



Energieonderzoek Centrum Nederland

# Raffinaderijen naar 2030

**A.J. Plomp**

**P. Kroon**

ECN-E--10-064

December 2010

## Verantwoording

Dit rapport is in opdracht van het ministerie van VROM opgesteld. Bij ECN is dit project bekend onder de nummers 5.0036 en 5.0580.

De werkzaamheden voor dit project zijn uitgevoerd door Arjan Plomp en Pieter Kroon met bijdrage van Hamid Mozaffarian, allen werkzaam bij de ECN-unit Beleidsstudies.

## Abstract

The aim of this report is to provide an assessment of technical improvements in mineral oil refineries that can be implemented in order to achieve current environmental targets. In the future, extensive desulfurization of bunker fuel for ships is required, which will result in increased energy consumption in refineries. In addition, recent market developments include a rising demand (and shortage) of diesel oil in the EU and a decreasing demand for gasoline from the USA. These developments will likely result in substantial investments.

Environmental concerns associated with activities in mineral oil refineries include energy use, CO<sub>2</sub> emissions, SO<sub>2</sub> emissions, waste and water pollution. Therefore, investments in oil refineries have to take environmental targets into consideration. Extensive desulfurization prevents SO<sub>2</sub> emissions from ships, but will result in additional energy use and CO<sub>2</sub> emissions in refineries. Several technologies assessed in this report can contribute to attaining environmental targets and show promise for the future. Investments in these technologies can result in compensation of additional energy use associated with extensive desulfurization. Several technologies are already commercially available, such as Preflash Columns or Preflash Drums, Dividing Wall Columns, Catalytic Distillation, far-reaching process integration including combined gas turbine generators, desulfurization with SynSat Technology, Claus Tail Gas Units and total coke gasification. Total coke gasification is regarded as the future technology for deep desulfurization and hydrogen production. In that way, crude oil can be refined without the co-production of heavy oil residues. Also with respect to catalysts and reactor design, developments can result in cost reduction due to more selective reactions, energy savings and better and cleaner products.

Given the challenges for the future and the investment over the next decade, it is advisable to plan now as far ahead as 2030. Policymakers should outline clear priorities and discuss with the industry a technological pathway to reach the desired outcomes.

## Inhoud

Lijst van tabellen	4
Lijst van figuren	4
Samenvatting	5
1. Inleiding	6
1.1 Leeswijzer	6
2. Bestaande situatie	7
2.1 Al decennia weinig nieuwe raffinaderijen in Europa en USA	7
2.2 Ontzwaveling zeescheepvaartbrandstof leidt tot grote investeringen	7
2.3 Energiegebruik	9
2.4 CO <sub>2</sub> -emissie per type raffinaderij	10
3. Technologieën	12
3.1 Energie integratie	13
3.2 Utilities	14
3.3 Destillatie	16
3.4 Coker	18
3.5 Fluidized Catalytic Cracker	19
3.6 Alkylation Unit	21
3.7 Hydrocrackers	22
3.8 Ontzwaveling	23
3.9 Waterstofproductie	28
3.10 Zwavel emissies	30
3.11 Afval	31
3.12 Andere studies naar energiebesparing en CO <sub>2</sub> -reductie in de raffinage-industrie	31
4. Nieuwe/andere raffinage concepten	34
5. Productie van biobrandstoffen	36
6. Conclusies	40
Referenties	41

## Lijst van tabellen

Tabel 2.1	<i>Ontwikkeling van wettelijk toegestane zwavelgehalten (per eerste van de maand)</i>	9
Tabel 2.2	<i>Energiegebruik van deelprocessen tijdens raffinageproces</i>	9
Tabel 2.3	<i>Overzicht van energieverbruik en feedstock</i>	10
Tabel 2.4	<i>Overzicht CO<sub>2</sub>-emissies voor raffinage</i>	11
Tabel 3.1	<i>Fase van technologie-ontwikkeling</i>	12
Tabel 3.2	<i>Overzicht van brandstofbesparing door energie integratie</i>	13
Tabel 3.3	<i>Overzicht energie-integratie en effecten WKK</i>	15
Tabel 3.4	<i>Oriëntatie kostenverdeling bij 20% CO<sub>2</sub> verwijdering</i>	29
Tabel 3.5	<i>Besparingsmogelijkheden volgens Ecofys</i>	32
Tabel 3.6	<i>CO<sub>2</sub>-reductieopties in het optiedocument</i>	33

## Lijst van figuren

Figuur 3.1	<i>Inbouw van preflash in een bestaande raffinaderij</i>	16
Figuur 3.2	<i>Mechanisch geïntegreerde en thermische gekoppeld Crude Oil Distillation Unit</i>	18
Figuur 3.3	<i>Integrated gasification combined cycle: interactie met andere raffinaderij-onderdelen</i>	19
Figuur 3.4	<i>De totale CO<sub>2</sub>-emissies bij verbranding van stookolie (=FO) in een power plant zijn hoger dan in het geval van hydrocracking van stookolie en omschakeling van de power plant op aardgas</i>	24
Figuur 3.5	<i>Reactiviteit van verschillende zwavelcomponenten versus de ring-grootte en de positie van alkylgroepen op de ring</i>	24
Figuur 3.6	<i>Ontwikkelde activiteit (arbitraire eenheid) over de laatste 50 jaar van de nieuwe NEBULA en STARS katalysatoren vergeleken met conventionele Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysatoren</i>	25
Figuur 3.7	<i>Schema van tegen- en meestroom principe van de reactanten in SynSat Technology</i>	26
Figuur 3.8	<i>Mogelijke locaties voor (partiële: 50-60%) verwijdering van CO<sub>2</sub> bij een moderne waterstofplant</i>	29
Figuur 3.9	<i>Relatieve kosten van CCS t.o.v. andere technologieën</i>	30
Figuur 4.1	<i>Voorstel voor een nieuwe, schone raffinaderij (schema)</i>	35
Figuur 4.2	<i>Faciliteiten in een geïntegreerde raffinaderij complex</i>	35
Figuur 5.1	<i>Life Cycle Analysis: Emissies van broeikasgassen over de hele productketen</i>	37
Figuur 5.2	<i>Opties om biobrandstoffen in conventionele raffinage te integreren</i>	39

## Samenvatting

Recente internationale afspraken verplichten de raffinagesector tot vergaande ontzwaveling van scheepsbrandstoffen, ook wel bunkerbrandstoffen genoemd. Deze maatregelen vergen extra energie in het raffinageproces en aanzienlijke investeringen. Daarnaast staan de raffinaderijen onder druk om de CO<sub>2</sub>-emissie de komende decennia vergaand te reduceren, waarbij energiebesparing een belangrijke rol speelt. Om zowel aan vergaande ontzwaveling als aan de beperking van het energiegebruik te voldoen, is toepassing van nieuwe technologie noodzakelijk. Dit rapport behandelt milieutechnische verbeteringsmogelijkheden in aardolieraffinaderijen.

Over een aantal technologische mogelijkheden was nog weinig bekend; verder onderzoek daarnaar is nodig om ze op waarde te kunnen schatten. Enkele belangrijke (doorbraak)technologieën zijn echter al commercieel beschikbaar, zoals Preflash Columns of Preflash Drums, Dividing Wall Columns, Catalytic Distillation, vergaande proces integratie (gecombineerd met gas turbine generators), ontzwaveling met SynSat Technology, ontwikkelde Claus Tail-Gas Units en totale cokesvergassing. Bij het verduurzamen van de raffinaderijen gaat het niet alleen om energiegebruik en CO<sub>2</sub>-emissies, maar ook SO<sub>2</sub>-emissies, afval en waterverontreiniging zijn relevant. Ook voor deze aspecten liggen er uitdagingen bij technologische keuzes.

Een Preflash Column kan tot ~19% van de energie besparen die benodigd is voor het distillatie proces. De Dividing Wall Column biedt mogelijkheden om tijdens de destillatie, het grootste energieverbruik in de raffinage, een forse energiebesparing (~30%) te behalen, zij het dat dit alleen bewezen techniek is voor destillatie van lichte fracties. Bij Catalytic Distillation wordt in één unit zowel destillatie als ontzwaveling uitgevoerd. Door vergaande integratie van onder andere de destillatie units en de coker kan ~9% energie worden bespaard en gecombineerd met de inzet van gasturbine generators kan een raffinaderij netto elektriciteit produceren in plaats van verbruiken. SynSat Technology maakt gebruik van zowel nieuwe katalysatoren als van een nieuw reactorontwerp, waardoor vergaande ontzwaveling haalbaar is. Claus Tail Gas Units vangen de slipstream van Claus Units af en verminderen zo de zwaveluitstoot van de raffinaderij. Totale cokesvergassing is zeker niet nieuw, maar gecombineerd met de nieuwste technologie wordt dit beschouwd als de toekomstige technologie om aan vergaande ontzwaveling te voldoen en ook veel waterstof ter beschikking te krijgen. Hierdoor kan raffinage plaatsvinden zonder zware stookolieproductie. Ook ontwikkelingen in de katalyse en reactorontwerp kunnen tot selectievere reacties leiden en dat resulteert in kostenreductie, energiebesparing en betere en schonere producten. Voor de resterende CO<sub>2</sub>-emissie kan gedacht worden aan ondergrondse CO<sub>2</sub>-opslag, nuttig gebruik van restwarmte en de inzet van duurzame energiedragers.

Gezien de uitdaging waar de sector voor staat en de investeringen die komende decennia nodig zijn, verdient het aanbeveling om een lange termijn visie tot 2030 uit te werken waarin beleidsmakers heldere prioriteiten stellen. Een mogelijkheid is om met de industrie een technologische routekaart op te stellen waarbij duurzaamheid en rentabiliteit centraal staat en leidt tot de gewenste resultaten.

## 1. Inleiding

De aanleiding voor het onderzoek hier beschreven zijn nieuwe normen die in de toekomst gaan gelden ten aanzien van de toegestane hoeveelheid zwavel in bunkerbrandstoffen voor schepen. Om deze vergaande ontzwaveling uit te voeren, zullen raffinaderijen extra energie in moeten zetten. Vanuit het klimaatbeleid echter is het gewenst dat raffinaderijen juist energie efficiënter gaan produceren. Daarom heeft het Ministerie van VROM aan ECN gevraagd een onderzoek uit te voeren naar technologieën waardoor beide belangen kunnen worden verenigd. De resultaten staan beschreven in dit rapport. De onderzoeksvraag is: welke technologieën zijn beschikbaar voor raffinaderijen om zowel vergaande ontzwaveling uit te voeren als energie-efficiënter te produceren? Een beperking van de resultaten is dat niet altijd bekend is welke technologieën reeds zijn toegepast in Nederlandse raffinaderijen. Daarnaast is het daadwerkelijke potentieel of het resultaat van een energiebesparende technologie op het totale Nederlandse raffinagepark niet altijd bekend.

Reductie van de hoeveelheid zwavel in bunkerbrandstoffen is gewenst vanuit het oogpunt van luchtkwaliteit. Daarnaast moet de emissie van CO<sub>2</sub> worden beperkt om verdere klimaatverandering te voorkomen. Klimaatbeleid voor raffinaderijen omvat convenanten voor energiebesparing (MJA's en MEE), emissiehandel (ETS) en brandstofrichtlijnen vanuit de EU. Afgezien van EU ETS doelstellingen tot 2027, is er voor de periode na 2020 nog niets vastgelegd, hoewel de overeengekomen ambities ten aanzien van de reductie van CO<sub>2</sub> emissies binnen EU en VN verband voor 2050 een aanzienlijke inspanning van de raffinagesector zal vergen.

Introductie van technologieën, zoals beschreven in deze rapportage, zijn niet alleen gewenst vanuit beleid ten aanzien van klimaat en luchtkwaliteit. De raffinagesector in de EU kent momenteel een overschot aan benzine, terwijl er een tekort is aan dieselpductie. Deze situatie kan voor de raffinagesector een aanleiding zijn om te investeren in de eigen capaciteit om aan deze veranderende vraag zoveel mogelijk tegemoet te komen. Dergelijke investeringen gecombineerd met duurzame technologieën kunnen ook voor de raffinagesector zelf een goede strategie zijn vanwege onzekerheid van olieproductie uit conventionele oliebronnen in de toekomst. Overschakeling naar duurdere oliewinning uit onconventionele oliebronnen zal door energiebesparing bij de raffinaderijen sneller economisch rendabel worden.

Gezien het beleid ten aanzien van energiegebruik, klimaat en luchtkwaliteit staat de raffinagesector voor een forse uitdaging. In samenspraak met de overheid en milieudiensten, zou de sector toepassing van nieuwe technologie kunnen initiëren in de raffinaderijen, waarbij zowel vergaande ontzwaveling van brandstoffen als aan beleid ten aanzien van energiegebruik, klimaat en luchtkwaliteit tegemoet wordt gekomen. In dit rapport wordt een overzicht gegeven van technologische mogelijkheden tot het bereiken van dat doel.

### 1.1 Leeswijzer

In dit rapport wordt in Hoofdstuk 2 de bestaande situatie bij de raffinaderijen en relevante beleidsontwikkelingen voor de sector beschreven. In Hoofdstuk 3 is een aantal technische aanpassingsopties beschreven. Omdat in de raffinagesector de installaties vooral met Engelstalige termen worden aangeduid, is besloten om deze ook in dit rapport te handhaven. Een Nederlandse vertaling zou de herkenbaarheid niet ten goede komen. Er is hierbij ook gekozen om enige technische diepgang te handhaven en de opties niet alleen in algemene termen te beschrijven.

Na beschrijving van diverse opties wordt in Hoofdstuk 4 een aantal nieuwe raffinageconcepten beschreven en in Hoofdstuk 5 worden biobrandstoffen kort beschreven. Tenslotte volgen in Hoofdstuk 6 nog de conclusies.

## 2. Bestaande situatie

### 2.1 Al decennia weinig nieuwe raffinaderijen in Europa en USA

Bij nieuwbouw van een raffinaderij is het mogelijk om de meest energie-efficiënte en milieuvriendelijke technieken toe te passen. Een nieuwe raffinaderij kan op deze punten dan ook aanzienlijk beter scoren dan een oude raffinaderij, ook wanneer deze in de loop der jaren regelmatig aan de laatste stand van de techniek voor bestaande raffinaderijen aangepast is. In Europa en de VS zijn er al decennia lang weinig nieuwe raffinaderijen gebouwd, zo ook in Nederland<sup>1</sup>.

De chemisch technoloog en katalytisch wetenschapper Nai Y. Chen heeft 34 jaar gewerkt als wetenschapper bij Mobil Research & Development. Hij stond aan de basis van het gebruik van natuurlijke zeolieten, zoals ZSM-5 en heeft vele publicaties en patenten op zijn naam staan. Hij onderkent dat de petroleumraffinage industrie een oude en kapitaal-intensieve sector is (Chen, 2001). De regelgeving op basis van milieubeleid verplicht de petroleumraffinagesector tot het nemen van maatregelen om aan nieuwe eisen te voldoen. Meestal leidt dit tot toepassing van “end-of-pipe” technieken die jaarlijks veel geld kosten. Chen beschrijft dat deze kosten waarschijnlijk zullen toenemen onder invloed van de volgende ontwikkelingen in de VS:

- Uitgeputte katalysatoren en coke, die metaal bevatten, worden gezien als giftig afval.
- Het huidige isobutaan alkyleringsproces, waarbij gebruik wordt gemaakt van zwavelzuur of waterstoffluoride, wordt verboden.
- De chemische samenstelling van transportbrandstoffen wordt beperkt tot verzadigde alkanen en naftenen<sup>2</sup>.

Hoewel de petroleumraffinageindustrie oud is, is ze altijd aan verandering onderhevig geweest en is er veel veranderd de afgelopen jaren volgens Chen. Op dit moment produceert deze industrie brandstoffen tegen relatief lage kosten in volledig afgeschreven installaties. In plaats van het repareren van oude installaties om te voldoen aan geïmplementeerde regelgeving, bepleit Chen een proactieve houding van de petroleumraffinageindustrie, die met zicht op toekomstige regelgeving nieuwe raffinaderijen ontwikkelt en nieuwe technologie implementeert. Deze raffinaderijen kunnen aan strenge regelgeving voldoen en transportbrandstoffen voor een economisch interessante prijs produceren omdat zij relatief veel energie besparen, wat de belangrijkste operationele kostenpost in een raffinaderij is. Dure aanpassingen ten bate van milieuregelgeving is dan niet meer nodig (Chen, 2001).

### 2.2 Ontzwaveling zeescheepvaartbrandstof leidt tot grote investeringen

In oktober 2008 is Annex VI van MARPOL aangescherpt om op termijn een zeer substantiële reductie van de luchtvervuiling door zeeschepen te bereiken. Het MARPOL<sup>3</sup> verdrag is een internationale conventie van de International Maritime Organization (IMO) en regelt onder andere het maximum zwavelgehalte van bunkerbrandstoffen. Op dit moment mag het zwavelgehalte (uitgedrukt in gewichtspercentage) in bunkerbrandstoffen niet hoger te zijn dan 4,5%. Dit wordt aangescherpt tot 3,5% vanaf 1 januari 2012 en vanaf 1 januari 2020 dient het zwavelgehalte niet meer te zijn dan 0,5%. Voor de SECA-gebieden (Sulfur Emission Control Areas), zoals de Baltische zee en de Noordzee, wordt het huidige zwavelgehalte van 1,5% aangescherpt tot 0,1%

<sup>1</sup> Voor een deel komt dit omdat de sector een overschotsituatie in primaire capaciteit heeft gekend en er al decennia lang geen uitbreidingsinvesteringen zijn uitgevoerd. In 1980 was de capaciteit 40% hoger dan nu, terwijl de hoeveelheid verwerkte ruwe olie niet hoger was.

<sup>2</sup> Naftenen zijn verzadigde, ringvormige koolwaterstoffen, ook wel cycloalkanen genoemd.

<sup>3</sup> International Convention for the Prevention of Pollution from Ships, 1973, as modified by the Protocol of 1978 relating thereto (MARPOL).

vanaf 1 januari 2015 (IMO, 2009). De aanscherping van het zwavelgehalte tot 0,5% voor de bunkerbrandstoffen per 1 januari 2020 ligt nog niet definitief vast<sup>4</sup>. Er moet nog een review ten aanzien van deze eis worden uitgevoerd. Bij tegenvallende resultaten kan de invoering worden uitgesteld tot uiterlijk 2025 (Stockle & Knight, 2009; Suenson, 2009).

Een studie van ECN heeft laten zien dat het ontzwavelen van bunkerolie grote effecten heeft op de Nederlandse raffinaderijen zowel wat betreft energiegebruik als voor wat betreft de nodige investeringen (de Wilde et al, 2007). Mede gezien de benodigde investeringen tussen nu en 2020 is het zeer zinvol om hierbij ook het lange termijn traject, richting een situatie met nog meer CO<sub>2</sub>-emissiebeperkingen in 2030 te betrekken. Ook voor andere stoffen zijn verdere emissiereducties in de toekomst gewenst.

Voor de binnenvaart geldt dat de brandstof niet meer dan 0,1% (1000 ppm) zwavel mag bevatten sinds 1 januari 2008. De wens bestaat om zo spoedig mogelijk over te gaan op brandstof met 0,001% (10 ppm) zwavel, zoals opgetekend in een binnenvaart-convenant en ook EU-breed wordt bepleit bij de Centrale Commissie voor de Rijnvaart (CCR, 2010; V&W, 2006).

In Tabel 2.1 is de ontwikkeling weergegeven van de wettelijk toegestane zwavelgehalten in verschillende brandstoffen. De gegevens zijn een combinatie van het zwavelgehalte van vloeibare brandstoffen en van de kwaliteit van benzine en diesel (VROM, 2009b). Voor benzine en diesel geldt dat sinds 1 januari 2009 het zwavelgehalte niet hoger mag zijn dan 0,001% (10 ppm) (VROM, 2009a). Overigens wordt een zwavelgehalte van 0,001% (10 ppm) aangemerkt als zwavelvrije brandstof (ECN, 2009).

---

<sup>4</sup> Overigens hoeft wellicht niet alle bunkerbrandstof tot dit niveau ontzwaveld te worden. De huidige MARPOL tekst laat ook ruimte aan reders om de zwavelverwijdering aan boord (uit het uitlaatgas van de motor) te laten plaatsvinden.



Tabel 2.1 *Ontwikkeling van wettelijk toegestane zwavelgehalten (per eerste van de maand)*

Ingangs datum	11/74	7/75	12/75	7/76	10/80	11/87	10/88	10/96	1/00	1/05	1/08	1/09
Benzine									0,015	0,005		0,001
Diesel	0,7	0,7	0,5	0,5	0,3	0,3	0,2	0,05	0,035	0,005	0,005	0,001
Overige gasolie	0,7	0,7	0,5	0,5	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
Zware stookolie	2,9	2,7	2,7	2,5	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Bron: (VROM, 2009b).

## 2.3 Energiegebruik

De bovenstaande ontwikkelingen laten zien dat vergaande ontzwaveling van alle brandstoffen verplicht wordt. Met name de ontzwaveling van bunkerbrandstoffen gaat de komende 10 jaar tot aanzienlijke investeringen in de sector leiden. Daarnaast is de Nederlandse raffinageindustrie een energie-intensieve sector met bijbehorende CO<sub>2</sub>-uitstoot (zie bijv. Tabel 2.2, Tabel 2.3 en Tabel 2.4).

Tabel 2.2 *Energiegebruik van deelprocessen tijdens raffinageproces*

	Minimum energieverbruik van raffinage eenheden [MJ/bbl]	Maximum energieverbruik van raffinage eenheden [MJ/bbl]
Atmospheric distillation	90	200
Vacuum distillation	50	120
Visbreaking	100	150
Delayed coking	120	250
Fluidized catalytic cracking (FCC)	50	180
Hydrocracking (HCC)	170	340
Hydrotreating	60	180
Catalytic reform	220	360
Alkylation by H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	350	360
Alkylation by HF	430	430
Etherification	310	600
Isomerization through isobutane	360	360
Isomerization through isopentane	100	250
Isomerization through isobutylene	480	480
Lube-oils production	1500	1500

Bron: (Szklo & Schaeffer, 2007).

In Tabel 2.2 is het energieverbruik van de diverse raffinagestappen weergegeven, bron (Szklo & Schaeffer, 2007). Het energiegebruik is hier gerelateerd aan de hoeveelheid olie in barrels die in de betreffende stap verwerkt wordt. De atmosferische destillatie (atmospheric distillation) is de grootste energieverbruiker omdat alle ruwe olie deze processtap moet passeren. Een enigszins vergelijkbaar overzicht, maar dan uitgedrukt in ton staat in Tabel 2.3. In deze tabel zijn ook de doorzetcijfers opgenomen, waarbij door combinatie het totale verbruik van de aangegeven processtappen is bepaald.

Tabel 2.3 *Overzicht van energieverbruik en feedstock*

	Energieverbruik [MJ/ton]	Hoeveelheid feedstock [ton]	Energieverbruik [PJ]	Idem [%]
Crude Unit (Atmospheric Distillation)	1100	5000000	5,50	47
Vacuum Distillation	630	2122000	1,34	11
Visbreaker	1330	973000	1,29	11
Bitumen	1630	94000	0,15	1
Catalytic Reforming	3230	381000	1,23	10
Catalytic cracking with gas concentration unit	1510	821000	1,24	11
Jet-fuel hydrodesulfurization	1470	14100	0,02	0
Gas oil hydrodesulfurization	1130	244000	0,28	2
Alkylation	11600	59000	0,68	6
Totaal	2450	5000000	11,74	

Bron: tabel 74 en 75 (Ocic, 2004).

Uit overzichten van de Worldwide Refining Survey 2009 blijkt dat de Nederlandse raffinagecapaciteit voornamelijk wordt gekarakteriseerd door forse atmosferische en vacuüm destillatie capaciteiten en veel hydrotreatment capaciteit (Koottungal, 2009). Voor deze processen zullen energiebesparende technologieën vanzelf leiden tot forse energiebesparing. Energiebesparende technologieën voor de processen zijn dan ook vrij uitgebreid beschreven in dit rapport, hoewel gezien de toenemende complexiteit van raffinaderijen, ook veel andere processen aandacht hebben gekregen in dit rapport.

## 2.4 CO<sub>2</sub>-emissie per type raffinaderij

Tot slot staat in Tabel 2.4 nog een overzicht van de CO<sub>2</sub>-emissie gerelateerd aan de hoeveelheid verwerkte ruwe olie en aan de hoeveelheid productie uit diverse literatuurbronnen en gemiddelde Nederlandse cijfers op basis van CBS gegevens. Voor de Nederlandse emissies geldt dat door energiebesparingmaatregelen en een toenemende inzet van aardgas een licht dalende trend zichtbaar is, die afgevlakt wordt door de steeds strengere eisen aan de (weg)transportbrandstoffen. Het verschil tussen het verbruik per ton ruwe olie en per ton product wordt niet zozeer veroorzaakt door de efficiency van de raffinaderijen (het eigen verbruik van olie voor de energievoorziening) maar doordat er naast ruwe olie ook halffabricaten verwerkt worden. Dit is te zien in de Nederlandse cijfers waar door verwerking van halffabricaten, verhoging van de output wordt gerealiseerd zonder extra crude te raffineren. Ook zijn gemiddelde Nederlandse cijfers toegevoegd.

Tabel 2.4 *Overzicht CO<sub>2</sub>-emissies voor raffinage*

Bron	Ton CO <sub>2</sub> / ton crude refined	Ton CO <sub>2</sub> /ton output
KBC, EU average (Milosevic, 2009)	0,22	-
Roland Berger, assumed average (Roland Berger, 2008)	0,33	-
Technip (modern, high conversion refinery) (Pagano, 2009)	0,33-0,4	-
Technip (refinery with gasification) (Pagano, 2009)	0,7	-
Fluor (Hydroskimming) (Baars et al, 2009)	0,05	0,10
Fluor (FCC + Visbreaker) (Baars et al, 2009)	0,14	0,19
Fluor (Hydrocracker + Visbreaker) (Baars et al, 2009)	0,15	0,18
Fluor (FCC + Coker) (Baars et al, 2009)	0,18	0,22
Fluor (Hydrocracker + Coker) (Baars et al, 2009)	0,19	0,21
Nederland gemiddelde 2000-2002 (CBS)	0,200	0,179
Nederland gemiddelde 2004-2006 (CBS)	0,195	0,165

Deze tabel laat zien dat naarmate de complexiteit van raffinaderijen toeneemt, ook de CO<sub>2</sub>-emissie toe zal nemen. Gezien het energieverbruik en de CO<sub>2</sub>-emissies is het van belang dat, waar mogelijk, ook complexe processen verbeterd worden, zodanig dat energieverbruik en CO<sub>2</sub>-emissie zoveel mogelijk wordt beperkt. De noodzakelijke investeringen in ontzwaveling kunnen deels gecombineerd worden met een traject naar een meer energie-efficiënte raffinaderij. Om beide te realiseren is het wenselijk om delen van raffinaderijen te vervangen, uit te breiden of grondig te vernieuwen. Technologieën die kunnen worden geïntroduceerd, zijn beschreven in Hoofdstuk 3.

### 3. Technologieën

In dit hoofdstuk worden verschillende technologieën nader beschreven die leiden tot energiebesparing. Deze technologieën zijn per deelproces van het totale raffinageproces beschreven. In Tabel 3.1 is de fase van technologie-ontwikkeling weergegeven per paragraaf.

Tabel 3.1 *Fase van technologie-ontwikkeling*

	Technologie	Onderzoeksfase (laboratorium)	Pilot	Large-scale de- monstratie	Commerciële technologie
§3.1	Energie-integratie	•	•	•	•
§3.2	Utilities GTG + HRSG (stoom- WKK)	•	•	•	•
§3.2	GTG → ondervuring (fornuis- WKK)	•	•	•	•
§3.3	Preflash column/drum	•	•	•	•
§3.3	Dividing Wall Column (after- distillation)	•	•	•	•
§3.3	Optimalisatie procescondities	•	•	•	•
§3.3	HIDiC	•	•	?	
§3.3	Multicolumn	?			
§3.3	Whole crude treatment	?			
§3.4	Residue gasification: meerdere configuraties	•	•	•	•
§3.5	Downer reactor	•	•	•	?
§3.5	Millisecond Catalytic Cracking	•	•	•	•
§3.6	Meerdere technieken (Hommel- toft, 2001)	•	•	?	
§3.6	Ionic liquids	•	•	•	?
§3.6	ALKYCLEAN	•	•	•	•
§3.6	Optimalisatie verwerking fluor- houdend afval	•	•	•	•
§3.7	Gebruik nieuwste katalysatoren	•	•	•	•
§3.7	(HC) <sub>3</sub> technologie	•	•	?	
§3.7	Residual hydroconversion	•	•	•	•
§3.8	Opvoeren procescondities	•	•	•	•
§3.8	Nieuwste generatie katalysato- ren	•	•	•	•
§3.8	SynSat Technology	•	•	•	•
§3.8	S-Brane <sup>TM</sup>	•	•	•	?
§3.8	Ebullated bed reactors (ook §3.7)	•	•	•	•
§3.8	CDTech	•	•	•	•
§3.8	SulphCo technologie	•	•	•	?
§3.8	Overige ontzwavelingstechnolo- gieën	•	?		
§3.9	H <sub>2</sub> membraantechnologie	•	•	•	•
§3.9	CCS (voor EOR)	•	•	•	•
§3.10	Diverse ontzwavelings- technieken	•	•	•	•
§3.11	Diverse afvalbehandelingen	•	•	•	•

• = technologie is in betreffende fase

? = onduidelijk of technologie in betreffende fase verkeert

### 3.1 Energie integratie

Energiebesparing tijdens de raffinage van ruwe aardolie kan worden behaald door energie integratie. Consultants werkzaam bij KBC Process Technology beschrijven in een artikel de mogelijkheid om energie integratie uit te voeren (Milosevic & Rudman, 2009). Door de crude distillation unit (CDU), de vacuum distillation unit (VDU) en de coker<sup>5</sup> te integreren, wordt niet alleen energie bespaard, maar ook investeringskosten. Bij een stand-alone configuratie van deze eenheden wordt de productstroom door de destillatie-eenheden telkens afgekoeld aan de inkomende voeding (feed), wat resulteert in een maximum aan warmtewisselaars. Het herhaaldelijk opwarmen en afkoelen van oliestromen is inefficiënt en het voorkomen hiervan resulteert in een forse brandstofbesparing. Dit kan bereikt worden door de verder te bewerken oliestromen niet af te koelen, maar heet door te sturen naar de volgende eenheid. Hierdoor is bij de VDU en de coker aanzienlijk minder fornuiscapaciteit nodig. Bovendien beperkt dit het gebruik van warmtewisselaars, waardoor niet alleen energie bespaard wordt, maar ook investeringskosten. In Tabel 3.2 is het verschil zichtbaar van een raffinaderij met losse installaties, met een geïntegreerde CDU en VDU en met de coker mee geïntegreerd; gegevens uit (Milosevic & Rudman, 2009) omgerekend naar GJ. De cijfers zijn berekend voor een raffinaderij met een capaciteit van 300.000 vaten per dag. De in Tabel 3.2 geschetste energie integratie laten zien dat de netto brandstofconsumptie afneemt dankzij integratie van de verschillende eenheden. Regelmatig wordt gezien dat de coker als stand-alone wordt bedreven, maar het belang van de integratie van de coker wordt in Tabel 3.2 duidelijk geïllustreerd (Milosevic & Rudman, 2009).

Tabel 3.2 *Overzicht van brandstofbesparing door energie integratie*

		All stand alone	CDU/VDU integrated	CDU/VDU/ coker integrated
CDU fuel	[GJ/h]	414	414	548
VDU fuel	[GJ/h]	427	314	314
Coker fuel	[GJ/h]	690	690	381
Total furnace fuel	[GJ/h]	1536	1423 (-7%)	1247 (-19%)
Total steam generation	[ton/h]	105	89	45
Fuel equivalence of steam	[GJ/h]	318	268	138
Net fuel cons. (furnace fuel minus steam credit)	[GJ/h]	1218	1155 (-5%)	1109 (-9%)
Exchanger area	[m <sup>2</sup> ]	92407	62413	44868
Investment exchangers and furnaces, mln.	[US \$]	220	169	133

Bron: (Milosevic & Rudman, 2009).

Energie-integratie is niet alleen beperkt tot de CDU, VDU en coker. Wel kan de vorm van integratie verschillen. De Fluidized Catalytic Cracking Unit kan worden geïntegreerd met de eigen gasfabriek. Ook de Hydrocracker Unit wordt vaak geïntegreerd met andere onderdelen van de eigen unit (self-integrated) vanwege veiligheidsoverwegingen en de toegepaste hoge drukken. Maar de CDU, VDU en coker, zeker geïntegreerd met het utiliteitssysteem (zie volgende Paragraaf), vormen een belangrijk besparingspotentieel (Milosevic & Rudman, 2009). De besparing kan ook vertaald worden naar de Nederlandse situatie. Als het warmteverbruik van deze drie installaties ongeveer 30% van het totale energieverbruik is (inclusief elektriciteit) (informatie volgt uit raffinagemodel SERUM, zie ook (Kok & Kroon, 1997)), zou dit 2,7% (0,3 x 9%) besparing op het netto brandstofverbruik op kunnen leveren. Uiteindelijk laten de cijfers uit Tabel 3.2 zich, met de Nederlandse raffinagecapaciteit en emissies<sup>6</sup>, doorvertalen naar orde grootte

<sup>5</sup> In Nederland heeft 1 van de vijf grote raffinaderijen (ExxonMobil, het vroegere Esso) een coker (Kamienski et al, 2008; Koottungal, 2009). Bij de andere raffinaderijen zijn er wellicht vergelijkbare energie-integratie mogelijkheden.

<sup>6</sup> Voor opschaling naar de Nederlandse raffinagecapaciteit is een factor 4,5 gehanteerd. De CO<sub>2</sub>-emissie van de sector was in 2008 11.8 Mton.

0,25 Mton CO<sub>2</sub> (-2%). De aanname hierbij is dat er aardgas uitgespaard wordt en dat de cijfers representatief zijn voor de Nederlandse situatie. Indien in de praktijk de CO<sub>2</sub>-emissie van het bijproduct stoom lager wordt gewaardeerd dan de brandstofinzet van de fornuizen, kan de CO<sub>2</sub>-reductie hoger liggen dan hier berekend.

## 3.2 Utilities

Een recente studie van KBC laat zien dat besparingspotentiëlen in bestaande installaties in de EU als volgt verdeeld zijn: 54% op Heat&Power Systems, 26% op Process Units en 21% Other. Cogeneration (ook wel WKK of warmtekrachtkoppeling genoemd) vormt daarbij het belangrijkste besparingspotentieel (Milosevic, 2009).

Voor het utiliteitssysteem is aangegeven dat naast boilers (stoomketels) ook gasturbine generators (GTGs) kunnen worden geïnstalleerd. In de GTGs wordt verbrandingslucht direct gebruikt om elektriciteit op te wekken. Het warme rookgas wordt daarna verwerkt met behulp van een Heat Recovery Steam Generator (HRSG; afgassenketel) tot medium-pressure steam (middendruk stoom). Deze stoom is bruikbaar in de processen. Door de eigen opwekking van elektriciteit wordt de vraag naar elektriciteit verlaagd en dat resulteert in lagere operationele kosten. De investering in een dergelijk WKK systeem is hoger dan een stand-alone boiler, maar daar staat tegenover dat de investering in ongeveer vier jaar<sup>7</sup> is terugverdiend (Gadalla et al, 2006; Milosevic & Rudman, 2009). In Nederland is dit WKK type bij raffinaderijen al heel gebruikelijk.

De opwekking van elektriciteit wordt beperkt door de benodigde hoeveelheid stoom in de processen: GTGs worden niet alleen maar bedreven om elektriciteit mee op te wekken. Het alternatief is om uitlaatgas van GTGs direct als verbrandingslucht in de fornuizen te gebruiken. Het zuurstofrijke en hete uitlaatgas van de gasturbine bevat ~14% O<sub>2</sub> en is te gebruiken als verbrandingslucht voor de fornuizen van de CDU/VDU. Dit bespaart een forse hoeveelheid fornuisbrandstof. Volgens Milosevic & Rudman is de berekende terugverdientijd voor deze extra GTGs ongeveer 6 jaar, onder de aanname dat de verkoopprijs van elektriciteit 80% is ten opzichte van de inkoopprijs van elektriciteit (Milosevic & Rudman, 2009). Dit type WKK van een gasturbine voor een fornuis komt in Nederland eigenlijk niet voor.

In Tabel 3.3 is een overzicht gegeven van de mogelijkheden met GTGs uitgaande van geïntegreerde CDU/VDU/Coker (Milosevic & Rudman, 2009)<sup>8</sup>. Ook nu kan bepaald worden wat dit ongeveer voor de Nederlandse situatie kan betekenen. Door de andere afronding komt de warmteintegratie nu op 0,3 Mton CO<sub>2</sub>-reductie uit. Het plaatsen van WKK in plaats van alleen maar stoomketels op 0,5 Mton (ongecorrigeerd voor bestaande WKK) en het plaatsen van WKK in combinatie met fornuizen op 0,2 Mton. Het gaat hier om de “nationale reductie”. Voor de raffinagesector zelf gaat de emissie omhoog, maar elders daalt deze sterker. Hierbij is verondersteld dat de elektriciteit elders ook op basis van aardgas met een elektrisch rendement van 50% zou zijn opgewekt. Zoals aangegeven is er al veel stoom-WKK in de sector aanwezig. De 0,2 Mton van fornuis-WKK is wel 100% additioneel en kan in theorie nog een factor 2 tot 3 hoger omdat er ook bij de andere processtappen nog een ondervuringsvraag is. Ook in het optiedocument wordt deze mogelijkheid genoemd (Daniëls & Farla, 2006). Door een iets andere opzet en andere aannames komt het optiedocument tot grotere CO<sub>2</sub>-reducties<sup>9</sup>.

<sup>7</sup> Het investeringsverschil in de tabel wordt in ruim 4 jaar terugverdiend uit de lagere jaarlijkse operationele kosten.

<sup>8</sup> De cijfers in de eerste twee kolommen wijken licht af van Tabel 3.2 omdat er gestart is afgeronde cijfers in Gcal uit de referentie hier naar GJ zijn omgerekend.

<sup>9</sup> [http://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/units/bs/Optiedoc\\_2005/factsheets/co2-ovg-03.pdf](http://www.ecn.nl/fileadmin/ecn/units/bs/Optiedoc_2005/factsheets/co2-ovg-03.pdf).

Tabel 3.3 *Overzicht energie-integratie en effecten WKK*

		Non-integrated CDU/VDU/ Coker+boiler	Integrated CDU/VDU/ Coker+boiler	Integrated CDU/VDU/ Coker + GTG	Integrated CDU/VDU/ Coker + GTG→ furnaces
Total Furnace Fuel	[GJ/h]	1527	1255	1255	1004
Boiler fuel	[GJ/h]	502	669	-	-
GTG fuel	[GJ/h]	-	-	1025	1025
HRSF fuel	[GJ/h]	-	-	146	146
Steam generated by Boiler/HRSF	[t/h]	155	210	210	210
Steam from CDU/VDU/Coker	[t/h]	95	40	40	40
Total steam	[t/h]	250	250	250	250
GTG fuel → hot air to	[GJ/h]	-	-	-	502
Total Fuel	[GJ/h]	2029	1925	2427	2678
Power Import	[MW]	108	103	3	-43
Total fuel (assuming electric power generation efficiency of 50%)	[GJ/h]	2807	2667	2449	2368
Op. Costs	[mln.\$/yr]	160	150	125	115
Investment	[mln \$]	245	165	285	345

Bron: (Milosevic & Rudman, 2009).

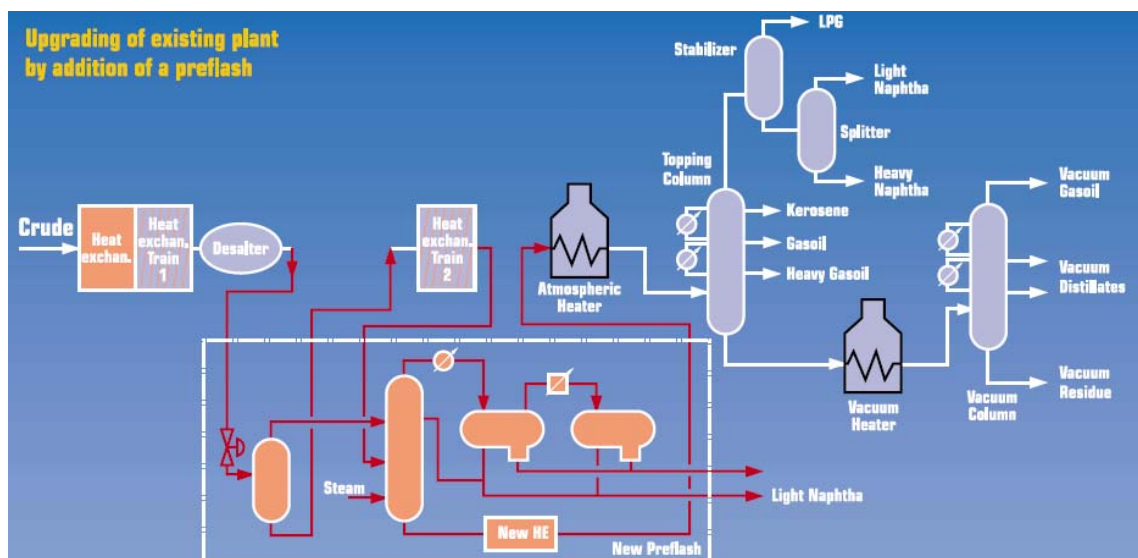
Een andere studie laat eveneens het belang zien van integratie van de gasturbine en fornuis. Deze studie laat zien dat lokale emissiereductie dankzij deze integratie beperkt is, maar dat de import van elektriciteit resulteert in een daling van CO<sub>2</sub>-emissies over de hele keten van 48%. Bovendien heeft de raffinaderij het voordeel van de eigen elektriciteitsproductie (Gadalla et al, 2006).

Het is duidelijk dat het gebruik van GTG uitlaatgas resulteert in een forse reductie van energiekosten. Het is dan ook reeds succesvol geïmplementeerd in verschillende raffinaderijen en petrochemische fabrieken in Europa en Japan, hoewel procesunits integreren en afhankelijk maken van het utiliteitssysteem om technische redenen ongewenst kan zijn. Een mogelijke oplossing is om reserve-capaciteit te ontwikkelen voor het geval de GTGs niet beschikbaar zijn en er wel elektriciteitsvraag is (Milosevic & Rudman, 2009). Knelpunten die de sector zelf noemt zijn de lange terugverdientijd en problemen rond de afzet van het teveel aan elektriciteit. De verkoop van elektriciteit is namelijk geen core business voor deze sector en de sector blijft een kleine speler op de elektriciteitsmarkt. Een ander knelpunt is de zeer beperkte flexibiliteit in elektriciteitsproductie, zodat er niet flexibel kan worden geproduceerd als er onbalans is in de elektriciteitsmarkt.

### 3.3 Destillatie

Het scheiden van de verschillende olieproducten door middel van destillatie is de belangrijkste energieverbruiker bij de raffinaderijen. Een publicatie van Haddad et al. laat zien dat op basis van thermodynamische berekeningen, de minimale hoeveelheid energie die nodig is om ruwe aardolie te destilleren 3 MBtu/bbl<sup>10</sup> is. Dat is ongeveer 3% van het conventionele proces (~105 MJ/bbl) (Haddad & Manley, 2008). Uit Tabel 2.3 blijkt dat door de grote hoeveelheid feedstock de destillatie-eenheid de grootste hoeveelheid energie consumeert. Er is dus potentieel veel te besparen op deze stap in het raffinageproces (Haddad & Manley, 2008). Er zijn verschillende wegen die bewandeld kunnen worden om energie te besparen bij de destillatie. In deze paragraaf wordt er een aantal mogelijkheden behandeld.

Een preflash column of preflash drum kan voor de atmosferische destillatie worden ingebouwd in een raffinaderij, zie Figuur 3.1 (Errico et al, 2009; Technip, 2004). Dit is een vrij eenvoudig onderdeel dat de lichte componenten verwijdert voor verdere raffinage, wat de warmtevraag van de destillatiekolom vermindert en leidt tot een toename van de productie van middeldestillaten. Omdat een deel van de olie niet meer de atmosferische destillatie in hoeft kan bij inbouw in een bestaande raffinaderij bovendien de primaire raffinagecapaciteit met 30% toenemen. Een preflash drum is een vat dat voor de furnace van de atmosferische destillatie wordt geplaatst, waarbij de verblijftijd van olie wordt verlengd tot 15-20 minuten om gassen en vloeistoffen voldoende te scheiden. Een preflash column is een destillatie kolom die voor de furnace van de atmosferische destillatie wordt geplaatst. Beide configuraties scheiden de lichte destillaten van de voorverwarmde olie (Errico et al, 2009). Uit onderzoek blijkt dat de preflash column de grootste hoeveelheid lichte destillaten oplevert, maar ook leidt tot minder energiereductie vergeleken met een preflash drum. Berekeningen van Errico et al. laten zien dat de preflash drum resulteert in de grootste hoeveelheid middeldestillaten en de grootste energiebesparing in het fornuis voor de destillatietoren van circa 19% (Errico et al, 2009). Eerste projecten draaien al, zoals ‘progressive crude distillation’ in Leuna (Technip, 2004; Technip, 2008).



Figuur 3.1 Inbouw van preflash in een bestaande raffinaderij  
Bron: (Technip, 2004).

Dividing Wall distillation dateert al van de beginjaren '90 en integreert twee conventionele destillatiekolommen in één door een verticale scheidingswand in de destillatiekolom te plaatsen. Daardoor kunnen uit multicomponente systemen zowel de zij- als bodemproducten zuiver worden afgetapt van de destillatiekolom (Montz, 2010). De energiebesparing is ongeveer 30% en

<sup>10</sup> Definitie 1 MBtu = 1000 Btu → 3 MBtu/bbl ≈ 3 MJ/bbl.

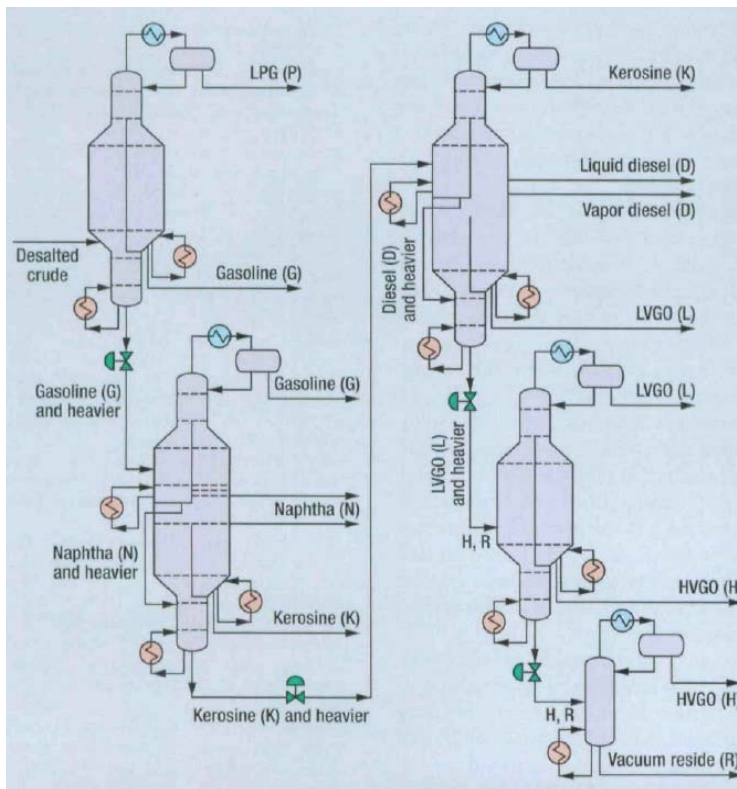


investeringskosten zijn lager dan voor conventionele kolommen (Haddad & Manley, 2008; Szklo & Schaeffer, 2007). Hoewel wordt gesteld dat verdere ontwikkeling voor de raffinage industrie gewenst is (Szklo & Schaeffer, 2007), presenteerde Kellog tijdens een recent congres deze techniek als succesvol gedemonstreerd en toegepast in o.a. Japan (Townsend, 2009). Een grassroot Dividing Wall Column is gebouwd en toegepast als De-isopentaniser en Naphta Fractionation en werkt stabiel en conform eisen sinds 2004. Een revamp Dividing Wall distillation is toegepast als De-benzeniser en Reformate Fractionation en werkt stabiel en conform eisen sinds 1998 (Townsend, 2009). Toepassing van Dividing Wall distillation voor after-distillation van lichte fracties en benzine productie is dus zeker mogelijk, verdere ontwikkeling voor toepassing in destillatie van zwaardere fracties is waarschijnlijk wel noodzakelijk (Berkeley National Laboratory, 2006).

Een model ontwikkeld door Gadalla et al. laat zien dat de destillatie-eenheid door optimalisatie van de procescondities aanzienlijke emissiereducties kan bereiken (22%) zonder installatie van een gasturbine. Wijziging in procescondities is erop gericht om de energieverbruikende en energiebesparende onderdelen van de destillatiekolom te definiëren en hierop te optimaliseren. Zowel de operationele kosten als de energievraag kan worden gereduceerd (Gadalla et al, 2006).

Heat Integrated Distillation COLUMNS (HIDiC) kunnen toegepast worden voor het destilleren van componenten van ruwe aardolie, hoewel toepassing van HIDiC's relatief complex zijn bij dergelijke multicomponente aardoliedelen (Mascia et al, 2007). Een studie van Mascia et al. laat zien dat het destilleren van lichte producten als LPG met deze techniek een interessante optie is om energie te besparen. Simulaties laten zien dat thermisch gekoppelde schema's een lagere energievraag en lagere totale jaarlijkse kosten hebben i.v.m. eenvoudige kolom-configuraties (Mascia et al, 2007).

Het concept van de eerder besproken Preflash Column kan verder worden uitgewerkt in multicolumn distillation, waarbij de meerdere kolommen worden geïntegreerd en de olie onder toenemende temperatuur en mogelijk onder afnemende druk wordt gedestilleerd. Dit concept wordt Progressive Distillation genoemd en volgens Szklo & Schaeffer kan dit tot 30% energie besparen. Een dergelijke integratie kan alleen gerealiseerd worden bij nieuw te bouwen destillatie-eenheden (Szklo & Schaeffer, 2007). Tot nog een extremere besparing komt Haddad et al. door vergaande fractionering, thermische en mechanische integratie van de destillatiekolommen (zie destillatieschema Tabel 3.3), waarbij naar inzicht van de auteurs 35 MBtu/bbl (37 MJ/bbl) haalbaar is. Dat betekent een reductie van 65% in energie, een reductie van 65% in emissies en 25% reductie in kapitaal vergeleken met een conventioneel ontwerp. Voor een 'grassroot unit' met bovenstaand energiegebruik zou dat resulteren in investeringskosten van 700 \$/bbl – 800 \$/bbl (uitgedrukt in 2005-\$) (Haddad & Manley, 2008).



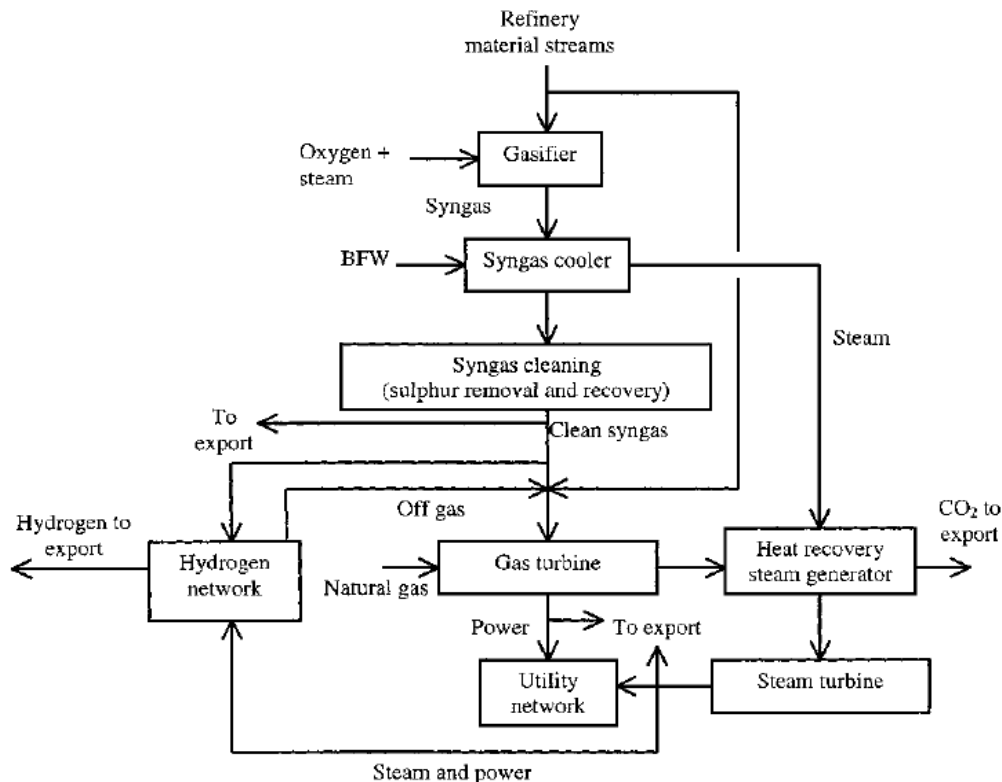
Figuur 3.2 *Mechanisch geïntegreerde en thermische gekoppeld Crude Oil Distillation Unit*  
Bron: (Haddad & Manley, 2008).

De destillatie-eenheid en de coker hebben allebei op verschillende locaties warmte nodig en ook warmte over. Met behulp van Pinch-analysis laat Plesu et al. zien dat thermische koppeling van de delayed coker en de destillatie-eenheid een technisch interessante en goede optie is (Plesu et al, 2003).

Een compleet nieuwe aanpak van de olieraffinage is om niet met scheiden maar met kraken te beginnen. Het thermal cracking process zou de crude en vacuum distillation kunnen vervangen, doordat de ruwe aardolie wordt gekraakt. De kraakproducten hebben een lager kookpunt, waardoor scheiding wordt vereenvoudigd en energie wordt bespaard (Szklo & Schaeffer, 2007). Dit kan bovendien gecombineerd worden met ontzwaveling (Szklo & Schaeffer, 2007), zij het dat een dergelijke 'whole crude treatment' voor zover bekend, geen commercieel bewezen techniek is (Stockle & Knight, 2009).

### 3.4 Coker

In de coker worden petroleum cokes geproduceerd. In deze cokes is een relatief grote hoeveelheid verontreinigingen aanwezig, met name in de vorm van nikkel, vanadium, zwavel en stikstof. Deze vormen een groot probleem bij behandeling in een catalytic unit, omdat de levensduur van katalysatoren sterk wordt verlaagd door deze verontreinigingen. Nai Y. Chen stelt daarom dat het vacuüm residu van de distillation units beter thermisch kan worden behandeld in plaats van katalytisch. Door het gebruik van thermische processen worden de metaalverontreinigingen geconcentreerd. Dat betekent dat het verkocht kan worden als metaaloxide bijproduct en niet als mogelijk chemisch afval behandeld hoeft te worden. Coke heeft relatief weinig waarde en het is daarom interessant de coke van de fluid coker te vergassen met stoom en zuurstof om waterstof te produceren. Deze extra waterstof is nodig voor vergaande Hydrodesulfurization en om de concentratie waterstof in verschillende productstromen te verhogen, zodanig dat de  $H_2/C$  verhouding in de producten richting 1:1 gaat. Hierdoor worden waardevollere producten verkregen (Chen, 2001).



Figuur 3.3 *Integrated gasification combined cycle: interactie met andere raffinaderijonderdelen*

Bron: (Sadhukhan & Zhu, 2002).

Omdat de aangeboden ruwe aardolie op de wereldmarkt zwaarder en zwavelrijker (“sour”) wordt, is vergassing ook een financieel aantrekkelijke verwerking van de grote en zwavelrijke hoeveelheid residu (Sadhukhan & Zhu, 2002; Zuideveld & Wolff, 2006). Voorwaarde is wel dat er zowel energie- als materiaalintegratie moet plaatsvinden. Enkele mogelijkheden staan uitgewerkt in Figuur 3.3 waar het ontstane gas zowel wordt ontzwaveld als omgezet in waterstof en met dit gas wordt zowel elektriciteit als stoom opgewekt met behulp van een GTG en een Heat Recovery Steam Generator (Sadhukhan & Zhu, 2002). Zuideveld et al. stelt dat met behulp van gasification synthese-gas (syngas) ontstaat, dat eenvoudig te ontzwavelen is. Het syngas kan vervolgens op vele manieren weer ingezet worden, zowel in de raffinage als in de petrochemie/chemische industrie. Momenteel staat bij Shell in Pernis een gasification unit (1650 ton per dag) om waterstof voor de hydrocracker te produceren, maar ook high-pressure steam en clean fuel gas voor de co-generation power plant (Zuideveld & Wolff, 2006). Daarnaast bespreken deze auteurs ook gasification units in Italië, Canada, Polen en China (Zuideveld & Wolff, 2006).

### 3.5 Fluidized Catalytic Cracker

De Fluidized Catalytic Cracker Unit (FCCU), ook wel afgekort tot Catcracker, wordt voornamelijk gebruikt voor de omzetting van vacuum distillate, ook wel vacuum gasoil genoemd. Dit is een oliefractie die wordt gekenmerkt door lange koolstofketens, die worden gebroken in kortere ketens in de FCCU. Dit resulteert in LPG, hoogwaardige benzine, middle distillates en olefines (onverzadigde koolstofketens). Deze olefines kunnen worden gebruikt in het alkylation proces (Ocic, 2004).

Vanuit de VNPI en ook andere bronnen, is gesuggereerd dat FCCU de komende jaren zeker niet intensief toegepast gaat worden in Nederland<sup>11</sup>, omdat voor West-Europa niet aan benzine, maar

<sup>11</sup> In 1998 is de oudste van de drie Nederlandse catcrackers gesloten.

aan diesel het meeste tekort is. Voor de productie van diesel zijn Hydrocrackers, die dezelfde grondstof verwerken, maar dan in combinatie met waterstof, veel geschikter (Morel et al, 2009; VNPI, 2009). Het is ook bekend dat FCCU milieubelastend is door uitstoot van fijnstof, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> en de afvoer van spent catalyst (Chen, 2001; Harding et al, 2001; VNPI, 2009).

In principe wordt een FCCU toegepast in de rising mode: de vaste katalysator wordt met de gasstroom omhoog gestuwd, dus tegen de zwaartekracht in. Een nieuw concept is de Downer reactor, waarbij de vaste katalysator en de gasstroom met de zwaartekracht mee stroomt (Cheng et al, 2008).

Hoewel deze reactor de mature fase nog niet heeft bereikt, zijn de voordelen:

- De flow gaat mee met de zwaartekracht, waardoor een minimum gas flow nodig is om de deeltjes te suspenderen in de gas flow. Tegen de zwaartekracht in is de benodigde gas flow veel hoger. Dit betekent dat de vaste katalysator/gas ratio hoog kan zijn.
- Zowel de axiale als de radiale gas-vaste katalysator flow structuur zijn relatief uniform en dat resulteert in een geproportioneerde contacttijd tussen vaste katalysator en gas. Ook is het onwaarschijnlijk dat er lokale temperatuuruitschieters ontstaan.
- Het terugvallen/terugmixen van de vaste katalysator aan de top van een Riser reactor wordt met een Downer reactor voorkomen. Daar staat tegenover dat radiale mixing wel moet worden gegarandeerd, evenals de warmte-overdracht.
- Het ontwerp van de inlet heeft een grote invloed op de werking van de reactor. Omdat de eerder genoemde contacttijd kort is (seconden tot milliseconden), kan de distributie van de vaste katalysator bij de inlet een uitdaging zijn.
- Het ontwerp van de outlet speelt ook een belangrijke rol bij de werking van de reactor door de benodigde (snelle) scheiding en de consequentie ervan op de totale flow.
- Als FCC reactor resulteert een Downer reactor in meer middle distillates en minder coke en dry gas (d.i. voornamelijk methaan en ethaan). Onder zware procescondities kan de vorming van lichte olefines toenemen, in het bijzonder dat van propyleen. Dit laatste is met name interessant bij integratie van de raffinage met de petrochemie (Cheng et al, 2008).

Ook in de rising mode wordt onderzoek gedaan naar procesverbeteringen. Een voorbeeld is de ontwikkeling van Millisecond Catalytic Cracking: een korte contacttijd van de reactant met de katalysator voorkomt de vorming van bijproducten<sup>12</sup>. In de VS wordt dit al veelvuldig toegepast (Harding et al, 2001). Katalysatorontwikkeling richt zich ook op het feit dat alleen de buitenkant van de zeolietkatalysatoren actief zijn. Oplossingen die deze gedeeltelijke activiteit omzetten in volledige katalysatoractiviteit vormen een belangrijk onderzoeksterrein en biedt vele mogelijkheden van verbetering (Harding et al, 2001), maar ook bij commerciële producenten worden katalysatoren en additieven voortdurend verbeterd en ontwikkeld (Schult & Lesemann, 2003).

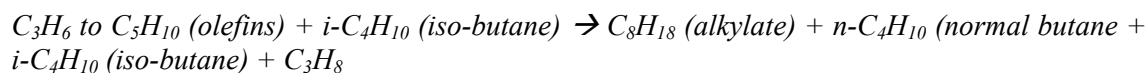
Hoewel het gebruik van de FCCU onder druk kan komen staan in Europa, zijn er wel raffinaderij-configuraties denkbaar waarbij Hydrocrackers onder milde condities Vacuum Gas Oil converteren. Het deel dat niet wordt omgezet, is een laagzwavelige, waterstofrijke feed dat uitstekend in de FCCU kan worden geconverteerd (Morel et al, 2009). Dergelijke FCCU configuraties kunnen interessant zijn voor raffinage.

---

<sup>12</sup> De gewenste producten van het kraakproces in de FCCU zijn C<sub>3</sub> en C<sub>4</sub> olefins en gasoline octane. Ongewenste bijproducten zijn olefins met een hogere koolstofketen en afzetting van coke op de katalysator.

### 3.6 Alkylation Unit

Isobutaan en olefinen uit de FCCU kunnen in een alkylation unit worden omgezet in alkylate, butaan en propaan (Ocic, 2004). De belangrijkste reacties zijn (Ocic, 2004; Weston et al, 2008):



Alkylate is een iso-alkaan en heeft goede verbrandingseigenschappen voor benzine. Door dit gunstige octaangetal is alkylate een waardevolle meng-component in benzine. De katalysatoren die hiervoor gebruikt worden, zijn over het algemeen zwavelzuur (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) of waterstoffluoride (Weston et al, 2008). Het gebruik van deze zuren als katalysator geeft bijkomende milieuproblemen en het zou het beste zijn om deze katalysatoren niet meer te gebruiken (Chen, 2001).

Ook om veiligheidsredenen, waarbij het gebruik van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als veiliger wordt gezien dan het gebruik van HF, is veelvuldig onderzoek verricht naar andere katalysatoren. Het gebruik van vaste, zure katalysatoren zou ideaal zijn vanwege eerder genoemde redenen, maar is lang niet altijd succesvol gebleken. Vier ontwikkelingen die redelijk recent beschreven zijn, worden hier kort genoemd. 1) CR&L heeft een katalysator getest op basis van SbF<sub>5</sub> of een derivaat. 2) Catalytica, Conoco and Neste OY hebben gewerkt aan de ontwikkeling van een katalysator die BF<sub>3</sub> en alumina combineert. 3) UOP heeft hun Alkylene<sup>TM</sup> proces gepresenteerd dat mogelijk een combinatie van aluminium chloride op alumina met platina hydrogeneringskatalysator toepast. 4) Haldor Topsøe A/S heeft hun FBA<sup>TM</sup> technology gepresenteerd waarin vloeibaar fluorinated sulfonic acid wordt gedragen op een vast dragermateriaal. In hetzelfde artikel wordt echter opgemerkt dat de alkylation unit de olefinen van de FCCU verwerkt en de FCCU is cruciaal voor een raffinaderij, ook vanuit commercieel oogpunt. Vertraging van een alkylation unit leidt tot procesvertraging in de FCCU en uiteindelijk in de gehele raffinaderij. Onzekerheid omtrent de werking van een nieuwe alkylation unit en investeringskosten maakt dat, ondanks dat veiligheids- en milieu-overwegingen een grote rol spelen, bovengenoemde technologieën niet zijn geïnstalleerd (Hommeltoft, 2001).

Al enige tijd richt onderzoek zich ook op het gebruik van ionic liquids voor onder andere dit proces (Tang et al, 2009). Een demonstratieproject in China laat zien dat uitvoering van dit proces met ionic liquids ook op grotere schaal mogelijk is en een retrofit door PetroChina van een bestaande 65,000 tonne/year alkylation unit is succesvol uitgevoerd (Liu et al, 2006). Recent heeft ook Albemarle samen met ABB Lummus Global en Neste Oil het ALKYCLEAN proces ontworpen en gedemonstreerd. Deze techniek maakt gebruik van zeoliet als vaste, zure katalysator. Deze techniek is in principe commercieel beschikbaar, maar nog niet grootschalig toegepast bij raffinaderijen (Albemarle, 2009; Albemarle, 2010; D'Amico et al, 2006). Als gebruik wordt gemaakt van HF als katalysator, is het verlies van fluor een onderwerp dat de aandacht verdient vanuit milieuoogpunt. Er zijn drie belangrijkste oorzaken van fluor-verlies (Weston et al, 2008):

- Water dat in het alkylation proces komt.
- De vorming van acid soluble oils (ASO).
- Niet volledig strippen van HF tijdens het recycle proces.

Een zekere hoeveelheid water is gewenst tijdens reactie. Het inherente verlies dat hiermee gepaard gaat, valt niet te voorkomen, behalve dan door het proces zo gecontroleerd mogelijk te laten plaatsvinden. De vorming van ASO is evenmin te voorkomen. Ontwerp en operationele condities kan het strippen van HF tijdens het recycle proces wel verbeteren (Weston et al, 2008). Het fluor-verlies wordt op drie verschillende manieren afgevangen (Weston et al, 2008):

- Defluorinators: productstromen worden over alumina geleid en (organische) fluoriden reageren hiermee tot AlF<sub>3</sub>.
- KOH treaters: vrij HF in de productstromen wordt behandeld met KOH en reageert tot KF.
- Neutralisatie met NaOH: behandeling van HF verlies uit het recycle proces en het overdruk-systeem.

Het  $\text{AlF}_3$  afval kan worden ingezet in de aluminium-industrie. Het  $\text{KOH/KF}$  afval is een relatief geconcentreerde afvalstroom en kan intern verwerkt worden op de raffinaderij. Het  $\text{NaOH/NaF}$  afval is problematisch: het bevat 95% water,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaF}$  en mercaptanen. Transport van dit afval naar een afvalverwerker is duur. Een afvalverwerker gebruikt veelal waterstofperoxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en een ijzer-katalysator die mercaptanen verwijdert en zorgt dat het  $\text{NaF}$  neerslaat (omgezet wordt in een vaste stof), zodat deze geschikt is om naar een stortplaats af te voeren (Weston et al, 2008). Het voorkomen van  $\text{HF}$  verlies door het recycle proces zo optimaal mogelijk te laten verlopen en onder zo gecontroleerd mogelijke procescondities (geen overdruk), voorkomt het ontstaan van dit afval. Precipitatie van  $\text{NaF}$ -afval tot vast  $\text{CaF}_2$  op de site zelf vormt eveneens een verbetering.  $\text{CaF}_2$  is een verkoopbaar product, maar zou ook kunnen worden gebruikt om weer  $\text{HF}$  te genereren. Tot slot geldt dat ook deze auteurs het gebruik van een ander type katalysator als de beste oplossing zien (Weston et al, 2008).

### 3.7 Hydrocrackers

De capaciteit aan hydrocrackers is de afgelopen 10 jaar gestegen en naar verwachting zal deze stijging ook in de toekomst blijven (Kooitungal, 2008; Morel et al, 2009; Radler, 1999; Stell, 2005). Er zijn meerdere opties om hydrocracking uit te voeren, afhankelijk van wat de raffinaderij nodig heeft (Morel et al, 2009):

- Mild hydrocracking: dit proces geïntegreerd met finishing middle-distillate hydrotreater kan Vacuum Gas Oil, De-Asphalted Oil, Light-Cycle Oil en Light and Heavy Coker Gas Oil omzetten in laag-zwavelige diesel. Voordeel is dat de investeringskosten minimaal zijn; de unit hoeft niet tegen zeer hoge drukken bestand te zijn. Nadeel is dat conversie niet volledig is. Zoals eerder opgemerkt in paragraaf 3.5, Vacuum Gas Oil dat niet wordt omgezet, is een laagzwavelig, waterstofrijk product dat uitstekend in de FCCU kan worden geconverteerd.
- High-pressure, high-conversion hydrocracking proces: de conversie in deze unit naar hoge kwaliteit middel-destillaten ligt veel hoger of is soms zelfs volledig. Er zijn meerdere configuraties mogelijk. Geïntegreerd met een residue hydrocracker is een fixed-bed hydrocracker in staat om maximaal laagzwavelige diesel te produceren en heavy fuel oil te minimaliseren.
- Ebullated-bed technology: dit kan worden toegepast voor diepe conversie van Deasphalted Oil of zware Vacuum Gas Oil naar hoofdzakelijk middel-destillaten.

De hydrocracking technologie is nog steeds in ontwikkeling, in het bijzonder de gebruikte katalysatoren, ook omdat de gebruikte aardolie steeds zwaarder en zwavelrijker wordt (Morel et al, 2009; Zhang et al, 2007). Als voorbehandeling wordt vaak een hydrodenitrogenation uitgevoerd, bijvoorbeeld met behulp van Ni-Mo katalysatoren, voordat de feitelijke hydrocracking (met bijvoorbeeld zeoliet-katalysatoren) wordt uitgevoerd (Albemarle, 2009; Morel et al, 2009). Bijkomend voordeel is dat in de hydrocracker ook hydrodesulfurization (ontzwaveling) en verwijdering van aromaten plaatsvindt (Morel et al, 2009). Commercieel zijn amorfe hydrocracking katalysatoren (HDK serie) en zeoliet-gebaseerde katalysatoren (HYK serie) beschikbaar. De levensduur van deze katalysatoren, in het bijzonder de HYK serie, kan worden verlengd door demetallization en verwijdering van andere verontreinigingen. Ontwikkeling van kennis hieromtrent is van groot belang voor katalysator-optimalisatie (Morel et al, 2009). Nieuwe katalysator-concepten verplaatsen zich van vaste, gedragen katalysatoren naar moleculaire of colloïdale katalysatoren die met de olie gemengd worden en in de reactor meestromen. Een voorbeeld is de  $(\text{HC})_3$  technologie ontwikkeld door Alberta Research Co, Canada, en verder verfijnd door Headwaters Technology Innovation Group (Zhang et al, 2007). Aardolie-specificatie en ontwikkelingsfase zijn vrij onduidelijk, maar veel mag nog verwacht worden van deze ontwikkelingen (Zhang et al, 2007).

Niet alleen destillaten, maar ook raffinage residuen kunnen (deels) verwerkt worden middels hydroconversion of hydrocracking (de Wilde et al, 2007; Rana et al, 2007). Hoewel deze verwerkingsmethode over het algemeen duurder is dan vergassingstechnologie, zijn er meerdere

technologieën op grote schaal gedemonstreerd en commercieel beschikbaar (Rana et al, 2007). Voorbeelden hiervan zijn het Shell Hycon proces en ebullated-bed technologie (H-Oil<sub>DC</sub> proces van Axens met een deasphalting unit), waarbij volledige omzetting van de feedstock niet wordt bereikt (Axens, 2009; Rana et al, 2007; Scheffer et al, 1998). Residual hydroconversion is weliswaar over het algemeen duurder dan vergassing, maar de producten zijn vaak wel waardevoller (Rana et al, 2007).

### 3.8 Ontzwaveling

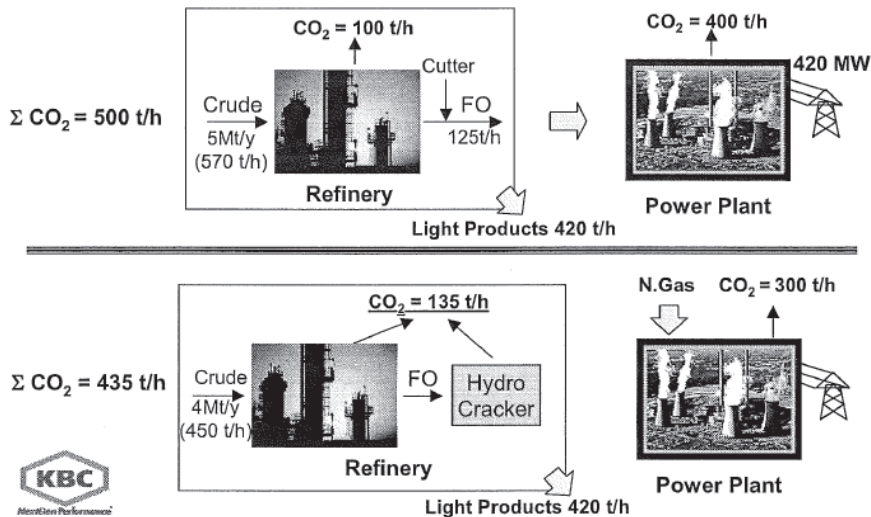
Benzine bestaat uit een blend (mengsel) van straight run naphta (isomeraat, reformate and alkylate producten), FCC naphta, coker naphta (Babich & Moulijn, 2003) en eventueel andere beschikbare stromen. FCC benzine moet ontzwaveld worden en om  $\leq 30$  ppm benzine te verkrijgen, moeten de andere naphta's eveneens ontzwaveld worden. Een relatief diepe ontzwaveling kan bereikt worden met CoMo of NiMo katalysatoren, hoewel olefin<sup>13</sup> hydrogenering voorkomen moet worden omdat dit het octaangetal omlaag drukt. Aromaten zijn, net als zwavel, eveneens ongewenst in het eindproduct (Babich & Moulijn, 2003). Diesel bestaat uit een blend van straight run diesel, light cycle oil van de FCC unit, hydrocracker diesel en coker diesel. Ontzwaveling van diesel wordt toegepast op alle raffinaderij streams (Babich & Moulijn, 2003).

Stookolie bestaat uit vacuum destillaten en residuen van verschillende raffinage processen (de Wilde et al, 2007). Het zwavel in deze stookolie kan bij stationaire toepassing (niet in transport) worden verwijderd met rookgasreiniging. Dit kan eventueel ook worden uitgevoerd op grote schepen. Meestal wordt hiervoor CaO gebruikt, dat reageert tot CaSO<sub>4</sub> (gips). Op dat moment hoeft regelgeving met betrekking tot zwavelgehalte minder strikt te zijn (Babich & Moulijn, 2003). Voor wat betreft toepassing van stookolie in stationaire toepassingen<sup>14</sup>, heeft een studie van KBC laten zien dat totale CO<sub>2</sub>-emissies afnemen als een raffinaderij geen stookolie meer produceert, maar dezelfde hoeveelheid light products produceert met behulp van een hydrocracker en de stationaire toepassing, bij gebrek aan stookolie, overschakelt op aardgas. De raffinaderij heeft wel meer CO<sub>2</sub>-emissies, maar produceert geen stookolie meer en vanwege omschakeling naar aardgas wordt op het totaal een emissiereductie waargenomen (zie Figuur 3.4) (Milošević, 2009). Anders gezegd: omschakeling naar aardgas van (stationaire) verbruikers van stookolie is een optie om de extra emissies van de raffinaderijen ten gevolge van hydrocracking weer te reduceren.

---

<sup>13</sup> Olefins of alkenen zijn onverzadigde verbindingen met dubbel koolstofbindingen. Katalysatoren kunnen er voor zorgen dat deze dubbele binding wordt geactiveerd en met waterstof reageert tot een verzadigde verbinding (hydrogenering). Dit leidt tot een slechtere kwaliteit benzine (het octaangetal neemt af) en bovendien wordt er meer waterstof verbruikt, wat financieel ongunstig is. Daarom moet deze reactie zoveel mogelijk onderdrukt worden. Omdat olefins niet gunstig zijn voor de emissies is het maximum gehalte hiervan in benzine wel beperkt tot 18%. Overigens worden er ook katalysatoren toegepast die wel het gehalte olefins terugbrengen, maar gelijktijdig het octaangehalte weten te handhaven of zelfs licht verbeteren.

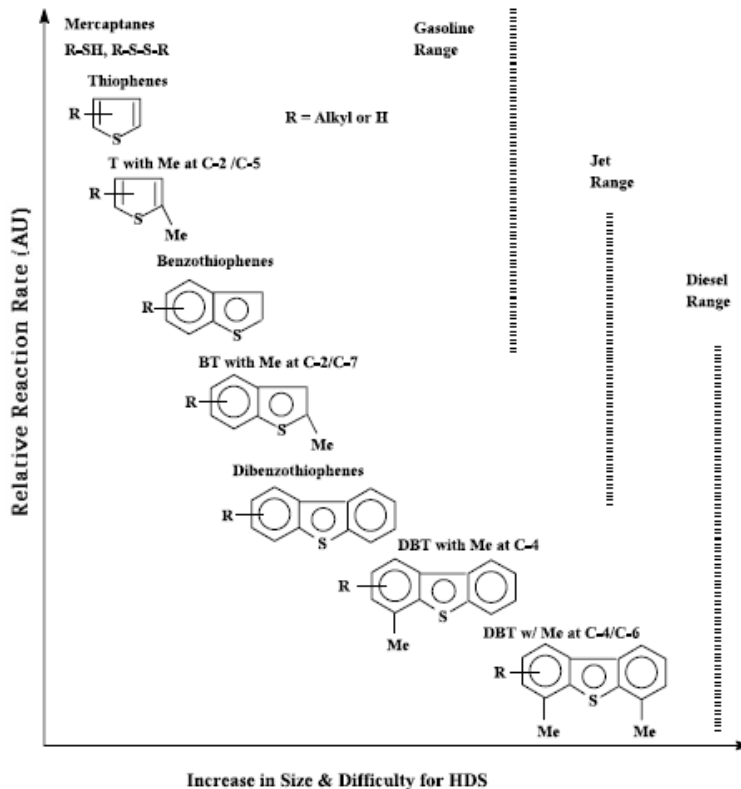
<sup>14</sup> In Nederland wordt nauwelijks nog stookolie gestookt. De stookolie die in de jaren '70 nog in elektriciteitscentrales werd gestookt is daarna vervangen door kolen en gas.



Figuur 3.4 De totale CO<sub>2</sub>-emissies bij verbranding van stookolie (=FO) in een power plant zijn hoger dan in het geval van hydrocracking van stookolie en omschakeling van de power plant op aardgas

Bron: (Milosevic, 2009).

Conventionele ontzwaveling wordt uitgevoerd over CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysatoren, waarbij de zwavelhoudende componenten met waterstof worden omgezet in niet-zwavelhoudende componenten en H<sub>2</sub>S (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003). Dit proces heet hydrodesulfurization (HDS). Daarbij geldt dat lichtere raffinage fracties meer aliphatic organosulfur bevat: mercaptanen, sulfides en disulfides. Deze verbindingen zijn vrij reactief en ontzwaveling is dus redelijk makkelijk. Zwaardere raffinage fracties bevatten veel meer thiophenes en dit ringvormige organosulfur is veel minder reactief en dus moeilijker te ontzavelen (zie ook Figuur 3.5) (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003).



Figuur 3.5 Reactiviteit van verschillende zwavelcomponenten versus de ring-grootte en de positie van alkylgroepen op de ring

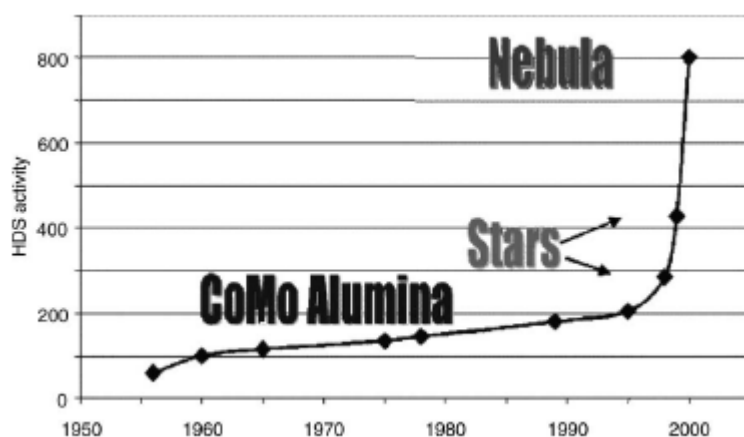
Bron: (Song, 2003).



CoMo katalysatoren zijn relatief weinig actief in de hydrogenering reactie en zijn daarom geschikt voor ontzwaveling van raffinaderij streams waarbij de olefins behouden moeten blijven, zoals FCC naphtha. Omdat daarbij relatief weinig waterstof wordt geconsumeerd, is dit een aantrekkelijke katalysator. NiMo katalysatoren kunnen worden ingezet als naast HDS ook hydrogenering gewenst is (Babich & Moulijn, 2003). Om ontzwaveling via HDS te verbeteren zijn drie mogelijke opties: 1) reactie condities opvoeren naar hogere temperatuur en (waterstof)druk, 2) HDS katalysator verbeteren en 3) reactor verbeteren (Babich & Moulijn, 2003).

Het opvoeren van de reactiecondities naar hogere temperatuur en (waterstof)druk is mogelijk, maar resulteert in meer gehydrogeneerde producten (wat mogelijk ongewenst is, zoals bij olefins), ongewenste nevenreacties en sneller verlies aan katalysatoractiviteit. Mogelijk is ook een investering in de unit noodzakelijk om deze reactiecondities te kunnen weerstaan (Babich & Moulijn, 2003).

Verbeterde katalysatoren zijn reeds commercieel verkrijgbaar: AkzoNobel, nu Albemarle, heeft CoMo STARS en NiMo STARS (= Super Type II Active Reaction Sites) ontwikkeld. Onder standaard HDS condities kan ontzwaveling tot 2-5 ppm worden bereikt, reductie van gehalte aan polyaromaten en verbetering van cetane getal<sup>15</sup> en dichtheid van diesel (zie ook Figuur 3.6) (Babich & Moulijn, 2003; Leliveld & Mayo, 2009; Song, 2003). Ook NEBULA (New BULK Activity) katalysatoren zijn door dezelfde fabrikant ontwikkeld en succesvol toegepast in twee units (zie ook Figuur 3.6) (Babich & Moulijn, 2003; Leliveld & Mayo, 2009; Song, 2003). De waterstofconsumptie van deze katalysatoren is hoger, dan eerder genoemde katalysatoren. Criterion heeft CENTURY, CENTINEL en ASCENT katalysatoren ontwikkeld, waarvan met name voor CENTINEL geclaimd wordt dat deze een superieure activiteit en selectiviteit vertonen (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003; Swain et al, 2005). Chevron en Grace Davison hebben SMART (Sulfur Minimization by ART) katalysatoren ontwikkeld, die een combinatie van Co-Mo en Ni-Mo katalysatoren vormen en geschikt zijn voor diepe ontzwaveling van diesel (Song, 2003).



Figuur 3.6 Ontwikkelde activiteit (arbitraire eenheid) over de laatste 50 jaar van de nieuwe NEBULA en STARS katalysatoren vergeleken met conventionele Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalysatoren

Bron: (Song, 2003).

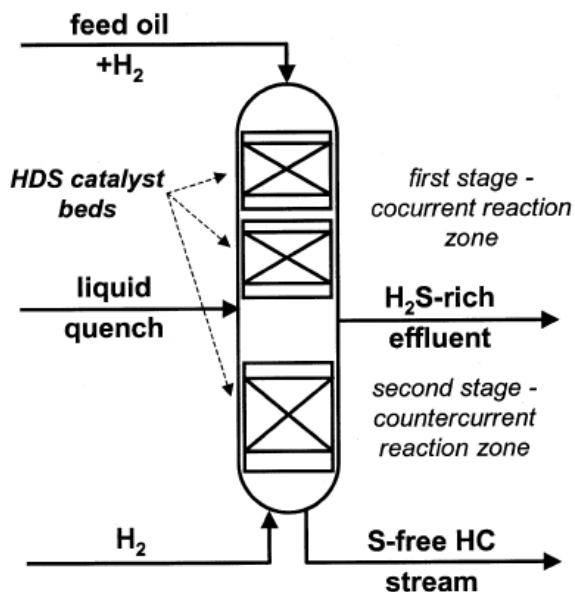
Andere katalysatoren zijn in onderzoeksfase: variaties met platina-metaal, platina/palladium combinaties en verschillende additieven, synthese methoden of verschillende dragermaterialen, zoals amorphous silica-alumina, zirconia of titania (Babich & Moulijn, 2003; Breyse et al, 2008; Song, 2003). Ook de testmethode zelf vormt nog steeds een belangrijk onderdeel van de

<sup>15</sup> Bij benzine wordt de kwaliteit vaak aangeduid met het octaan getal. Bij diesel gebeurt dit met het cetaan getal. Hoe hoger hoe beter.

ontwikkeling (Marafi et al, 2008). Veelbelovende resultaten zijn bereikt en interessante concepten zijn ontwikkeld, bijvoorbeeld de inzet van edelmetaal-katalysatoren voor diepe ontzwaveling van laagzwavelige productstromen, wat laat zien dat ontwikkelingen op dit gebied nog veel kunnen bieden (Babich & Moulijn, 2003; Breyse et al, 2008; Song, 2003). Tot dusverre zijn demonstratie-toepassingen nog niet ontwikkeld (Babich & Moulijn, 2003).

Naast katalysatorontwikkeling is ook reactorontwikkeling optioneel. Conventionele HDS reactoren laten de te ontzwellen feeds en waterstof in dezelfde richting stromen, wat resulteert in een ongunstige  $H_2S$  en  $H_2$  profiel door de reactor. Bij de reactor-uitgang is de  $H_2S$  concentratie het hoogst, wat ontzwaveling van de laatste ppm zwavel hindert. Door het waterstof en de feeds tegengesteld te laten stromen, kan een gunstiger concentratie-profiel door de reactor worden verkregen. Dit wordt commercieel toegepast door SynSat Technology, een combinatie van Criterion's SynSat katalysatoren en ABB Lummus' reactor technologie (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003).

Een processchema is weergegeven in Figuur 3.7. Initieel is er een meestroom van de reactanten, maar in het tweede deel van de reactor is er een tegenstroom van de reactanten. Hierdoor kunnen intrinsiek actieve katalysatoren worden toegepast in het tweede deel, die echter gevoelig zijn voor hoge zwavelconcentraties (bijvoorbeeld edelmetaal gebaseerde katalysatoren). Niet alleen zwavel, maar ook stikstof en aromaten kunnen met deze technologie worden verwijderd, waarbij een zwavelgehalte van 1 ppm en een aromatengehalte van 4 vol-% is gerapporteerd (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003).



Figuur 3.7 *Schema van tegen- en meestroom principe van de reactanten in SynSat Technology*  
Bron: (Babich & Moulijn, 2003).

S-Brane<sup>TM</sup> is een techniek in ontwikkeling die zwavelbevattende componenten in FCC nafta en andere nafta stromen concentreert en zwavelarme nafta door laat stromen. Het zwavelrijke deel van de nafta wordt op deze wijze geconcentreerd en ontzwellend in de HDS unit. Hierdoor wordt de HDS unit maximaal nuttig belast en de nafta die niet door de HDS unit stroomt, behoudt een hoger octaangetal. Een demonstratie plant is ontwikkeld voor deze techniek (White, 2006).

Albemarle Catalysts Company heeft PLEX technologie ontwikkeld, waarbij mixers worden geïnstalleerd in de reactor. Dit kan ook nog achteraf worden uitgevoerd op bestaande eenheden. Hiermee wordt een meer uniforme vloeistof-distributie in de reactor verkregen, waarmee de werking van de katalysator wordt geoptimaliseerd. De auteurs claimen dat het nieuwe van deze

techniek zit in dispersie van de vloeistoffase in de dampfase dat leidt tot optimale warmteoverdracht en stofoverdracht. Resultaten worden niet gerapporteerd (Lee, 2005).

Ebullated bed reactoren zijn ontwikkeld voor ontzwaveling van zware feeds, waarbij vaak snelle katalysator-deactivering plaats vindt door coke vorming op de katalysator. Dit is een fluidized bed reactor die oververhitting voorkomt en een goede mix en lage drukval garandeert. Dit wordt toegepast in het zogeheten T-Star proces bij het Institut Français du Pétrole in Frankrijk (Babich & Moulijn, 2003). Ebullated bed reactoren zijn, al dan niet in combinatie met de nieuwste katalysatortechnologie (Prime HDS technologie), commercieel verder ontwikkeld en beschikbaar door dit instituut en Axens (Axens, 2009; Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003).

Catalytic distillation van de FCC gasoline vormt een doorbraaktechnologie, waarbij destillatie en HDS reactie in een vat wordt uitgevoerd. Deze techniek is geïntroduceerd door CDTech Company. De olefins, die niet mogen reageren, vormen de lichte fractie, terwijl de zwavelhoudende componenten in de zware fractie geconcentreerd zijn. De technologie van CDTech wordt geclaimd 25% goedkoper te zijn dan conventionele HDS (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003). CDTech company heeft deze techniek recent ook gepresenteerd in combinatie met FCC naphtha reforming tot diesel, waarbij ongeveer 10% van deze naphtha wordt omgezet in diesel. Deze verhoogde productie van diesel is aantrekkelijk in Europa (ERTC, 2009).

SulphCo technologie past ultrasoon behandeling toe om zwavelcomponenten te oxideren met behulp van een waterstofperoxide katalysator in een water/brandstof mengsel. Het precieze mechanisme is niet uit de open literatuur op te maken, maar de kosten worden 50% lager geschat t.o.v. een conventionele hydrotreater. Ook is er al een ultrasoon ontzwaveling unit geïnstalleerd bij de IPLOM raffinaderij in Genua, Italië en wordt verdere commerciële ontwikkeling ter hand genomen (Babich & Moulijn, 2003).

*Onderstaande technologieën omvatten, net als een aantal eerder besproken technologieën, nieuwe ontzwavelingsconcepten. De ontwikkelingsfase is geheel onbekend of is niet verder gekomen dan de onderzoeksfase.*

Ontzwaveling op basis van extractie is gebaseerd op het principe dat organosulfur verbindingen beter oplosbaar zijn dan koolwaterstoffen in bepaalde oplosmiddelen. Het GT-DeSulf<sup>SM</sup> proces is daarvan een voorbeeld: organosulfur verbindingen en aromaten worden uit FCC naphtha geëxtraheerd tijdens destillatie. Het oplosmiddel wordt gerecycled. Hoewel dit proces rendabel is, wordt de efficiëntie van deze ontzwavelingsmethode beperkt door oplosbaarheid. Onderzoek en ontwikkelingen zouden deze problemen het hoofd kunnen bieden (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003).

Olefinic alkylation of thiophenic sulfur (OATS) technologie is nog in de onderzoeksfase: thiophenes worden gereageerd met olefins tot zwaardere componenten, die tijdens destillatie makkelijker te scheiden zijn en in de zware naphtha terechtkomen. Het voordeel is dat deze nafta stroom toch ontzwaveld moet worden en de lichte nafta stroom vanwege de aanwezigheid van olefins bij voorkeur niet ontzwaveld wordt (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003).

Een combinatie van conversie en extractie is ontwikkeld in 1996 bij Petro Star Inc, waarbij de brandstof wordt gemengd met een oxidant. Op lab-schaal is op die manier straight-run diesel met 4200 ppm zwavel behandeld tot <10 ppm. De prijs van de oxidant is nog vrij hoog en ook dient de zwavelrijke productstroom een nuttige toepassing krijgen (Babich & Moulijn, 2003). Een dergelijk principe is ook ontwikkeld door UniPure die gebruik maakt van een oxidatie katalysator (Babich & Moulijn, 2003).

Fotochemische oxidatie van zwavelhoudende componenten wordt ook onderzocht. De geoxideerde zwavelverbindingen zouden dan eveneens met behulp van extractie verwijderd kunnen worden. Deze techniek is nog echter ver van industriële toepassing (Babich & Moulijn, 2003).

Zwavelverbindingen kunnen ook reageren met zogeheten charge-transfer complexen, die onoplosbaar zijn. Daarmee precipiteer je de zwavelverbindingen. Helaas is de efficiëntie tot nu toe erg laag: 20% verwijdering (Babich & Moulijn, 2003).

Ontzwaveling op basis van adsorptie is in het verleden onderzocht, zoals de IRVAD technologie bij Black and Veatch Pritchard company. Problematisch blijft de adsorptiecapaciteit en de affiniteit van de zwavelverbindingen voor het sorbent. Ook resulteert dit alleen maar in concentratie van de zwavelverbindingen, die later in het proces verder ontzwaveld zal moeten worden. Dit gecombineerd met nieuwe, strengere regelgeving met betrekking tot zwavelgehalte heeft geleid tot andere prioriteiten en het onderzoek is stopgezet (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003). Phillips S Zorb ontzwaveling technologie bestaat uit behandeling van de zwavel componenten met waterstof, waarbij het zwavel in elementaire vorm wordt geadsorbeerd op een sorbent. Omdat de moleculaire structuur verder vrijwel onaangetast blijft, is de waterstofconsumptie beperkter dan bij conventionele HDS. Dit is dus vooral interessant voor raffinaderijstromen waarbij de olefins intact moeten blijven. Voor verwijdering van aromaten is deze techniek dus minder geschikt (Babich & Moulijn, 2003; Song, 2003).

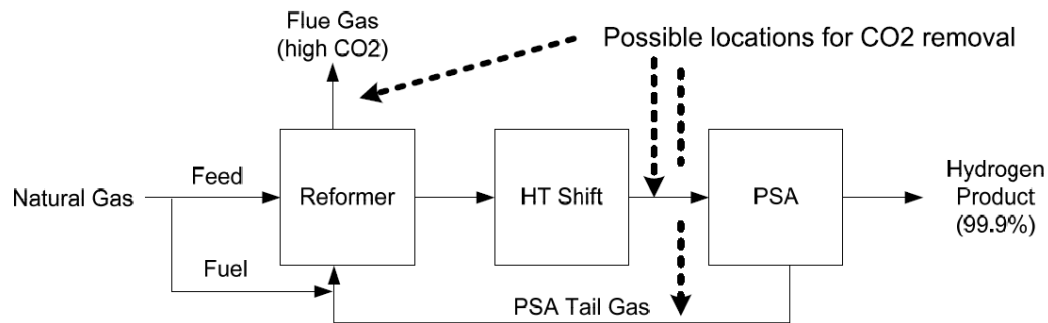
In het algemeen geldt dat het goedkoper en efficiënter is om ontzwaveling zoveel mogelijk geïntegreerd uit te voeren, zoals bijvoorbeeld catalytic distillation (Babich & Moulijn, 2003; Szklo & Schaeffer, 2007). In dit verband is goed om de opties ‘whole crude hydrotreatment’ te noemen: er zijn bedrijven die de mogelijkheid onderzoeken om aardolie voor destillatie te ontzavelen. Tot dusver is ‘whole crude hydrotreatment’ nog geen commercieel bewezen techniek (Stockle & Knight, 2009).

### 3.9 Waterstofproductie

Voor diepe ontzwaveling is veel waterstofgas nodig, helemaal als de ruwe aardolie aanzienlijk heavy en sour is. De productie van waterstof kan uitbesteed worden en Air Products is een bedrijf die de productie en levering van waterstof faciliteert. Een overzicht van hun waterstofplants laat zien dat hun eigen technologie-ontwikkeling heeft geleid tot verbeterde concepten, zoals Large Scale Vortex branders met lage NO<sub>x</sub>-uitstoot. De plant in Pernis is ontwikkeld in 1994 in van origine een ammoniakfabriek uit de jaren '60 (Patel & Baade, 2007). Modernere concepten zijn sinds die tijd ontwikkeld en kunnen worden toegepast (Patel & Baade, 2007; Rostrup-Nielsen, 2005). In dit verband is het belangrijk de mogelijkheden en ontwikkelingen van membraantechnologie te noemen: verschillende leveranciers leveren membraantechnologie om waterstof terug te winnen, zoals Air Liquide, Air Products en UOP (Kubek et al, 1996; Szklo & Schaeffer, 2007). Terugwinning van waterstof levert niet alleen zuiver waterstof op, maar ook een geconcentreerde CO<sub>2</sub> stroom, welke relatief geschikt is voor CO<sub>2</sub> afvang en opslag. Prestatie en kosten van membranen is onderwerp van onderzoek en verdere ontwikkeling van deze techniek is gewenst om de efficiëntie en prijs verder aantrekkelijk te maken (Brinkman, 2009; Iaquaniello et al, 2008; Peramanu et al, 1999; Szklo & Schaeffer, 2007).

Met betrekking tot CO<sub>2</sub> afvang en opslag (CCS) heeft studie van Fluor B.V. laten zien dat (partiële) afvang van CO<sub>2</sub> voor transport en opslag het goedkoopste in de waterstofplant uitgevoerd kan worden (Baars et al, 2009). Enkele geschikte locaties in de waterstofplant zijn weergegeven in Figuur 3.8, waarbij partiële verwijdering (50-60%) van CO<sub>2</sub> de goedkoopste optie is. Verwijdering van CO<sub>2</sub> uit rookgas is het duurst (Baars et al, 2009). In Tabel 3.4 is een overzicht gegeven van berekende kosten door (Baars et al, 2009). Deze kosten per ton CO<sub>2</sub> hangen sterk af van de raffinaderijconfiguratie en de hoeveelheid waterstof die voor de betreffende raffinaderijconfiguratie wordt geproduceerd. Bij een hydrocracker + coker configuratie is de prijs per ton CO<sub>2</sub> door de relatief hoge waterstofproductie, waar veel CO<sub>2</sub> kan worden afgevangen, het goedkoopst en wordt hier als “base” gedefinieerd (30-35\$ per ton CO<sub>2</sub> (Baars et al, 2009)). Dit is wel een sterk vereenvoudigde benadering, zeker gezien het huidige CO<sub>2</sub>-emissiehandelssysteem waarin de sector zich bevindt. Wel kan worden geconcludeerd dat een hoger energiegebruik ten

gevolge van diepere ontzwaveling en hogere waterstofproductie, niet noodzakelijk tot hogere CO<sub>2</sub>-emissies hoeft te leiden, indien CCS kan worden toegepast.



Figuur 3.8 Mogelijke locaties voor (partiële: 50-60%) verwijdering van CO<sub>2</sub> bij een moderne waterstofplant

Bron: (Baars et al, 2009).

Tabel 3.4 Oriëntatie kostenverdeling bij 20% CO<sub>2</sub> verwijdering

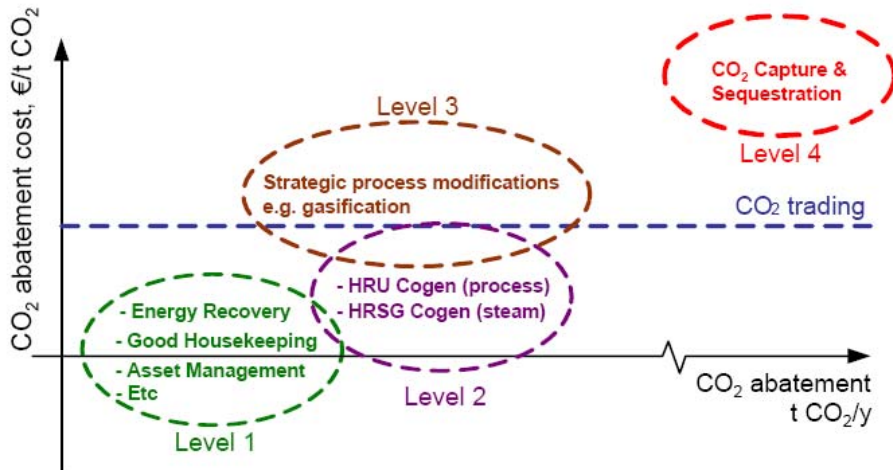
Type raffinaderij	Hydro-skimming	FCC + Visbreaker	Hydro cracker+ Visbreaker	FCC+Coker	Hydro cracker+ Coker
CO <sub>2</sub> uncontrolled (kton/day)	1,5	4,2	4,4	5,4	5,5
CO <sub>2</sub> removed from H <sub>2</sub> plant process gas (kton/day)	0	0,23	0,77	0,49	1,2
CO <sub>2</sub> removed from flue gas (kton/day)	0,45	0,92	0,30	0,95	0
Ton CO <sub>2</sub> produced/ton liquid output	0,10	0,19	0,18	0,22	0,21
\$ / ton CO <sub>2</sub> avoided	± 4,2 x BASE	± 2,9 x BASE	± 1,8 x BASE	± 2,6 x BASE	BASE (30-35 \$)

Bron: (Baars et al, 2009).

Assumptions:

- Additional cost of natural gas imports at 7 \$/GJ.
- Capex annualized using 10% discount and 20 year life.
- 10 MTA refinery processing Urals.

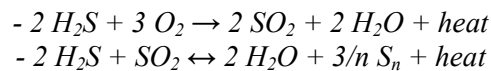
Met betrekking tot kosten van CCS heeft studie van Jacobs Consultancy laten zien dat CCS een dure techniek is t.o.v. andere technologieën (Whittaker, 2009). Een algemeen geschetst beeld door Jacobs Consultancy staat weergegeven in Figuur 3.9 (Whittaker, 2009), hoewel onduidelijk is in hoeverre mate kostendifferentiatie ten gevolge van de eerder besproken raffinaderijconfiguratie is meegenomen in deze figuur. Of met goedkopere opties kan worden volstaan, hangt natuurlijk wel af van de gewenste emissiereductie en van de mate waarin de opties op dit moment al toegepast worden. De afweging van opties op bedrijfsniveau is vaak breder dan de kosteneffectiviteit. Opties die eenvoudig te implementeren zijn en de procesgang niet beïnvloeden hebben al snel de voorkeur. Ook wordt bij energiebesparing nog vaak uitgegaan van een noodzakelijke (korte) terugverdientijd. In deze berekening zou ook de CO<sub>2</sub>-emissie een prijs moeten hebben, maar hierbij moet wel vermeld worden dat het effect van de CO<sub>2</sub>-prijs op dit moment nog kleiner is dan de verschillen die zich in de energieprijzen kunnen voordoen. Op dit moment wordt er op verschillende plaatsen in de wereld al CCS ingezet voor Enhanced Oil Recovery (EOR), een techniek waardoor toch olie kan worden gewonnen van moeilijk winbare of uitgeputte bronnen (Ferguson, 2010). De in het olieveld geïnjecteerde CO<sub>2</sub> drukt hierbij de olie die niet meer wil stromen alsnog naar de winningsput toe. Door de additionele winning van fossiele bronnen door EOR wordt wel een deel van de CO<sub>2</sub>-reductie teniet gedaan. Afhankelijk van de configuratie laten berekeningen zien dat 10 tot 90% CO<sub>2</sub>-emissiereductie kan worden gerealiseerd in combinatie met EOR (Ferguson, 2010).



Figuur 3.9 *Relatieve kosten van CCS t.o.v. andere technologieën*  
Bron: (Whittaker, 2009).

### 3.10 Zwavel emissies

Zwavel is een belangrijke verontreiniging in olie. Met behulp van Hydrodesulfurization wordt zwavel verwijderd en omgezet in  $H_2S$ .  $H_2S$  wordt meestal verzameld in een amine gebaseerde oplossing. Door de amine oplossing te strippen, wordt een geconcentreerde, zwavel-houdende gasstroom gecreëerd. Deze gasstroom wordt behandeld in een Claus-plant waarbij ongeveer 97% van het zwavel wordt teruggewonnen als elementair zwavel (Stern et al, 2000). Dit proces is in de jaren '90 verbeterd tot het SuperClaus proces (Lagas et al, 1987), resulterend in een rendement van 99.3-99.5% (Borsboom & Lagas, 1999). Tijdens het Claus-proces wordt  $H_2S$  als volgt omgezet in zwavel (Eow, 2002):



Waarbij n de gemiddelde moleculaire samenstelling is van het zwavel-product (n= 2, 8 of meer) (Eow, 2002). Om 99.5-99.9% van het zwavel terug te winnen (inclusief Claus-zwavel), zijn er een paar opties. Een optie is de Claus Tail-Gas Unit (Nagpal, 2010). Een evaluatie van de BREF (Reference document on Best Available Technologies) van raffinaderijen door CONCAWE laat een overzicht zien van zwavelverwijderingrendementen. Het is mogelijk om met Claus TGUs tot 99.99% van het zwavel te verwijderen (CONCAWE, 2009). Voorbeelden van Claus TGUs zijn het Shell Claus Off-Gas Treating (SCOT) Process, Beavon Process en Wellman-Lord Proces. Het SCOT-proces wordt daarbij gezien als het meest betrouwbare en flexibele proces (Eow, 2002). Al meer dan 400 SCOT-plants zijn reeds gebouwd en meerdere zijn in aanbouw (Nagpal, 2010). Een groot nadeel hiervan zijn de hoge kosten: de investeringskosten zijn ongeveer gelijk aan een Claus-plant. Optimalisatie in het ontwerp zou de kosten kunnen reduceren tot 75-85% van de Claus-plant (Eow, 2002). Andere methoden om zwavel te verwijderen, met name als  $SO_x$ , is een reactie met alkali of aardalkali metalen tot metaalsulfaat. Dit leidt wel tot grote hoeveelheden sulfaat-afval. Een alternatief is de omzetting tot zwavelzuur, maar het Claus-proces wordt veruit het meest toegepast (Eow, 2002).

De omzetting tot zwavelzuur kan een aantrekkelijk alternatief zijn: het Wet Gas Sulfuric Acid (WSA)-proces van Haldor Topsoe is daarvan een goed voorbeeld. Dit proces is inzetbaar als alternatief voor het Claus-proces, maar kan ook worden ingezet als Claus TGU. Zeker bij interne recycling van zwavelzuur of een nabijgelegen afzetmarkt voor zwavelzuur is dit interessant, omdat het proces een lagere investering vereist dan bijvoorbeeld het SCOT-proces. Succesvolle

implementatie van het WSA-proces als Claus TGU, waarmee een totaal verwijderingsrendement wordt behaald van 99.9%, is beschreven in (Laursen & Karavanov, 2006).

Hoewel er geen verwijderingsrendement wordt genoemd, heeft DuPont ook de nodige technologieën ontwikkeld voor het afvangen en verwijderen van zwavelhoudende componenten (Cavalcà et al, 2007). Samen met Veolia Water heeft DuPont Belco<sup>®</sup> technologie geïntegreerd en biedt de scrubber (verwijderingsrendement SO<sub>2</sub> van 98%) en verdere verwerking tot commercieel gips aan onder de bedrijfsnaam DV Clean Technologies (Palfrey & Goff, 2009). Een recente publicatie laat zien dat gelijktijdige verwijdering van H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> ook uitgevoerd kan worden met behulp van katalytische adsorptie op een nikkeloxide katalysator. Het geadsorbeerde zwavel kan tijdens de regeneratie weer worden omgezet in SO<sub>2</sub>, wat weer terug naar de Claus-reactor kan worden geleid (Schmidt et al, 2009).

### 3.11 Afval

Tijdens olieraffinage ontstaat diwaterstofsulfide (H<sub>2</sub>S) en ammoniak (NH<sub>3</sub>), met name tijdens het kraken. Deze verontreinigingen kunnen worden verwijderd door te scrubben met water of stoom, wat resulteert in sour (zuur) water. In sour water kunnen ook koolwaterstoffen als vervuiling aanwezig zijn. Sour water wordt behandeld in een sour water stripper en het resulterende afvalwater in een waste water treater (Sujo-Nava et al, 2009). Een studie toonde aan dat binnen een raffinaderij een aantal proces eenheden kan worden geclusterd, waardoor waswater gedeeltelijk kan worden hergebruikt. Daarmee kan 83% vers water worden bespaard en 52% van de energie gerelateerd aan het rondpompen en warmtevraag voor het scrubben (Sujo-Nava et al, 2009).

In Linde Technology staat beschreven hoe in een Duitse raffinaderij het afvalwater, dat vrij rijk is aan ammoniak en koolwaterstof, effectiever belucht kon worden. Koolwaterstoffen worden met een chemische behandeling uitgevlokt. Ammoniak wordt verwijderd met behulp van bacteriën, die dankzij hun SOLVOX<sup>®</sup> technologie beter belucht worden, namelijk vanaf de bodem van de bak. Deze methode resulteerde in een effectieve werking van de bacteriën en bleek relatief goedkoop (Becker, 2006).

Het schoonmaken van tanks, pijpleidingen, pompen, warmtewisselaars etc. en het eventueel daarbij ontstane afval dient op correcte wijze te worden uitgevoerd. In een publicatie wordt een schoonmaakmethode van met name warmtewisselaars en pijpen besproken waarbij de gewonnen koolwaterstoffen terug naar het raffinageproces kan worden gevoerd en afvalwater op de raffinaderij zelf kan worden behandeld (Barber, 2007). Een ander artikel bespreekt verschillende concepten voor het reinigen van met name tanks en pompen (Harrington, 2001).

### 3.12 Andere studies naar energiebesparing en CO<sub>2</sub>-reductie in de raffinage-industrie

De VNPI heeft een rapportage uitgebracht van een studie uitgevoerd door consultants van KBC. Zij hebben de Nederlandse raffinaderijen aan de hand van een zelf-ontwikkelde benchmark geanalyseerd. De Nederlandse raffinaderijen zijn energie-efficiënter (168%, gemeten op KBC's "Best technology" index) dan het gemiddelde van de EU (180%, gemeten op KBC's "Best technology" index). KBC heeft berekend dat gemiddeld 13% energie-efficiëntieverbetering kan worden gerealiseerd door investeringen met een simple payback time van 5 jaar. De individuele raffinaderijen variëren daarbij van 10% tot 26% energie-efficiëntieverbetering. Daarbij is in ieder geval het volgende meegenomen (KBC, 2008):

- WKK implementatie.
- Optimalisatie Steam & Power systems, ook (warmte)verlies.
- Proces modificaties (met uitzondering van Shell en ExxonMobil).

Stadsverwarming is niet meegenomen in deze studie, maar wordt wel genoemd als een aanzienlijke potentiële energiebesparingsmogelijkheid voor nuttige toepassing van restwarmte. KBC merkt op dat in hun optiek retrofits van bestaande proceseenheden niet kunnen leiden tot het behalen van een score van 100% op de Best Technology benchmark (KBC, 2008).

In het kader van het SERPEC-CC project zijn door Ecofys samen met IPTS CO<sub>2</sub>-reductiemogelijkheden voor de Europese raffinagesector in kaart gebracht (Overgaag et al, 2009). Met 3000 PJ verbruiken de raffinaderijen 18% van de totale industriële energieconsumptie. De genoemd verbeteringen zijn:

- Betere procesbeheersing waarbij ook de energieopwekking betrokken is: Verwachtingen bij integrale toepassing in een Amerikaanse raffinaderij: 2-8% besparing.
- Proces integratie: 20-30% besparing mogelijk op basis van pinch analyses, waarvan 10-15% economisch rendabel.
- Stoom opwekking: meer aandacht voor toepassing, efficiënte opwekking en beperking warmte verliezen.
- Stoom distributie: door wijzigingen van installaties wordt het distributienetwerk minder optimaal. Door te grote of te kleine (of ongebruikte) leidingen kan onnodig verlies optreden. Ook blijkt gemiddeld 15% van de condensatie afvoeren stuk te zijn.
- Efficiency elektrische aandrijving. Bijvoorbeeld door een pomp niet te regelen door een afsluiter dicht te draaien, maar door minder elektriciteit naar de motor te sturen.
- Minder affakkelen door fakkelsystemen die minder brandstof vragen en het installeren van compressoren om gas dat (plotseling) over is in gasopslagtanks te pompen.
- Terugwinnen van compressie energie na processen die onder druk werken.
- Optimalisatie van het waterstof gebruik. Niet alleen bij de waterstofvraag, maar ook bij de terugwinning en de zuivering.
- Advanced Distillation bijvoorbeeld via Progressive Crude Distillation.

De studie geeft ook aan wat het besparingspotentieel voor de hele EU-27 is en specifiek voor de diverse landen inclusief een schatting voor Nederland. De resultaten voor de EU-27 en Nederland zijn zichtbaar in Tabel 3.5, waarbij ook een totaal is toegevoegd. Bij de optie voor elektrische aandrijving is verondersteld dat dit 13% van het energieverbruik van de raffinaderijen betreft; ook is het totaal gecorrigeerd voor overlap. Uiteindelijk ligt er voor de Nederlandse raffinage industrie volgens deze studie (Overgaag et al, 2009) nog een besparingspotentieel van 20%. Het grootste deel hiervan ligt bij procesintegratie en geavanceerde destillatie.

Tabel 3.5 *Besparingsmogelijkheden volgens Ecofys*

Besparingsoptie	EU-27 potentieel in [%]	Range	Heeft betrekking op	Terug verdiëntijd	NL potentieel in [%]
Proces control	4	0-4	Overall CDU, VDU,	1,5	2
Proces Integration	11	0-12	FCC etc.	3,5	8
Steam Generation	3	0-6	Steam	2	1
Steam Distribution	4	0-8	Steam	1,2	1
Efficient Drives	2	0-3	Overall	3	2
Flare gas recovery	2	0-2	Overall	2	1
Power Recovery	1	0-2	FCC, HC	4	0
Hydrogen Optimization	1	0-6	Hydrogen CDU, VDU,	2,5	0
Advanced Distillation	9	0-15	FCC etc.	6	7
<b>Total</b>	<b>32</b>				<b>20</b>

Bron: (Overgaag et al, 2009).



In het kader van het optiedocument (Daniëls & Farla, 2006) zijn ook diverse opties uitgewerkt. Een overzicht van de CO<sub>2</sub>-reductieopties staan in Tabel 3.6. Het bepaalde effect van de opties hangt af van het gekozen referentiebeeld. In dit geval kan het totale effect vergeleken worden met een scenario-emissie van de sector van 15,4 Mton in 2020. Sinds 2006 is er wel het nodige gebeurd, zoals de economische crisis en de afspraak over het lagere zwavelgehalte van bunkerbrandstoffen. Een nieuwe versie van de opties is nog niet gereed. Duidelijk is dat een aantal opties ook in de voorgaande paragrafen aan de orde zijn gekomen. Het energiebesparingspotentieel in de opties (verbetering energiehuishouding raffinaderijen en verbetering raffinageproces) lijkt met maximaal 12% lager dan in de meer recente Ecofys studie. In het scenariobeeld is echter al een zekere 'autonome' besparing verwerkt, dat het effect van beide opties al verminderd heeft. CO<sub>2</sub>-opslag is de enige optie die altijd geld kost. De andere opties zijn in principe voor de raffinagesector rendabel. De rentabiliteit is wel afhankelijk van de exacte hoogte van de energieprijzen. In het optiedocument zijn ook opties uitgewerkt die zich richten op de SO<sub>2</sub>-, NO<sub>x</sub>- en NMVOS-emissies van de sector.

Tabel 3.6 *CO<sub>2</sub>-reductieopties in het optiedocument*

Optie	CO <sub>2</sub> -reductie in 2020 [Mton/jr]
CO <sub>2</sub> opslag bij de raffinaderijen	1 - 2,3
Meer CO <sub>2</sub> -levering aan de glastuinbouw	0,1 - 0,3
Procesgeïntegreerde WKK	0,4 - 1,6
Verbetering energiehuishouding raffinaderijen	0,2 - 0,5
Verbeteringen raffinaderijproces	0,1 - 1,3
Totaal te bereiken	1.8 - 6,0

Een vertaling van de in dit rapport genoemde mogelijkheden, naar het niveau van opties valt buiten de scope van dit project. Dit vergt eerst een analyse van wat nu in de sector aanwezig is en wat als autonome ontwikkeling in scenarioberekeningen is meegenomen. Bij een herziening van de opties of een uitbreiding van het optiedocument naar 2030, levert dit rapport nuttige aanknopingspunten. Dit rapport maakt in ieder geval duidelijk dat er op langere termijn meer mogelijk is dan het optiedocument aangeeft.

## 4. Nieuwe/andere raffinage concepten

Volgens N.Y. Chen zou de raffinage zich moeten richten op raffinaderij configuraties die mogelijke problemen vanaf het begin oplossen. Enkele sleutel technologieën zijn (Chen, 2001):

- Een destillatiemethode die voorkomt dat metalen (nikkel en vanadium) richting de (katalytische) proces eenheden gaan.
- Een thermisch proces dat metaal-verontreinigde (zware) olie behandelt.
- Een technologie die coke omzet in  $H_2$ , CO,  $H_2S$ ,  $NH_3$  en nikkel en vanadium oxides (vergas-ser).
- Een nieuwe hydrogeneringskatalysator die feeds verzadigt met waterstof en zwavel en stikstof verontreinigingen verwijdert (zie ook Figuur 4.1).

Een grote rol kent Chen toe aan de FCC unit (Chen, 2001), maar zoals eerder opgemerkt in de paragrafen 3.5 en 3.7, is het binnen de EU logischer om juist een Hydrocracker zwaarder in te zetten en aan de FCC unit een minder grote rol te bedelen. Om olefins productie te maximaliseren, is het gewenst om de FCC feed maximaal te verzadigen met waterstof tot 1:1  $H_2/C$  molaire verhouding, waarbij ook verontreinigingen maximaal worden verwijderd. De olefins worden verder opgewaarderd door nieuwe technieken, zoals olefin isomerization, oligomerization (bijvoorbeeld Mobil Olefin to Gasoline and Distillate) en hydration/etherification (Chen, 2001). Door de thermische processen worden de metaalverontreinigingen geconcentreerd en kunnen deze verhandeld worden als metaal oxide bijproduct, in plaats van behandeling als chemisch afval (Chen, 2001). De coke van de fluid coker wordt vergast met stoom en zuurstof om waterstof te produceren voor de hydroprocessing units. Omdat waterstof wordt geproduceerd met behulp van coke vergassing, is de benodigde capaciteit van de waterstofplant nog maar een kwart van huidige raffinaderijen (Chen, 2001). Delayed coking produceert coke wat gezien kan worden als giftig afval. Vooruitlopend op toekomstige milieu regelgeving is het uitfaseren van delayed coking processing en HF isobutane alkylation gewenst, zie ook Paragraaf 3.6 (Chen, 2001). Onderzoek zou zich moeten richten op de ontwikkeling van gasscheidingstechnieken, zoals membranen (energie-efficiënte scheiding van lichte olefins met lichte paraffinen), residu upgrading en olefin upgrading (Chen, 2001). Een conservatieve inschatting van Chen is dat, vergeleken met een conventionele start-up raffinaderij, de proceskosten van een dergelijke raffinaderij 11% hoger zijn (exclusief milieukosten), maar wel winstgevender is, vanwege de waardevollere producten en de afwezigheid van de alkylation unit met inkoop van isobutaan (Chen, 2001). Integratie van raffinaderij faciliteiten en petrochemische industrie is goed mogelijk met een vergassingsinstallatie. In Figuur 4.2 zijn verschillende productstromen voor een vergasser weergegeven met hun mogelijke doeleinden. Door op deze wijze nieuwe milieuregelgeving tegemoet te treden, worden niet alleen transportbrandstoffen zonder verontreinigingen geproduceerd, maar ook petrochemicaliën en syngas-to-liquids geproduceerd als bijproduct van vergassing (Chen, 2001).

Sterke nadruk op vergassing van residuen als de oplossing om aan nieuwe regelgeving te voldoen, vindt meer navolging (Kamienski et al, 2008; Sadhukhan & Zhu, 2002; Zuideveld & Wolff, 2006). Deze techniek, die zeker niet nieuw is, produceert geen coke meer (Kamienski et al, 2008). Kamienski et al. beschrijft uitvoerig de Flexicoking techniek, de vergassingstechniek die in de Rotterdamse ExxonMobil raffinaderij al jarenlang wordt toegepast. Gegeneerd Flexicokergas wordt hier ingezet als brandstof in plaats van de productie van waterstof en/of syngas (Kamienski et al, 2008). Flexicoking is commercieel interessant, met name op locaties waar gas relatief duur is en de vraag naar schone brandstoffen groot (Kamienski et al, 2008). Ook bij het voldoen aan de 2020 eisen voor scheepsbrandstoffen komt flexicoking als interessante optie naar voren (de Wilde et al, 2007). Integratie van de vergassingsinstallatie in de raffinaderij voor de (co)-productie van stoom en elektriciteit wordt, ondanks hoge investeringskos-



## 5. Productie van biobrandstoffen

Op dit moment staat het gebruik van biobrandstoffen in de transportsector en in de raffinaderijen sterk in de belangstelling. De Europese Unie heeft eind 2008 hierover een aantal besluiten genomen. De duurzame energie richtlijn van de EU verplicht 10% biobrandstoffen in de transportsector in 2020 (EU, 2009a) en de richtlijn voor de brandstofkwaliteit van transportbrandstoffen streeft naar een CO<sub>2</sub>eq-reductie door middel van het gebruik van biobrandstoffen in de transportsector van 6% (EU, 2009b) in 2020. Globaal komen beide percentages bij elkaar in de buurt. Er zijn nog wel een aantal extra bepalingen opgenomen die het feitelijke aandeel wat zouden kunnen verlagen. De brandstofkwaliteitsrichtlijn geeft verder aan dat over de hele productieketen van transportbrandstoffen de CO<sub>2</sub>eq-reductie in 2020 op 10% uit moet komen. Dit betekent dat aanvullend op de genoemde 6% door biobrandstoffen de raffinagesector ook gebruik moet/kan maken van emissiereductie bij de aardolie winning, energiebesparing bij het raffinageproces of ondergrondse CO<sub>2</sub>-opslag. Ook verhoging van het aandeel biobrandstoffen kan hierbij een optie zijn.

Op dit moment worden biobrandstoffen vooral bij benzine en diesel gemengd, namelijk bioethanol in benzine en fatty acid methyl ester (FAME) in diesel. Er zijn echter wel beperkingen aan de mate waarin biobrandstof bijgemengd kan worden, afhankelijk van de eigenschappen en stabiliteit van biobrandstoffen. Daarom wordt er ook gewerkt aan het opzetten van een distributiekanaal voor vrijwel pure biobrandstoffen, maar dit heeft nog geen hoge vlucht genomen. Een optie voor de olieleveranciers is om niet alleen te kiezen voor het bijmengen van biobrandstof bij het eindproduct, maar ook om biobrandstoffen op te nemen in het raffinageproces en op zodanige kwaliteit te brengen dat er geen bijmengbeperkingen zijn, zoals NExBTL. Op beide mogelijkheden wordt in dit Hoofdstuk ingegaan.

### *Bioethanol*

Bioethanol kan worden geproduceerd op basis van vergisting van suiker/zetmeel-rijke gewassen en op basis van vergisting van lignocellulose (bijvoorbeeld restproducten van gewassen) (Huang et al, 2008). Het eerste proces wordt op grote schaal toegepast, bijvoorbeeld bij Crop Energies AG in Zeitz, Duitsland (capaciteit 2008: 360,000 m<sup>3</sup>) (de Jong et al, 2009). Echter ook van het tweede proces zijn (demonstratie) plants ontwikkeld, waarbij het product mag worden verkocht als 2e generatie biobrandstof (de Jong et al, 2009). Drogen (dehydration) van ethanol tot anhydrous ethanol wordt veelvuldig toegepast (de Jong et al, 2009; Huang et al, 2008). Recent onderzoek wijst echter uit dat dit niet altijd noodzakelijk is en dat hydrous ethanol (96% zuiver) ook gebruikt kan worden in een blend met benzine (Keuken, 2009). Een blend tot 15% (hE15) kan bij veel auto's probleemloos worden toegepast en resulteert in vergelijking met dezelfde blends met anhydrous ethanol zelfs in een hoger rendement en een schonere motor. Verdere toepassing en acceptatie van deze brandstof is gewenst, indien verdere implementatie van hE15 gewenst is (Keuken, 2009). Wel moet worden opgemerkt dat de dampspanning van benzine toeneemt door het toevoegen van (bio)ethanol, wat met name voor zomerbenzine kan resulteren in groot overschot van het eveneens vluchtige normaal butaan (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) dat gewoonlijk wordt bijgemengd (Spieksma, 2009).

Een andere mogelijkheid om bioethanol in benzine te verwerken, is door het als grondstof voor ETBE (ethyl tert-butyl ether) te gebruiken. Dit kan het huidige MTBE vervangen dat als "loodvervanger" of octaan verbeteraar wordt toegevoegd (Mozaffarian, 2009b). Momenteel wordt volgens het Department of Energy in de Verenigde Staten MTBE verboden in delen van de Verenigde Staten in verband met mogelijke verontreiniging van grondwater (California Air Resources Board, 2010). Een mogelijke vervanger van MTBE is ETBE.

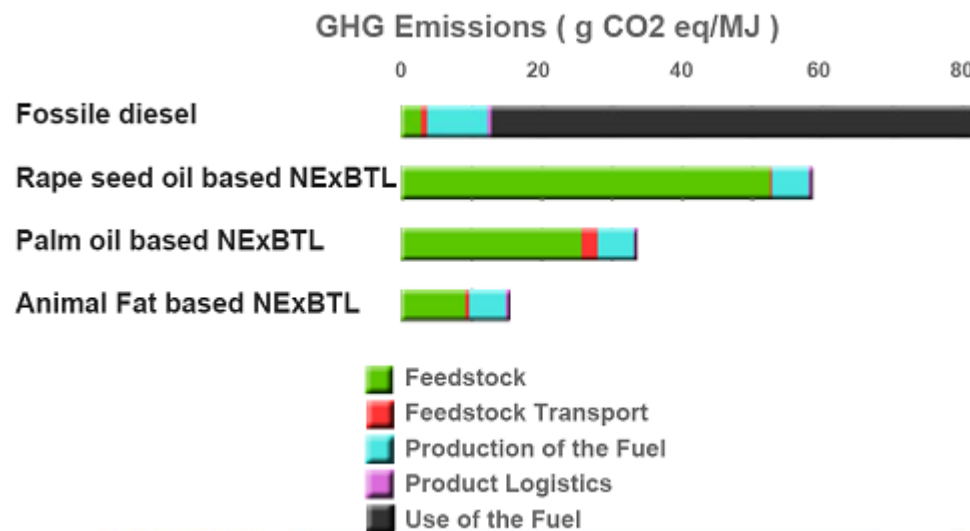
### *Biodiesel – FAME*

Esterificatie van plantaardige olie met methanol (of eventueel ethanol) resulteert in FAME: fatty acid methyl ester (Basha et al, 2009; Singh & Singh, 2010). Deze esters kunnen bij diesel worden geblend om een zekere partitie biobrandstof te verkrijgen. Het gebruik van FAME kent echter ook enkele praktische nadelen, zoals instabiliteit van de blends tijdens koud weer, degradatie van de brandstof tijdens langdurige opslag en lagere energiedichtheid (Singh & Singh, 2010).

### *Biodiesel - NExBTL*

Neste Oil is wereldleider qua productie van hernieuwbare diesel en werkt momenteel aan de bouw van een biodiesel raffinaderij in Rotterdam. In tegenstelling tot FAME, dat ontstaat uit esterificatie van (plantaardige) olie, wordt voor de productie van NExBTL hydrotreatment op (plantaardige) olie toegepast (Honkanen, 2009). Hierdoor ontstaan paraffinen, die aanzienlijk stabiel zijn en een vergelijkbare kwaliteit hebben als diesel van fossiele oorsprong. Dit leidt tot meer gebruiksgemak van de brandstof en het bestaande wagenpark hoeft ook bij hogere bijmengpercentages niet te worden aangepast. De vermeden uitstoot van broeikasgassen voor enkele plantaardige oliën staat in Figuur 5.1 (Honkanen, 2009). In een ander artikel wordt gesteld dat, afhankelijk van de biomassa-bron, 0,5-1,5 kg CO<sub>2</sub> wordt geëmitteerd per kg diesel, terwijl voor het conventionele productieproces 3,8 kg CO<sub>2</sub> wordt geëmitteerd per kg diesel (Anon, 2006). Toelichting op de berekeningsmethode van deze levenscyclus analyses ontbreekt. De toegepaste techniek voor waterstofproductie wordt ook niet toegelicht, maar daar komt 0,3 kg CO<sub>2</sub> per kg NExBTL product bij vrij in de NExBTL plant in Porvoo (Anon, 2006). Voor palmolie geldt dat de levenscyclus analyses sterk uiteenlopen van studie tot studie, afhankelijk van duurzaamheidsaspecten die mee worden gewogen.

Kubicka et al. beschrijft overigens enkele mogelijkheden om hydrotreatment van triglyceriden (de belangrijkste component van plantaardige olie) uit te voeren. Hierbij kijkt hij niet alleen naar de biodieselproductie, maar ook de naar de productie van bulkgrondstoffen voor kunststof: etheen en propeen (Kubicka et al, 2009). Via de beschreven route kan dus niet alleen fossiele diesel door plantaardige diesel worden vervangen maar ook fossiele nafta als grondstof voor de petrochemie.



Figuur 5.1 *Life Cycle Analysis: Emissies van broeikasgassen over de hele productketen*  
Bron: (Honkanen, 2009).

### *Pyrolyse van biomassa*

Pyrolyse van biomassa is het thermochemische proces dat plaatsvindt in afwezigheid van zuurstof en eeuwenlang is toegepast voor de productie van houtskool (Demirbas, 2009). Afhankelijk van de omstandigheden kan naast houtskool ook pyrolyse-olie en gassen worden geproduceerd. Deze zijn, na bewerking, inzetbaar als biobrandstoffen. Met name door het toepassen van ‘fast pyrolysis’ of ‘flash pyrolysis’, waarbij in korte tijd hoge temperaturen worden toegepast op de biomassa, kan de productie van vloeistof en gassen worden gemaximaliseerd (Demirbas, 2009). Ensyn in Ontario, Canada past Rapid Thermal Processing (RTP)<sup>TM</sup> toe om pyrolyse-olie te produceren: 65-75 wt-% pyrolyse-olie van gedroogde, houtige biomassa. Deze olie kan worden verwerkt tot resins en brandstof (de Jong et al, 2009).

### *Vergassing van biomassa*

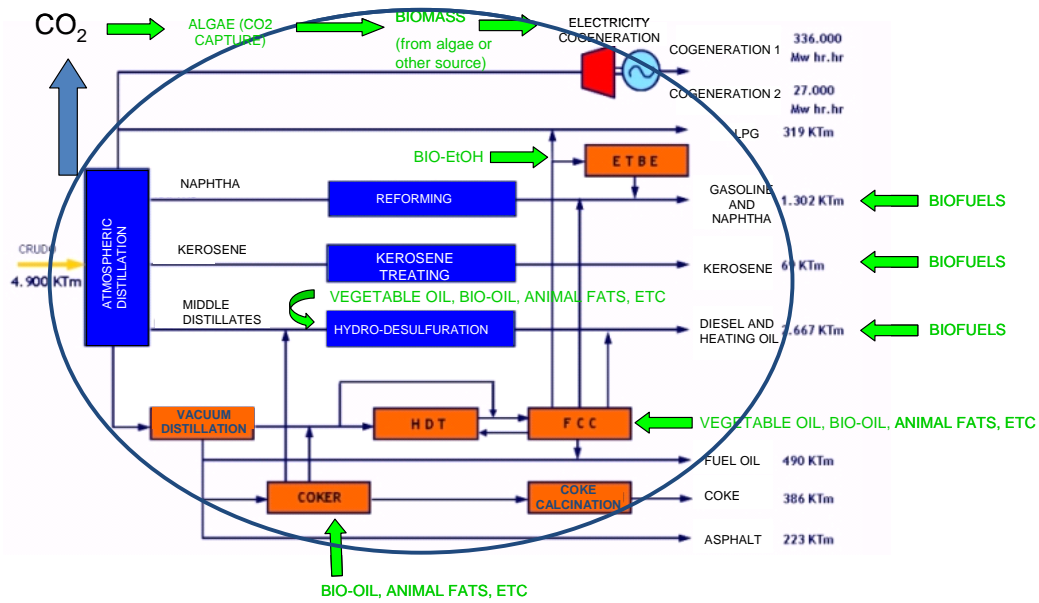
Vergassing van biomassa is het partiële verbrandingsproces dat plaatsvindt (door een ondermaat aan zuurstof) en resulteert met name in synthesesgas (CO en H<sub>2</sub>) (Demirbas, 2009). Vergassing van (2e generatie) biomassa is een techniek met veel potentieel. Vergassing van biomassa tot synthesesgas wordt toegepast bij CHOREN in Duitsland, zij het nog als demonstratie plant. Met behulp van het Fischer-Tropsch proces wordt dit omgezet in transportbrandstoffen, zoals diesel. Dit proces wordt ook wel BTL genoemd: biomass-to-liquid (de Jong et al, 2009). Een dergelijk proces is ook in de ontwikkelingsfase bij Neste Oil (Honkanen, 2009). Ook bij ECN in Petten wordt onderzoek gedaan naar vergassing van biomassa (van der Drift & Boerrigter, 2006). Bij BioMCN in Delfzijl wordt glycerol (afvalproduct van esterificatie van plantaardige olie) gekraakt tot synthesesgas en vervolgens omgezet in methanol (Dijkgraaf, 2009). Bij vergassing van biomassa komt zuivere CO<sub>2</sub> vrij, dat tegen relatief lage kosten kan worden afgevangen en opgeslagen.

### *Algen*

Algen vormen een alternatieve bron voor biomassa en zijn met name interessant vanwege de hoge productie van biomassa, waarschijnlijk 20-50 ton droog materiaal per hectare per jaar. Dit is aanzienlijk meer dan andere gewassen. Binnen het AlgiCoat initiatief onderzoekt Wageningen Universiteit de mogelijke productie van biobrandstoffen (bijvoorbeeld biodiesel) met behulp van algen (de Jong et al, 2009). Het is echter van belang hier wel op te merken dat veel problemen worden waargenomen bij de opschaling; grootschalige productie wordt daardoor bemoeilijkt (Mascarelli, 2009).

### *Integratie van biobrandstoffen in conventionele raffinaderijen*

Het is mogelijk om biomassa te converteren en in te zetten als grondstof voor het conventionele raffinage-proces, waardoor een deel fossiele grondstof kan worden vermeden. Onderzoek hier naar wordt uitgevoerd binnen o.a. het BIOCoup-project (Mozaffarian, 2009a). Er zijn meerdere mogelijkheden om de integratie van biobrandstoffen in conventionele olie raffinage uit te voeren (zie Figuur 5.2) (Mozaffarian, 2009b). Een belangrijke optie is om bioethanol te gebruiken als grondstof voor de productie ethyl tert-butyl ether (ETBE, een anti-klop middel). Ook door co-processing van (plantaardige) olie in de hydrotreating unit voor middle distillates, de FCC unit (bijvoorbeeld 10% van de voeding is bio-olie) en de coker, is het mogelijk om een partitie biobrandstof in het eindproduct te krijgen. Pilot-projecten met de hydrotreating unit voor middle distillates en de FCC unit zijn reeds uitgevoerd. Daarom zijn dit zeer aantrekkelijke opties voor de raffinage sector om uit te voeren (Mozaffarian, 2009b).



Figuur 5.2 *Opties om biobrandstoffen in conventionele raffinage te integreren*  
Bron: (Mozaffarian, 2009b).

Concluderend kan worden gezegd dat deze paragraaf een heel divers beeld laat zien aan opties om biobrandstoffen in de transportsector toe te passen. Ook in de huidige praktijk is het beeld heel divers en de ontwikkelingstrajecten gaan alle kanten op. Het is nog veel te vroeg om de meest kansrijke ontwikkeling aan te wijzen. De rol van de raffinaderijen zal beperkt blijven als de groei vooral plaats gaat vinden in high blends van biobrandstoffen. Als een hoog percentage biobrandstoffen binnen de huidige specificaties van benzine en diesel moet blijven kan de rol van de sector toenemen. Het handhaven van de huidige specificaties gaat wel wat extra energie kosten, maar hier staan voordelen tegenover in de brandstof distributie, de continuïteit en flexibiliteit van de biobrandstofverwerking en luchtmissies van het bestaande voertuigpark. Ook de fuel quality directive kan er toe leiden dat biograndstoffen in toenemende mate de raffinaderijen in zullen gaan. Een raffinaderij zou op zeer lange termijn op 100% biomassa en gerecycled afval over kunnen schakelen.

Er is een tendens naar ontwikkelingen op basis van biograndstoffen met een hoge opbrengst per hectare. Uiteindelijk zal ethanol of mogelijk butanol gemaakt worden uit afval, voor zover beschikbaar, en een houtachtig gewas. Voor diesel uit biobrandstof zal hetzelfde gelden, al is het nog onduidelijk welke processtappen voor de synthese ingezet gaan worden.

## 6. Conclusies

Vergaande ontzwaveling van brandstoffen voor de binnenvaart, maar in het bijzonder ook van de bunkerbrandstoffen zal in de toekomst onder invloed van IMO-regelgeving uitgevoerd moeten worden. Vergaande ontzwaveling kost extra energie en ook aanzienlijke aanpassingen van het raffinageproces. Mede gezien deze aanpassingen en het beleid ten aanzien van energiegebruik, klimaat en luchtkwaliteit staat de raffinagesector voor een forse uitdaging. In samenwerking met de overheid en milieudiensten, zou de sector toepassing van nieuwe technologie kunnen initiëren in de raffinaderijen, waarbij zowel vergaande ontzwaveling van brandstoffen als aan beleid ten aanzien van energiegebruik, klimaat en luchtkwaliteit tegemoet wordt gekomen. Mogelijkheden voor investeringen in nieuwe technologie kan ook worden ingegeven door de toenemende vraag naar diesel binnen Europa en een afnemende afzetmarkt voor benzine.

Dit rapport geeft een overzicht van technologische mogelijkheden tot het bereiken van dit tweeledige doel, hoewel er ook voor een aantal technologische mogelijkheden verder onderzoek nodig is. Enkele belangrijke (doorbraak)technologieën zijn de Preflash Column of Preflash Drum, Dividing Wall Column, Catalytic Distillation, vergaande proces integratie (gecombineerd met gas turbine generators), ontzwaveling met SynSat Technology, ontwikkelde Claus Tail-Gas Units en totale coke vergassing. Hoewel een aantal van deze technologieën niet nieuw zijn, zijn ze dermate uitontwikkeld en commercieel interessant dat toepassing in de raffinage sector mogelijk is.

Een Preflash Column kan tot ~19% van de energie besparen die benodigd is voor het destillatie proces. De Dividing Wall Column biedt mogelijkheden om tijdens de destillatie, het grootste energieverbruik in de raffinage, een forse energiebesparing (~30%) te behalen, zij het dat dit alleen bewezen techniek is voor destillatie van lichte fracties. Bij Catalytic Distillation wordt in één unit zowel destillatie als ontzwaveling uitgevoerd, en daarmee een complete processtap geëlimineerd. Door vergaande integratie van bijvoorbeeld de destillatie units en de coker kan ~9% energie worden bespaard, terwijl dankzij de inzet van WKK met gas turbine generators een raffinaderij elektriciteit kan exporteren in plaats van importeren. SynSat Technology maakt gebruik van zowel nieuwe katalysatoren als een nieuw reactor-ontwerp, waardoor vergaande ontzwaveling haalbaar is. Claus Tail Gas Units vangen de slipstream van Claus Units af en verminderen zo de zwaveluitstoot van de raffinaderij (99,9% SO<sub>2</sub>-verwijdering). Hoewel dit al een deels toegepaste techniek is, heeft verdere ontwikkeling tot goedkopere Claus Tail Gas Units geleid. Totale coke vergassing is zeker niet nieuw, maar gecombineerd met de nieuwste technologie wordt dit meer en meer gezien als de toekomst om aan vergaande ontzwaveling te voldoen en ook veel waterstof ter beschikking te krijgen. Hierdoor zal er geen zware olie meer worden geproduceerd. Ook ontwikkelingen in de katalyse en reactorontwerp zullen tot selectievere reacties leiden en dat resulteert in kostenreductie, energiebesparing en betere en schonere producten.

Veel van deze technologieën resulteren in energiebesparing. Hoewel vergaande ontzwaveling gepaard gaat met extra energiegebruik, kan bij voldoende inzet van nieuwe technologieën dit extra energiegebruik worden gecompenseerd of zelfs gereduceerd, terwijl de raffinagesector dan kwalitatief hoogwaardige en waardevollere producten op de markt kan zetten.



## Referenties

- Albemarle (2009): *Information from internet*. Website: [www.albemarle.com](http://www.albemarle.com). Visiting date November 24, 2009.
- Albemarle (2010): *Personal Communication Albemarle Catalysts*. 2010.
- Anon (2006): *NExBTL: A biofuel for sensitive city environments and the premium quality market*. Hydrocarbon Processing, 2006, 85(3 (special supplement: designer diesel europe)), p. DD27-DD28.
- Axens (2009): *Brochure: Hydrocracking*. Website: [http://www.axens.net/pdf/processes/Hydrocracking\\_web\\_axens.pdf](http://www.axens.net/pdf/processes/Hydrocracking_web_axens.pdf). Visiting date October 1, 2009.
- Baars, F., M. Baerends, C.-P. Hälsig (2009): *Lecture from Fluor B.V.* 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Babich, I.V., J.A. Moulijn (2003): *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review*. Fuel, 2003, 82(6), p. 607-631.
- Barber, S.J. (2007): *Clean and clear*. Hydrocarbon Engineering, 2007, 12(3), p. 85-88.
- Basha, S.A., K.R. Gopal, S. Jebaraj (2009): *A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(6-7), p. 1628-1634.
- Becker, K. (2006): *Efficient bacteria*. Linde Technology, 2006, June, p. 18-21.
- Berkeley National Laboratory (2006): *Energy efficiency improvement opportunities for the petroleum refining industry*. Environmental Energy Technologies Division of Lawrence Berkeley National Laboratory, 2006. Website: [http://ies.lbl.gov/iespubs/Petroleum\\_Refining\\_EEMs\\_English.pdf](http://ies.lbl.gov/iespubs/Petroleum_Refining_EEMs_English.pdf).
- Borsboom, J., J.A. Lagas (1999): *Process for removing elemental sulfur from a gas stream*. assignees Comprimo B.V., Gastec B.V., patent number US 5897850.
- Breyse, M., C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat (2008): *Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts*. Catalysis Today, 2008, 130(1), p. 3-13.
- Brinkman, E. (2009): *Membranen*. Chemische Feitelikheden, 2009, 58(253), p. 1-8.
- California Air Resources Board (2010): *Phase 3 Cleaner-Burning Gasoline*. Website: <http://www.arb.ca.gov/newsrel/ph3cbg.htm>. Visiting date July, 2010.
- Cavalca, C., M. Davis, N. Confuorto, G. Liolios, T. Hightower, S. Thomas (2007): *Solutions for a cleaner future*. Hydrocarbon Engineering, 2007, 12(8), p. 59-62.
- CCR (2010): *Centrale Commissie voor de Rijnvaart - ronde tafel overleg zwavelarme brandstof, mei 2007*. Website: [www.ccr-zkr.org](http://www.ccr-zkr.org). Visiting date April 9, 2010.

- Chen, N.Y. (2001): *An environmentally friendly oil industry?* Chemical Innovation, 2001, 31(4), p. 10-21.
- Cheng, Y., C.N. Wu, J.X. Zhu, F. Wei, Y. Jin (2008): *Downer reactor: From fundamental study to industrial application.* Powder Technology, 2008, 183(3), p. 364-384.
- CONCAWE (2009): *Refining BREF review - air emissions.* Report no. 4/09, Brussels, 2009.  
Website: [www.concawe.org](http://www.concawe.org).
- D'Amico, V., J. Gieseman, E. Van Broekhoven, E. Van Rooijen, H. Nousiainen (2006): *Consider new methods to debottleneck clean alkylate production.* Hydrocarbon Processing, 2006, 85(2), p. 65-70.
- Daniëls, B.W., J.C.M. Farla (2006): *Optiedocument energie en emissie 2010/2020.* ECN-C--05-105 / MNP 773001038, ECN, Petten, 2006.
- Demirbas, A. (2009): *Biorefineries: Current activities and future developments.* Energy Conversion and Management, 2009, 50(11), p. 2782-2801.
- Dijkgraaf, A. (2009): *Allemaal dol op glycerol.* C2W, 2009, 105(12), p. 16-19.
- Drift, A. van der, H. Boerrigter (2006): *Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals.* ECN-C--06-001, Petten, 2006.
- ECN (2009): *energieverslag 2001.* Website: [www.energie.nl](http://www.energie.nl). Visiting date October 1, 2009.
- Eow, J.S. (2002): *Recovery of sulfur from sour acid gas: A review of the technology.* Environmental Progress, 2002, 21(3), p. 143-162.
- Errico, M., G. Tola, M. Mascia (2009): *Energy saving in a crude distillation unit by a preflash implementation.* Applied Thermal Engineering, 2009, 29(8-9), p. 1642-1647.
- ERTC (2009): *14th Annual Meeting European Refining Technology Conference,* Berlin, Germany. November, 2009.
- EU (2009a): *Directive 2009/28/EC of the European Parliament and the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC.* Official Journal of the European Union, 2009a.
- EU (2009b): *Directive 2009/30/EC of the European Parliament and the Council; of 23 April 2009 amending Directive 98/70/EC as regards the specification of petrol, diesel and gas-oil and introducing a mechanism to monitor and reduce greenhouse gas emissions and amending Council Directive 1999/32/EC as regards the specification of fuel used by inland waterway vessels and repealing Directive 93/12/EEC.* Official Journal of the European Union, 2009b.
- Ferguson, S. (2010): *When does carbon capture make sense?* Hydrocarbon Processing, 2010, 89(1), p. 49-54.
- Gadalla, M., Z. Olujic, M. Jobson, R. Smith (2006): *Estimation and reduction of CO2 emissions from crude oil distillation units.* Energy, 2006, 31(13), p. 2398-2408.
- Haddad, H.N., D.B. Manley (2008): *Improve crude oil fractionation by distributed distillation.* Hydrocarbon Processing, 2008, 87(5), p. 93-108.

- Harding, R.H., A.W. Peters, J.R.D. Nee (2001): *New developments in FCC catalyst technology*. Applied Catalysis A: General, 2001, 221(1-2), p. 389-396.
- Harrington, J. (2001): *Coming up clean*. Hydrocarbon Engineering, 2001, 6(10), p. 82-86.
- Hommeltoft, S.I. (2001): *Isobutane alkylation - Recent developments, and future perspectives*. Applied Catalysis A: General, 2001, 221(1-2), p. 421-428.
- Honkanen, S. (2009): *Lecture from Neste Oil*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Huang, H.J., S. Ramaswamy, U.W. Tschirner, B.V. Ramarao (2008): *A review of separation technologies in current and future biorefineries*. Separation & Purification Technology, 2008, 62(1), p. 1-21.
- Iaquaniello, G., F. Giacobbe, B. Morico, S. Cosenza, A. Farace (2008): *Membrane reforming in converting natural gas to hydrogen: Production costs, Part II*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(22), p. 6595-6601.
- IMO (2009): *October 2008 MARPOL amendments - revised Annex VI*. Website: [www.imo.org](http://www.imo.org).
- Jong, E. de, H. Langeveld, R. van Ree (2009): *Biorefinery Brochure of IEA Bioenergy Task 42 on Biorefinery*, 2009. Website: [www.iea-Bioenergy.Task42-Biorefineries.com](http://www.iea-Bioenergy.Task42-Biorefineries.com).
- Kamienski, P.W., S.F. Massenzio, M. de Wit (2008): *Coking: coke*. Hydrocarbon Engineering, 2008, 13(3), p. 69-70, 72, 74, 76-77.
- KBC (2008): *Energy Benchmarking of Dutch Refineries - VNPI Summary Report*. 102706, 2008. [www.vnpi.nl](http://www.vnpi.nl).
- Keuken, H. (2009): *Lecture from HE Blends BV*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Kok, I.C., P. Kroon (1997): *Raffinagemodel SERUM in hoofdlijnen. Toets en illustratie van de werking*. ECN-C--96-066, 1997. Website: [www.ecn.nl](http://www.ecn.nl).
- Koottungal, L. (2008): *Worldwide Refining Survey 2008*. Oil & Gas Journal, 2008, 106(48), p. 1-53.
- Koottungal, L. (2009): *Worldwide Refining Survey 2009*. Oil & Gas Journal, 2009, 107, p. 1-62.
- Kubek, D.J., E. Polla, F.P. Wilcher (1996): *Purification and Recovery Options for Gasification - UOP*, San Francisco, California. Website: <http://www.uop.com/objects/Gasification2715.pdf>.
- Kubicka, D., J. Lederer, Z. Belohlav (2009): *Catalytic transformation of triglycerides in refineries - a promising route to clean fuels and feedstocks for petrochemicals*. Oil Gas-European Magazine, 2009, 35(1), p. 40-43.
- Lagas, J.A., J. Borsboom, P.H. Berben, J.W. Geus (1987): *Process for recovering sulfur from sulfur-containing gases*. assignees VEG-Gasinstituut N.V., Comprimo B.V., patent number US 4988494.
- Laursen, J.K., A.N. Karavanov (2006): *Processes for sulfur recovery, regeneration of spent acid, and reduction of NOx emissions*. Chemical and Petroleum Engineering, 2006, 42(5-6), p. 229-234.

- Lee, S. (2005): *Enhancing performance of hydroprocessing reactors*. Chemical Engineering World, 2005, 40(12), p. 102-104.
- Leliveld, B., S. Mayo (2009): *Increasing ULSD production with current assets*. PTQ Catalysis, 2009, p. 51-54.
- Liu, Z.C., R. Zhang, C.M. Xu, R.G. Xia (2006): *Ionic liquid alkylation process produces high-quality gasoline*. Oil & Gas Journal, 2006, 104(40), p. 52-56.
- Marafi, A., F. Maruyama, A. Stanislaus, E. Kam (2008): *Multicatalyst system testing methodology for upgrading residual oils*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(3), p. 724-741.
- Mascarelli, A.L. (2009): *Gold rush for algae*. Nature (London), 2009, 461(7263), p. 460-461.
- Mascia, M., F. Ferrara, A. Vacca, G. Tola, M. Errico (2007): *Design of heat integrated distillation systems for a light ends separation plant*. Applied Thermal Engineering, 2007, 27(7), p. 1205-1211.
- Milosevic, Z. (2009): *Lecture from KBC*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Milosevic, Z., A. Rudman (2009): *Energy integrated refinery of the future*. Oil Gas-European Magazine, 2009, 35(2), p. 86-90.
- Montz (2010): *Montz dividing wall columns*. Website: [http://www.montz.de/pics/service/download/catalog/english/Dividing\\_wall\\_column/S.48-51.pdf](http://www.montz.de/pics/service/download/catalog/english/Dividing_wall_column/S.48-51.pdf). Visiting date May 20, 2010.
- Morel, F., J. Bonnardot, E. Benazzi (2009): *Hydrocracking solutions squeeze more ULSD from heavy ends*. Hydrocarbon Processing, 2009, 88(11), p. 79-87.
- Mozaffarian, H. (2009a): *BIOCOUP Project*. Biorefinery Researcher (news magazine via www.bioref-integ.eu), 2009a, Issue 2, p. 21-21.
- Mozaffarian, M. (2009b): *Presentation of ECN on Work Package 1*, BIOREF-INTEG Website: [www.bioref-integ.eu](http://www.bioref-integ.eu). December 2, 2009b.
- Nagpal, S. (2010): *Designing a selective MDEA tail-gas treating unit*. Hydrocarbon Processing, 2010, 89(1), p. 43-48.
- Ocic, O. (2004): *Oil refineries in the 21st century: energy efficient, cost effective, environmentally benign.*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, ISBN 3-527-31194-7.
- Overgaag, M., R. Harmsen, A. Schmitz (2009): *Sectoral Emission Reduction Potentials and Economic Costs for Climate Change (SERPEC-CC); Industry & refineries sector*. Ecofys/IPTS, Utrecht, 2009. Website: [http://www.ecofys.com/com/publications/documents/SERPEC\\_industryrefineries\\_report.pdf](http://www.ecofys.com/com/publications/documents/SERPEC_industryrefineries_report.pdf).
- Pagano, M. (2009): *Lecture from Technip*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Palfrey, P., R. Goff (2009): *Lecture from DV Clean Technologies*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.

- Patel, N.M., W.F. Baade (2007): *High times for hydrogen*. Hydrocarbon Engineering, 2007, 12(2), p. 64-66 & 68.
- Peramanu, S., B.G. Cox, B.B. Pruden (1999): *Economics of hydrogen recovery processes for the purification of hydroprocessor purge and off-gases*. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(5), p. 405-424.
- Plesu, V., G. Bumbac, P. Iancu, I. Ivanescu, D. Corneliu Popescu (2003): *Thermal coupling between crude distillation and delayed coking units*. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(14), p. 1857-1869.
- Radler, M. (1999): *Worldwide Refining Survey 1999*. Oil & Gas Journal, 1999, 97(51), p. 45-89.
- Rana, M.S., V. Samano, J. Ancheyta, J.A.I. Diaz (2007): *A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua*. Fuel, 2007, 86(9), p. 1216-1231.
- Roland Berger (2008): *Implications of the planned ETS auctioning on the refining sector in the Netherlands - VNPI Report on ETS Auctioning Consequences*, 2008.
- Rostrup-Nielsen, T. (2005): *Manufacture of hydrogen*. Catalysis Today, 2005, 106(1-4), p. 293-296.
- Sadhukhan, J., X.X. Zhu (2002): *Integration strategy of gasification technology: A gateway to future refining*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(6), p. 1528-1544.
- Scheffer, B., M.A. van Koten, K.W. Robschlager, F.C. de Boks (1998): *The Shell residue hydroconversion process: development and achievements*. Catalysis Today, 1998, 43(3-4), p. 217-224.
- Schmidt, R., J.B. Cross, E.G. Latimer (2009): *Tail-gas cleanup by simultaneous SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S removal*. Energy & Fuels, 2009, 23(7), p. 3612-3616.
- Schult, C., M. Lesemann (2003): *Pollution solutions.*, ISSN/ISBN1468-9340 ; Hydrocarbon Engineering, (2003), 8(3), pp. 20-25.
- Singh, S.P., D. Singh (2010): *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(1), p. 200-216.
- Song, C.S. (2003): *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today, 2003, 86(1-4), p. 211-263.
- Spieksma, W. (2009): *Lecture from Envantage*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Stell, J. (2005): *Worldwide Refining Survey 2005*. Oil & Gas Journal, 2005, 10(47), p. 1-36.
- Stern, D.L., K.E. Nariman, J.S. Buchanan, N.A. Bhole, D.L. Johnson, R.K. Grasselli (2000): *The Mobil Oil SO<sub>x</sub> treatment process (MOST). Catalytic removal of SO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>S from refinery tailgas*. Catalysis Today, 2000, 55(3), p. 311-316.
- Stockle, M., T. Knight (2009): *Impact of low-sulphur bunkers on refineries*. PTQ Catalysis, 2009, p. 27-31.

- Suenson, M. (2009): *Lecture from Europia*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Sujo-Nava, D., L.A. Scodari, C.S. Slater, L. Dahm, M.J. Savelski (2009): *Retrofit of sour water networks in oil refineries: A case study*. Chemical Engineering and Processing, 2009, 48(4), p. 892-901.
- Swain, J., S.P. Torrisi, R.D. Street (2005): *Catalyzing returns*. Hydrocarbon Engineering, 2005, 10(3), p. 45-50.
- Szklo, A., R. Schaeffer (2007): *Fuel specification, energy consumption and CO2 emission in oil refineries*. Energy, 2007, 32(7), p. 1075-1092.
- Tang, S.W., A.M. Scurto, B. Subramaniam (2009): *Improved 1-butene/isobutane alkylation with acidic ionic liquids and tunable acid/ionic liquid mixtures*. Journal of Catalysis, 2009, 268(2), p. 243-250.
- Technip (2004): *Brochure: Progressive Crude Distillation*. Website: [www.technip.com/english/pdf/D2000.pdf](http://www.technip.com/english/pdf/D2000.pdf). Visiting date October 1, 2009.
- Technip (2008): *Oil Refining*. Website: [http://www.technip.com/pdf/Oil\\_Refining.pdf](http://www.technip.com/pdf/Oil_Refining.pdf). Visiting date October 1, 2009.
- Townsend, B. (2009): *Lecture from M.W. Kellogg Ltd*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- V&W (2006): *Convenant tussen het Ministerie van Verkeer en Waterstaat en Koninklijke Schuttevaer, Kantoor Binnenvaart, Centraal Bureau voor de Rijn- en Binnenvaart en de Vereniging van sleep- en duwbooteigenaren Rijn en IJssel*. Website: [http://www.verkeerenwaterstaat.nl/Images/convenant%20venw%20binnenvaart%20e.d.\\_tcm195-168952.pdf](http://www.verkeerenwaterstaat.nl/Images/convenant%20venw%20binnenvaart%20e.d._tcm195-168952.pdf). Visiting date April 9, 2010.
- VNPI (2009): *Personal Communication, Vereniging Nederlandse Petroleum Industrie*. 2009.
- VROM (2009a): *Besluit kwaliteitseisen brandstoffen wegverkeer, artikel 2a (Ministerie van VROM)*. Website: <http://wetten.overheid.nl/zoeken/>.
- VROM (2009b): *Handboek Implementatie milieubeleid EU in Nederland*. Website: <http://www.eu-milieubeleid.nl/ch06.html>. Visiting date October 1, 2009b.
- Weston, N., R. Clift, L. Basson, A. Pouton, N. White (2008): *Assessment of cleaner process options: A case study from petroleum refining*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2008, 86(3), p. 302-315.
- White, L.S. (2006): *Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes*. Journal of Membrane Science, 2006, 286(1-2), p. 26-35.
- Whittaker, D. (2009): *Lecture from Jacobs Consultancy*. 14th Annual Meeting ERTC - European Refining Technology Conference, Berlin, Germany. November, 2009.
- Wilde, H.P.J. de, P. Kroon, M. Mozaffarian, Th. Sterker (2007): *Quick Scan economische gevolgen van een verbod op residuale brandstof in de zeevaart*. ECN-E--07-036, ECN, Petten, 2007.

Zhang, S., D. Liu, W. Deng, G. Que (2007): *A review of slurry-phase hydrocracking heavy oil technology*. Energy & Fuels, 2007, 21(6), p. 3057-3062.

Zuideveld, P. & J. Wolff (2006): *New methods upgrade refinery residuals into lighter products*. Hydrocarbon Processing, 2006, 85(2), p. 73-79.