri haritası örneği (kriging enterpolasyonu)

Uygulanabilirlik

Tüm yeni ve mevcut rafinerilerde veya rafinerinin bir kısmında uygulanabilir.

Ekonomi

Bu tekniğin maliyeti, özellikle izlenen kuyuların, maddelerin ve ölçüm faaliyetlerinin sayısına bağlı olarak çok büyük farklılıklar göstermektedir.

Örnek olarak, 8-10 metre derinlikte (alüvyonlu akifer için) üç piezometre uygulamasının maliyeti (2010) 1 ila 3. adımlar için yaklaşık 8 000-12 000 Euro olarak tahmin edilmektedir. 4

ila 6. adımlar için bir faaliyetin (3 piezometre, numune alma, analiz ve yorumlama) maliyeti, BTEX, PAH, Toplam Petrol Hidrokarbonları, pH, sıcaklık ve iletkenliğin izlenmesi için yaklaşık 1 500-2 000 Euro olarak tahmin edilmektedir. İzleme faaliyeti genellikle yılda iki kez gerçekleştirilmektedir.

Uygulamanın itici gücü

Yeraltı suyu kirliliğinin önlenmesi ve erken tespiti. Potansiyel veya gerçek sağlık ve çevresel etkilerin önlenmesi, azaltılması ve yönetilmesi amacıyla eski sahalardaki geçmiş kontaminasyonun izlenmesi.

Örnek tesisler

Fransa'da yeraltı suyu izlemesi tüm rafinerilerde uygulanmaktadır.

Referanslar

[38, INERIS 2009]. TWG FR 2010

8.6 Hava emisyonları - 'Baloncuk yaklaşımı': metodoloji

Bu ekte A - D olarak belirtilen dört ilave bölüm vardır.

Giriş

Atmosferdeki kirletici emisyonlarını önlemek için REF MET-Ref, belirli rafineri süreçleri veya yanma için MET-AEL'ler önermektedir.

Bir işletmeci bu değerlere uymak için 'baca baca veya ünite ünite' uygun önlemleri alabilir.

Bununla birlikte, 'baloncuk konseptine' dayalı özel bir yaklaşım, yetkili makam tarafından bir rafineri sahasını düzenlemek için kullanılabilir. Bu, rafinerinin bütünü için tek bir değerin hedef olarak tanımlanmasına yol açacaktır.

Bu ek, ilgili hesaplamaların yapılması için örnek bir metodoloji sağlamayı amaçlamaktadır.

Bu yaklaşım, rafinaj sektörünün özgüllüğünü, özellikle de aşağıdaki faktörleri dikkate almaktadır:

- hammadde ve enerji ikmali bakımından birbiriyle genellikle ilişkili olan yanma ve proses birimleri nedeniyle rafineri sahalarının kabul edilen karmaşıklığı;
- teslim alınan ham petrolün kalitesi bağlamında sıklıkla proses ayarlamaları yapılması (ör. haftalık veya hatta günlük) ihtiyacı;
- pek çok sahada kendi iç artıklarının bir bölümünü enerji yakıtı olarak yakmayı sürdürme ve sahadaki yakıt karışımını proses gerekliliklerine göre ayarlama yönündeki teknik gereksinim,
- bazı önemli spesifik tesis kontrollerinin mümkün olmadığının ve diğer bölümlerde telafi edilmesinin yeterli biçimde gerçekleştirildiği sahalara yönelik net saha düzeyi emisyonun azaltımının olanaklı kılınmasına, ölçümlerine ve izlenmesine duyulan ihtiyaç.

Bu yaklaşım, ilgili emisyonların tamamının 'tek bir sanal bacadan' yaylıyormuş gibi değerlendirilmesinden oluşmaktadır.

Ön koşul olarak bu yaklaşımda çevre üzerindeki genel sonucun, en azından MET-AEL'lerin he bir münferit proseste elde edilmiş olmaları durumundaki kadar verimli olmaları gerektiği varsayılmaktadır.

Kullanılan kavramların ana tanımı: 'Baloncuk yaklaşımı' nedir ve bir rafineride nasıl uygulanabilir?

Baloncukun çeperi

Belirli bir sahaya ilişkin olarak hesaba katılacak olan kesin baloncuk çeperi, sahadaki proseslere göre değişir. Bu dokümanın amacı bakımından bu metodoloji, **bir rafinerinin tüm kalıcı emisyon kaynaklarını** kapsayacak şekilde tasarlanmıştır (yani yanma tesisleri, katalitik parçalayıcılar, kükürt geri kazanımı birimleri, kok kalsinatörleri ve ilgisine göre diğer prosesler.)

Kapsamdaki baloncuk maddeleri veya parametreleri

Bu belgenin revizyonu kapsamında 2009-2010 yıllarında üstlenilen çalışmanın bağlamında SO₂ ve NO_x, saha düzeyindeki baloncukla ifade edilen MET-EAL hesaplaması için genel metodolojide öncelik verilmesi gereken ve kendisi için yeterli destekleyici bilgi ve verinin sunulduğu iki parametre olarak kabul edilmektedir. Dolayısıyla, mevcut metodolojide özellikle bu iki maddeyi ele alınacaktır.

Baloncuk ortalama süresi

Bu belgenin kendine mahsus bağlamı dahilinde önerilen metodoloji, temel olarak yıllık ortalamaya dayalıdır, zira normal işletme koşullarında gerçekleştirilebilir olan en iyi performansların yansıtılması için ve gereken hammadde, proses ve yakıt ayarlamalarının entegrasyonuna yeterli süre ve esneklik tanınması için en uygun periyot olarak uzun vadeli süre göz önünde tutulmuştur.

Bununla birlikte, yıllık baloncuğun etkili kontrolü için ilgili tüm emisyonların çok sıklıkla ve sürekli olarak izlenmesi gereklidir. İzleme sonuçlarından yararlanılması suretiyle uzun vadeli baloncuktan daha kısa vadeli baloncuk türetilmektedir. Bazı Üye Devletler tarafından halihazırda kullanılan baloncuk düzenlemelerinin gerçek örneklerinin gösterdiği gibi, ilişkili bir **günlük ortalama** yararlı olabilir.

Bireysel MET-AEL'lere dayalı bir baloncuk seviyesi belirleme metodolojisi

Tesis düzeyindeki baloncuk iki terimin toplamı olarak ifade edilir:

- Birinci terim en azından bütün fırınları, bağımsız kazanları, merkezi CHP'yi veya konvansiyonel enerji santrallerini ve gaz türbinlerini içerecek şekilde enerji sistemiyle alakalıdır. Bu terim, her bir tesis kategorisinden beklenen uygun BAT-AEL yoğunluk aralıkları tarafından yönlendirilir. Enerjinin aktarıldığı dahili enerji santrallerinden kaynaklanan emisyonları içerir ve harici (ruhsat dışı) enerji santrallerinden kaynaklanan emisyonları hariç tutar.
- **İkinci terim ise**, aralarından en azından varsa bir FCC biriminin ve SRU'nun da yer aldığı **proses birimleri**yle alakalıdır. Bu terim uygun MET-AEL yoğunluğu veya MET uygulandığında her birinden beklenen belirli emisyon aralıkları tarafından yönlendirilmelidir. Koklaşmadan kaynaklanan emisyonları içerir: yeşil kok kalsinasyonu, akışkan koklaşma, SRU'dan kaynaklanan emisyonlar (özellikle SO₂) ve alevlenmeden (pilot alevler) kaynaklanan KALICI emisyonlar. SWS ve yoğunlaşmayan işlenmemiş gazlardan kaynaklanan emisyonları hariç tutar.

Enerji sistemi terimi +Σ proses birimleri terimleri

Saha Baloncuğu =

$$FL_{\text{comb}} \times [\text{Comb}] + FL_{\text{FCC}} \times [\text{FCC}] + FL_{\text{SRU}} \times [\text{SRU}] + FL_{\text{other}} \times [\text{diğer}]$$

Burada:

FL= baca gazı

[...] = ... prosesinden kaynaklanan yoğunluk

Bu belgenin bağlamında ve saha ya da kısmi saha düzeyinde anlamlı MET-AEL'lerin ifade edilmesi amacıyla, baloncuk tespitinde her zaman MET'nin uygulanması durumunda ilgili tesislerin tamamında beklenen yoğunluk ve spesifik emisyon aralıkları esas alınmalı ve aşağıdaki adımlar göz önünde tutulmalıdır:

1. Adım Dahil edilen tüm kaynakların Ek A uyarınca kapsamlı olarak belirlenmesi ve coğrafi haritasının çıkarılması,
2. Adım Dahil edilen kaynakların tamamından beklenen çıkış gazı hacimsel katkılarının Ek B uyarınca belirlenmesi,
3. Adım Dahil edilen kaynakların tamamından beklenen kütle katkılarının Ek C uyarınca belirlenmesi,
4. Adım Baloncukla ilişkili izleme rejiminin Ek D uyarınca belirlenmesi.

8.6.1 DAHİL EDİLEN TÜM KAYNAKLARIN BELİRLENMESİ VE COĞRAFİ HARİTASININ ÇIKARILMASIYLA İLGİLİ 'İYİ UYGULAMALARA' DAİR EK A

Giriş

Global metodoloji adımlarının hatırlatılması:

Adım 1 Dahil edilen tüm kaynakların kapsamlı olarak belirlenmesi ve coğrafi haritasının çıkarılması,

Adım 2 Dahil edilen kaynakların tamamından beklenen çıkış gazı hacimsel katkılarının belirlenmesi,

Adım 3 Dahil edilen kaynakların tamamından beklenen kütle katkılarının belirlenmesi,

Adım 4 Baloncukla ilişkili izleme rejiminin belirlenmesi.

Metodolojinin ilk adımı çok önemlidir çünkü sonraki adımlar (hesaplamalar) baloncukta dahil olan kaynakların net bir şekilde tanımlanmasına bağlı olacaktır.

Dikkate alınan baloncuk alanı (enerji üretimi ve prosesler) dahilindeki tüm emisyon kaynaklarının (bacalar) kapsamlı bir şekilde listelenmesi:

- Söz konusu yayılan madde için emisyon seviyelerinin hızlı bir şekilde tahmin edilmesi (örneğin emisyon faktörü kullanılarak),
- Kaynakların sıralamaya göre önceliklendirilmesi,
- Halihazırda kullanılan ve ilgili kaynak için gerekli olan izlemenin listelenmesi.

Yöntemler

Örneğin CO₂ emisyon ticareti programı (ETS) için aşağıdakileri dikkate alarak mevcut haritalamaya atıf yapar:

- tüm yanma süreçlerinin dahil edilmesi ve **'standart dışı yakıtları' kullananların belirlenmesi,**
- baloncuk alanında oldukları sürece tüm rafinaj proseslerinin dahil edilmesi,
- sahada bulunabilecek ancak rafine edilmeyen proseslerin hariç tutulması, ör. buharlı parçalayıcı (petrokimya).

Mevcut tüm operasyonel verilerin **harita ve tablo üzerinde raporlanması** (baca gazı hacmi, yük, ortalama veya yerinde yoğunluk ölçümleri, vb.)

Referanslar/Örnekler: CO₂ kılavuz belgesi (Karar 2007/589/EC) ve Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin 2003/87/EC sayılı Yönergesi uyarınca sera gazı emisyonlarının izlenmesi ve raporlanmasına ilişkin 21 Haziran 2012 tarihli ve 601/2012 sayılı AB Yönetmeliği.

8.6.2 HACİMSEL GAZ TAHMİNİ HAKKINDAKİ EK B

Baloncuk hesaplaması için önerilen standart baca gazı faktörlerinin özeti

Kaynak	Yakıt veya Proses girişi	%3 O ₂ 'de baca gazı faktörü (kuru gaz)
Yanma	Rafineri yakıtı (RFO)	12.3 Nm ³ /kg foe ⁽¹⁾
	Rafineri yakıt gazı (RFO)	11,3 Nm ³ /kg foe
Kükürt geri kazanım birimi (SRU)	Asit gazı	1 500 Nm ³ /t giriş
Akışkan katalitik parçalama (FCC)	Kok	12,3 Nm ³ /kg foe
Koklaştırma prosesi	Yeşil kok kalsinasyonu	Giren kokun tonu başına 1.8 - 3 Nm ³ arasında bildirilmiştir
	Sıvı koklaştırma baca gazı	Veri yok
Yakma (kalıcı emisyonlar)	Yanma emisyonu faktörünü kullanın <i>Not: Kalıcı emisyonlar dışındaki emisyonlar dahil değildir</i>	
Acı su sıyırıcı (SWS) baca gazı ve yoğunlaşmayan maddeler	<i>Dahil değildir</i>	
(1) kg foe: yakıt yağı eşdeğerinin kilogramı = 41.868 MJ (IEA tarafından yaş eşdeğerinin tonu 41.868 GJ'ye eşdeğer olarak tanımlanmaktadır)		
Kaynak: [77, REF TWG 2010] [127, France 2010]		

Hesaplama ayrıntıları ve genel açıklamalar

B.1 BACA GAZI DEBİSİ - GENEL

Baca gazı debisi nadiren doğrudan ölçülür. Bu durumda, ölçüm sonucundaki belirsizlik usulüne gereğince belgelendirilmiş bir araştırma ile belirlenmelidir.

B.1.1 ÖLÇÜMLERİN İFADESİ

Her koşulda, baca gazlarının miktarı, ilgili oldukları diğer parametrelerle aynı koşullar altında ifade edilmelidir.

Sıcaklık ve basınç koşulları söz konusu olduğunda, normal koşullar sistematik olarak kullanılacaktır, yani:

- Sıcaklık = 273,15 K veya 0 °C
- Basınç = 101 325 Pa veya 1 atm.

Bu koşulları ifade etmek için normal yazılı form kullanılacak ve hacim biriminden önce N harfi gelecektir: örneğin Nm³.

Tersine, ölçümlerin ifade edildiği baca gazı bileşimi koşulları sistematik olarak belirtilecektir:

- su içeriği: gerçek içerik veya %0'a düzeltilmiş içerik (kuru baca gazları),
- oksijen içeriği: gerçek içerik veya standart bir değer (%0, %3 veya başka bir değer) olarak düzeltilmiş içerik.

Baca gazı bileşimine ilişkin dönüştürme formülleri:

*Kuru baca gazı debisi = yaş baca gazı debisi x (baca gazında %1 su) %y O₂'de debi = %x O₂'de debi * (21-x)/(21-y).*

B.1.2 SONUÇLARIN KULLANILMASI

Baca gazı debileri, baca gazlarının analizine dayalı olarak yayılan kirletici miktarlarını hesaplamak için kullanılır.

Ürünün iki teriminin aynı birimler ve koşullar kullanılarak ifade edildiğinden emin olmak için özel dikkat gösterilmelidir.

B.2 FIRIN VE KAZANLARDAN ÇIKAN BACA GAZLARI (YANMA)

B.2.1 GENEL

Bu tesis öğeleri tarafından yayılan baca gazları yakıtların ve muhtemelen diğer sıvıların yanmasından kaynaklanmaktadır.

Yakıtlar için aşağıdaki kural kullanılmalıdır: Baca gazı debisi = yakıt debisi x baca gazı faktörü

Yakıt debisi daha önce açıklanan kurallara uygun olarak ölçülmelidir. Baca gazı

faktörü, yakıt birimi başına üretilen baca gazı miktarını temsil eder.

Genellikle standart ton (veya ton petrol eşdeğeri) başına %3 O₂'ye düzeltilmiş Nm³ kuru baca gazı olarak ifade edilir - farklı yakıt türleri (örneğin katı, sıvı, gaz) tarafından üretilen baca gazı hacimlerini toplarken tüketilen yakıt kütlesini ton petrol eşdeğeri (toe) olarak ifade etmek uygundur. Uluslararası Enerji Ajansı bir ton petrol eşdeğerini (toe) 41.868 GJ'ye eşit olarak tanımlamaktadır, ***bunun sonucunda yakıtın ne olduğuna bakılmaksızın yaklaşık sabit bir faktör kullanılabilir.***

Ancak standart baca gazı faktörü yaklaşımı, AB ETS hükümlerinin gerektirdiği belirsizlik seviyesine uyulmasını teminen yeterince doğru değildir. CO₂ dengelerinin hazırlanmasına yönelik yasal yükümlülükler, rafinerilerin kullandıkları yakıtların atomik bileşimini daha iyi anlamalarına yol açmıştır. Aşağıda önerilen hesaplamalar bu özelliklere dayanmaktadır.

B.2.2 AKARYAKIT YAĞLARI İÇİN BACA GAZI FAKTÖRÜ

Akaryakıtlar akaryakıtlar kütlece bileşimlerine göre analiz edilir: a %

C + b % H + c % S + d % N + e % O

$$\begin{aligned} \text{QFO baca gazları} &= [0,0889 \text{ C \%} + 0,211 \text{ H \%} + 0,0333 \text{ S \%} + \\ &+ (6,8 \times k + 0,8) \text{ N \%} - 0,0263 \text{ O \%}] \times (21/18) / \text{NCVFO} \end{aligned}$$

%3 O₂ kuru gazlarda Nm³/kg akaryakıt eşdeğeri olarak

k ile, tamamen oksitlenen azot oranı. NCVFO: Akaryakıtın MJ/kg olarak ifade edilen net kalorifik değeri

Örnekler:

k = 0,2 (tipik değer) için

Tablodaki yakıtlar bir Kalın Akaryakıt araştırmasından alınmış ve rafineri FO'su CO₂ dengesi bağlamında analiz edilmiştir.

Azot yüzdesi %20 NO ₂ 'ye oksitlenmiş azot için düzeltilmiş stokiometrik formül (Nm ³ /kg cinsinden)								
Vf = 0,088 9 C % + 0,211 H % + 0,033 3 S % + 0,021 6 N % - 0,026 3 O %								
	C %	H %	S %	N %	Nm ³ /kg nötr olarak Vf	NCV th/t olarak	%3 O ₂ kuru gazlarda Nm ³ /kg olarak Vf	%3 O ₂ kuru gazlarda Nm ³ /kg foe olarak Vf
HF FO LSC araştırması	87,8	10,2	1,6	0,4	10,02	9 650	11,69	12,11
HF FO HVF araştırması	86,8	10,1	2,4	0,7	9,94	9 400	11,60	12,34
HSC tipi HVF	85,5	10	3,5	1	9,85	9 200	11,49	12,49
LSC tipi HVF	87,5	10,5	1	1	10,05	9 500	11,72	12,34
'LSC' FO	87,3	12	0,5	0,2	10,31	9 900	12,03	12,15

HF = Kalın Akaryakıt

LSC = Düşük kükürt içeriği

HSC = yüksek kükürt

içeriği HVF = yüksek

viskoziteli yakıt

Akaryakıtlar için baca gazı faktöründe çok az değişkenlik olduğu belirtilecektir.

Akaryakıtların bileşim analizi yılda 6 ila 12 kez yapılmaktadır.

Baloncuk hesaplaması için baca gazı faktörü (yanma bileşeni):

Yukarıdakilere dayanarak, akaryakıtlar için standart baca gazı faktörü olarak %3 O₂'de (kuru gazlar) 12,3 Nm³/kg yakıt yağ eşdeğeri tipik değerin alınması önerilmektedir.

B.2.3 GAZ YAKITLARIN BACA GAZI FAKTÖRÜ

FG kütle bileşimlerine göre analiz edilir: a HC + b H₂ + c inertler

Hidrokarbonlar genel hal olan C_nH_p şeklinde yazılır

Q baca gazları = (a x (4,76n + 0,94p) + b x 1,88 + c) x 22,4 / (a x (12 n + p) + b x 2 + c x 28) Nm³/kg olarak

Bu baca gazı hacmi, kuru gazlarda %0 O₂'de (nötr yanma) yakıt gazının kg'ı başına ifade edilir.

Faktörün Nm³/kg foe olarak ifade edilebilmesi için sonucun yakıtın Net Kalorifik Değerine bölünmesi gerekir.

Farklı bir O₂ içeriğinde sonucu dönüştürmek için yukarıdaki formüle bakın.

Örnekler:

Aşağıdaki tablo ayrıca çeşitli moleküller için Net Isıl Değerleri gösterir ve baca gazı faktörünü (kuru gazlar) enerji miktarıyla ilişkili olarak ifade eder.

	HC							H ₂	Soy gazlar
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈		
n/p	0,25	0,33	0,375	0,4	0,5	0,5	0,5	/	/
Nm ³ /kg olarak nötr baca gazı faktörü	11,9	11,3	11,1	11,0	10,6	10,6	10,6	21,06	0,80
Nm ³ /kg olarak %3 O ₂ 'de baca gazı	13,9	13,2	12,9	12,8	12,4	12,4	12,4	24,6	0,9
NCV (MJ/kg) Kaynak: norm NF EN ISO 6976	50,01	47,79	46,36	45,75	47,20	46,00	45,3	120	0
th/t olarak NCV	11 945	11 414	11 073	10 927	11 274	10 987	10 820	28 662	0
Nm ³ /kg std olarak %3 O ₂ 'de baca gazı	11,7	11,6	11,7	11,7	11,0	11,3	11,5	8,6	/

Aşağıdaki tabloda, farklı bileşimlere sahip 700 ayrı FG ölçümünün ortalamasına karşılık gelen tipik bir FG ile ilgili değerler verilmektedir. Ölçümler 3 rafineriden gelen 12 farklı birim üzerinde gerçekleştirilmiştir (her birim için ortalama 58 ölçüm).

	% v/v	MM	% m	%3 O ₂ Nm ³ /kg kuru gazlarda kuru baca gazı	NCV	%3 O ₂ Nm ³ /kg std kuru gazlarda kuru baca gazı
CH ₄	%25,0	16	23%	13,92	50,01	11,65
C ₂ H ₆	%19,0	30	%33	13,23	47,79	11,59
C ₃ H ₈	%7,0	44	%18	12,95	46,36	11,69
C ₄ H ₁₀	%3,5	58	%12	12,81	45,75	11,73
C ₅ H ₁₂	%1,0	72	%4	12,70	45,35	11,72
H ₂	%40,5	2	%5	24,57	120	8,57
N ₂	%3,5	28	%6	0,93	0	
CO	%0,5	28	%1	2,47	10,11	10,23
Toplam	%100	17,5	%100	13,02	48,07	11,34

Baloncuk hesaplaması için baca gazı faktörü (yanma bileşeni):

Yukarıdakilere dayanarak, gaz yakıtlar için standart baca gazı faktörü olarak %3 O₂'de (kuru gazlar) 11,3 Nm³/kg yakıt yağ eşdeğeri tipik değer alınması önerilmektedir.

B.3 ACI SU SIYIRICI (SWS) GAZLARINDAN KAYNAKLANAN BACA GAZLARI

SWS gazlarından kaynaklanan baca gazları ve/veya yoğunlaşmayan maddeler, baloncuklu belirlemek için kullanılan baca gazı hacminin hesaplanmasında dikkate alınmaz.

Bu tür uygulamaların MET olamayacağı düşünüldüğünden, bu tür emisyonların kalıcı bir baloncuk hesaplamasına dahil edilmesi, bunları zaman içinde tolere ederek ve işletmecinin katı tedbirler almasını önleyerek ters etki yaratabilir.

B.4 KÜKÜRT GERİ KAZANIM BİRİMLERİNDEN KAYNAKLANAN BACA GAZLARI

Hesaplamalar, birimi besleyen asit gazı (AG) akışına dayalı basitleştirilmiş bir formülasyondur. Asit gazının molar bileşimi, SWS gazlarının arıtılması durumunda amonyak eklenmesi gereken üç ana aile olarak modellenmiştir: $a \text{ H}_2\text{S} + b \text{ HC} + c \text{ soygazlar}$.

Burada:

$a = \% \text{ v/v H}_2\text{S}$
 $b = \% \text{ v/v hidrokarbonlar}$
 $c = \% \text{ v/v soygazlar}$
 ve $a + b + c = 1$

Sadelik açısından HC'nin C_2H_6 (MM= 30) ve inert bileşenlerin de esasen CO_2 olduğu kabul edilmiştir. (MM = 44). Bu yaklaşımların sonuç üzerinde genellikle çok az etkisi vardır (düşük HC içeriği ile).

B4.1 TAMAMLAYICI YAKIT GAZ

Yakıt Gazı (FG), artık H_2S 'yi tamamen yakmak için yakma fırınına püskürtülür. FG akışı şu oranla temsil edilir: $j = \text{FG'nin AG'ye } \% \text{m'si}$

B.4.2 ANALİZÖRLER

Gaz analizörleri esas olarak şunlardır:

- H_2S ve SO_2 , ana tepkime bölgesinin akış aşağısındaki artık gazda (TG),
- Yakma fırını çıkışındaki baca gazında SO_2 ve O_2 .

Aşağıda, aksi belirtilmedikçe, yoğunluklar kuru gazlar üzerinden verilmiştir.

B.4.3 HESAPLAMALAR

Kükürt birimindeki fiili dönüşüm dikkate alındığında, $\%0 \text{ O}_2$ için kuru artık gazın molar akışı (1 Mol AG'ye karşılık gelir):

$$f = Q \text{ TG mol} = (1,88a + 15,2b + c)/(1 - 4,76 * \% \text{ SO}_2 \text{ TG} + 0,88 * \% \text{ H}_2\text{S TG})$$

Yakma fırınından çıkan baca gazı hacmi:

$$Q \text{ incin vol} = (1 + 5,64 * \% \text{ H}_2\text{S TG}) * (1,88a + 15,2b + c)/(1 - 4,76 * \% \text{ SO}_2 \text{ tg} + 0,88 * \% \text{ H}_2\text{Stg}) + j * \% \text{ QGA} * 1000 * \text{PF (Nm}^3/\text{sa kuru baca gazı } \%0$$

O_2 'de) Örnekler:

a) Tam dönüşüm:

Molar bileşim	H_2S	HC	Soy gazlar	MM AG	Mol baca gazı/mol AG	Baca gazları $\text{Nm}^3/\text{t AG}$
1inci Olgu	$\%100$	$\%0$	$\%0$	34	1,88	1239
2nci Olgu	$\%90$	$\%0,5$	$\%9,5$	35	1,86	1208
3üncü Olgu	$\%80$	$\%1$	$\%19$	36	1,85	1178

Yukarıdaki tabloda 1. ve 3. olgular uç değerlere karşılık gelmektedir: 1. olgu FG'nin aminle işlenmesinden kaynaklanan bir AG akısı olurken, 3. olgu yüksek CO₂ içeriğine sahip bir FCC'den kaynaklanan bir AG akısı olacaktır. Pratikte bu akılar karışıktır ve 2. olgu tipik bir AG bileşimini yansıtır.

Baca gazı faktörü inert madde içeriğiyle ters orantılı olarak ve HC konsantrasyonuyla aynı yönde artar. Yukarıdaki üç durumda, iki parametre kısmen iptal olur ve ortaya çıkan değişkenlik küçüktür.

b) Fiili dönüşüm:

Yakma fırınında %3 O₂'de Nm³ kuru/t AG cinsinden FG'nin yakılmasıyla elde edilen Qvol kuru baca gazı

Yakma fırınında %3 O ₂ 'de Nm ³ kuru/t AG cinsinden FG'nin yakılmasıyla elde edilen Qvol kuru baca gazı				Bileşim AG		2nci Olgu
FG=50 % m C ₁ , 50 %m C ₂	PF (%3 O ₂ /g FG'de kuru baca gazı molü)	0,52	MMFG =	20,87	Oran H ₂ S/SO ₂ =	2
%S [= % v/v SO ₂ % + % v/v H ₂ S]-->		%0,25	%0,50	%1,00	%2,00	%3,00
Kütle oranı FG/GA						
%0	1 517 1 529 1 553 1 602 1 652					
%1	1 652 1 665 1 689 1 738 1 788					
%2	1 788 1 800 1 825 1 874 1 923					
%3	1 924 1 936 1 960 2 010 2 059					
%4	2 060 2 072 2 096 2 145 2 195					

Raporlama amacıyla bu yöntem kullanılmalıdır.

SRU'dan gelen baca gazı hacminin basitleştirilmiş hesaplaması:

Bu basitleştirilmiş yöntem, baca gazı hacminin daha az sayıda parametre ile ifade edilmesini sağlar.

Q incin VOL = (2 + 5,76 x %S TG + j % x 18,32) x QGA/MMGA x 22,4 x 103 x 21/18 (%3 O₂ kuru gazlarda)

Yakma fırınında %3 O ₂ 'de Nm ³ kuru/t AG cinsinden FG'nin yakılmasıyla elde edilen Qvol kuru baca gazı			Q incin		
%S TG [= % v/v SO ₂ % + % v/v H ₂ S]-->	%0,25	%0,50	%1,00	%2,00	%3,00
Kütle oranı FG/AG (j %)					
%0	1 532	1 544	1 568	1 617	1 666
%1	1 671	1 683	1 707	1 756	1 805
%2	1 810	1 822	1 847	1 895	1 944
%3	1 949	1 961	1 986	2 035	2 083
%4	2 088	2 101	2 125	2 174	2 223
%5	2 227	2 240	2 264	2 313	2 362
%6	2 367	2 379	2 403	2 452	2 501
%7	2 506	2 518	2 542	2 591	2 640
%8	2 645	2 657	2 682	2 730	2 779
%9	2 784	2 796	2 821	2 870	2 919

Yukarıdaki tablo, SRU tarafından yayılan baca gazı hacminin, yakma fırınındaki tamamlayıcı yakıt gazının üniteyi besleyen asit gazına kütle oranının bir fonksiyonu olarak belirlenmesini sağlar.

Artık gazdaki belirli bir kükürt içeriği için sonucun değişkenliği iki yönlüdür. Bununla birlikte, %4'lük tipik bir FG/AG kütle oranı, operasyonel kısıtlamaları (artık H₂S'yi dönüştürmek için FG fazlalığını sağlama ihtiyacı) ve enerji verimliliği kısıtlamalarını (FG tüketimini mümkün olduğunca en aza indirme ihtiyacı) yansıttığı için ortalama bir değer olarak kabul edilebilir.

Bu oran büyük oranda SRU konfigürasyonlarına ve işletim parametrelerine özeldir.

B.4.4 BALONCUK HESAPLAMASI İÇİN BACA GAZI FAKTÖRÜ (SRU BİLEŞENİ)

SRU tarafından üretilen baca gazı oranını belirlemek için, özelliklerine bakılmaksızın tüm SRU'lara kolayca uygulanabilecek basitleştirilmiş bir baca gazı faktörü oluşturulmalıdır. Bu baca gazı faktörü şöyle olmalıdır:

- Yakma fırınında yakılan FG miktarı gibi değişken parametrelerden bağımsız olmalıdır, ki bu zaten rafineri yakıt dengesinde dikkate alınmaktadır (yanmaya kıyasla ihmal edilebilir bir miktar olsa bile),
- Mevcut, doğrulanabilir, yaygın olarak kullanılan parametrelere dayalı olarak (üniteyi besleyen AG miktarı ve kükürt geri kazanım verimliliği gibi).

B.4.5 BACA GAZI HACMİNİN KÜKÜRT GERİ KAZANIM VERİMLİLİĞİNİN BİR FONKSİYONU OLARAK TAYİNİ

Tanım gereği, S geri kazanım verimliliği: $\eta = 1 - \% \text{ H}_2\text{S}$ dönüştürülmemiş 1 mol AG için η 'nın bir fonksiyonu olarak ifade edilen %S incin mol'ü verir:

$$\%S \text{ incin mol} = (\%100 - \eta) \times a / Q \text{ incin mol} \quad (i)$$

$$\%S \text{ incin} = (\%100 - \eta) \times a / (f_0 + 4.76 \times (\%100 - \eta) \times a)$$

AG'ye ait %0 O₂/t'de kuru baca gazının Nm³'nde Q incin vol
 $= (f_0 + 4.76 \times (\%100 - \eta) \times a) \times 22\,400 / \text{MMGA}$

Burada: $f_0 = 1,88a + 15,2b + c$

Aşağıdaki değerlerin söz konusu olduğu standart olgu göz önünde tutulur:

- $b=1$ (AG'de HC = %1 ve HC: C_2H_6)
- tamamlama amaçlı FG: CH_4 (PF = 11,93 Nm³/kg)
- $f_0 = 1,88a + 0,152 + (\%100 - a - 1 \%) = 0,88 * a + 1,142$

Hesaplamalar, kükürt geri kazanım verimliliği açısından aşağıdaki sonuçları vermektedir.

			Kükürt geri kazanımı verimi				
AG'nin baca gazı hacmi (3% O ₂ 'de Nm ³ /t)		MM _{GA} (g)	f ₀	%99,90	%99,50	%99,00	%98,00
AG'nin H ₂ S içeriği (% v/v)	%99	34,0	2,01	1 553	1 567	1 585	1 619
	%90	34,9	1,93	1 453	1 466	1 481	1 511
	%80	35,9	1,85	1 348	1 359	1 372	1 399

B.4.6 BALONCUK TAYİNİ İÇİN STANDART BACA GAZI FAKTÖRÜ (SRU BİLEŞENİ)

Önceki sonucun değişkenliği nispeten küçüktür (belirli bir geri kazanım verimliliği için %15'ten az).

SRU'lardan gelen baca gazı hacminde %30 değişkenlik olsa bile, baloncuk değeri üzerindeki etkinin çok sınırlı olduğu gösterilebilir (ortalama standart sapma %1,3'tür).

Buna dayanarak, SRU için standart baca gazı faktörü olarak %3 O₂'de (kuru gazlar) tipik 1 500 Nm³/t asit gazı değerinin alınması önerilmektedir.

Bu değer %95 H₂S içeriğine ve %99,5 kükürt geri kazanım verimliliğine karşılık gelmektedir, ancak belirtildiği gibi AG bileşimi ve verimliliği değişse bile faktörün değişkenliği azdır.

B.4.7 SRU'NUN SO₂ EMİSYONU DÜZEYİNİN KÜKÜRT GERİ KAZANIM VERİMLİLİĞİNİN BİR FONKSİYONU OLARAK TAYİNİ

Aynı hesaplamaları kullanarak ve %S incin değerini bilerek, SRU için yakma fırını çıkışındaki SO₂ yoğunluğu olarak ifade edilen SO₂ emisyon düzeyini belirlemek mümkündür (tamamlayıcı yakıt gazından seyreltme olmadan).

SO₂ emisyon düzeyi bu durumda doğrudan ünitenin geri kazanım verimliliği ile ilişkilidir: $[SO_2] = \%S \text{ incin} \times 64/22.4 \times 106 \times 18/21$
 %3 O₂ kuru gazlarda mg/Nm³ cinsinden ifade edilmiştir. Bu da aşağıdaki sonuçlara yol açmaktadır:

			Kükürt geri kazanımı verimi				
SO ₂ (mg/Nm ³ at 3 % O ₂) incin		MM _{GA} (g)	f ₀	%99,90	%99,50	%99,00	%98,00
Asit gazının H ₂ S içeriği (% v/v)	%99	34,0	2.01	1 201	5 952	11 768	23 009
	%90	34,9	1.93	1 137	5 636	11 150	21 826
	%80	35,9	1.85	1 059	5 252	10 399	20 385

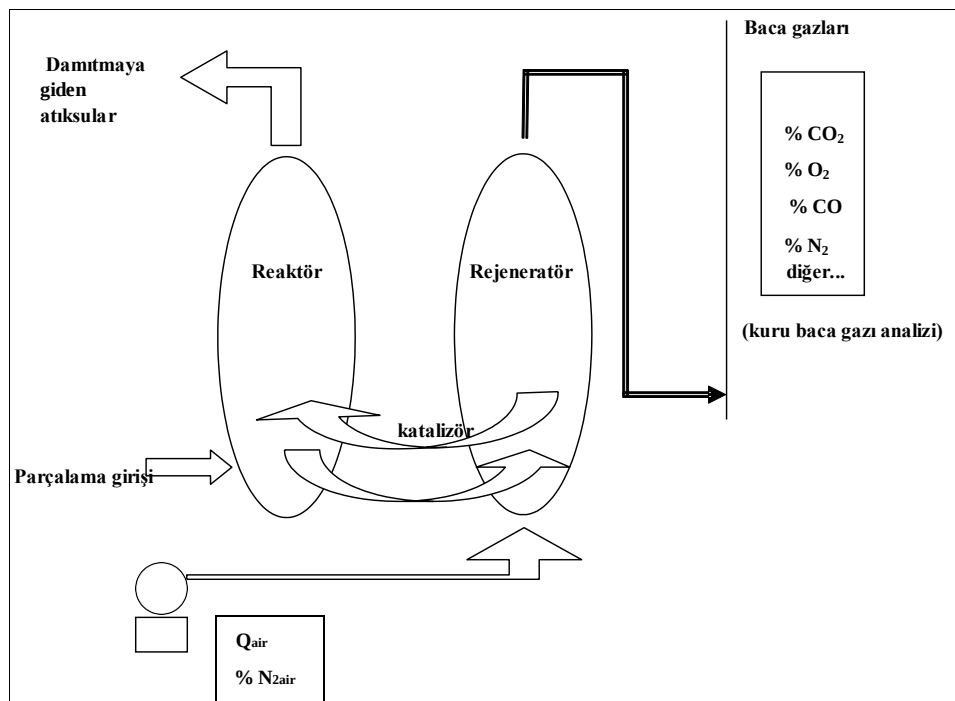
B.5 FCC'DEN KAYNAKLANAN BACA GAZI AKIŞI

Aşağıda sunulan metodoloji en kesin olanıdır ve ETS raporlaması çerçevesinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, sahaya ve birime özgü ölçümler de dahil olmak üzere önemli miktarda veri gerektirmektedir.

Bu nedenle aşağıda standart bir baca gazı faktörüne dayanan basitleştirilmiş bir yöntem sunulmuştur. Bu son yöntem, baloncuk hesaplaması için rafinerinin toplam baca gazına FCC biriminin baca gazı hacmi katkısını belirlemek için kullanılan yöntem olacaktır.

B.5.1 GENEL OLGU

Katalitik parçalama prosesinde tepkime sırasında katalizör üzerinde kok birikimi olur. Kok kömürü rejeneratörde yakılarak tepkime için gereken ısı sağlanır ve katalizörün normal aktivitesi yeniden tesis edilir.



Şekil 8.10: Basitleştirilmiş akışkan katalitik parçalama (FCC) çizgesi

Qvol baca gazları =

$$\frac{Q_{\text{giren hava kütlesi}} \times 0,79 \times \frac{1}{MM_{\text{kuru hava}} + MM_{\text{H}_2\text{O}} - \%su} - Q_{\text{N}_2 \text{ damut. kütlesi}} \times \frac{1}{MM_{\text{N}_2}}}{\frac{\%N_2 \text{ baca gazları}}{O_2}} \text{ Nm}^3/\text{sa olarak } \times 22.4 \times 1\,000$$

Burada:

t/sa nemli hava olarak Q_{mass}

$g_{\text{iren}} \text{ hava } MM_{\text{kuru}} \text{ hava} = 28,97$

 $kg/kMol$
$$20\text{ }^{\circ}\text{C ve \%60 bağıl nemdeki hava için \%MMH}_2\text{O} \times \%su/(1 - \%su) = 0,25\text{ kg/kMol}$$
$$t/sa\ MMN_2\ olarak\ QN_2$$

damıtmaya giden kütle =

28 kg/kMol

Varsayım:

$Q_{\text{vol baca gazları}} \approx \frac{Q_{\text{giren hava kütlesi}} \times 605 - Q_{\text{N2 damıtılan kütlesi}} \times 800}{\%N_{2\text{ baca gazları}}}$	ölçülen O₂ içeriği ile Nm³/s baca gazı olarak

Not 1: Atmosferik kirletici analizörü, baca gazı akışının hesaplanmasında yer alan diğer analizörlerden farklı bir yerde bulunuyorsa, 2 ölçüm noktası arasında baca gazı devresine giren gaz miktarı yukarıdaki hesaplanan baca gazı akışına eklenmelidir.

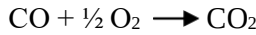
Not 2: Yukarıdaki formül, 20 °C'de %60 bağıl neme karşılık gelen varsayılan ortalama su içeriğine dayanmaktadır. İlgili parametreler genellikle mevcut olduğundan, doğru formül tercih edilmelidir. Ayrıca, hava akışının ölçüldüğü noktadaki sıcaklık koşullarının, örneklenen hava için olanlardan farklı olabileceğini de dikkate alın.

B.5.2 CO KAZANLARIYLA İLGİLİ ÖZEL OLGU

Atmosferik kirletici analizörü **kazan çıkışının akışına yerleştirilmişse**, dikkate alınacak baca gazı miktarı rejeneratörden ve kazandaki yakıtların yanmasından kaynaklanan miktarın toplamıdır.

İlk fonksiyon (FCC'den kaynaklanan baca gazları), diğer yakıtlar için olduğu gibi CO'nun yanmasıyla oluşan ek baca gazları eklenerek yukarıdaki formülden hesaplanır.

Her iki fonksiyon da, formülleri basitleştirmek için sıfır olarak alınacak olan (yani stokiyometri) aynı fazla hava koşulları altında ifade edilmelidir.



CO₂'nin hacimsel debisi CO'nun hacimsel debisine eşit olduğundan, CO'nun yanması sonucu açığa çıkan ilave baca gazı miktarı:

$Q_{\text{baca gazı CO}} = \text{CO'nun yanması için kullanılan havadaki azot miktarı.}$

Böylelikle:

$$Q_{\text{baca gazı CO}} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol baca gazı}} \times \frac{1 \times 0,79}{2} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol baca gazı}} \times 1,88$$

$$\frac{0,2}{1}$$

$$\%Q_{\text{O2'de Qvol}} = Q_{\text{vol baca gazı}} \times \frac{\%21 - \%O_2}{\%21}$$

$Q_{\text{baca gazı CO}} = \% \text{CO} \times Q_{\text{vol baca gazı}} \times 1,88$

$\%O_2 \text{ 'de } 1,88 Q_{\text{vol}} = Q_{\text{vol baca gazı}}$

$\%O_2$ rejeneratör çıkışında (ölçüm noktası) O_2 'de bulunan içeriktir ve $Q_{\text{vol baca gazı}}$ nın ifade edilmesinde kullanılır.

$\%O_2$ için ifade edilen ve FCC tarafından ortaya çıkarılan toplam baca gazı hacmi şu hali alır:

$Q_{\text{total baca gazı}} = Q_{\text{vol baca}} \times \left[\frac{21\% - \%O_2}{21\%} + \%CO \times 1,88 \right] \%O_2 \text{ için Nm}^3/\text{sakuru baca gazında}$

B.5.3 BALONCUK HESAPLAMASI İÇİN BACA GAZI FAKTÖRÜ (FCC BİRİMİ BİLEŞENİ)

Kok tüketimi, FCC birimi rejeneratöründeki yıllık tüketimi yetkililere bildirildiği için elde edilmesi kolay bir değişkendir. *En iyi doğruluğu sunan ETS raporlaması için kullanılan yöntemler (yakılan kok, salınan CO₂ miktarlarından düşülür) temelinde belirlenir.*

Altı FCC'ye dayanan bir kıyaslama, yakıt yağ eşdeğeri (foe) olarak 1 kg kok kömürünün ürettiği baca gazı hacminin çok az değişkenlik gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Not: Standart baca gazı faktörü işlenen ton başına da ifade edilebilir, ancak hammaddenin kalitesi önemli ölçüde değişebileceğinden faktör daha büyük bir değişkenliğe sahip olacaktır.

Dolayısıyla FCC birimleri için standart baca gazı faktörü olarak %3 O₂'de (kuru gazlar) 1,2 Nm³/kg kok (foe) değerinin alınması önerilmektedir.

8.6.3 KÜTLE/YÜK EMİSYONU TAHMİNİNE İLİŞKİN EK C

Aşağıdaki tablolar, SO₂ emisyonları ve NO_x emisyonları açısından rafineri sahası ile ilgili baloncuk seviyesi belirlenirken dikkate alınması gereken münferit BAT-AEL'lere dayalı referans değerleri göstermektedir.

Aksi belirtilmedikçe, MET-AEL'ler hacimce %3 oksijene atıfta bulunmaktadır.

Tablo 8.6: SO₂ emisyonlarının MET-AEL ve MET-AEPL değerleri

Kaynak	Tip	BAT-AEL/BAT-AEPL Değerleri	Ek Bilgiler
Yanma		Bölüm 5'teki MET çıkarımlarına bkz.	
Kükürt geri kazanım birimi (SRU)			
Akışkan katalitik parçalama (FCC)			
Yeşili kokun kireçleştirmesi		{MET-AEL değil}	
Yakma bacaları (yalnızca sürekli emisyonlar)		MET-AEL'lerin yanmasının kullanımı	

Tablo 8.7: NO_x emisyonlarının MET-AEL ve MET-AEPL değerleri

Kaynak	Tip	BAT-AEL/BAT-AEPL Değerleri	Ek Bilgiler
Yanma		Bölüm 5'teki MET çıkarımlarına bkz.	
Kükürt geri kazanım birimi (SRU)			
Akışkan katalitik parçalama (FCC)			
Yeşili kokun kireçleştirmesi		{MET-AEL değil}	
Yakma bacaları (yalnızca sürekli emisyonlar)		MET-AEL'lerin yanmasının kullanımı	

8.6.4 EK D BALONCUK İZLEME

Haritalamada belirlenen her bir baca için uygun izleme gerekliliklerinin belirlenmesi

Mevcut ETS CO₂ izleme planından tam olarak faydalanmak için ilgili kaynakları belirlemek ve baloncuk kapsamındaki her bir madde için emisyon seviyesini (hem hacimsel hem de kütleli katkılar) değerlendirmek.

İzleme türünü ilgili kademeye uygun olarak tanımlamak, örneğin artan bir emisyon seviyesini takip etmek:

- Emisyon faktörü ve faaliyet parametresi izlemesini kullanın,
- Önceki maddeyi aynen alın ve periyodik baca ölçümlerini ekleyin,
- Birinci maddeyi aynen alın ve sürekli baca ölçümlerini ekleyin.

Aşağıdaki gereklilikler ilgili emisyon kaynaklarıyla ilişkilendirilebilir (Bölüm 5'teki emisyonların izlenmesine yönelik gerekliliklerle birlikte dikkate alınacaktır):

Kaynak	İzleme türü	Gözlemler
Yanma	SO ₂ 'nin sürekli doğrudan ölçümleri veya yakıttaki S %'sine dayalı hesaplama NO _x 'in sürekli doğrudan ölçümleri	IED Ek V'in izlenmesine ilişkin teknik hükümler uygulanabilir Ayrıca Bölüm 5.1.4'te kapasiteye (MW) bağlı olarak ayrıntılı izleme konusuna bakınız
	En küçük kaynaklar için periyodik SO ₂ ve NO _x ölçümleri	
Kükürt geri kazanım birimi (SRU)	SO ₂ 'nin sürekli doğrudan ölçümleri	Sabit S % geri kazanımı ve S giriş ölçümünden olası hesaplama
Akışkan katalitik parçalama (FCC)	SO ₂ 'nin sürekli doğrudan ölçümleri veya besleme/koktaki S %'sine dayalı hesaplama NO _x 'un sürekli doğrudan ölçümleri	DeSO _x ve/veya DeNO _x katalizörleri kullanılırken genellikle gerekli olan ölçümler
Koklaştırma prosesi	Sürekli doğrudan SO ₂ ve NO _x ölçümleri	
Yakma bacaları	Ek yakıt tüketiminden kaynaklanan sürekli alev emisyonları izlenir	

Resmi izleme planının ayrıntılarıyla hazırlanması

İzleme planı aşağıdaki içeriğe sahiptir:

- izlenecek prosesin tanımı,
- her bir proses için izlenecek emisyon kaynakları ve kaynak akışlarının listesi,
- kullanılacak hesaplama dayalı metodolojinin veya ölçüme dayalı metodolojinin ve ilgili güven düzeyinin açıklaması,
- ölçüm sistemlerinin tanımı ve emisyon kaynağında kullanılacak ölçüm cihazlarının özellikleri ve tam konumu, yani ölçüm noktaları, ölçüm sıklığı, kullanılan ekipman, kalibrasyon prosedürleri, veri toplama ve depolama prosedürleri ve hesaplamanın doğrulanması ve faaliyet verilerinin ve emisyon faktörlerinin raporlanması için yaklaşım.

SÖZLÜKÇE

Bu sözlükçe, bu belgede yer alan bilgilerin anlaşılmasını kolaylaştırmak amacıyla hazırlanmıştır. Bu sözlükçedeki terimlerin tanımları yasal tanımlar değildir (bazıları Avrupa mevzuatında verilen tanımlarla örtüşse bile), okuyucunun bu belgenin kapsadığı belirli sektördeki kullanımları bağlamında bazı temel terimleri anlamasına yardımcı olmayı amaçlamaktadır.

Bu sözlükçe aşağıdaki bölümlere ayrılmıştır:

- I. ISO ülke kodları
- II. Para birimleri
- III. Birim örnekleri
- IV. Birimler
- V. Kimyasal elementler
- VI. Bu dokümanda yaygın olarak kullanılan kimyasal formüller
- VII. Kısaltmalar ve teknik tanımlar

I. ISO ülke kodları

ISO kodu	Ülke
Üye Devletler (*)	
AT	Avusturya
BE	Belçika
BG	Bulgaristan
CZ	Çek Cumhuriyeti
CY	Kıbrıs
DE	Almanya
DK	Danimarka
EE	Estonya
EL	Yunanistan
ES	İspanya
FI	Finlandiya
FR	Fransa
HU	Macaristan
HR	Hırvatistan
IE	İrlanda
IT	İtalya
LT	Litvanya
LU	Lüksemburg
LV	Letonya
MT	Malta
NL	Hollanda
PL	Polonya
PT	Portekiz
RO	Romanya
SE	İsveç
SI	Slovenya
SK	Slovakya
UK	Birleşik Krallık
Üye olmayan ülkeler	
CH	İsviçre
MK	Makedonya Eski Yugoslavya Cumhuriyeti
NO	Norveç
TR	Türkiye
US	Amerika Birleşik Devletleri
(*) Üye Devletlerin protokol sıralaması, orijinal dil(ler)deki coğrafi adlarının alfabetik sıralamasına dayanmaktadır.	

II. Para birimleri

Kod ⁽¹⁾	Ülke/bölge	Para Birimi
Üye Devlet para birimleri		
EUR	Avro bölgesi ⁽²⁾	euro (çoğ. euros)
BGN	Bulgaristan	lev (çoğ. leva)
CZK	Çek Cumhuriyeti	Çek korunası (çoğ. koruny)
DKK	Danimarka	Danimarka kronu (çoğ. kroner)
GBP	Birleşik Krallık	poun sterlin
HUF	Macaristan	forint
LTL	Litvanya	litas (çoğ. litai)
PLN	Polonya	zloty (çoğ. zlotys)
RON	Romanya	Romen leyi (çoğ. lei)
SEK	İsveç	krona (çoğ. kronor)
Diğer para birimleri		
CHF	İsviçre	İsviçre frangı
JPY	Japonya	yen
NOK	Norveç	Norveç kronu
USD	Amerika Birleşik Devletleri	ABD Doları
(1) ISO 4217 kodları.		
(2) Avusturya, Belçika, Kıbrıs, Estonya, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, İrlanda, İtalya, Lüksemburg, Malta, Hollanda, Portekiz, Slovakya, Slovenya ve İspanya'yı kapsar.		

III. Birim örnekleri

Sembol	Önek	10 ⁿ	Sözcük	Ondalık Sayı
T	tera	10 ¹²	Trilyon	1 000 000 000 000
G	Giga	10 ⁹	Milyar	1 000 000 000
M	mega	10 ⁶	Milyon	1 000 000
k	kilo	10 ³	Bin	1 000
-----	-----	1	Bir	1
c	santi	10 ⁻²	Yüzde	0,01
m	binde	10 ⁻³	Binde	0,001
μ	mikro	10 ⁻⁶	Milyonda	0,000 001
n	nano	10 ⁻⁹	Milyarda	0,000 000 001

IV. Birimler

Birim	Birim Adı	Ölçü adı (Sembol)	Dönüştürme
A	amper	Elektrik akımı	
atm	normal atmosfer	Basınç	1 atm = 101 325 Pa
bar	bar	Basınç	1.013 bar = 100 kPa = 1 atm
barg	gösterge basıncı barı.	Mevcut atmosfer basıncına göre basınç	
bbl	ABD varili	Hacim	ABD varili = 159 litre
bpcd	takvim günü başına varil	Yılda 365 gün işletmeye dayalı ortalama debi	
bpsd	akış günü başına varil	Bir birimin fiili akış süresine dayalı debiler	
Btu	İngiliz ısı ölçü birimi	Enerji	1 Btu ~ 1 054 J 1 TBtu ~ 1.054 milyon GJ
°C	Santigrat derece	Sıcaklık	
°API	API derecesi	Yoğunluk	Özgül yoğunluk = 141.5/(°API+131.5)
d	gün	Zaman	
dB(A)	desibel	Gürültü birimi A-ağırlıklı ses basıncı düzeyi	
FOE	yakıt yağ eşdeğeri	Enerji	1 ton FOE = 4.25•10 ¹⁰ J
g	gram	Ağırlık	
h	saat	Zaman	
ha	hektar	Alan	1 ha = 10 ⁴ m ²
Hz	hertz	Frekans	
J	jül	Enerji	
K	Kelvin	Sıcaklık	0 °C = 273.15 K
kcal	kilo kalori	Enerji	1 kcal = 4.186 8 kJ
kg	kilogram	Ağırlık	
kWh	kilovat-saat	Enerji	1 kWh = 3 600 kJ
l	litre	Hacim	
m	metre	Uzunluk	
m ²	metrekare	Alan	
m ³	metreküp	Hacim	
min	dakika	Zaman	
MW	megavat	Enerji	
Mt/yr	Yılda milyon ton	Yıllık üretim miktarı	
N	Newton	Kuvvet	1 N= 1 kg m/s ²
Nm ³	normal metreküp	101.325 kPa'da hacim, 273 K	
Pa	paskal	Basınç	1 Pa = 1 N/m ²
ppb	milyarda parça sayısı	Karışımların bileşimi	
ppm	milyonda parça sayısı	Karışımların bileşimi	
ppmw	milyonda parça sayısı (ağırlıkça)	Karışımların bileşimi	
psi	inç karede pound	Basınç	1 bar = 14.5 psi
ppmv	milyonda parça sayısı (hacmen)	Karışımların bileşimi	
s	saniye	Zaman	
sq ft	ayak kare	Alan	1 sq ft = 0,092 m ²
St	stoke	Kinematik viskozite	1 St = 10 ⁻⁴ m ² /s
t	metrik ton	Ağırlık	1 t = 1 000 kg or 10 ⁶ g
t/d	günde ton	Malzeme tüketimi	
t/yr	yılda ton	Malzeme tüketimi	
V	volt	Gerilim - Elektrik potansiyeli	
% v/v	hacmen yüzde	Karışımların bileşimi	
% w/w	ağırlıkça yüzde	Karışımların bileşimi	
W	wat	Güç	
yr	yıl	Zaman	
Ω	ohm	Elektriksel direnç	

V. Kimyasal elementler

Sembol	Ad	Sembol	Ad
Ac	Aktinyum	Mn	Mangan
Ag	Gümüş	Mo	Molibden
Al	Alüminyum	N	Azot
Am	Amerikyum	Na	Sodyum
Ar	Argon	Nb	Niobyum
As	Arsenik	Nd	Neodimyum
At	Astatin	Ne	Neon
Au	Altın	Ni	Nikel
B	Bor	No	Nobelyum
Ba	Baryum	Np	Neptünyum
Be	Berilyum	O	Oksijen
Bi	Bizmut	Os	Osmiyum
Bk	Berkelyum	P	Fosfor
Br	Bromin	Pa	Protaktinyum
C	Karbon	Pb	Kurşun
Ca	Kalsiyum	Pd	Paladyum
Cd	Kadmiyum	Pm	Prometyum
Ce	Seryum	Po	Polonyum
Cf	Kaliforniyum	Pr	Praseodimyum
Cl	Klor	Pt	Platin
Cm	Küriyum	Pu	Plütonyum
Co	Kobalt	Ra	Radyum
Cr	Krom	Rb	Rubidyum
Cs	Sezyum	Re	Renyum
Cu	Bakır	Rf	Rutherfordyum
Dy	Disprosiyum	Rh	Rodyum
Er	Erbium	Rn	Radon
Es	Aynştanyum	Ru	Rutenyum
Eu	Öropiyum	S	Kükürt
F	Flüor	Sb	Antimon
Fe	Demir	Sc	Skandiyum
Fm	Fermiyum	Se	Selenyum
Fr	Fransiyum	Si	Silikon
Ga	Galyum	Sm	Samaryum
Gd	Gadolinyum	Sn	Kalay
Ge	Germanyum	Sr	Stronsiyum
H	Hidrojen	Ta	Tantal
He	Helyum	Tb	Terbiyum
Hf	Hafniyum	Tc	Teknetum
Hg	Cıva	Te	Telür
Ho	Holmiyum	Th	Toryum
I	İyot	Ti	Titanyum
In	İndiyum	Tl	Talyum
Ir	İridyum	Tm	Tulyum
K	Potasyum	U	Uranyum
Kr	Kripton	V	Vanadyum
La	Lantan	W	Tungsten
Li	Lityum	Xe	Ksenon
Lr	Lavrensyum	Y	İtriyum
Lu	Lutesyum	Yb	İterbiyum
Md	Mendelevyum	Zn	Çinko
Mg	Magnezyum	Zr	Zirkonyum

VI. Bu dokümanda yaygın olarak kullanılan kimyasal formüller

Kimyasal formül	Ad
HF	Hidroflorik asit
KOH	Potasyum hidroksit Kostik potaş olarak da adlandırılır.
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
MEK	Metil etil keton
MIBK	Metil izobütil keton
NaOH	Sodyum hidroksit. Kostik soda olarak da adlandırılır.
NH ₄ -N	Amonyum (N olarak hesaplanır)
NO ₂ -N	Nitrit (N olarak hesaplanır)
NO ₃ -N	Nitrat (N olarak hesaplanır)
NO _x	NO ₂ olarak ifade edilen nitrik veya azot (II) oksit (NO) ve azot dioksit (NO ₂) toplamı
SO _x	Kükürt dioksit oksit (SO ₂) ile kükürt trioksitin (SO ₃) SO ₂ olarak ifade edilen toplamıdır.

VII. Kısaltmalar ve teknik tanımlar

A

AAT	Atıksu Arıtma Tesi
Absorpsiyon	Bir maddenin diğerine nüfuz ettiği hacimsel süreçtir (emilme) AC
AC	Alternatif Akım
Aktif Karbon	Aktif Karbon
ACC	Yıllıklandırılmış sermaye maliyeti
Adsorpsiyon	Yüzey prosesi. Bir gaz, sıvı veya çözünmüş madde moleküllerinin katı yüzeye yapışması ve bunun sonucunda katı yüzeyinde ince bir film oluşması (yüzey asimilasyonu)
Amilen	Penten
AOC	Kazara Yağ Kontaminasyonu
API	Amerikan Petrol Enstitüsü
API separatörü	Yağ/su/çamur ayırıcı (Amerikan Petrol Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir)
ASU	Aktif Çamur Birimi
Auto-Oil	Avrupa'da hava kalitesini iyileştirmenin en uygun maliyetli yolunu bulmak için AB ile petrol ve motor endüstrileri arasında yapılan işbirliği programları. Bu programların sonucunda yakıt özelliklerine ve araç emisyonlarına ilişkin Direktiflere çıkarılmıştır.

B

MET-AEL	Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili emisyon düzeyleri
MET-AEPL	Mevcut en iyi tekniklerle ilişkili çevresel performans düzeyi
BBU	Bitüm Üfleme Birimi
BFO	Gemi Yakıtı
BFW	Buhar veya sıcak su üretimindeki kazan besleme suyu
Biyoyakıt	Biyokütleden üretilen sıvı veya gaz nakliye yakıtı
BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
MET-Ref	Mevcut En İyi Teknikler referans belgesi
BTEX	Benzen, Tolüen, Etilbenzen, Ksilen
BTX	Benzen, Tolüen, Ksilen

C

CAGR	Bileşik Yıllık Brüt Oran
CAS	Kimyasal madde servisi (tescil numarası)
kat parçalayıcı	Katalitik parçalayıcı (tipik olarak akışkan katalitik
parçalayıcıya atıf yapar) CCGT	Kombine Çevrim Gaz Türbini
CCR	Conradson Karbon Artığı (daha fazla bilgi için bkz. Concarbon)
CDD/CDF	Klorodibenzoparadoksinler/furanlar
CDU	Atmosferik Ham Petrol Damıtma Birimi
CEMS	Sürekli emisyon izleme sistemi
CHP	Kombine Isı ve Enerji (kojenerasyon)
CMR	Kanserojenik, mutajenik, reprotoksik
COC	Sürekli Petrol Kirlenmesi
Concarbon	Conradson carbon = karbon artığı ölçümü (% w/w olarak belirtilir). Hidrokarbonun kok oluşturma eğiliminin ölçümü CONCAWE Çevre, Sağlık ve Güvenlik için Avrupa Rafinerileri Birliği
CORINAIR	Avrupa Hava Emisyonları envanteri
CPI	Oluklu Levhalı Tutucular
C _x	X karbon sayısına sahip hidrokarbonlar
CW	Cooling Water

D

DAF	Çözünmüş Hava Flotasyonu
DGF	Çözünmüş Gaz Flotasyonu
DC	Doğru Akım

DCU	Gecikmeli Koklaştırıcı		
DeNO _x	Atık gazlardan azot oksitlerin azaltılması prosesi/teknigi DeSO _x	Atık	
gazlardan kükürt oksitlerin azaltılması için proses/teknik DEA	Dietanol Amin		
DGA	Diglikolamin		
DIAL	Diferansiyel absorpsiyonlu ışık algılama ve mesafe belirleme DIPA	Di-	
izopropanol amin			
DNB	Nitratlama/nitrat giderme biyo arıtıcısı		
DS	Çözünmüş Katılar		
E			
EEA	Avrupa Çevre Ajansı		
EEB	Avrupa Çevre Bürosu		
EFRT	Harici Yüzer Tavanlı Tanklar		
EFTA	Avrupa Serbest Ticaret Birliği (Kuruluş: 3 Mayıs 1960) EIA Çevresel	Etki	
Değerlendirmesi			
EII	Enerji Yoğunluğu Endeksi (Solomon endeksi. Bkz. Madde 3.10.1)		
EIPPCB	Avrupa IPPC Bürosu		
EMAS	Avrupa Topluluğu Çevre Yönetimi ve Denetleme Planı (EC 1221/2009)		
EMS	Çevre Yönetim Sistemi (Bkz. Madde 4.15.1)		
Emisyon faktörü	Belirli bir kaynak için belirli bir kirleticinin faaliyet birimlerine göre tahmini ortalama emisyon oranı		
EN	Avrupa Standardı		
EOP	Boru çıkışı		
EPA	(Amerika Birleşik Devletleri) Çevre Koruma Ajansı (ayr. US EPA) ETBE		
	Etil tert-bütül eter		
EU	Avrupa Birliği		
EU-27	1 Ocak 2007 itibariyle Avrupa Birliğinin Üye Devletleri		
EU+	EU-27 artı Hırvatistan, Eski Yugoslavya, Makedonya Cumhuriyeti, Norveç, İsviçre ve Türkiye		
F			
FAME	Yağ asidi metil esterleri (referans: EN 14214) FBI	Akışkan	Yataklı
Yakma Birimi			
FC	Baca Kontrolü		
FCC	Akışkan yataklı Katalitik Parçalama veya Akışkan Katalitik Parçalayıcı		
FCC	Akışkan yataklı Katalitik Parçalama Birimi veya Akışkan Katalitik		
Parçalayıcı Birimi	FF Taze besleme (işletme maliyetinde kullanılır, ör. EUR/ton FF)		
FFU	Topaklaştırma/Flotasyon birimi		
FGD	Baca Gazı Kükürt Giderimi		
FGR	Baca gazı devridaimi		
FID	Alev iyonlaşma detektörü		
FOE	Yakıt yağ eşdeğeri		
FRT	Sabit tavanlı tank		
G			
GAC	Granül Aktif Karbon		
GC	Gaz Kromatografi		
GCV	Brüt kalorifik değer (ayrıca bkz. NCV)		
GO	Gaz yağı		
GT	Gaz türbini		
GTCC	Gaz türbini kombine çevrimi		
H			
HC (1)	Hidrokarbon		
HC (2)	Hidro-parçalama		
HCU	Hidro-parçalayıcı		

HDM	Hidrodemetalizasyon
HDS	Hidrodesülfürizasyon
HFO	Kalın Akaryakıt
HGO	Kalın Gaz yağı
HHV	Yüksek Isıtma değeri (ayrıca bkz. LHV)
HORC	Kalın Yağ ve Kalıntı Katalitik parçalama
HP	Yüksek basınç
HSE	Sağlık, Güvenlik ve Çevre
HT	Yüksek Sıcaklık
HVU	Yüksek Vakum Ünitesi
Hidro-arıtıcı parçalama	Seçici hidrojenle

I

I-TEQ _{DF}	Dioksin/furanların uluslararası toksik eşdeğeri
IAF	Endüklenmiş Hava Flotasyonu
IED	Endüstriyel Emisyon Yönergesi (2010/75/EU)
IFRT	Dahili Yüzer Tavanlı Tank
IGF	Endüklenmiş Gaz Flotasyonu
IGCC	Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrimi
IMO	Uluslararası Denizcilik Örgütü
IMPEL	Çevre Kanununun Uygulanması ve Yürürlüğe Konması için Avrupa Birliği Ağı
IPPC	Entegre Kirlilik Önleme ve Kontrolü
ISO	International Organisation for Standardization
I-TEQ	Uluslararası toksisite eşdeğerliği (PCDD/F için kullanıldı)

K

kero	kerosen
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı

L

LCO	Hafif Koklaştırma Yağı
LCP	Büyük Yakma Tesisi
LDAR	Kaçak Tespit Ve Onarımı Programı
LGO	Hafif Gaz yağı
HHV	Düşük Isıtma değeri (ayrıca bkz. HHV)
LP	Düşük basınç
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
LT	Düşük Sıcaklık
LVGO	Hafif Vakumlu Gaz yağı
LVOC	Yüksek Hacimli Organik Kimyasallar

M

MAH	Mono Aromatik Hidrokarbon
MAH (2)	Büyük kaza ve tehlike
MDEA	Mono dietanolamin
MEA	Mono etanolamin
MP	Orta Basınç
MS	AB Üye Devleti
MTBE	Metil Tert-bütıl Eter

N

n-	normal, doğrusal organik bileşik
N-	Normal (gazların normal koşullar altındaki hacmini ifade eder: 0 °C sıcaklık ve 1 atmosfer basınç (101.3 kPa)
NA	Mevcut Değil (genellikle belgede bulunmayan veriler için)
Naftenik	Naftenler, moleküllerinde parafinik tipte dalların bağlı olduğu 5 veya 6

karbon atomlu bir veya daha fazla doymuş halka içerir

NCV	Net kalorifik değer veya düşük ısı değeri (LHV) (bkz.: GCV)
NG	Doğal gaz
NGO	Sivil Toplum Kuruluşu
NMVOC	Metan dışı uçucu organik bileşikler NOC Yağla kontamine olmamış
NO _x	Azot Oksitler (NO + NO ₂ , normalde NO ₂ olarak belirtilir)
O	
OP	İşletim giderleri (sabit veya değişken)
P	
PAC	Toz Aktif Karbon
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PC	Basınç Kontrolü
PCDD/F	Poliklorodibenzoparadoksinler/furanl
ar Platformer	Katalitik dönüştürücü türü
PM	Parçacık madde
PM ₁₀	Boyutu 10 µm'den küçük parçacık madde
PM _{2.5}	Boyutu 2.5 µm'den küçük parçacık madde
Poly-unit	Polimerleştirici
PPI	Paralel levhalı tutucu
PPS	Tuz giderme biriminin basınçlı çapraz akışlı levha ayırması
PSA	Hidrojenin saflaştırılması için kullanılan basınç salınımlı
adsorpsiyon Pt-based	Platin içeren katalizörde kullanılır
PUF	Alınma faktörleri - eklenen her kg katkı maddesi başına alınan kg SO ₂
R	
RCC	Artık Katalitik Parçalayıcı
Artık	Damıtma ve dönüştürme ünitelerinin en ağır fraksiyonları. Bu fraksiyonlar diğer proseslerde hammadde olarak veya sıvı rafineri yakıtı olarak kullanılır
RFG	Rafineri yakıt gazı
RO	Ters ozmoz
RON	Oktan Sayısı Araştırma
RSH	Merkaptan
RVP	Reid Buhar Basıncı
S	
S	Kükürt
SCR	Seçkili tezgensel indirgeme
SF	Kum Filtresi
SNCR	Seçkili tezgensel olmayan indirgeme
SO _x	Kükürt oksitler (SO ₂ ve SO ₃)
SRA	Kükürt indirgeme katkı maddeleri
SRU	Kükürt geri kazanım birimi
SS	Askıdaki Katılar
SW	Acı su
SWS	Acı su sıyırıcı
T	
TAME	Tersiyer Amil Metil Eter
TCDD/F	Tetraklorodibenzoparadoksinler/furanlar (dioksinler için toksisite
referansı) TEC	Total montaj maliyeti
TEL	Kurşun tetra etil
TKN	Toplam Kjeldahl azotu - Toprak, su veya atık suyun kimyasal analizinde organik azot, amonyak (NH ₃) ve amonyum (NH ₄ ⁺) toplamı.
TGT	Kükürt geri kazanım biriminin artık gaz arıtımı
TML	Kurşun tetra metil

TN	Toplam azot - toplam Kjeldahl azotu ile azot nitrat ve nitritin toplamı
TOC	Toplam Organik Karbon
AKM	Toplam Askıdaki Katılar (su)
TSS (2)	Üçüncü kademe ayırıcı (hava)
TWG	Avrupa Rafineriler Teknik Çalışma Grubu

U

U	Birim (proses adlarıyla kullanıldı)
UF	Ultrafiltrasyon
Ultraformer	Dönüştürücü türü
US EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

V

V. I.	Viskozite Endeksi
VBU	Visbreyking Birimi
LVGO	Vakumlu Gaz yağı
VOC	Uçucu Organik Bileşikler
VR	Vakum Artığı
VRO	Vakum artık yağı
VRU	Buhar Geri Kazanım Birimi
VSBGO	Visbreyking Gaz yağı

W

WGS	Yaş gaz yıkama kulesi
WHB	Atık Isı Kazanı
WWTP	Atık Su Arıtma Tesisi

Z

Zeolitler	Genellikle moleküler elek olarak kullanılan mikro gözenekli, alüminosilikat mineraller.

REFERANSLAR

- [4] Hydrocarbon Processing, 'Environmental Processes '98', *Hydrocarbon Processing*, 1998, p. 71 to 118.
- [5] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document on Emissions from Storage (EFS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [6] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector (CWW BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [7] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Large Combustion Plants (LCP BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [8] EUROSTAT, Energy - Yearly statistics 2006, 2008.
- [9] Koottungal, 2006 Worldwide Refining Survey, 2008.
- [10] Ruggeri, 'The Turkey-Greece-Italy Gas Interconnection Project', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008, Brussels.
- [11] Van Putten, 'Nord Stream: Secure gas supply for Europe', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008, Brussels.
- [12] Basolas, 'LNG: security of supply and liberalisation', *Eurogas Annual Policy Conference 2008*, 2008.
- [13] TOPSOE, 'The SNO_x Technology for Cleaning of Flue Gas from Combustion of Petroleum Coke and High Sulphur Petroleum Residues ', Personal Communication, 2006.
- [14] DI PISA et al., 'SNO_x Flue Gas Treatment Technology for Boilers Burning Petcoke - An experience of almost 9 years of continuous running', 2008, Rio de Janeiro 28-30 May 2008.
- [15] 2008 Refining Process HAndbook, 'SNO_x Technology for the Cleaning of Combustion Flue Gas', *Hydrocarbon Processing - 2008 Refining Process Handbook*, 2008.
- [16] Polders, *Belgium contribution for the REF BREF review*, 2009.
- [17] Jeavons & Francis, *Potential NO_x and SO₂ Control Measures for Existing Large Point Sources*, 2008.
- [18] Confuorto, 'Report on Initial Operation of the World's First FCCU Application of the LOTOX Technology at a Texas Refinery', *NPRA Environmental Conference, 24-25 September 2007*, 2007, Austin (Texas).
- [19] Resch et al., *Beyond 2020 - Characterization of Alternative Renewable Energy Scenarios for the EU*, Energy Economy Group & Fraunhofer Intitute, 2009.
- [20] Gary et al., *Petroleum Refining - Technology and Economics - Fifth Edition*, CRC Press, 2007.
- [21] ENI SpA, *TWG Contribution on the FCCU Sannazzaro flue gas LABSORB treatment*, 2009.
- [22] Glenney et al., 'BP Australia GSS 3rd Stage Bloback Filter System to rduce RCCU Flue Gas Emissions ', *PERS 2008*, 2008, NICE, France.
- [23] Yaluris et al., 'Achieving Ultra-Low NO_x Emission', *Catalysts*, Vol. Catalagram Europe Fall 2006, 2006, pp. 12-19.
- [24] Bruhin et al., 'Catalytic solutions for FCC Unit Emissions', *World Petroleum Congress 2003*, 2003.
- [25] Pham et al., *SO_x RECLAIM - Draft Staff Report*, California South Coast Air Quality Management District, 2009.

- [26] Kramer et al., 'New technology provides opportunities in FCC regenerator emissions control', *NRPA Annual Meeting 2009*, 2009, San Antonio, Texas.
- [27] Vierheilg et al., 'The Role of Additives in Reducing FCC Emissions to Meet Legislation', *NRPA Annual Meeting 2003*, 2003, San Antonio, Texas.
- [28] Tebert et al., *Best available techniques in refineries in Germany*, OKOPOL, 2009.
- [29] Clearstone, *Guidelines on Flare and Vent Measurement*, GGFR & World Bank, 2008.
- [30] Sawyer et al., 'FCC flue gas scrubber alternatives: part 1', *PTQ Q3 2009*, 2009, pp. 133 - 137.
- [31] BARPI, *Significant incidents with explosion involving electroprecipitators in France, and other filtration systems at international level*, French Ministry for Ecology, 2009.
- [32] Mellqvist et al., *Emission measurements of Volatile Organic Compounds with the SOF method in the Rotterdam Harbour 2008*, 2008.
- [33] Lurgi, *Lurgi Sulfur Management*, 2005.
- [35] EEA, *Annual European Community greenhouse gas inventory 1990-2007*, European Environment Agency, 2009.
- [36] CONCAWE 4/09, *Refining BREF Review - Air emission*, 2009.
- [37] Chen, *Recent advances in FCC technology*, 2006.
- [38] INERIS, *D  marche globale de surveillance des eaux souterraines dans le cadre du BREF Raffinage*, INERIS (France), 2009.
- [39] French contribution to TWG (item 4), *Management of a refinery to avoid pollution picks under unfavourable conditions (2 examples)*, 2009.
- [40] Nagata Y, 'Measurement of Odor Threshold by Triangle Odor Bag Method', *Bulletin of Japan Environmental Sanitation Center*, 1990, pp. pp. 77-89.
- [41] ADEME, *Pollutions Olfactives - Origine, Legislation, Analyse, Traitement*, DUNOD, Paris, 2005.
- [42] Devos et al., *Standardized Human Olfactory Thresholds*, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
- [43] INERIS, *Odour concentration determination by human noses*, INERIS, 2009, p. 2.
- [44] INERIS, *Assessment of annoyance caused by odours - Community survey by a committee of residents - "Odours observatory"*, INERIS, 2009, p. 4.
- [45] Sabo et al., *Assessment of control technology options for petroleum refineries in the Mid-Atlantic Region*, Mid-Atlantic Regional Air Management Association (MIRAMA), 2007.
- [46] COM, *Reference Document on the General Principles of Monitoring (MON REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [47] AIR NORMAND, 'In the wake of the "Nez Normands" - Odour monitoring methodology using a committee of residents', Personal Communication, 2006.
- [48] TOTAL, 'Waste water treatment - Odour control - Contribution to TWG', Personal Communication, 2010.
- [49] ExxonMobil, 'Odor monitoring - Contribution to REF TWG', Personal Communication, 2009.
- [50] White., 'Request for correction of information under the Data Quality Act and EPA's Information Quality Guidelines ', Personal Communication, 2008.
- [51] Chambers et al., *Refinery Demonstration of Optical Technologies for Measurement of Fugitive Emissions and for Leak Detection*, Alberta Research Council, 2006.

- [52] Van Broekoven et al., 'Alkylation with solid catalyst', *Petroleum Technology Quarterly*, Vol. PTQ Q4 2008, 2008, pp. 87 - 93.
- [53] Van Rooijen et al., 'Results of an economic comparison study for refinery alkylation processes', Personal Communication, 2009.
- [54] Gallauner et al., *State of the art of technology in oil and gas refineries - Reference plants in Austria*, Umweltbundesamt (Austria), 2009, p. 79.
- [55] Dixon et al., 'Use of nitrates for odour control/reduction - Refinery case studies', Personal Communication, 2009.
- [56] EIGA, *Best available techniques for hydrogen production by steam methane reforming*, 2009.
- [57] Roberts et al., 'SOx-reducing additives for FCC - Results from tests submitted by CONCAWE Member companies (Dec 2009) ', Personal Communication, 2009.
- [59] TOTAL - Béraud-Dufour, P, 'Leak Detection and Repair (LDAR) programs for fugitive emissions of VOCs', Personal Communication, 2009.
- [60] ENI - A. Selvaggi, 'SMART LDAR', Personal Communication, 2009.
- [61] INERIS, *Detection/Quantification methods for fugitive/diffuse VOC emissions in refineries*, INERIS, 2009, p. 20.
- [62] CONCAWE, *Optical methods for remote measurement of diffuse VOCs: their role in the quantification of annual refinery emissions*, CONCAWE AQ/STF-72, 2008, p. 54.
- [63] CONCAWE, *Sulphur dioxide emissions from oil refineries in Europe (2006)*, 2010, p. 36.
- [64] CONCAWE, *Refinery BREF related environmental parameters for aqueous discharges from refineries in Europe*, 2010, p. 51.
- [65] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Mineral Oil and Gas Refineries (REF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [66] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Energy Efficiency (ENE BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2009.
- [67] COM, *Reference Document on Economics and Cross-Media Effects (ECM REF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [68] Worrell et al., *Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for petroleum refineries*, 2005.
- [69] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document to Industrial Cooling Systems (ICS BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.
- [70] O&Gas Journal, 'Oil & Gas Journal/Dec. 6, 2010', 2010.
- [71] BP, *BP Statistical review of world energy, 2010*, 2010.
- [72] COM, *Communication from the Commission on Energy infrastructure priorities for 2020 and beyond - A Blueprint for an integrated European energy network [COM(2010) 677 final]*, European Commission, 2010.
- [73] US DOE, *World Shale Gas Resources: An Initial Assessment*, 2011.
- [74] EEA, *European Pollutant Release and Transfer Register (E-PRTR)*, 2010.
- [75] O&Gas Journal, 'Baku Heydar Aliyev Refinery (Azerbaijan) OandG Journal-world refinery survey'january 2011', 2011.
- [76] Hydrocarbon processing, *Hydrocarbon processing*, 2011.
- [77] REF TWG 2010, *Comments from TWG 2010 on DRAFT 1 BREF review*, 2010.
- [78] Steinberg et al., 'Residual oil refining by the Hydrocarb process', 1992, p. 8.
- [79] Fayruzov et al., 'Oil and Gas Business 2009 ULSD PRODUCTION', 2009.

- [80] Stanislaus et al., 'Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production', 2010.
- [81] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration (WI BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [83] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Non-ferrous Metals Industries (NFM BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2001.
- [85] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document in the Large Volume Organic Chemicals Industry (LVOC BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2003.
- [86] SFT, *Emissions to air from flaring*, 2009.
- [87] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Waste Treatments Industries (WT BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2006.
- [88] Oil & Gas Journal, ZC et al., 'Tonic liquid alkylation process produces high-quality gasoline', *Oil & Gas Journal*, Vol. 104, No 40, 2006, pp. 52-56.
- [89] Galp, *Reducing FCC NOx Emissions*, 2011.
- [90] COM, *Refinery site visit in UK. EIPPCB Report*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2011.
- [91] JEA, *Best Available Control Technology Analysis for JEA – Greenland Energy Center Units 1 and 2 Combined Cycle Combustion Turbines*, 2008.
- [92] COM, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids, Fertilisers (LVIC-AAF BREF)*, European Commission, JRC IPTS EIPPCB, 2007.
- [93] DG Environment, *What is Emas?*, 2010.
- [94] ISO, *Technical committee 207*, 2010.
- [95] ISO, *ISO 14001: 2004*, 2004.
- [96] Reg. 1221/, 'Regulation (EC) No 1221/2009 of the European Parliament and of the Council of 25 November 2009 on the voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS), repealing Regulation (EC) No 761/2001 and Commission Decisions 2001/681/EC and 2006/193/EC', *Official Journal of the European Union*, Vol. L 342, 22.12.2009, 2009, pp. 1-45.
- [97] IEA, *Technology Roadmap - Biofuels for Transport*, International Energy Agency, 2011, p. 56.
- [98] COM, *Refinery site visit in Belgium. EIPPCB Report*, 2010.
- [99] Mandal et al., 'Simultaneous absorption of carbon dioxide and hydrogen sulfide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and diethanolamine', 2005.
- [100] API, *Manual of petroleum measurement standards. Chapter 19: Evaporative loss measurement, Section 1: Evaporative loss from fixed-roof tanks*, 2002.
- [101] INERIS, *Protection cathodique*, 2008.
- [102] ORECO, *Contribution of Oreco A/S to the Mineral Oil & Gas Refineries BREF*, 2011.
- [103] EPA, *Air pollution control fact sheet SNCR*, 2002.
- [104] Tayyeb Javed et al., *Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction*, 2006.
- [105] EPA, *Air pollution control fact sheet SCR*, 2002.
- [106] Bong-Jo Sung et al., *Fine-Particle Collection Using an Electrostatic Precipitator Equipped With an Electrostatic Flocking Filter as the Collecting Electrode*, 2006.

- [107] Kohl, *Gas purification*, 1997.
- [108] Cansolv, *State of the art gas absorption solutions*, 2010.
- [109] IMPEL Network, *Diffuse VOC Emissions*, 2000.
- [110] ESA, *Sealing Technology: BAT guidance notes*, European Sealing Association, 2005, p. 71.
- [111] CONCAWE, *Refining BREF review – air emissions*, 2009.
- [112] CONCAWE, *Trends in oil discharged with aqueous effluents from oil refineries in Europe 2005 and 2008 survey data*, 2011.
- [113] US EPA, 'US EPA 2006 International Workshop on VOC fugitive losses: new monitors, emission losses, and potential policy gaps', *US EPA 2006 International Workshop*, 2006.
- [114] ExxonMobil Research and Engineering, 'Methanol to Gasoline Technology', Mitch Hindman, 2013, Anchorage, Alaska, USA.
- [115] Rudd et al., 'Measures to Reduce Emissions of VOCs during Loading and Unloading of Ships in the EU', Personal Communication, 2001.
- [116] ENTEC, *Assessment of implementation of the VOC stage 1 Directive 1994/63/EC*, 2009.
- [117] Germany - VDI 3479, *Emission control Marketing installation tank farms VDI 3479*, 2009.
- [118] VITO, *Contribution from Flanders (Belgium) to the review of the CWW BREF*, Flemish Institute for Technological Research (VITO), 2009.
- [119] CONCAWE, *CONCAWE contribution to the water discharge part of the DRAFT Refinery BREF Revision*, 2011.
- [120] CONCAWE, *Water treatment investments and operating costs*, 2012.
- [121] CONCAWE, *CONCAWE-Further analyses of daily sample information*, 2012.
- [122] CONCAWE, *CONCAWE effluent speciation project*, 2010.
- [125] CONCAWE, *Applications of the Refinery Bubble*, 2011.
- [126] CONCAWE, *Monitoring of refinery bubble emissions*, 2011.
- [127] France, *Determination of refinery bubble*, 2010.
- [130] Reza Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook*, 2012.
- [131] Ballaguet et al., 'Sulphur cycle in Encyclopedia of hydrocarbons, Vol. II', 2006.
- [132] O&Gas Journal, 'Worldwide refineries -Capacities as of January 2012 Oil & Gas Journal/Dec. 5, 2011', 2011.
- [133] EXXON, *EXOL SOLVENT EXTRACTION TECHNOLOGY - EXXON Sell-sheet*, 2012.
- [134] COM, esis.jrc.ec.europa.eu, 2012.
- [135] Abdul-Halim A et al., 'Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol.10 No.2 (June 2009) 35-42 ISSN: 1997-4884', 2009.
- [137] Szeitl et al., 'Global base oil tendencies and the role of MOL's base stocks in the region', 2008.
- [138] Hsu et al., 'Practical Advances in Petroleum Processing - Volume 2 ExxonMobil - PQ Optimization Services USA', 2006.
- [139] CONCAWE 6/11, *Cost effectiveness of emissions abatement options in European refineries- CONCAWE Report 6/11*, 2011.

- [140] Jensen-Holm et al., 'Combating NOx from refinery sources using SCR-Air Pollution Control, Catalyst & Technology, Haldor Topsøe - 2nd Annual World Refining Technology Summit & Exhibition 2010, Abu Dhabi', 2010.
- [141] TWG FI, REF BREF D2 / Comments from Finland/ FCC DeNox additives % reduction, 2012.
- [142] TWG DE, REF BREF D2 / Comments from Germany /FCC TEST RUN: The influence of air staging of the CO boiler to the NOx content in the FCC flue gas, 2012.
- [143] Oekopol, Reported distribution of dust emissions daily values from the continuous monitoring of a German FCC equipped with ESP - Oekopol 2012, 2012.
- [144] COM, 'EIPPCB communication with ORL refinery in Haifa (Israel)', Personal Communication, 2012.
- [145] TWG CONCAWE, Additional data from refinery sites monitoring, 2012.
- [146] TWG DE, TWG 2012 DE comment on D2 / SNCR at two calciners, 2012.
- [147] Irish EPA, BATNEEC Guidance Note. Class 9.2. Crude Petroleum Handling and storage. Draft 3, 1992.
- [148] Irish EPA, BATNEEC Guidance Note. Class 9.3. Refining petroleum or gas. Draft 3, 1993.
- [149] Ministero dell'Ambiente, The italian refining industry, 1999.
- [150] Dekkers, Daane, 'Metal contents in crudes much lower than expected/Oil and Gas Journal (March 1, 1999)', Vol. March 1,1999, 1999, pp. 44-51.
- [151] Sema,Sofres, *Technical note on the best available technologies to reduce emissions of pollutants into the air from the refining industry. Application of articles 7 and 13 of the Directive 84/360 EEC/Report made for European Commission*, 1991, p. 135.
- [152] CONCAWE, Sulphur dioxide emissions from oil refineries and combustion of oil products in western Europe and Hungary (1995), 1998.
- [155] API, Environmental design considerations for petroleum refining crude processing units, 1993.
- [156] MCG, Pollution Control for Petroleum Processes/March Consulting Group commissioned research for the Department of Environment (HMIP), 1991.
- [157] CONCAWE, Oil refinery waste disposal methods, quantities and costs/1993 survey, 1995.
- [158] CONCAWE, A field guide on reduction and disposal of waste from oil refineries and marketing installations, 1990.
- [159] WB, Pollution prevention and abatement handbook. Petroleum refining, 1998.
- [160] Janson, Swedish BAT notes on refineries/Swedish environmental protection agency, 1999.
- [161] USAEPA, Profile of the Petroleum Refining Industry (EPA Office of compliance Sector Notebook Project), 1995.
- [162] HMIP UK, Guidance on effective flaring in the gas, petroleum, petrochemical and associated industries (Technical guidance note (abatement) A1), 1993.
- [163] FWE, A strategic review of the petroleum refinery industry sector/Foster Wheeler Energy Ltd. work for Environment Agency of UK, 1999.
- [164] Noyes, Petroleum refining/Pollution Prevention Technology Handbook, Mill Road, Park Ridge, New Jersey, Noyes Publication, 1993.
- [165] Ademe, Desulphurisation techniques of industrial processes (Les techniques de désulfuration des procédés industriels)/Paris, 1999.

- [166] CONCAWE, Best available techniques to reduce emissions from refineries, 1999.
- [167] VDI, Emission control from mineral oil refineries/VDI/UBA, 2000.
- [168] VROM, Dutch notes on BAT for the mineral oil refineries/ Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM)- Directorate for Air and Energy-Raytheon Engineers and Constructors, 1999.
- [169] Bloemkolk et al., 'Design alternatives for the use of cooling water in the process industry: minimisation of the environmental impact from cooling systems/Journal for Cleaner Production', 1996, pp. 21-27.
- [170] REPSOL, Technical information of several REPSOL refineries, 2001.
- [171] UN/ECE, VOC task force on emission reduction for the oil and gas refining industry/DFIU-IFARE, 1998.
- [172] MRI, Emission factors, 1997.
- [173] HMIP UK, Natural Gas Processing/UK environmental protection agency, 1997.
- [174] HMIP UK, Petroleum Processes: Oil Refining and Associated Processes/HMSO, 1995.
- [175] Meyers, Handbook of petroleum refining processes/McGraw-Hill, USA, 1997.
- [176] R. E. Constructors, Validation of inventories of NO_x measures in the refinery sector (Validatie van de inventarisatie van NO_x maatregelen in de raffinage sector)/Environmental processes '98-Hydrocarbon processing, 1998.
- [177] WRA, Efficient operations of refineries in westernandcentral europe./Improving environmental procedures and energy production, Vienna, Austria, Honeywell, 1999.
- [178] HELPE, Contribution of Hellenic Petroleum to the refinery BREF, 1999.
- [181] USAEPA, Average Emission Factor Approach, 1996.
- [182] Ecker, State of the art of refineries focused on the IPPC directive-Umweltbundesamt, Austrian Environmental Agency, 1999.
- [183] HP, Refining Processes '98, 1998.
- [185] Pernis, Environmental report 1998, Technical Information of the refinery, 1999.
- [186] Smithers, VOC emissions from external floating roof tanks: Comparison of remote measurements by laser with calculation methods/CONCAWE, 1995.
- [191] UBA Austria, State of the art in the refining industry with regard to the IPPC-directive (Jahrbuch der Europäischen Erdölindustrie), 1998.
- [192] Ademe, 'International conference on Industrial Atmospheric pollution. NO_x conference/International conference on Industrial Atmospheric pollution. NO_x and N₂O emission control: panel of available techniques, Paris', 2001.
- [193] BMUJF, Emissionsbegrenzung und Anwendungsbereich von stat. Motoren, 1999.
- [194] Winter, Comments from Austrian TWG member to the first draft, 2000.
- [195] Krause, Comments from German TWG member to first draft, 2000.
- [196] CONCAWE, Comments from Concaawe to first draft, 2000.
- [197] MWV, Comments from German refinery association to first draft, 2000.
- [198] UKPIA, Comment from UK refinery association to first draft, 2000.
- [199] Lameranta, Comments from Finish TWG member to first draft, 2000.
- [200] Gilbert, Comments from French TWG member to first draft, 2000.
- [201] Manduzio, Comments from Italian TWG member to first draft, 2000.
- [202] Dekkers, Comments from Dutch TWG member to first draft, 2000.

- [204] Canales, Comments from Spain TWG member to the first draft, 2000.
- [205] Jansson, Comments from Swedish TWG to first draft, 2000.
- [207] TWG, Comments from TWG to second draft of Refineries BREF, 2001.
- [208] Confuorto, Controlling FCC unit flue-gas emissions with scrubbers-Belco, 2000.
- [209] Pozo, Comments to delayed coking chapter of first draft, 2000.
- [210] Shawcross, Information on coking, calcining and etherification processes-Conoco, 2000.
- [211] Power, SCONOX emissions control technology, 2000.
- [212] Power, Flakt-Hydro Process/ABB, 2000.
- [213] Steinberg, A new process for ammonia production with reduced CO₂ emission or coproduct carbon production/Draft, 2000.
- [215] Demuyne, ISO 14001 as instrument of deregulation, beginner of sustainable development and base for EMAS-SECO, FEB, SSTC, 1999.
- [216] Johnston, 'Complexity index indicates refinery capability value/Oil and Gas Journal (March 18, 1996) ', 1996, p. 74.
- [217] Statoil, Information from Statoil Karsto natural gas plant-Statoil,Norway, 2000.
- [218] HMIP UK, *UK refineries 'lag behind' on pollution abatement/ENDS Report*, 2000, pp. 11-12.
- [220] IFP, *Reports from the IFP*, 2000, p. 150.
- [221] Italy, Italian contribution to Chapter 4, 2000.
- [222] UBA, German Notes on BAT in the Refinery Industry. The German Refinery Industry, 2000.
- [223] Bakker et al., Parcom recommendations of 22 June 1989 concerning refineries/PARCOM, 1994.
- [224] Kerkhof, Superclaus/Jacobs Engineering, 2000.
- [227] USAEPA, Exposure and human health reassessment of 2, 3, 7, 8-TCDD and related compounds, 2000.
- [228] TWG, Comments from TWG members to the second draft of Chapter 4 and Chapter 5.1, 2000.
- [230] G. J. M. Philipsen, K. Blok, et al., Handbook on international comparisons of energy efficiency in the manufacturing industry/Dept. of Science, Technology and Society/Utrecht university, 1998.
- [231] Sequeira, Lubricant base oil and wax processing/Marcel Dekker/New York, 1998.
- [232] Italy, 'Italian IGCC project sets pace for new refining area/Oil and gas journal/Dec. 9 1996', 1996.
- [233] L. Helm, C. Spencer, et al., Hydrocarbon Processing, 1998.
- [234] HMIP UK, Chief Inspectors Guidance Note - Processes Subject to Integrated Pollution Control - Combustion Processes: Large Boilers and Furnaces 50 MWth and over, 1995.
- [240] Hommeltoft, Information about solid catalyst alkylation/Haldor Topsoe A/S, 2000.
- [241] O&Gas Journal, 'Special report on refining catalyst demand', 2000.
- [242] Crowther, Low temperature NO_x oxidation-BOC gases, 2001.
- [243] Blas, *Pollutant formation and interaction in the combustion of heavy liquid fuels/Department of Chemical Engineering University Collage London*, 2000.

- [244] France, Information on sulphur balance in refineries, de-NO_x cost effectiveness and TGTU processes/Ademe and Environmental Ministry of France, 2001.
- [245] M. H. F. Services, Multiple Hearth Sludge Furnace Combustion, 2001.
- [246] AL Group, *Petroleum Refining Sector, NO_x controls report, Technical advice on emission control technology applied in California/Ministry of Environment, Air and Energy Directorate*, 2001, p. 20.
- [247] FEI, Risk Assessment of MTBE, 2001.
- [249] Balik et al., Identifying pollution prevention options for a petroleum refinery/Pollution prevention review, 1991.
- [250] COM, Strategy to review the chemical BREFs Outcomes of Information Exchange Forum (IEF) meetings, March 2007, 2007.
- [251] Credit Suisse, 'South Korea innovation -Base oil business—the growth driver', 2012.
- [252] Ullmann's, 'Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry- Lubricants, 2. Components page 422-424', 2012.
- [253] CONCAWE, Base Oils: a contribution to the refinery BREF, 2012.
- [254] CONCAWE, *Effluent Quality and Water Use Survey A factual summary for the IED-TWG that elaborates the revision of the Refinery Best Available Techniques Reference Document V4 - January, 2013*, 2012.
- [255] CONCAWE, *Refinery BREF – Short Term Values - CONCAWE Response*, 2012.
- [257] TWG IT, Revised contribution from Italy on the Gela SNO_x unit, 2012, 2012.
- [258] Texas Commission on environmental quality, *Texas Commission on environmental quality DRAFT Flare waste gas flow rate and composition measurement methodologies evaluation document- prepared by Shell Global Solutions*, 2010.
- [259] TWG CONCAWE, CONCAWE Comments on the VRU section of the REF BREF, 2012.
- [260] Energy Institute, *Protocol for the estimation of petroleum refinery process plant fugitive VOC emissions*, Energy Institute London, 2010.
- [261] Criterion, 'Less Fuel – Less Fire – Less Pollution- Using Low Temperature Tail GasCatalysts and Catalytic Incineration in Sulfur Plants', 2006.
- [263] TWG, REF BREF TWG - Compiled comments on Draft 1 (2010), 2010.
- [264] G. Electric, Fuel LHV range and combustor types, 2012.
- [265] Siemens, Industrial Gas Turbines- The comprehensive product range from 5 to 50 megawatts, 2012.
- [266] Chiesa et al., 'Using Hydrogen as Gas Turbine Fuel, AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS JOURNAL OF ENGINEERING FOR GAS TURBINES AND POWER', 2003.
- [267] ECN, ECN, Energy Research Centre of the Netherlands -Notes for the BREF LCP, 2012.
- [268] Götaverken Miljö Cie, Dioxin removal by ADIOX®- Typical applications in various flue gas cleaning processes, 2012.
- [269] Axens IFP, AXENS' COMMENT ON EUROPEAN'S BEST AVAILABLE TECHNIQUES REFINING OF MINERAL OIL AND GAS DRAFT 2 (MARCH 2012), 2012.
- [270] CONCAWE, Hydrotreating and the relationship between feed S content and SO₂ emissions -, 2012.
- [272] US EPA, *High production volume(HPV) Chemical challenge program test plan-Lubricating oil basestocks category-Submitted to the US EPA by The Petroleum HPV Testing Group - March 24, 2003*, 2003.

- [273] O&Gas Journal, 'Surging GTL promises lube-market opportunities 08/02/2010 By Ricardo Prada Silvy, Ana Carlota Belizario dos Santos, and Eduardo Falabella Sousa', 2010.
- [274] IARC, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 33 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Part 2, Carbon Blacks, Mineral Oils (Lubricant Base Oils and Derived Products) and Some Nitroarenes, 1983.
- [275] Litchfield, 'D.K. Litchfield, "Controlling odors and vapors from API separators", The Oil and Gas Journal, November 1, (1971), pag. 60-62.', 1971.
- [276] Kamienski et al., 'Hydrocarbon Engineering, Coking without the coke, Flexicoking technology as a method of maximising the value of resid conversion.Reprinted from March 2008', 2008.
- [277] BP, Statistical review of world energy (2012), 2013.
- [278] TWG-IT, Italian additional data and assessments on economical issues of the revised REF Bref, 2012.
- [279] IEA, 'Recent Developments in EU Refining and Product Supply, EU refining forum, 12 April 2013', 2013.
- [280] ALBERMARLE, SO_x-reducing catalyst additive, 2008.
- [281] Exxon Mobil Research and Engineering, Rapid Cycle Pressure Swing Adsorption (RCPSA), 2010.
- [282] EurObserver'ER, 'Biofuels Barometer', Vol. 198, 2010.

Europe Direct, Avrupa Birliği ile ilgili sorularınıza yanıt bulmanıza yardımcı olan bir hizmettir. Ücretsiz telefon numarası (*): 00 800 6 7 8 9 10 11
(*) Belirli cep telefonu operatörleri 00 800'lü numaralara erişime izin vermez veya bu aramalar faturalandırılabilir.

Avrupa Birliği ile ilgili pek çok ek bilgi internette mevcuttur. Bu bilgilere Europa sunucusu <http://europa.eu> üzerinden erişilebilir.

AB yayınları nasıl temin edilir?

Yayınlarımıza AB Bookshop'tan (<http://bookshop.europa.eu>) ulaşabilir, dilediğiniz satış acentesine sipariş verebilirsiniz.

Yayınlar Ofisi dünya çapında satış temsilcileri ağına sahiptir.
İletişim bilgilerini (352) 29 29-42758 numaralı telefona faks göndererek edinebilirsiniz.

Avrupa Komisyonu
EUR 27140 EN - Ortak Araştırma Merkezi - İleriye yönelik Teknolojik Araştırmalar Enstitüsü

Başlık: Madeni Yağ ve Gazın Artırımı ile ilgili Mevcut En İyi Teknikler (MET) Referans Belgesi

Yazarlar: Pascal Barthe, Michel Chaugny, Serge Roudier, Luis Delgado

Sancho Luxembourg: Avrupa Birliği Yayın Ofisi
2015 - 754 pp. - 21.0 x 29.7 cm

EUR - Bilimsel ve Teknik Araştırma Serisi - ISSN 1831-9424 (online)
ISBN 978-92-79-46198-9 (PDF)
doi:10.2791/010758

JRC Misyonu

Komisyon'un kurum içi bilim servisi olan Ortak Araştırma Merkezi'nin misyonu, AB politikalarına tüm politika döngüsü boyunca bağımsız, kanıta dayalı bilimsel ve teknik destek sağlamaktır.

Politika Genel Müdürlükleri ile yakın işbirliği içinde çalışan JRC, yeni yöntemler, araçlar ve standartlar geliştirerek ve bilgi birikimini Üye Devletler, bilim camiası ve uluslararası ortaklarla paylaşarak inovasyonu teşvik ederken önemli toplumsal sorunlara eğilmektedir.

*Serving society
Stimulating
innovation
Supporting
legislation*

