DE OLIERAFFINADERIJ

WERKING
MILIEUHYGIENE
VEILIGHEID

A.M.T.M. OUDEJANS

I N H O U D

Tenslotte wil ik gaarne van de gelegenheid gebruik maken om mijn dank uit te spreken aan allen, die - op welke wijze dan ook - hebben bijgedragen tot de tot stand koming van deze brochure.

Deze uitgave is financieel mogelijk gemaakt door steun van:
het Bureau Vormingswerk der Rijksuniversiteit Utrecht
het Utrechts Universiteitsfonds
en het Technisch Wetenschappelijk Fonds der Rijks Universiteit Groningen.

Slechts dankzij deze hulp en steun heb ik de opzet van deze brochure, zoals ik die voor ogen had, kunnen verwerkelijken.

EEN OLIERAFFINADERIJ ..... WAT WETEN WE ER EIGENLIJK VAN ? ?

Het enige,dat we er misschien van weten,is dat er ruwe olie wordt verwerkt tot benzine,petroleum,asfalt en tot grondstof van allerlei chemische produkten.

Maar voor velen is het een griezelige,sissende en borrelende machinerie.Een geheimzinnige fabriek,die bestaat uit pijpen,afsluiters, pompen en hoge kolommen,waarvan de werking ons volkomen duister is....

En,wat ons misschien nog het meeste aanspreekt;elke raffinaderij heeft zo'n "eeuwige vlam" ,waarvan de funktie ons ook al zo helder is als koffiedik en waar we bovendien nog eens een extra gevaar in zien! !

Daarbij zien we ze als een direkte bedreiging voor ons milieu of zelfs voor onszelf.

Menigeen ziet een raffinaderij als een vulkaan,die op elk moment kan uitbarsten.....
Of als een op scherp staande bom.....

In hoeverre is dat terecht???
Hoe groot is hun werkelijke bedreiging voor mens en milieu?
En-
Hoe is het met de werkelijke veiligheid van zo'n raffinaderij gesteld??

Wanneer we eer werkelijk zinnige diskussie over deze vragen willen voeren,is het noodzakelijk,dat we de veiligheids- en milieuhygiënische aspekten en maatregelen voor een raffinaderij kennen
Deze aspekten en maatregelen kunnen we echter pas helemaal doorgronden,wanneer we weten hoe een raffinaderij werkt.

IN DIT BOEKJE STAAN, IN EEN VOOR IEDEREEN BEGRIJPELIJKE TAAL,HET PRINCIPE VAN DE WERKING VAN DE BELANGRIJKSTE INSTALLATIES OP EEN OLIERAFFINADERIJ EN ENKELE VAN DE GENOEMDE ASPEKTEN EN MAATREGELEN BESCHREVEN.

WAAROM HEBBEN WE ZO'N RAFFINADERIJ EIGENLIJK NODIG ?

Het antwoord is dòodeenvoudig:

Omdat we met de ruwe olie,zoals deze uit de grond komt,zò niets kunnen beginnen.
Ons autootje zou,als we ruwe olie in de tank deden,geen millimeter vooruit komen,maar alleen kapot gaan .....

We moeten dus,om de bekende produkten zoals benzine en petroleum in handen te krijgen,de ruwe olie eerst bewerken.

DEZE BEWERKINGEN KUNNEN ALLEEN IN EEN RAFFINADERIJ GEBEUREN

OLIE IS GEEN ENKELVOUDIGE STOF
ZOALS GOUD ALLEEN GOUD IS.

MAAR OLIE IS EEN MENGSEL VAN EEN
GROOT AANTAL VERSCHILLENDE STOFFEN.

DE EERSTE BEWERKING,DIE DE RUWE
OLIE IN EEN RAFFINADERIJ ONDERGAAT
IS,DAT DE VERSCHILLENDE STOFFEN
ZOVEEL MOGELIJK GESORTEERD WORDEN.
(VAN ELKAAR GESCHEIDEN WORDEN).

D E E E R S T E B E W E R K I N G V A N D E R U W E O L I E

+ primaire destillatie

VERKREGEN PRODUKTEN

+ "topdestillaat"
+ "middendestillaat"
+ "residu"

SORTEREN OF SCHEIDEN

Het is een bewerking,die we allemaal kennen en gedaan hebben. Maar toch zullen we de verschillende facetten van dit begrip aan de hand van een paar voorbeelden uit het dagelijks leven duidelijk maken.

Iedereen heeft wel eens de muntjes uit zijn spaarpot gesorteerd. We deden dit door de kwartjes bij de kwartjes;de dubbeltjes bij de dubbeltjes te leggen enz.
Dit sorteren deden we,omdat het tellen dan zoveel makkelijker ging. In feite deden we niets anders dan de muntjes scheiden naar waarde.

Dit scheiden konden we zo doen,omdat de muntjes van verschillende waarde er verschillend uitzagen.Muntjes van dezelfde waarde hebben hetzelfde uiterlijk.
Het sorteren van muntjes is verder een eenvoudige scheiding,omdat we hiervoor geen hulpmiddel nodig hebben.
Dit hebben we te danken aan de volgende drie punten:

--- De muntjes zijn groot genoeg,zodat we ze kunnen zien en pakken;
--- de verschillen tussen muntjes van verschillende waarde zijn duidelijk zichtbaar;
--- het aantal muntjes in de spaarpot is (in de meeste gevallen) niet te groot,het sorteren duurt dus niet te lang.

Moeilijker wordt het om grof of fijn zand voor de tuin te krijgen. Hiervoor worden de zandkorreltjes niet naar waarde,maar naar grootte gesorteerd (gescheiden).
Natuurlijk doet niemand dit door de zandkorreltjes één voor één te bekijken en ze dan op de hoop "grof" of "fijn" te leggen.
Iedereen gebruikt hievoor een zeef.
Met andere woorden:Voor deze scheiding hebben we wèl een hulpmiddel nodig.Dit komt omdat

--- we de afzonderlijke zandkorreltjes niet of nauwelijks kunnen zien
--- we het verschil tussen grote en kleine korreltjes helemaal niet meer kunnen zien
--- hun aantal veel te groot is.

We keren dan nu terug naar de bewerking,die de ruwe olie in de raffinaderij ondergaat.

DE VERSCHILLENDE STOFFEN,WAARUIT DE OLIE BESTAAT,WORDEN VAN ELKAAR GESCHEIDEN.

Dit scheidingsproces in de raffinaderij lijkt misschien erg ingewikkeld. We zullen echter zien,dat er in principe niets anders gebeurt dan bij onze alledaagse scheidingen.Zoals het sorteren van muntjes,van postzegels ..... het zeven van zand enz .....

ALLES OM ONS HEEN BESTAAT UIT AFZONDERLIJKE DEELTJES

Het geld in onze spaarpot is een verzameling muntjes en de zandhoop bestaat uit een grote hoeveelheid afzonderlijke zandkorreltjes.

Precies op dezelfde manier is alles om ons heen,dus de gehele materie opgebouwd.Elke stof,of het nu water of plastic is,bestaat uit afzonderlijke deeltjes.Met deze afzonderlijke deeltjes bedoelen we de kleinste deeltjes,die nog de eigenschappen van het materiaal hebben.

DEZE DEELTJES NOEMEN WE "MOLEKULEN".

We hebben bij de muntjes gezien,dat muntjes van dezelfde waarde hetzelfde zijn.Muntjes van verschillende waarde hebben een verschillend uiterlijk.
Precies zó zijn de molekulen van eenzelfde stof allemaal gelijk,maar molekulen van een andere stof zijn anders.
Alle keukenzout-molekulen zijn hetzelfde,alle watermolekulen zijn hetzelfde maar watermolekulen zijn anders dan keukenzoutmolekulen.

RUWE OLIE IS EEN MENGSEL VAN ONTZETTEND VEEL VERSCHILLENDE STOFFEN. DUS ZIJN ER IN OLIE EVENVEEL VERSCHILLENDE MOLEKULEN.

Het scheiden van deze verschillende stoffen (komponenten) is dus in wezen niets anders dan het sorteren van de verschillende molekulen.

We hebben voor deze scheiding óók een hulpmiddel nodig.Net als bij het zand.

Dit komt omdat:

--- de afzonderlijke molekulen veel te klein zijn om gezien of gepakt te kunnen worden.(zelfs de sterkste mikroskoop en de fijnste pincet kunnen ons daarbij niet helpen !)

--- wij nog minder de verschillen tussen de verschillende molekulen kunnen zien.(zoals we dat wel met de muntjes kunnen)

--- hun aantal zeer groot is.(In één liter olie zitten meer molekulen dan er zankorreltjes in e en evengrote hoeveelheid zand zitten)

Alleen ..... Dit hulpmiddel is wel wat ingewikkelder dan de zeef! Op de eerste plaats kunnen we voor deze scheiding niet het verschil in uiterlijk gebruiken,maar ook niet het verschil in grootte. Dit komt,omdat de fijnste zeef voor de grootste molekulen nog veel te grof is.

Maar gelukkig is er een ander verschil,dat we voor deze scheiding kunnen gebruiken namelijk HET VERSCHIL IN "VLUCHTIGHEID"
Iets precieser gezegd: het verschil in kookpunt.

Het hulpmiddel,dat we nodig hebben is de destilleer-installatie.

Ruwe olie bestaat echter uit zoveel verschillende stoffen,dat we gedwongen zijn de stoffen niet afzonderlijk maar in groepen af te zonderen.

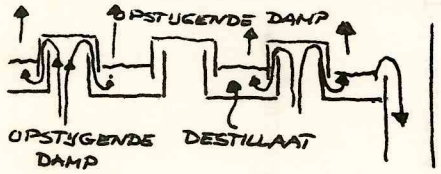
In zo'n groep komen alle stoffen,waarvan de kookpunten allemaal bij elkaar in de buurt liggen.
Deze groepen noemen we "frakties".

Het temperatuurgebied,waarin een fraktie kookt,noemen we het "kooktrajekt" van de fraktie.

FIG 1: DE PRIMAIRE DESTILLATIE

(DE KOMPONENTEN, WAARUIT DE RUWE OLIE BESTAAT, WORDEN IN GROEPEN VAN ELKAAR GESCHEIDEN)

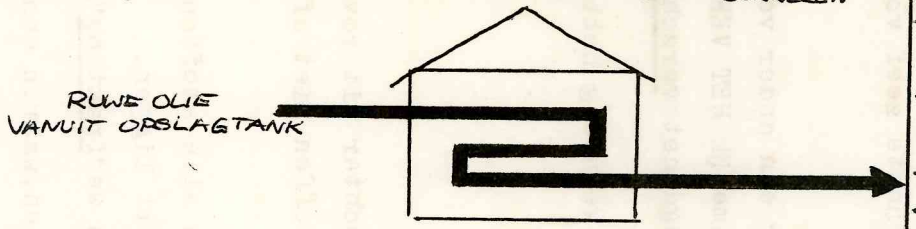
DE DESTILLEER-KOLOM IS DOOR ZG. 'SCHOTELS' IN VERDIEPINGEN VERDEELD.
HIERONDER STAAT ZO'N SCHOTEL WEERGEGEVEN.



DE VERSCHILLENDE KOMPONENTEN, WAARUIT DE RUWE OLIE BESTAAT KONDENSEREN OP VERSCHILLENDE HOOGTEN IN DE KOLOM.

DOOR DEZE KONDENSATIE ONTSTAAT OP ELKE SCHOTEL EEN VLOEISTOFLAAGJE (DESTILLAAT)

TENGEVOLGE VAN DE BORRELKAPPEN MOETEN DE NIEUW OPSTIJGENDE DAMPEN DOOR HET VLOEISTOFLAAGJE HEEN BORRELEN

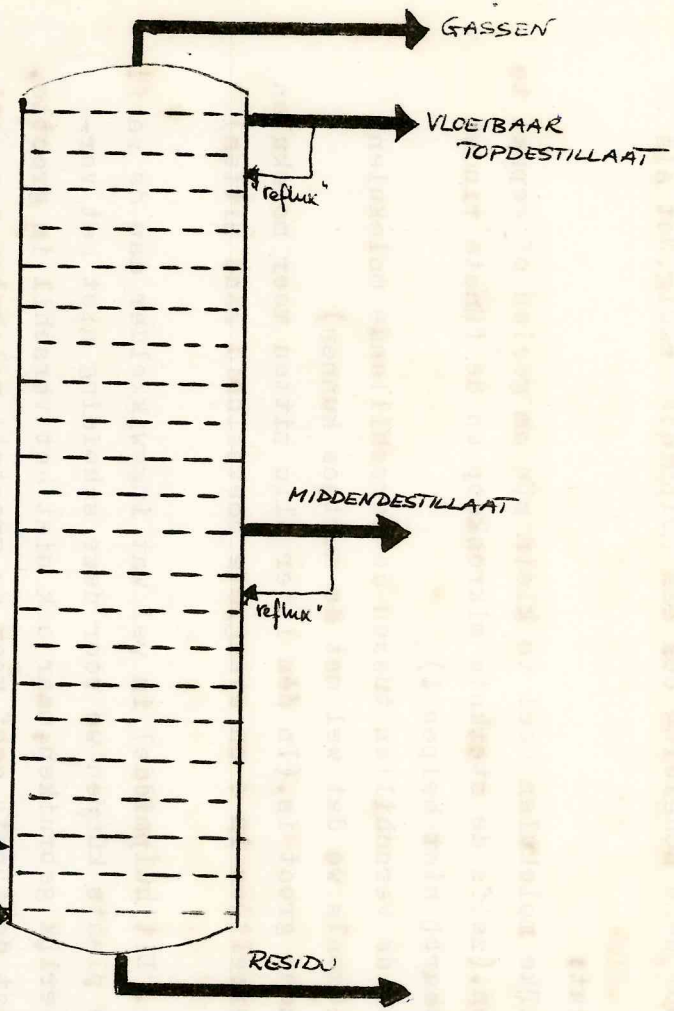


EEN DEEL VAN HET DESTILLAAT VLOEIT VIA DE OVERLOOPPIJPEN WEER TERUG NAAR DE BENEDEN LIGGENDE VERDIEPING

DANKZIJ DE BORRELKAPPEN EN DE OVERLOOPPIJPEN KONDENSEERT ELKE KOMPONENT OP DE VOOR HEM BESTEMDE SCHOTEL.

OP DEZE MANIER WORDT DE RUWE OLIE IN VIJF VERSCHILLENDE FRAKTIES GESCHEIDEN.

DIT IS HET FORMUIS WAARIN DE RUWE OLIE VOOR DE DESTILLATIE WORDT VERHIT



WANNEER HET MENGSEL VAN GAS EN VLOEISTOF DE DESTILLERKOLOM BINNEN KOMT, VLOEIT HET VLOEIBARE DEEL NAAR BENEDEN EN WORDT ALS RESIDU AFGETAPT

DE DAMPEN STIJGEN IN DE KOLOM NAAR BOVEN EN WORDEN GESCHEIDEN

DE SCHOTELS ZIJN WEERGEGEVEN ALS HORIZONTALE STIPPELLIJNEN

DE VERSCHILLENDE KOMPONENTEN VAN DE RUWE OLIE WORDEN IN GROEPEN VAN ELKAAR GESCHEIDEN DOOR DESTILLATIE (zie fig 1).

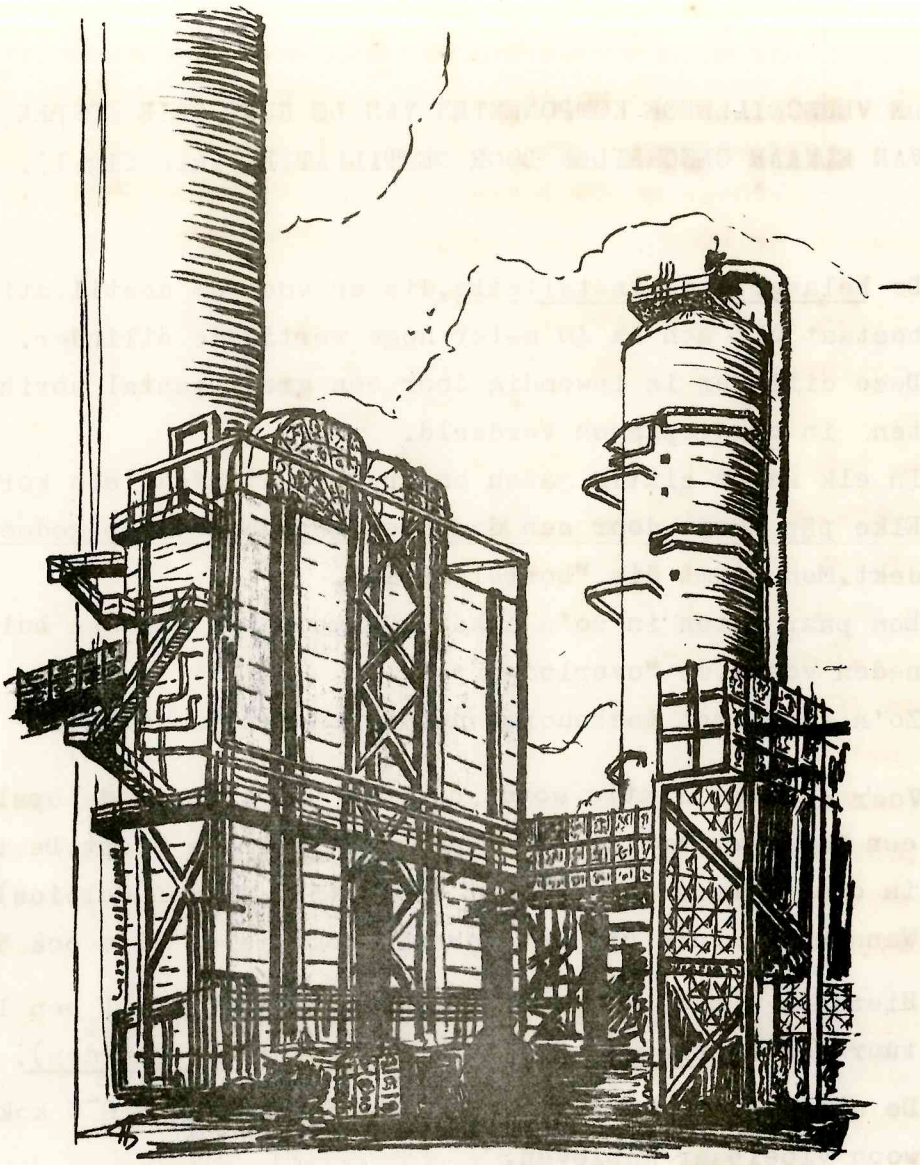
De belangrijkste installatie, die we voor de destillatie nodig hebben, bestaat uit een ca 40 meter hoge vertikale cilinder.
Deze cilinder is inwendig door een groot aantal horizontale schotten in verdiepingen verdeeld.
In elk schot zitten gaten en op elk gat staat een korte pijp.
Elke pijp wordt door een daarover geplaatste kap gedeeltelijk afgedekt. Men noemt die "borrelkappen".
Een paar gaten in zo'n schot zijn voorzien van een buis, die naar beneden voert, de "overlooppijpen".
Zo'n schot met toebehoren noemt men een "schotel".

Voor de destillatie wordt de ruwe olie, vanuit de opslagtank door een buis gepompt, die door een heet fornuis loopt. De temperatuur in dit fornuis is ongeveer 350 °C (350 graden Celcius).
Wanneer de buis uit het fornuis komt, is de olie ook 350 C.

Hierdoor zijn de komponen ten, die bij 350 °C, of bij een lagere teperatuur koken, helemaal verdampt (= gasvormig geworden).
De stoffen, die bij een temperatuur hoger dan 350°C koken, zijn gewoon vloeibaar gebleven.

Het gasvormige deel is nu gereed voor de scheiding.

Het mengsel van vloeistof en gas wordt hiervoor nu naar de destilleerkolom geleid.
Wanneer de olie de destilleerkolom binnenkomt, vloeit het niet verdampte gedeelte naar beneden en wordt afgetapt. De stoffen hiervan zijn dus nog niet gescheiden.
Dit vloeibare gedeelte noemt men het "residu".
De warme verdampte komponenten stijgen door de gaten en langs de borrelkappen omhoog.



..DE RUWE OLIE WORDT VÓÓR DE DESTILLATIE IN EEN FORNUIS VERWARMD....

Door de binnenkomende warme dampen is de eerste verdieping het warmst
Op elke verdieping hoger wordt het iets kouder.
Tijdens het opstijgen in de kolom zullen de dampen dus van lieverlede afkoelen en kondenseren.(Kondenseren is het weer vloeibaar worden van gassen;het omgekeerde dus van koken).
Het eerst kondenseren de komponenten,die bij de hoogste temperatuur koken en verder achtereenvolgens de lager kokende.

In elke verdieping vangt het bijbehorende schot de door kondensatie ontstane vloeistof op.Hierdoor ontstaat op elke schotel een vloeistoflaagje.
Deze op de schotels opgevangen vloeistoffen noemt men"destillaten".
Zij worden op verschillende plaatsen uit de kolom,door pijpen van de scotels afgetapt en vervolgens afgekoeld.

Tijdens het proces wordt de kolom zelf niet verwarmd en is hij bovendien voor warmte geisoleerd. Dat het toch op elke verdieping hoger kouder wordt, komt door een hoeveelheid koude destillaten, die men weer in de kolom terugleidt; de zg. "reflux".

Om een zo goed mogelijke scheiding te krijgen, zijn de borrelkappen en overloopijpen aangebracht. Hierdoor wordt bereikt, dat alle komponenten op de goede, voor hen bestemde schotels kondenseren.
De borrelkappen dwingen de nieuw opstijgende dampen een omweg te maken. De dampen kunnen nu niet meer rechtsstreeks opstijgen, maar ze moeten door de vloeistoflaag op de schotel heen borrelen. Hierdoor worden de vluchtiger delen uit de vloeistof door de dampen meegenomen. Tegelijkertijd blijven de minder vluchtige delen van de damp in de vloeistoflaag achter.
Door de overlooppijpen vloeit steeds een kleine hoeveelheid vloeistof (destillaat) van de schotel, terug naar de er beneden liggende verdieping. De vluchtige delen van het teruggelopen destillaat verdampen nogmaals en stijgen weer op. De minder vluchtige delen blijven achter en komen op de schotel van de beneden liggende verdieping terecht.

Om ontleding van de oliekomponenten tegen te gaan en om het transport van de vluchtige komponenten te bevorderen, wordt bovendien onder in de kolom stoom binnengeleid.

Door deze eerste of "primaire" destillatie wordt de ruwe olie in de volgende frakties gesplitst:

--- het "residu", dat bij 350°C nog vloeibaar is.
Het wordt onderaan de kolom afgetapt.

--- het "middendestillaat". Dit bestaat uit de kompnenten, die bij de hoogste temperaturen in de kolom gekondenseerd zijn.
Het kooktrajekt hiervan loopt van ca 250 - 350°C.
Het middendestillaat wordt ongev eer halverwege de kolom afgetapt.

--- Bij lagere temperaturen, dus hoger in de kolom, kondenseren de komponenten, die samen met de gassen, die lager koken dan 20°C,

het "topdestillaat" vormen. Van het gekondenseerde deel van het topdestillaat loopt het kooktrajekt van ca 20 - 250 C.
Het gekondenseerde topdestillaat wordt opzij uit de kolom afgetapt en toegevoegd aan de gassen, die de kolom bovenaan hebben verlaten.

We zullen nu deze frakties elk op hun verdere weg volgen, totdat hieruit uiteindelijk de gewenste produkten zijn verkregen.

DE VERDERE VERWERKING VAN HET TOPDESTILLAAT

BELANGRIJKSTE PRODUKTEN

L.P.G.

BENZINE

VLIEGTUIGBRANDSTOF

Wanneer het topdestillaat de primaire destilleerkolom heeft verlaten bevat het wat zwavel.
Deze zwavel is aanwezig in de vorm van zwavelverbindingen.Dit zijn komponenten,waarin de zwavel aan een niet zwavelhoudend gedeelte is gebonden.Voorbeelden van deze verbindingen zijn zwavelwaterstof en mercaptanen.
Het gehalte aan deze zwavel in het topdestillaat hangt af van welke ruwe olie bij de destillatie is uitgegaan.Zo heeft de ruwe olie uit het Midden Oosten een hoger zwavelgehalte dan,die welke in Afrika wordt gewonnen.

De zwavel moet uit het topdestillaat verwijderd worden omdat:

--- door de schadelijkheid hierwan,de kwaliteit en de toepasbaarheid van de eindprodukten sterk wordt verminderd.Corrosie in motoren, die gestookt worden met zwavelhoudende brandstof,is slechts één voorbeeld hiervan.

--- zij zeer hinderlijk zijn in de verdere processen,die het destillaat in de raffinaderij ondergaat.

--- zij bij toepassing van de eindprodukten veel milieuverontreiniging veroorzaakt.Verbranding van zwavelhoudende brandstof veroorzaakt verontreiniging met zwaveldioxyde of SO_2.

HET EERSTE PROCES,DAT HET TOPDESTILLAAT ONDERGAAT,IS HET"ONTZWAVELEN".

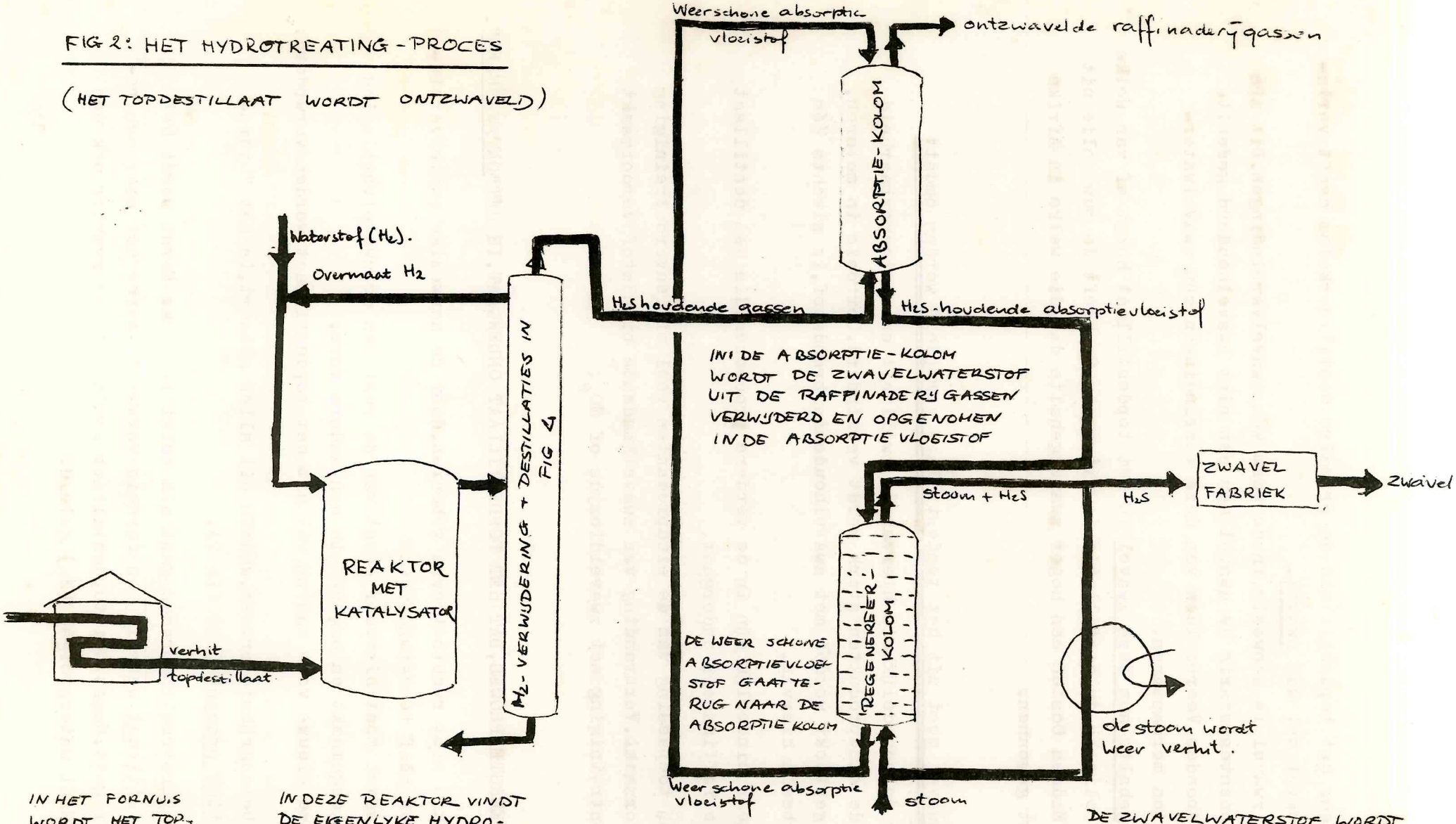
Dit kan niet rechtsstreeks gebeuren,door de aanwezige zwavelverbindingen zèlf te verwijderen.
De zwavel moet hiervoor eerst van de rest van de zwavelverbinding zijn losgemaakt en omgezet in een andere vorm.
Indeze nieuwe vorm kan zij wèl uit het topdestillaat worden verwijderd.

Het belangrijkste proces,waarin dit alles gebeurt,is het "hydrotreating proces" (zie fig 2).

Het hydrotreatingproces gaat als volgt te werk: Eerst wordt het topdestillaat weer in een fornuis verwarmd,waarna het naar een reaktor gaat.Naast het topdestillaat wordt in deze reaktor ook een overmaat waterstofgas (H_2) geleid.

FIG 2: HET HYDROTREATING-PROCES

(HET TOPDESTILLAAT WORDT ONTZWAVELD)



IN HET FORNUIS WORDT HET TOPDESTILLAAT VOOR DE HYDROTREATING VERHIT

IN DEZE REAKTOR VINDT DE EIGENLYKE HYDROTREATING-REAKTIE PLAATS DE ZWAVEL VAN DE ZWAVELVERBINDINGEN WORDT DOOR DE WATERSTOF GEBONDEN TOT ZWAVELWATERSTOF (H_2S)

IN DE REGENEREERKOLOM WORDT DE ABSORPTIE-VLOEISTOF WEER ONTDAAN VAN ZWAVELWATERSTOF. DIT WORDT GEDAAN MET STOOM

DE ZWAVELWATERSTOF WORDT VAN DE STOOM GESCHEIDEN EN GAAT NAAR DE ZWAVEL FABRIEK.
DE STOOM GAAT TERUG NAAR DE REGENEREER-KOLOM.

X

De zwavel van de zwavelverbindingen wordt door de waterstof losgemaakt en gebonden tot zwavelwaterstof (H_2S).

Om deze omzetting tot zwavelwaterstof sneller te laten verlopen, is in de reaktor een hulpstof aangebracht. Deze hulpstof noemen we een "katalysator".

Gebonden als zwavelwaterstof laat de zwavel zich wel gemakkelijk uit het topdestillaat verwijderen.

Wanneer het topdestillaat de reaktor weer verlaten heeft, wordt eerst de overmaat waterstof hiervan afgescheiden. De waterstof gaat weer terug naar de reaktor en het zwavelwaterstof houdende topdestillaat ondergaat een reeks nieuwe destillaties. Hierbij komt de zwavelwaterstof in de gasfraktie terecht. (Op deze destillaties komen we later terug).

De zwavelwaterstofhoudende gasfraktie, ofwel de zg "raffinaderijgassen", gaan vervolgens naar een zg. "absorptie kolom". Deze absorptiekolom bestaat uit een vertikale cilinder, die gevuld is met poreus materiaal.

In deze kolom wordt bovenin een vloeistof geleid, waarin alleen de zwavelwaterstof oplost (wordt geabsorbeerd). Deze vloeistof heet de "absorptie-vloeistof".

De zwavelwaterstofhoudende gassen worden onderin de kolom binnengepompt, waardoor zij in de kolom naar boven wordt geperst. De gassen en de absorptie-vloeistof stromen dus in de kolom tegen elkaar in, waardoor zij intensief kontakt met elkaar hebben. Het kontakt tussen beide wordt nog extra verbeterd door het poreuze materiaal in de kolom.

Praktisch alle zwavelwaterstof uit de raffinaderijgassen wordt dan door de absorptie vloeistof opgenomen.

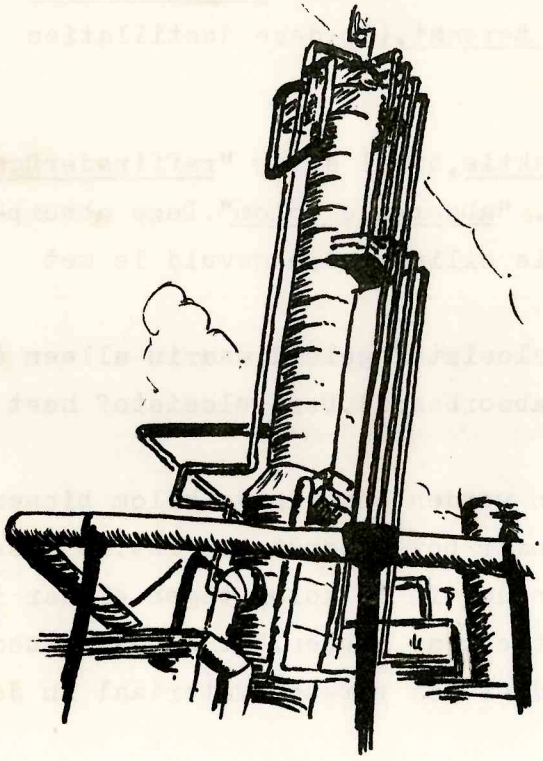
Het resultaat van deze bewerking is, dat de absorptiekolom bovenaan verlaten wordt door de ontzwavelde gassen en onderaan door de absorptie-vloeistof met de daarin opgeloste zwavelwaterstof.

Deze laatste vloeistof wordt naar een "regenereerkolom" gevoerd. In deze kolom wordt de absorptie vloeistof weer van de zwavelwaterstof bevrijd (= geregenereerd).

De regenereerkolom is net zo opgebouwd als een destilleerkolom.

Bovenin komt de zwavelwaterstof houdende vloeistof binnen,waarna deze via de overlooppijpen naar de benedenliggende schotels vloeit. Tegelijkertijd wordt onderin de kolom stoom binnen geleid,die dan naar boven stijgt.Tijdens het opstijgen moet de stoom weer via de borrelkappen door de vloeistoflagen op de schotels heen borrelen. De zwavelwaterstof wordt hierbij door de stoom uit de vloeistof verwijderd e n meegenomen.

De stoom met de zwavelwaterstof verlaat dan de regenereerkolom bovenaan en de weer schone absorptievloeistof onderaan.



De schone absorptie vloeistof wordt weer naar de absorptiekolom geleid en de zwavelwaterstof gaat naar de zwavelfabriek

In de zwavelfabriek wordt de zwavelwaterstof omgezet tot de bekende vaste gele zwavel.Deze zwavel wordt ondermeer gebruikt voor de fabrikage van zwavelzuur en het vulkaniseren van rubber.

De stoom wordt,na verwarming,weer in de regenereerkolom gebruikt.

HET TOPDESTILLAAT WORDT ONTZWAVELD

NA DE BEHANDELING MET WATERSTOF, BIJ DE ONTZWAVELING, ONDERGING HET TOPDESTILLAAT EEN REEKS NIEUWE DESTILLATIES (zie fig 4)

De eerste van deze destillaties verloopt op dezelfde manier als de primaire. Alleen is nu het inbrengen van stoom onderin de kolom niet meer nodig.

Bij deze destillatie wordt het eerste produkt, de ruwe kerosine, verkregen.

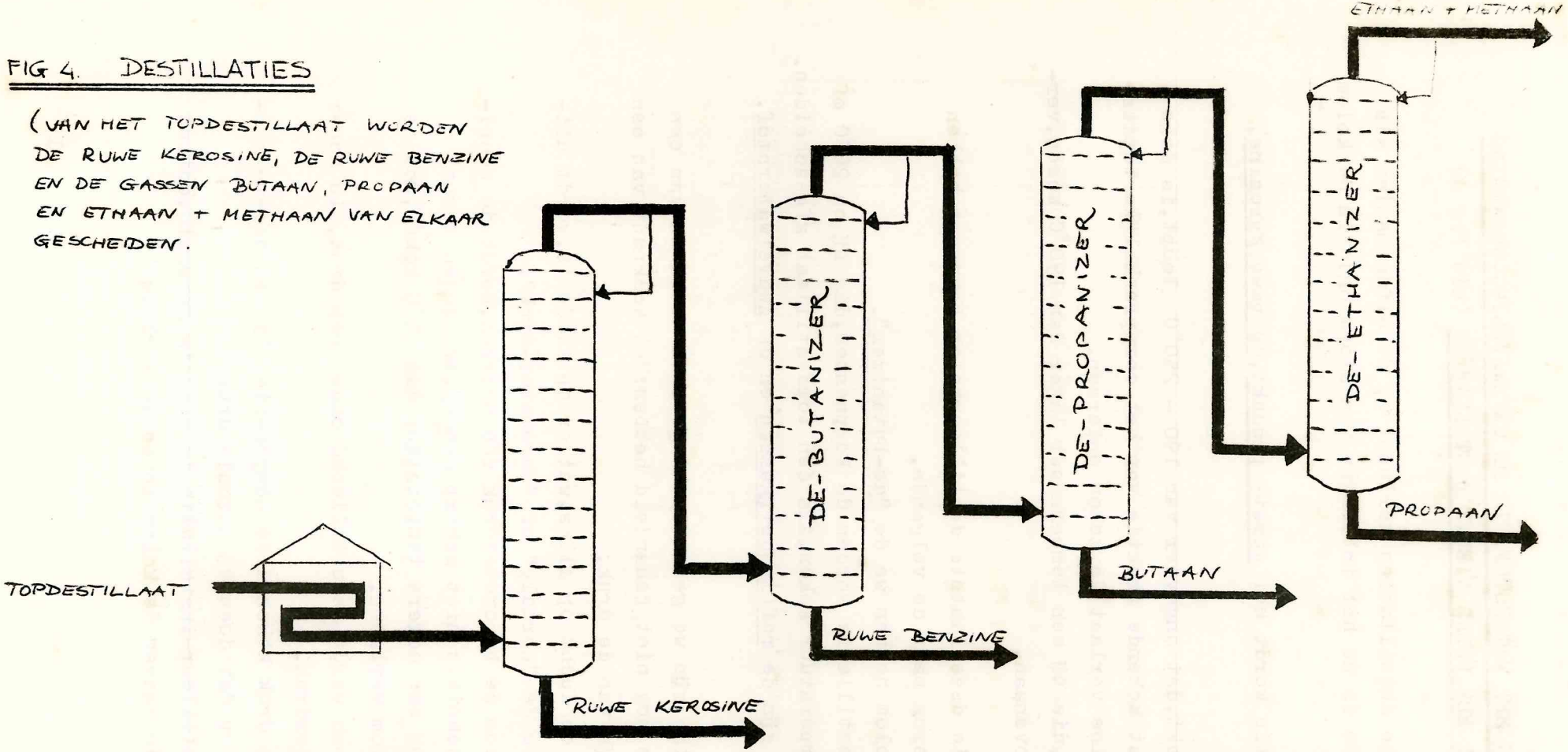
Met een kooktrajekt, dat ongeveer van 190 - 250°C loopt, is deze kerosine de hoogst kokende fraktie van het oorspronkelijke topdestillaat. De kerosine verlaat de kolom onderaan.
Alle komponenten, die bij een temperatuur lager dan 190°C koken, verlaten de kolom bovenaan.

De komponenten, die deze laatste destilleerkolom bovenaan hebben verlaten, gaan hierna naar de volgende.
Deze destilleerkolom noemen we de "de-butanizer".
Bij deze nieuwe destillatie worden de kompnenten, die bij ca 20°C of bij een lagere temperatuur koken, als één topdestillaat afgescheiden.
Deze komponenten zijn de "raffinaderijgassen" en de zwavelwaterstof.

Bij deze destillatie zijn we genoodzaakt gebruik te maken van een eigenschap, die we nog niet behandeld hebben: Het kookpunt van een stof is afhankelijk van de druk.
De druk, die door de lucht op alles, wat er op aarde is, wordt uitgeoefend noemen we de "normale" of "barometer-druk".
Wanneer in de kolom de barometerdruk zou heersen, wordt de scheiding, ondangs de schotels niet scherp genoeg. Er zouden teveel komponenten, die bij een hogere temperatuur dan 20°C koken, met de gassen mee de kolom verlaten.
Om dit te voorkomen wordt gedestilleerd onder een druk, die hoger is dan de barometerdruk.
Onder deze hogere druk koken alle komponenten bij een hogere temperatuur, dan dat zij dat doen bij normale druk.
De druk in de destilleer-installatie is zodanig geregeld, dat nu enkel en alleen de gassen de kolom bovenaan verlaten

FIG 4. DESTILLATIES

(VAN HET TOPDESTILLAAT WORDEN DE RUWE KEROSINE, DE RUWE BENZINE EN DE GASSEN BUTAAN, PROPAAN EN ETHAAN + METHAAN VAN ELKAAR GESCHEIDEN.



EERST WORDT HET TOPDESTILLAAT WEER IN EEN FORNUIS VERWARMD

IN DE EERSTE DESTILLEER-KOLOM WORDT VAN HET ONTZWAVELDE TOPDESTILLAAT DE RUWE KEROSINE AFGESCHEIDEN.

NADAT DE RUWE KEROSINE VAN HET TOPDESTILLAAT IS AFGESCHEIDEN WORDT DIT OOK GEDAAN MET DE RUWE BENZINE.
DE DESTILLEER-KOLOM IS DE "DE-BUTANIZER"

VERVOLGENS WORDT IN DE VOLGENDE DESTILLEER-KOLOM (DE "DE-PROPANIZER") ONDER DRUK BUTAAN AFGESCHEIDEN.

TENSLOTTE WORDT IN DE LAATSTE DESTILLEER-KOLOM (DE "DE-ETHANIZER") ONDER DRUK PROPAAN VAN DE GASSEN ETHAAN EN METHAAN AFGESCHEIDEN.

De rest,die vloeibaar blijft,verlaat de kolom onderaan.
Dit vloeibare deel is het tweede produkt:de "ruwe benzine".
Bij normale druk loopt het kooktrajekt van deze ruwe benzine van ongeveer 20 - 190°C.

Na de ontzwaveling ondergaan de raffinaderijgassen twee destillaties onder druk.
Hierin worden achtereenvolgens de twee produkten butaan en propaan afgescheiden.De bijbehorende kolommen,waarin dit gebeurt,heten de resp. "de-propanizer" en "de-ethanizer".
De rest van de gassen bestaat hoofdzakelijk uit ethaan en methaan.

ALS RESULTAAT VAN DEZE DESTILLATIES HEBBEN WE UIT HET "PRIMAIRE TOPDESTILLAAT" DE VOLGENDE PRODUKTEN VERKREGEN:

+ RUWE KEROSINE
+ RUWE BENZINE OF NAFTA
+ BUTAAN
+ PROPAAN
+ LICHTERE GASSEN (VNL.ETHAAN EN METHAAN)

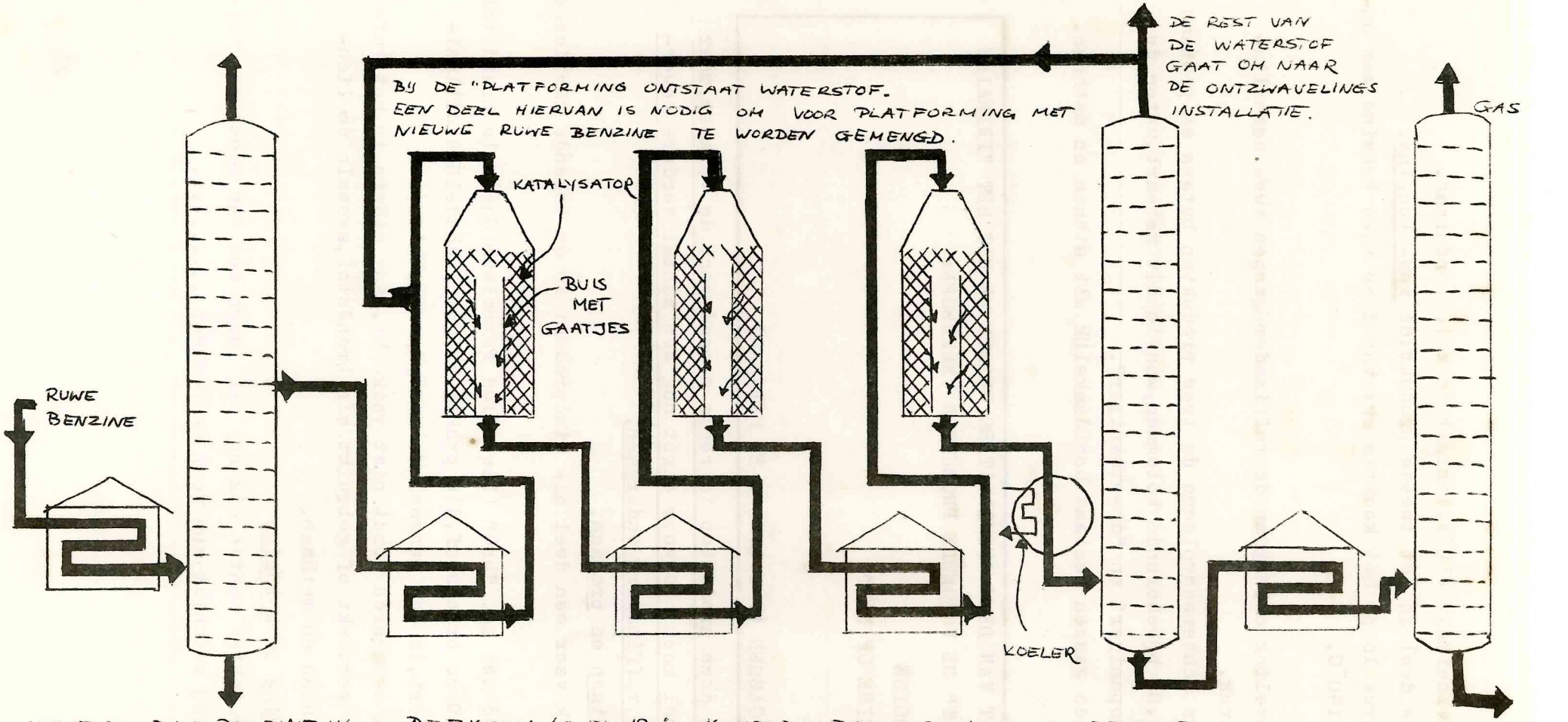
Een deel van deze produkten is reeds gereed voor de verkoop,maar een ander deel moet hiervoor eerst nog een aantal verdere bewerkingen in de raffinaderij ondergaan.

--- de gassen butaan en propaan.
Zij worden elk voor een deel als eindprodukt in de bekende gasflessen verkocht.
Ook is bekend het zg. "LPG" (Liquefied Petroleum Gas) als brandstof voor auto's.Deze brandstof,die praktisch geen schadelijke uitlaatgassen oplevert,is een mengsel van propaan en butaan.
Een deel van de gassen wordt niet verkocht,maar elders in het raffinageproces verwerkt of gebruikt als brandstof,evenals de lichte gassen ethaan en methaan.

--- De ruwe benzine en kerosine
Deze twee produkten moeten elk nog een lange weg van processen volgen,voordat zij geschikt zijn voor de verkoop .....

FIG: 5 DE OKTAANVERBETERINGS INSTALLATIE (PLATFORMING)

(DOOR VERHOGING VAN HET OKTAANGETAL WORDT DE RUWE BENZINE OMGEZET IN HET BELANGRIJKSTE BESTANDDEEL VAN DE AUTOBRANDSTOF · (HET "PLATFORMAAT").)



NADAT DE RUWE BENZINE IN EEN FORNUIS VERHITS, WORDT HIERVAN DOOR DESTILLATIE EERST DE TUSSEN 40 EN 180°C KOKENDE FRAKTIE AFGESCHEIDEN.
HET TOP- EN HET BODEM PRODUKT WORDEN ELDERS IN DE RAFFINADERY GEBRUIKT.

DE TUSSEN 40 EN 180°C KOKENDE BENZINE FRAKTIE GAAT DOOR EEN SERIE VAN DRIE FORNUIZEN EN DRIE REAKTOREN.
IN DE REAKTOREN VINDT DE PLATFORMING PLAATS, WAARDOOR HET OKTAANGETAL VERBETERD WORDT. HIERVOOR MOET, IN ELKE REAKTOR, DE DAMP DOOR EEN KATALYSATOR HEENDRINGEN. DE DAMP KOMT DAN BIJ EEN BUIS MET GAATJES EN VERLAAT VIA DEZE BUIS DE REAKTOR

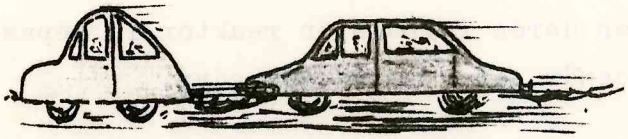
WANNEER DE DAMP DE DERDE REAKTOR HEEFT VERLATEN, WORDT ZIJ ZOVER AFGEKOELD DAT ALLEEN DE WATERSTOF GASVORMIG BLIJFT.
DE WATERSTOF WORDT DAN DOOR DESTILLATIE AFGESCHEIDEN.

PLATFORMAAT

DE GEKONDENSEERDE EN WATERSTOF-VRIJE DAMP WORDT VERVOLGENS IN EEN FORNUIS VERHIT EN NAAR EEN DESTILLEERKOLOM GELEID.
HIERIN WORDT DE DAMP GESCHEIDEN IN GAS EN HET ZG. "PLATFORMAAT"

DE VERDERE BEWERKING VAN DE RUWE BENZINE

Zoals de ruwe benzine nu is,kan deze nog niet als autobrandstof worden gebruikt.Dit komt omdat het zogenaamde "oktaangetal" te laag is.Hierdoor wordt de benzine in de automotor verkeerd verbrand en gaat de motor "pingelen".(Met ruwe benzine als brandstof gaat ook een motor,die op "normaal" loopt,pingelen).



Dit pingelen is niet alleen zeer onaangenaam voor bestuurder en passagiers,maar het is bovendien nog slecht voor de motor.

De oorzaak van de verkeerde verbranding is,dat de molekulen van de ruwe benzine niet de goede vorm hebben.Zij moeten dus worden omgezet in molekulen,die wèl de goede vorm hebben.

Hiervoor wordt de ruwe of "straigt-run" benzine naar een zg. "oktaanverbeterings-installatie" geleid.

In de oktaanverbeterings installatie wordt voornamelijk één van de twee processen "reforming" en "platforming" toegepast.
Als belangrijkste van deze twee bespreken we de "platforming".
(zie fig 5)

Van de ruwe benzine (kooktrajekt 20 - 190°C) wordt eerst door destillatie de fraktie,die tussen 40 en 180°C kookt,afgescheiden.De rest wordt elders in het raffinageproces verwerkt of als brandstof gebruikt.
De tussen 40 en 180°C kokende benzinefraktie wordt in een fornuis verdampt.Vervolgens worden de dampen met waterstof (H_2) gemengd en naar een reaktor geleid.In deze reaktor vindt de eigenlijke "platforming" plaats.De reaktor bestaat uit een stalen cilindervormige ketel,waarin zich in het midden een vertikale buis met gaatjes bevindt.Om deze buis heen is de reaktor gevuld met een platina katalysator (dit is een hulpstof,die de omzetting beter en sneller laat verlopen).
De damp komt de reaktor bovenin binnen en dringt vervolgens door de katalysator naar de buis met gaatjes.Wanneer de damp de buis bereikt

heeft,is echter de omzetting nog niet voldoende verlopen.Bovendien is door de omzetting de damp teveel afgekoeld.De afgekoelde damp verlaat daarom via de buis de reaktor en wordt in een tweede fornuis weer op temperatuur gebracht,waarna zij naar een tweede reaktor wordt geleid.In deze tweede reaktor wordt,op dezelfde manier als in de eerste,de omzetting verder voort gezet.
Pas wanneer de damp hierna nog een derde fornuis en reaktor is gepasseerd,heeft de omzetting in voldoende mate plaats gevonden.

Bij deze omzetting ontstaat,als nevenprodukt,waterstof.De hoeveelheid waterstof is groter dan voor het proces zelf nodig is.deze waterstof wordt eerst van de damp,die de derde reaktor heeft verlaten, afgescheiden.Hiervoor wordt de damp zover afgekoeld,dat alles op de waterstof na,kondenseert.Een deel van deze waterstof wordt voor platforming met nieuwe benzine gemengd.De rest van de waterstof wordt ondermeer naar de ontzwavelingsinstallatie geleid,waarin juist waterstof wordt verbruikt.

De gekondenseerde damp zelf wordt tenslotten door destillatie gescheiden in gas en een zogenaamd "platformaat".
Dit platformaat is het belangrijkste bestanddeel van "normale" en "super" benzine.
Daarnaast wordt zij ook in vliegtuigbrandstof verwerkt.

Voor super is het oktaangetal van het platformaat nog niet hoog genoeg.Het oktaangetal wordt verhoogd door toevoeging van tetra-ethyl-lood (TEL) of tetra-methyl-lood (TML).Verder worden voor zowel "super" als aan "Normale" benzine aan het platformaat nog de zogenaamde "additieven" toegevoegd.Dit zijn stoffen,die bijvoorbeeld harsvorming in de motor verhinderen,maar ook de luchtverontreiniging door uitlaatgassen beperken.

DE VERDERE VERWERKING VAN DE RUWE KEROSINE

Uit de ruwe kerosine verkrijgt men als de belangrijkste produkten de brandstoffen voor vliegtuigen en traktoren plus de zg. huisbrandolie.

De ruwe kerosine bevat een bepaald percentage molekulen,die "aromaten" worden genoemd.Bij verbranding kunnen deze a romaten gauw veel roet geven.Dergelijke roetvorming is bij het gebruik van de kerosine als vliegtuigbrandstof of als huisbrandolie schadelijk en ongewenst.
De aromaten moeten dus uit de ruwe kerosine verwijderd worden.

Men doet dit,door de kerosine een zg "Edeleanu-behandeling" te laten ondergaan.(zie fig 6)

Voor dit proces wordt de kerosine naar een extraktiekolom geleid.
De extraktiekolom werkt op dezelfde manier als de absorptiekolom, zoals we die hebben gezien bij de ontzwaveling van het topdestillaat.
Boven in de kolom wordt vloeibare zwaveldioxyde (SO_2) binnengeleid.
Deze zwaveldioxyde is de zg "extraktie-vloeistof",waarin alleen de aromaten oplossen.De rest van de kerosine lost hierin slechts voor een klein deel op.
De aromaat houdende kerosine komt de kolom onderin binnen.Omdat de kerosine een lager soortelijk gewicht heeft dan zwaveldioxyde,stijgt de kerosine tegen de stroom zwaveldioxyde in,in de kolom naar boven.De beide vloeistoffen hebben hierdoor een zeer intensief kontakt met elkaar.

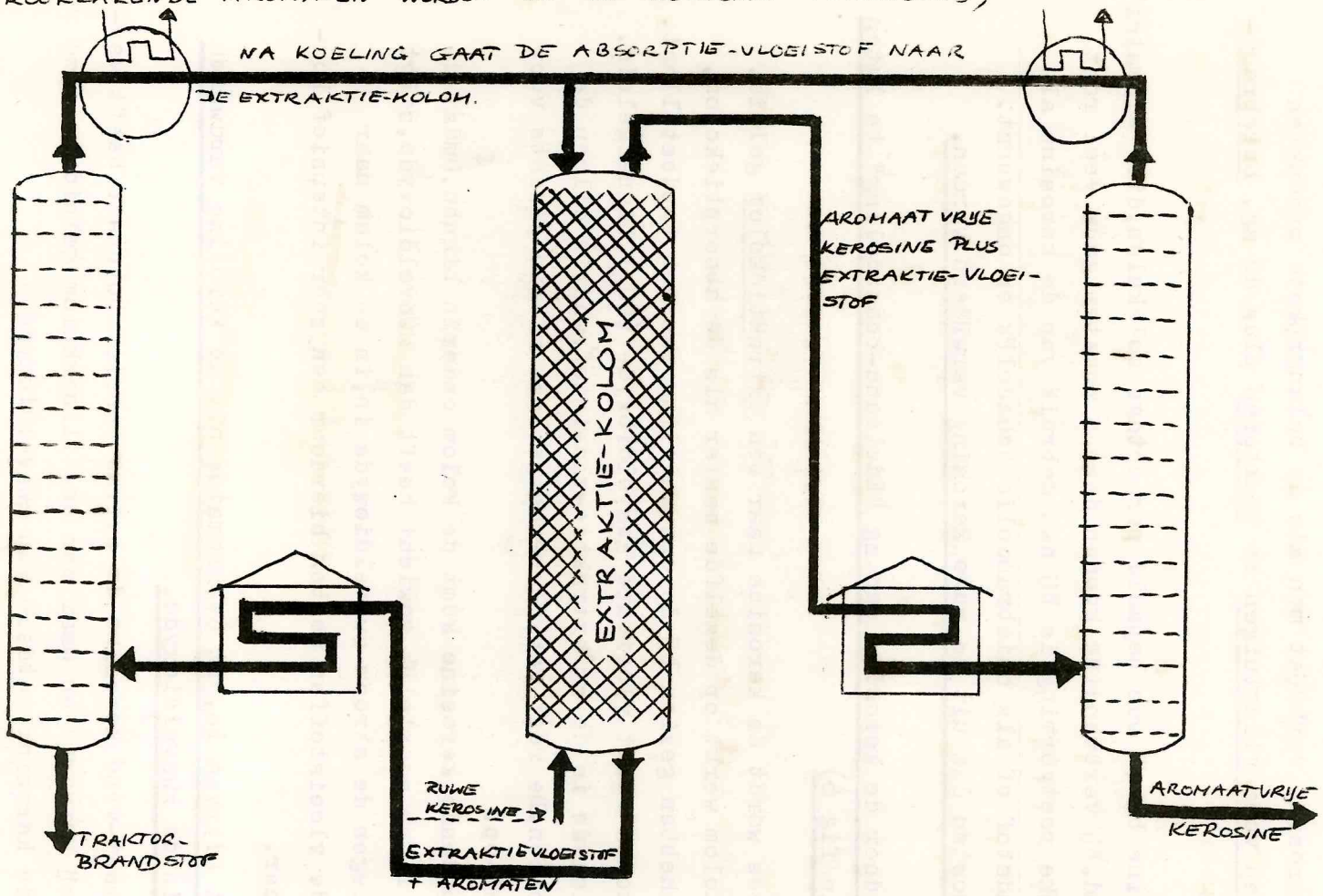
Het resultaat hiervan is,dat de aromaten uit de kerosine verdwijnen en oplossen in de zwaveldioxyde.

Nadat de aromaat-vrije kerosine de extraktiekolom bovenaan heeft verlaten,wordt zij verwarmd en naar een destilleerkolom geleid.In deze kolom wordt de kerosine ontdaan van zwaveldioxyde.

Pas na deze behandeling is de kerosine geschikt om gebruikt te worden als huisbrandolie.
Voor vliegtuigbrandstof moet aan de kerosine nog een aantal andere produkten,onder andere platformaat,worden toegevoegd.

FIG 6 EDELEANU-BEHANDELING VAN KEROSINE

(DE ROET VEROORZAKENDE AROMATEN WORDEN UIT DE KEROSINE VERWIJDERD)



DE NU AROMAAT HOUDENDE EXTRAKTIE-VLOEISTOF, DIE DE EXTRAKTIE-KOLOM ONDERAAN HEEFT VERLATEN, WORDT IN EEN FORNUIS VERWARMD EN NAAR EEN DESTILLEER-KOLOM GELEID. DEZE KOLOM WORDT BOVENAAN VERLATEN DOOR DE EXTRAKTIE-VLOEISTOF EN ONDERAAN DOOR DE TRACTOR-BRANDSTOF.

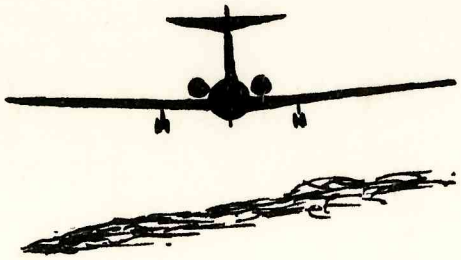
DE RUWE KEROSINE KOMT DE EXTRAKTIE-KOLOM ONDERIN BINNEN. DE EXTRAKTIE-VLOEISTOF KOMT DE KOLOM BOVENIN BINNEN. DE AROMATEN WORDEN DOOR DE EXTRAKTIE-VLOEISTOF OPGENOMEN EN DUS UIT DE KEROSINE VERWIJDERD

DE AROMAAT-VRIJE KEROSINE, DIE DE EXTRAKTIE-KOLOM BOVENAAN HEEFT VERLATEN, WORDT IN EEN FORNUIS VERWARMD EN GAAT NAAR EEN DESTILLEER-KOLOM. HIERIN WORDT DE KEROSINE BEVRIJD VAN WAT UIT DE EXTRAKTIE-KOLOM MEE GENOMEN EXTRAKTIE-VLOEISTOF.

De zwaveldioxyde,die als topfraktie de destilleerkolom heeft verlaten,wordt weer vloeibaar gemaakt en opnieuw als extraktievloeistof naar de extraktiekolom geleid.

De extraktiekolom wordt onderaan verlaten door de zwaveldioxyde waarin dus de aromaten zijn opgelost.Deze vloeistof wordt verwarmd en naar een destilleerkolom geleid.Deze kolom wordt bovenaan verlaten door de zwaveldioxyde en onderaan door de aromaten plus een kleine hoeveelheid kerosine,die bij de extraktie was opgelost.

Dankzij deze aromaten heeft deze vloeistof een hoge klopvastheid en is zij zeer geschikt als <u>brandstof voor traktoren.</u>



DE VERDERE BEWERKING VAN HET MIDDENDESTILLAAT

+ ontzwaveling

VERKREGEN PRODUKTEN

+ dieselolie
+ gasolie

Het middendestillaat wordt door middel van "hydrotreating" ontzwaveld en in de vorm van dieselolie en gasolie verkocht.

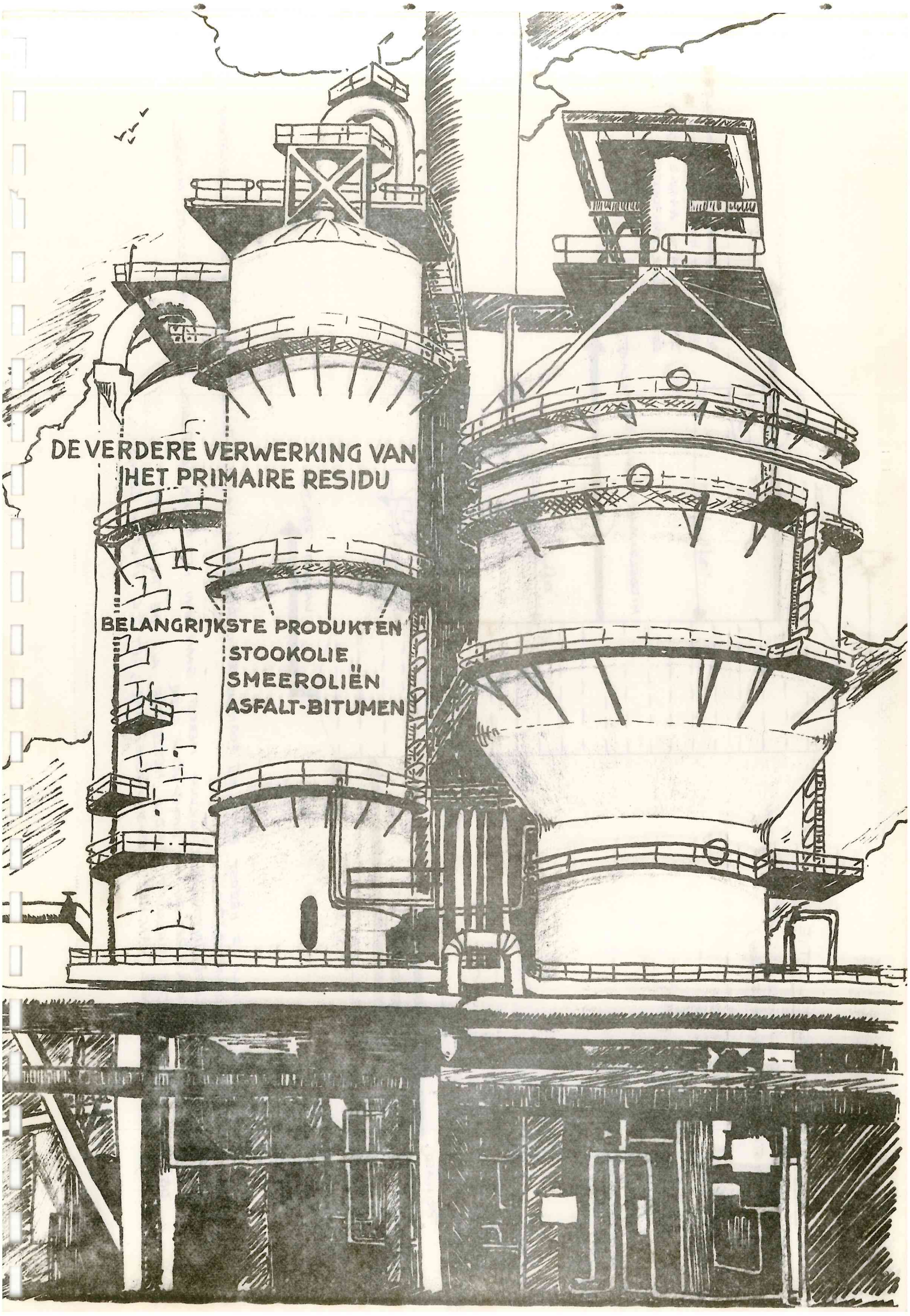
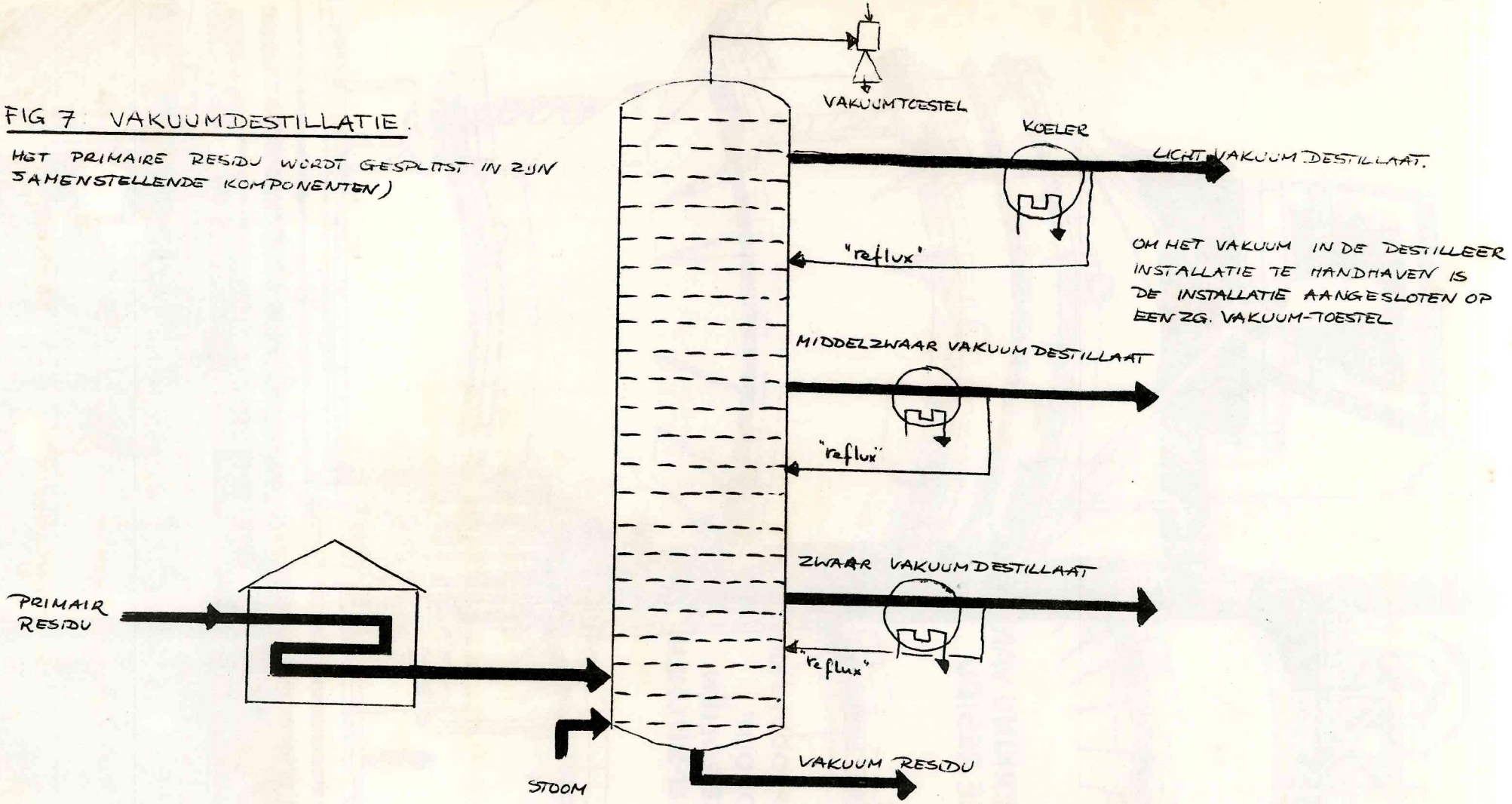

DE VERDERE VERWERKING VAN
HET PRIMAIRE RESIDU
BELANGRIJKSTE PRODUKTEN
STOOKOLIE
SMEEROLIËN
ASFALT-BITUMEN

FIG 7 VAKUUMDESTILLATIE.

HET PRIMAIRE RESIDU WORDT GESPLITST IN ZYN SAMENSTELLENDE KOMPONENTEN)



BIJ DE VAKUUM DESTILLATIE HEERST ER IN HET FORNUIS EN IN DE KOLOM VAKUUM D.W.Z. DE DRUK IS ER VER BENEDEN DE "NORMALE"- OF "BAROMETER" DRUK.
OMDAT IN DE DESTILLEER-INSTALLATIE VAKUUM HEERST GAAN VAN HET PRIMAIRE RESIDU NU OOK HET LICHTE, MIDDEL-ZWAAR EN ZWAAR VAKUUM RESIDU IN DAMPVORM OVER.
DE VAKUUM DESTILLATIE VERLOOPT VERDER HETZELFDE ALS DE PRIMAIRE
OOK NU BLYFT EEN DEEL VAN HET RESIDU VLOEIBAAR; HET ZG VAKUUM RESIDU.

Met het primaire residu kan men de volgende dingen doen:

Men kan het

+ als het eindprodukt stookolie verkopen
+ verder destilleren
+ "kraken"

Bij het VERDER DESTILLEREN van het residu stuit men op de volgende moeilijkheid:

Bij 350°C was het residu nog geheel vloeibaar, maar bij ca 390°C worden de molekulen ervan afgebroken. Voor de destillatie is het echter noodzakelijk, dat het te scheiden mengsel gasvormig is. Om het mengsel gasvormig te krijgen kan het, vanwege de ontleding niet hoger dan 390°C verhit worden.

Tòch kan deze destillatie worden uitgevoerd .....

We hebben bij het topdestillaat gezien, dat het kookpunt afhankelijk is van de druk. (zie pag 19).

Wanneer de druk nu lager is dan de normale, dan ligt ook het kookpunt van een stof bij een lagere temperatuur. Zo kookt water onder de normale druk bij 100 C, maar wanneer de druk slechts de helft van de barometerdruk bedraagt, kookt water reeds bij ca 80 C.

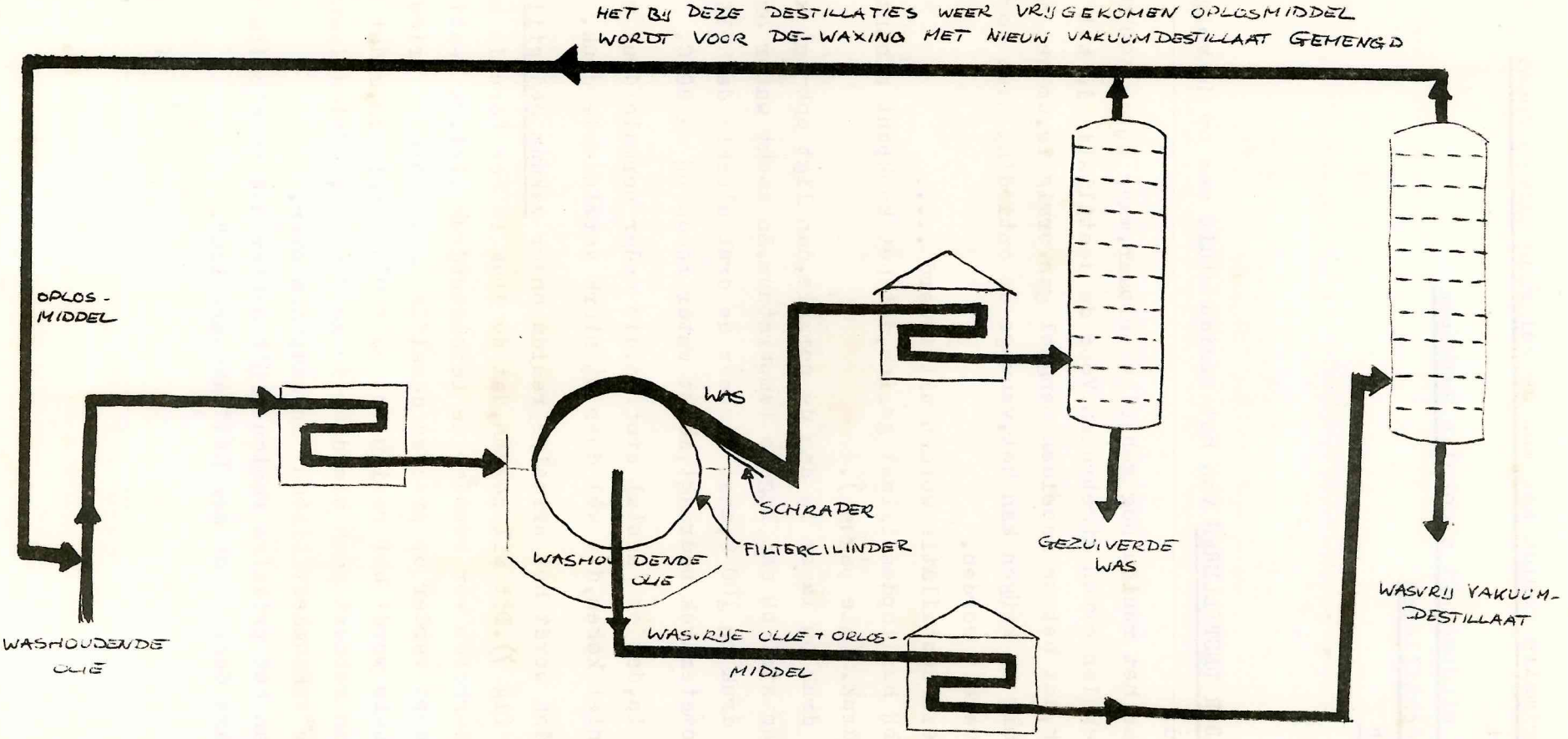
Het gevolg is, dat een aantal stoffen, die onder normale druk bij 350 C nog niet koken, dit wèl doen bij sterk verminderde druk.

Om deze reden wordt het primaire residu onder vakuum gedestilleerd (zie fig 7). Dit wil zeggen, dat de druk in het fornuis en de destilleerkolom ver beneden de barometerdruk ligt. De destillatie verloopt verder op precies dezelfde manier als de primaire. In het fornuis wordt het residu tot ca 380°C verhit en, omdat dit onder vakuum gebuert gaan hierdoor de zg "lichte", de "middelzware" en de "zware" "vakuumdestillaten" in dampvorm over.

Een deel van het primaire residu blijft echter ook nu vloeibaar. Dit vloeibare deel noemt men het "vakuumresidu".

FIG 3: DE-WAXING

(DE VAKUUMDESTILLATEN WORDEN VAN WASACHTIGE STOFFEN BEVRIJD)



VOOR DE DEWAXING WORDT HET VAKUUM DESTILLAAT EERST MET EEN OPLOSMIDDEL GEMENGD. HIERDOOR WORDT DE OLIE BIJ HET AFKOELEN NIET TE DIK.

VERVOLGENS WORDT DE OLIE AFGEKOELD TOT -20°C.

DE AFGEKOELDE OLIE WORDT VAN BUITEN NAAR BINNEN DOOR EEN HORIZONTALE RONDDRAAIENDE FILTERCILINDER GEZOGEN DE WAS BLIJFT AAN DE BUITENKANT VAN DE CILINDER ACHTER EN WORDT HIERVAN AFGESCHRAAPT

DE WAS WORDT NA VERWARMING IN EEN FORNUIS NAAR EEN DESTILLEERKOLOM GELEID HIERIN WORDT DE WAS VAN ACHTERGEBLEVEN OLIE EN OPLOSMIDDEL BEVRIJD

OOK DE WASVRIJE OLIE WORDT IN EEN FORNUIS VERHIT EN NAAR EEN DESTILLEERKOLOM GELEID HIERIN WORDT DE OLIE VAN HET OPLOSMIDDEL BEVRIJD

In de destilleerkolom,de zg "vakuum-kolom",vloeit het vakuumresidu naar beneden.

Van het gasvormige deel kondenseert bij de hoogste temperatuur het zware vakuumdestillaat

Bij een lagere temperatuur,dus hoger in de kolom,kondenseert het middelzware vakuumdestillaat.

Helemaal bovenin de kolom kondenseert het lichte vakuumdestillaat.

Het vakuumresidu wordt ondermeer verwerkt tot zg "asfalt-bitumen". In de wegenbouw worden deze asfalt-bitumen gemengd met steenslag en verkrijgt men het asfalt.

De vakuumdestillaten een reeks verdere bewerkingen.

De eerste hiervan is het verwijderen van de aromaten.
Dit gebeurt op dezelfde manier als in het Edeleanu-proces voor kerosine (zie pag 25).Het enige verschil is,dat men in plaats van zwaveldioxyde nu furfural als extraktie-vloeistof gebruikt,omdat furfural voor de behandeling van vakuumdestillaat geschikter is.

Vervolgens ondergaan de vakuumdestillaten de "de-waxing" (zie fig 8).
In dit proces worden de wasachtige stoffen uit de vakuumdestillaten gehaald.Dit is nodig,omdat de uit de vakuumdestillaten vervaardigde smeerolie anders bij lagere temperaturen gedeeltelijk vast wordt,zodat zij haar smerende werking verliest.
Het voornaamste deel van de installatie,waarin de de-waxing plaats vindt,bestaat uit een draaiende horizontale cilinder.De cilinder is zo gemaakt,dat deze als een filter werkt.
De olie wordt vóór de de-waxing gemengd met een oplosmiddel (tolueen of methyl-ethyl-keton),waarna het mengsel sterk wordt afgekoeld (tot ca -20°C).De wassen worden hierdoor vast.Vervolgens wordt de olie van buiten naar binnen door de filtercilinder heen gezogen.Terwijl de olie door het filter heen wordt gezogen, blijven de wassen aan de buitenkant van de cilinder achter.

Door een schraper wordt de was steeds van de cilinder verwijderd. Het oplosmiddel is aan de olie toegevoegd,omdat de olie door het sterke afkoelen anders te dik wordt.Hierdoor zou de olie niet meer door het filter gezogen kunnen worden.
De olie,die binnen de cilinder is gezogen,wordt hieruit na verwarming naar een destilleerkolom geleid.Hierin wordt de smeerolie weer van het oplosmiddel gescheiden.Het oplosmiddel gaat dan weer terug naar de de-waxing installatie.
Ook de was wordt,na verwarming,weer naar een destilleerkolom geleid, In deze kolom wordt het oplosmiddel en de olie,die beide nog in de was zijn achter zijn gebleven,van de was gescheiden.Olie en oplosmiddel gaan beide weer terug naar de de-waxing installatie.
De was wordt,na eventuele verdere zuiveringen,als eindprodukt verkocht.

De bewerkte vakuumdestillaten worden na kleurstabilisatie en toevoeging van zg. "dopes" verkocht als lichte,middelzware en zware smeerolie.

Een deel van de vakuumdestillaten ondergaan,direkt na de vakuumdestillatie een bewerking,die we "kraken" noemen.

De naam van het proces geeft precies weer wat er gebeurt:
De molekulen van het vakuumdestillaat worden gebroken tot kleinere molekulen.
De belangrijksten van deze kleinere molekulen zijn ongeveer evengroot als de molekulen,waaruit benzine bestaat.

HET KRAKEN IS DUS EEN METHODE OM UIT HET HOGER KOKENDE VAKUUMDESTILLAAT BENZINE TE MAKEN.

Deze benzine wordt de zg "kraakbenzine" genoemd.

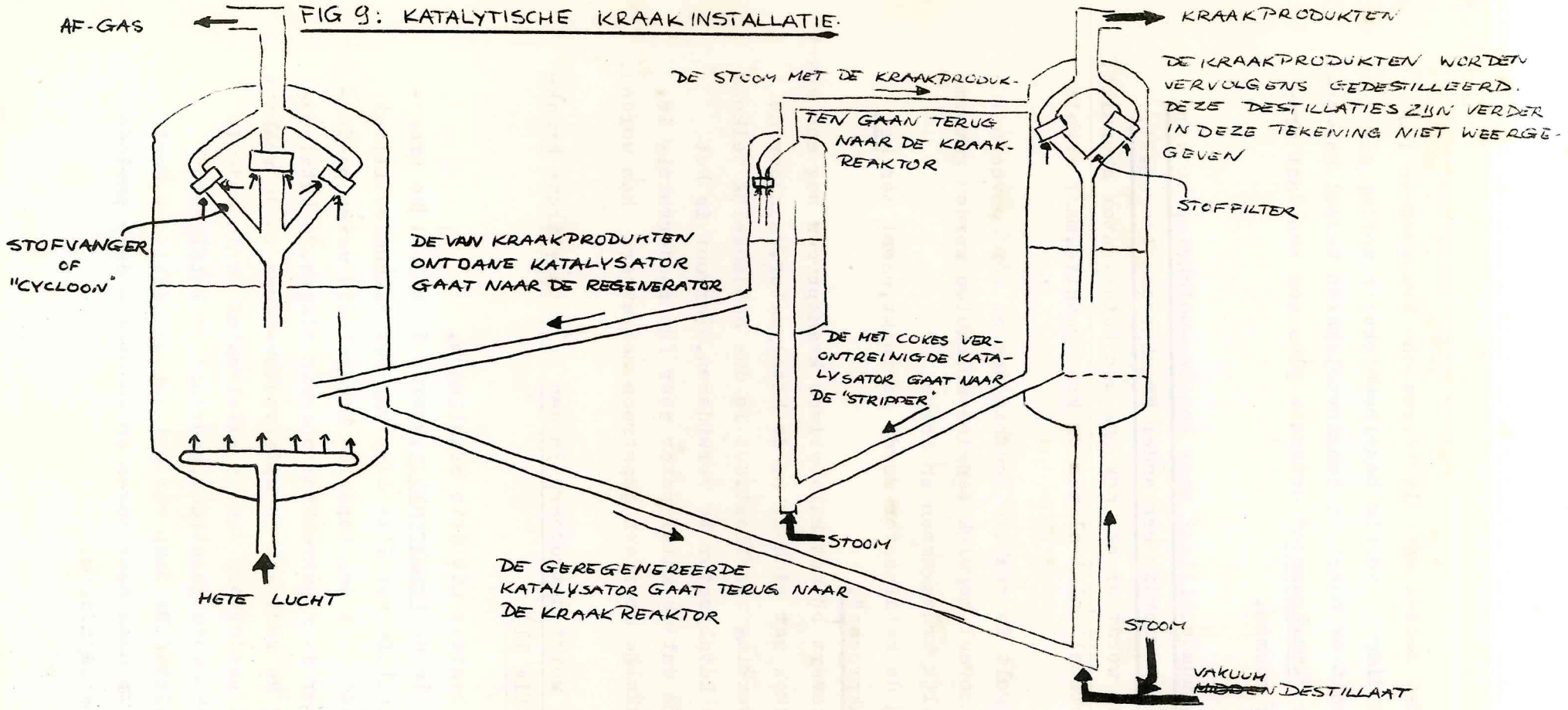
Aanvakelijk werd het vakuumdestillaat "thermisch" gekraakt.Het vakuumdestillaat werd hiervoor in een reaktor tot ca 500°C verhit en om deze ontleding te bespoedigen,verhoogde men in de reaktor

ook nog de druk.Het nadeel van dit thermische kraakproces is, dat er naar verhouding te weinig benzinemolekulen worden gevormd.Dit komt,omdat er naast de benzinemolekulen teveel gasvormige produkten;de "kraakgassen" ontstaan plus nog een vast produkt,dat we "cokes" noemen.

Om per eenheid vakuumdestillaat meer benzine-molekulen te verkrijgen wordt er tegenwoordig een ander kraakproces toegepast.
Bij dit kraakproces wordt er nl. ook nog een katalysator gebruikt.
De katalysator versnelt niet alleen de kraakreaktie,maar regelt de reaktie ook.
De katalysator regelt de reaktie zodanig,dat er per hoeveelheid vakuumdestillaat zoveel mogelijk benzine-molekulen worden gevormd en zo weinig mogelijk kraakgassen en cokes.
Het proces,waarbij de katalysator wordt gebruikt,noemt men het "katalytisch kraakproces".
De cokesvorming levert bij het katalytisch kraakproces nog een apart probleem op.De cokes zet zich af op de katalysator,waardoor de katalysator zijn werking verliest.Het is dus noodzakelijk telkens deze cokes van de katalysator te verwijderen.Hiervoor is het echter noodzakelijk dat de katalysator zeer fijn poedervormig is, waardoor hij gemakkelijk door een gasstroom meegevoerd kan worden.

Dit gehele proces wordt uitgevoerd in een zg "katalytische kraakinstallatie" (zie fig 11)

Deze installatie bestaat uit drie afdelingen.
De eerste hiervan is de kraakreaktor,waarin de eigenlijke kraakreaktie plaats vindt.De verhitte damp van het vakuumdestillaat en stoom komen samen met een bepaalde hoeveelheid verse poedervormige katalysator de kraakreaktor onderin binnen.De katalysator voegt zich bij de rest van de katalysator-massa in de reaktor.
Tengevolge van de poedervorm van de katalysator en de onderin de reaktor binnenkomende gasstroom,gedraagt de katalysator zich als een vloeistof.De damp van het vakuumdestillaat gaat door de katalysator heen naar boven en gedurende deze periode vindt de kraakreaktie plaats.



IN DE REGENERATOR WORDT DE VERONTREINIGDE KATALYSATOR VAN COKES BEVRIJD.
DIT GEBEURT DOOR HETE LUCHT DOOR DE KATALYSATOR TE LEIDEN.
DE COKES WORDT HIERDOOR VERBRAND.

IN DE STRIPPER WORDT DE MET COKES VERONTREINIGDE KATALYSATOR EERST BEVRIJD VAN KRAAKPRODUKTEN.

DIT GEBEURT D.M.V. STOOM.

DE STOOM MET DE KRAAKPRODUKTEN GAAN TERUG NAAR DE KRAAKREAKTOR.

IN DEZE KRAAKREAKTOR WORDT HET VAKUUMDESTILLAAT GEKRAAKT WAARBIJ DE "KRAAKPRODUKTEN ONTSTAAN.

Nadat de kraakprodukten de kraakreaktor bovenaan hebben verlaten, worden zij naar een destilleerkolom geleid.

Terwijl met de damp verse katalysator de reaktor binnen komt, wordt de reaktor door een evengrote hoeveelheid katalysator, welke met cokes is verontreinigd, verlaten.
Deze verontreinigde katalysator gaat naar de tweede afdeling van de kraakinstallatie. Deze afdeling bestaat uit een kolom, waarin onderin stoom binnengeleid wordt. Boven in de kolom komt de katalysator binnen. Deze kolom wordt een "stripper" genoemd. In de stripper vindt geen kraakreaktie meer plaats, maar wordt de katalysator door de stoom bevrijd van achtergebleven kraakprodukten.
De stoom met de kraakprodukten verlaat de stripper bovenaan en wordt bovenin de kraakreaktor geleid.

De van kraakprodukten ontdane katalysator verlaat de stripper en gaat vervolgens naar de derde afdeling. Deze afdeling bestaat uit de omvangrijkste reaktor van de gehele installatie.
In deze reaktor wordt de katalysator geregenereerd door de cokes te verwijderen. Hiervoor wordt verhitte lucht door de katalysatormassa geleid, waardoor de cokes verbrandt.
De verbrandingsgassen worden naar een zg "CO-boiler geleid" (zie pag 48) en de geregenereerde katalysator gaat terug naar de kraakreaktor.
De geregenereerde katalysator wordt hiervoor eerst met een nieuwe hoeveelheid te kraken vakuumdestillaat gemengd.
Door het regenereren is de katalysator zó heet geworden geworden, dat het vakuumdestillaat verdampt en op de goede kraaktemperatuur wordt gebracht.

Om te voorkomen dat er katalysatordeeltjes met de kraakprodukten de kraakreaktor of met de verbrandingsgassen de regenerator verlaten, zijn in beide reaktoren stofvangers aangebracht. Deze laten de gasstroom ongehinderd door maar het poeder blijft achter.

Bij de destillatie van de kraakprodukten worden hieruit de volgende produkten verkregen:

+ de kraakgassen
+ de kraakbenzine
+ lichte gasolie
+ zware gasolie
+ residu

De zware gasolie en het residu worden als brandstof in de raffinaderij zelf gebruikt.

Hoewel de kraakbenzine een hoger oktaangetal heeft dan de "straight-run benzine,is het nog niet hoog genoeg.Het oktaangetal van kraakbenzine is ongeveer 80 - 84,van straight-run benzine 65 of lager Voor "normaal" moet het oktaangetal ongeveer 92 en voor "super 98 bedragen.
Evenals de straight run benzine gaat ook de kraakbenzine naar een oktaanverbeteringsinstallatie.

Van de kraakgassen wordt,door destillatie onder druk,de lichtste gassen methaan,ethaan en etheen afgescheiden van de zwaardere gassen Deze zwaardere gassen worden opnieuw onder druk gedestilleerd,waarbij de kolom bovenaan verlaten wordt door de gassen propaan en propeen en onderaan door de gassen butaan en buteen.

In sommige gevallen worden de zo gewonnen buteen en propeen naar de alkylerings-installatie geleid.
Hierin worden de beide gassen gemengd met isobutaan en gaan ze naar een reaktor,die gevuld is met vloeibare waterstoffluoride (HF) of met zwavelzuur (H_2SO_4).Onderinvloed van het waterstofflouride als katalysator reageren buteen en propeen met het isobutaan,waarbij een benzine achtig produkt ontstaat met een hoge klopvastheid;het zg "alkylaat".
Terwijl nieuwe buteen,propeen en isobutaan de reaktor binnenkomen, wordt deze aan de andere kant verlaten door alkylaat en een nog niet omgezet mengsel van buteen,propeen en isobutaan en waterstoffluoride (of zwavelzuur).Dit mengsel gaat dan naar een zg "settler".

Hierin scheiden het alkylaat,buteen,propeen en isobutaan zich af van de waterstoffluoride.De afgescheiden stoffen worden weer naar een destilleerkolom geleid.Deze wordt onderaan verlaten door het alkylaat en bovenaan door de niet omgezette gassen De gassen moeten weer terug naar de alkyleringsreaktor.

De waterstoffluoride,die de settler heeft verlaten,gaat naar een regenereerkolom.In deze kolom wordt oververhitte isobutaan door de waterstoffluoride geleid.De kolom wordt bovenaan verlaten door de isobutaan en de waterstoffluoride.Zij gaan terug naar de reaktor.De verontreinigingen,die de kolom onderaan verlaten, worden als raffinaderijbrandstof gebruikt.

De isobutaan,die voor de alkylering nodig is,komt uit de kraakinstallatie en wordt in sommige gevallen verkregen door "normaal-butaan" om te zetten.
Dit proces noemen we "isomerisatie".
Hiervoor wordt de normaal-butaan gemengd met gasvormig zoutzuur en gaat naar een reaktor met aluminiumchloride als katalysator. Deze reaktor wordt verlaten door het gevormde isobutaan en nog niet omgezet normaal-butaan en zoutzuur.
Door destillatie worden deze stoffen van elkaar gescheiden en worden de normaal-butaan en het zoutzuur teruggeleid naar de reaktor.

ZO,DIT WAREN DAN DE BESCHRIJVINGEN VAN DE BELANGRIJKSTE RAFFINAGE PROCESSEN.

Toch is het niet zo,dat op elke raffinaderij deze processen dan ook allemaal worden toegepast.Welke van deze bewerkingen de ruwe olie dan wèl moet ondergaan,is afhankelijk van het type raffinaderij

Op het meest voorkomende type;de "standaard" of "hydroskimming" raffinaderij staan de volgende installaties voor:

+ ontzouting
+ primaire en verdere destillaties
+ ontzwaveling en zwavelfabrikage
+ oktaanverbetering
+ aromaatverwijdering
+ menging

Er staat op een standaardraffinaderij dus geen kraakinstallatie.
In fig 10 staat de volgorde,waarin deze processen plaatsvinden.
Zo'n schema noemen we het "verwerkingsschema".

De meest eenvoudige soort is de "enkelvoudige raffinaderij".
Deze bestaat uit installaties voor ontzouting en destillatie.

Een raffinaderij,waarin de besproken bewerkingen wèl all emaal worden uitgevoerd,is de "komplexe raffinaderij".
Zijn verwerkingsschema staat in fig 11.

Vaak worden de produkten van een raffinaderij als grondstof gebruikt voor de vervaardiging van vele chemische produkten zoals plastics en oplosmiddelen.
Deze verdere bewerkingen van de raffinaderijprodukten gebeuren niet in de raffinaderij zèlf maar in de zg "petro-chemische industrie".
Een voorbeeld van zo'n proces uit de petro-chemische industrie is het kraken van nafta ter verkrijging van etheen.(Etheen is een belangrijke grondstof voor de vervaardiging van bv plastic).

FIG 10 VERWERKINGSSCHEMA STANDAARD RAFFINADERIJ

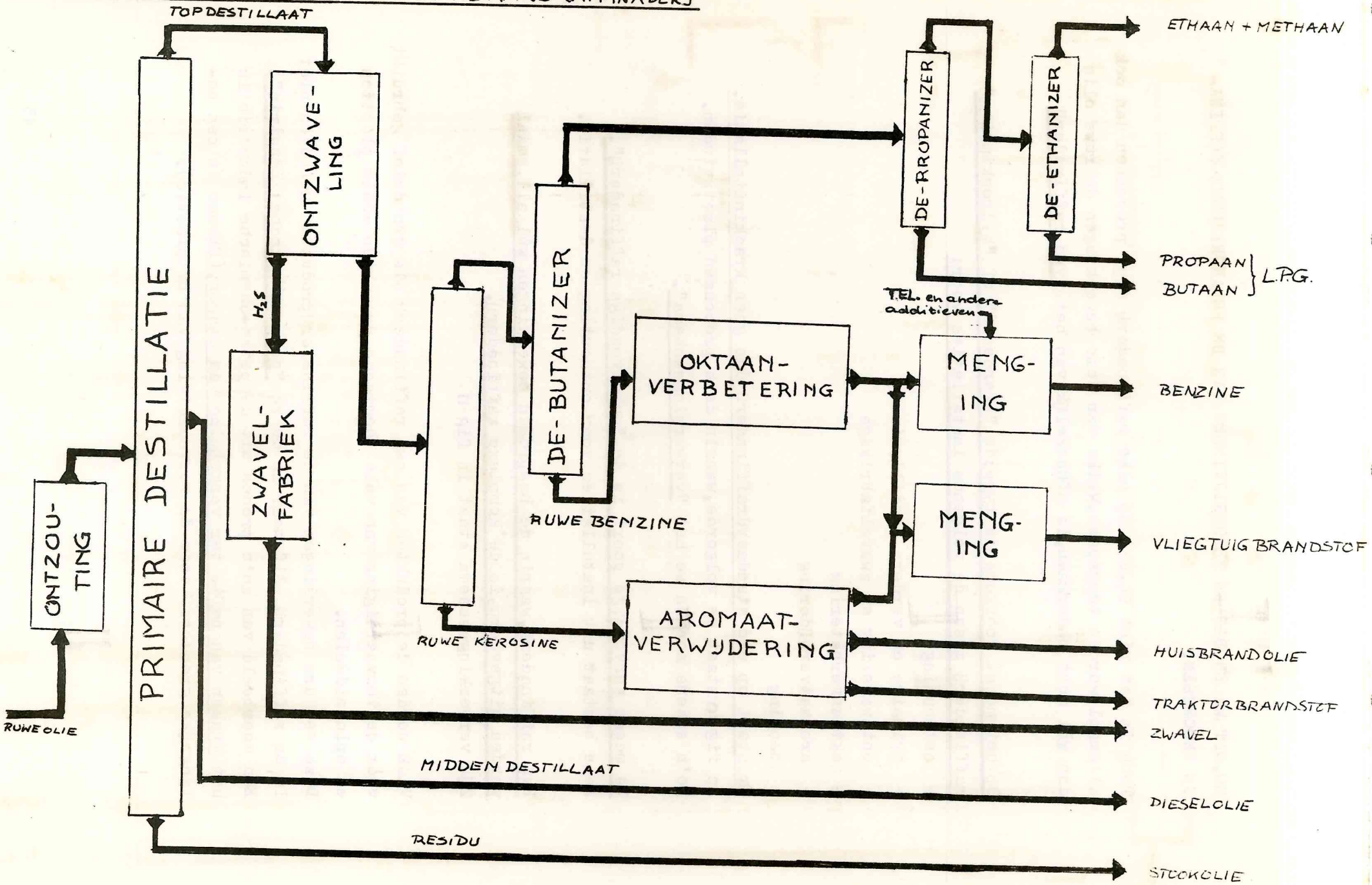
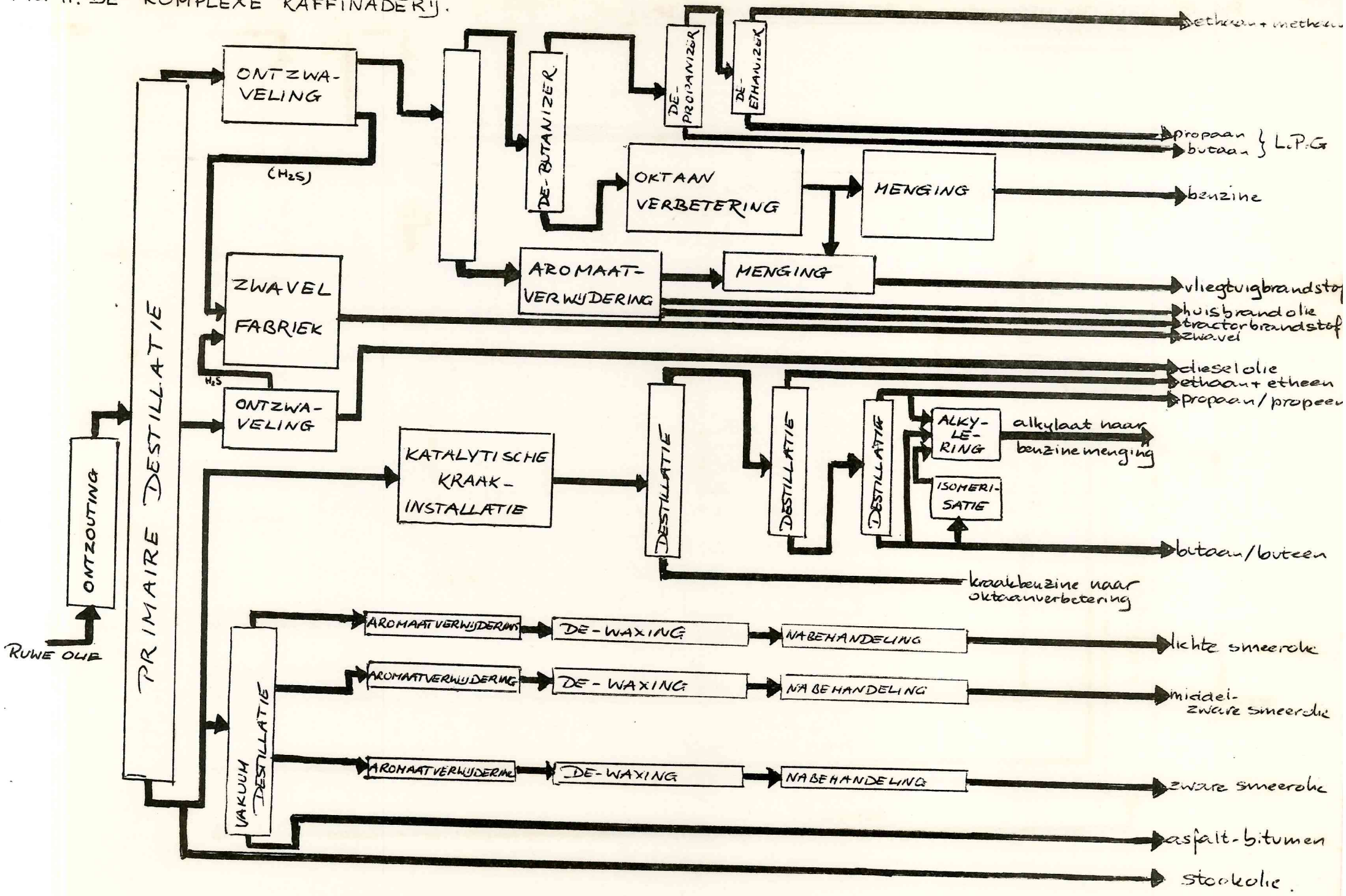


FIG 11: DE KOMPLEXE RAFFINADERIJ.



NOODZAKELIJK VOOR HET OPGANG HOUDEN VAN HET RAFFINAGEPROCES ZIJN VERDER NOG

+ DE STOOKINSTALLATIES,waarvan de fornuizen een voorbeeld zijn
+ DE "FAKKELTOREN"
+ DE OPSLAGTANKS
+ DE "CENTRALE KONTROLEKAMER"

In de stookinstallaties wordt warmte geproduceerd.

Met deze warmte worden grondstoffen en tussenprodukten verwarmd voor hun verdere verwerking ..... wordt water verhit tot stoom .... worden hele reaktoren warm gehouden .....
Een ander deel van deze warmte zet men om in elektriciteit om bijvoorbeeld de pompen en kompressoren te kunnen aandrijven.

De warmte verkrijgt men,door in de stookinstallaties brandstof te verbranden.Net als in de kachel of in de ketel van de CV .....

De hoeveelheid brandstof,die men in een raffinaderij nodig heeft, noemen we het"intern brandstofverbruik".
Het intern brandstofverbruik wordt uitgedrukt in het aantal kilogrammen brandstof,dat er nodig is voor het raffineren van één ton ruwe olie.
We geven dit kortweg weer als "kg brandstof/ton te raffineren olie".

Om de kosten te drukken èn,zoals we later zullen zien,om milieu-hygiënische redenen,wil men het intern brandstofverbruik natuurlijk zo klein mogelijk houden.
Dit doet men onder andere door:

--- de stookinstallaties zo effektief mogelijk te laten werken.
Dit wil zeggen,dat men de hoeveelheid brandstof,die nodig is om een bepaalde hoeveelheid warmte te krijgen,zo klein mogelijk probeert te houden.

--- zoveel mogelijk te voorkomen,dat er warmte verloren gaat.
Hiervoor worden de warme delen van een installatie zo goed mogelijk geisoleerd,zodat dewarmte hieruit niet kan ontsnappen.

Verder wordt de eenmaal in de stookinstallaties geproduceerde warmte meerdere keren gebruikt.
Als namelijk de eindprodukten de produktie-installatie verlaten,zijn zij meestal nog warm en moeten nog afgekoeld worden.De warmte,die men hierbij dus kwijt wil,wordt dan weer gebruikt om grondstoffen en tussenprodukten voor hun verdere verwerking te verwarmen.
De warmte overdracht vindt plaats in "warmtewisselaars".Zo'n warmtewisselaar bestaat uit een horizontale cilinder,waarbinnen een horizontaal lopende pijpenbundel is aangebracht. De koude vloeistof wordt door deze bundel gepompt en het warme eindprodukt spoelt om de pijpenbundel heen.
Het resultaat hiervan is,dat het eindprodukt afkoelt en daarbij zijn warmte afstaat aan de nog koude vloeistof.

--- gebruikmaking van een zg "CO-boiler".
Dit is een stookinstallatie,waarin de afgassen,die ontstaan bij het regenereren van bv kraakkatalysatoren,naast de "gewone brandstof" worden ingeleid.De afgassen bevatten veel koolmonoxyde en nog niet geheel verbrande koolwaterstoffen.In de CO-boiler worden zij zo verder verbrand en benut.

MEDE DANK ZIJ DEZE MAATREGELEN BEDRAAGT TEGENWOORDIG,IN DE MODERNE RAFFINADERIJEN HET INTERN BRANDSTOFVERBRUIK (IN KILO BRANDSTOF/TON TE RAFFINEREN OLIE):

30 KG VOOR HET ENKELVOUDIGE TYPE
70 KG VOOR HET KOMPLEXE TYPE
45 KG VOOR HET MEEST VOORKOMENDE TYPE:DE "STANDAARD" OF "HYDROSKIMMING RAFFINADERIJ

DE FAKKEL OF "EEUWIGE VLAM"

De fakkel is misschien wel het onderdeeel van de raffinaderij,dat ons het meest aanspreekt.Vooral 's nachts zijn de eeuwige vlammen vaak reeds van verre te zien .....

Terwijl we weten,dat een brandende sigaret op een raffinaderij reeds fatale gevolgen kan hebben,vragen we ons misschien af:Levert die fakkel dan ook geen groot gevaar op ??

Op pag 55 zullen we zien dat de "eeuwige vlam" absoluut ongevaarlijk is!Ondang het feit,dat het een vlam is,levert hij geen brand- of explosiegevaar.
Integendeel:De eeuwige vlam is zelfs een belangrijke en noodzakelijke veiligheidsmaatregelen op een raffinaderij.
Zonder eeuwige vlam zou de situatie op en rond de raffinaderij,met de huidige technische mogelijkheden,zeer gevaarlijk zijn.

Tijdens het raffinageproces kunnen er onvoorziene schommelingen in bijvoorbeeld de druk in de installaties optreden.In zulke gevallen kan het noodzakelijk zijn om een hoeveelheid gas uit de installatie "af te laten".
Waneer men deze gassen zomaar in de lucht liet ontsnappen,zouden de gevolgen hiervan niet gering zijn:

--- Op de raffinaderij zelf zouden deze gassen een veel te groot brandgevaar en explosiegevaar veroorzaken.

--- Voor de omwonenden zouden deze gassen teveel stankhinder opleveren en,in het allerongunstige geval,misschien zelfs een vergiftigingsgevaar.

--- Het gehele milieu rond de raffinaderij zou hierdoor teveel schade worden aangedaan.

Al deze narigheid wordt voorkomen door de gassen niet in de lucht te laten ontsnappen,maar ze te vernietigen.Dit doet men door ze naar de fakkeltoren te leiden,waarna de vernietiging door de "eeuwige vlam" op een geheel gekontroleerde wijze door verbranding geschiedt.

Omdat de olieprodukten voor 100% bruikbaar zijn,zal men op een raffinaderij altijd trachten de vlam zo klein mogelijk te houden om het verlies zo veel mogelijk te beperken.
Wanneer de raffinaderij normaal in bedrijf is,is de eeuwige vlam dan ook klein.

Grotere hoeveelheden van deze gassen ontstaan voornamelijk bij "bedrijfsstroringen",bij schoonmaakwerkzaamheden en bij het "opstarten".

Voordat de gassen naar de fakkel gaan,passeren ze eerst een vloeistof afscheider en een zg "waterslot".
De vloeistofafscheider is een vat,waarin zoals de naam al zegt,de met het gas meegenomen vloeistofdeeltjes worden afgescheiden.Dit moet omdat anders het gevaar te groot is,dat er brandende vloeistof druppeltjes naar beneden komen.
De gassen moeten door het waterslot heen borrelen,om te voorkomen dat de vlam "naar binnen slaat".

Om te voorkomen,dat er toch gas onverbrand de atmosfeer in gaat,zorgt men ervoor,dat er permanent,dus ook als er helemaal geen afvalgassen te verbranden zijn,op de fakkeltoren waakvlammen branden.
Om de invloed van de wind (uitblazen van de waakvlammen) te voorkomen,worden er altijd meer dan één,normaal drie of vier en in sommige gevallen zelfs zes,waakvlammen toegepast.Zij worden gelijkmatig over omtrek van de uitstroomopening van de fakkeltoren verdeeld.Soms worden ze ook nog van aparte windkapjes voorzien.

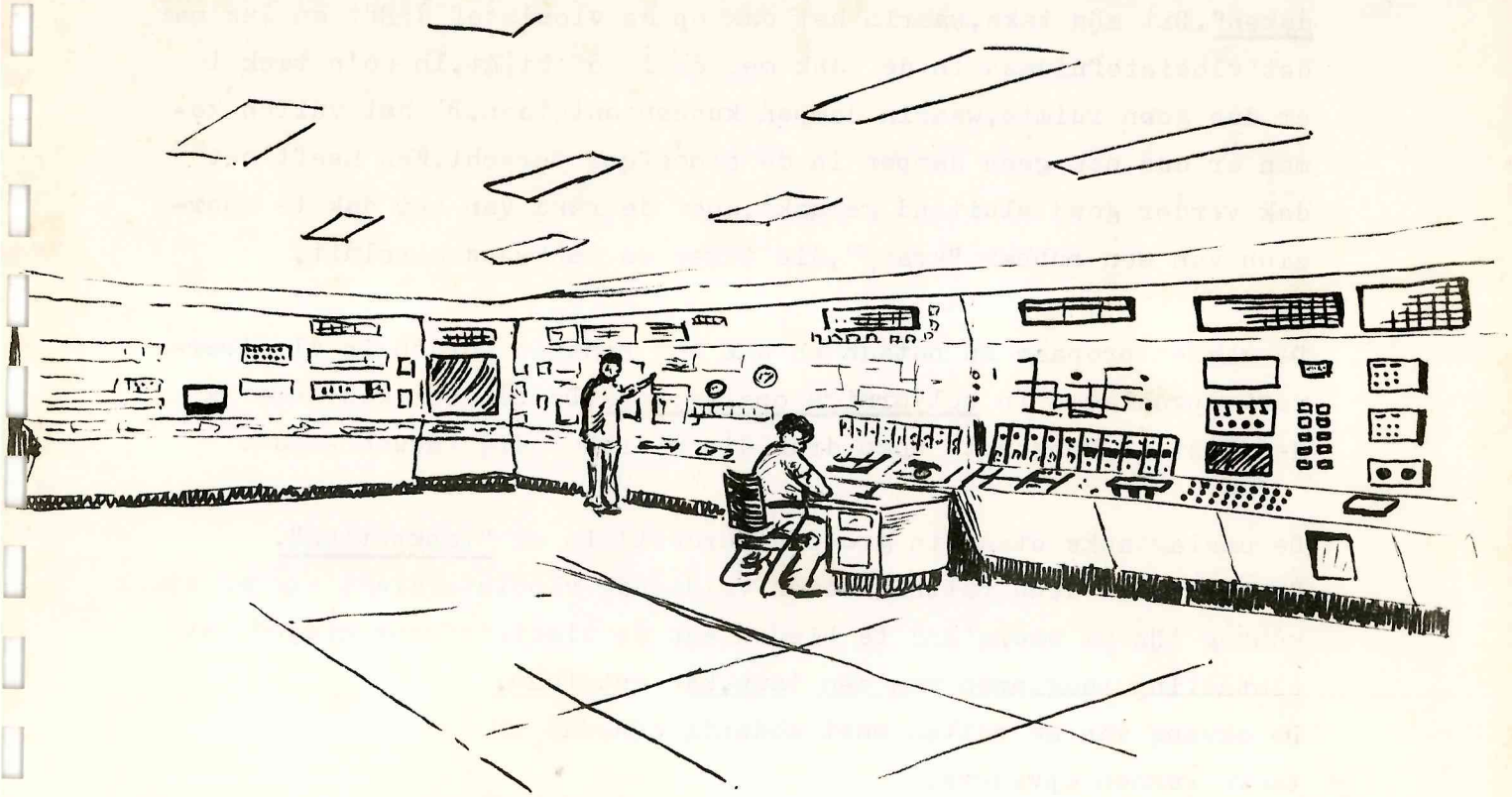
De eisen,die aan een goede waakvlam kombinatie worden gesteld,zijn:
--- De vlam moet eenvoudig en zeker aangestoken kunnen worden,stabiel zijn en mag niet uitgeblazen kunnen worden hoe de fakkel ook funktioneerd en hoe de weersomstandigheden ook mogen zijn.
--- Het gasverbruik moet zo laag mogelijk zijn.

Voor het geval dat de waakvlammen tòch uitwaaien,heeft men een ontstekingsmechanisme om ze weer aan te maken.

DE CENTRALE KONTROLEKAMER

In de procesapparatuur zijn vele meet en regelinstrumenten en alarmeringen aangebracht.In de kontrolekamer komen alle meetgegevens van deze apparatuur automatisch "binnen".Talloze wijzers,lichtjes en pennen registreren temperaturen,drukken,hoeveelheden enz. en "vertellen" de bedieningvaklieden wat er allemaal in de procesapparatuur en bij de opslag gebeurt.
Is er ergens een temperatuur te laag,een druk te hoog,dan kan hij met behulp van knoppen de juiste toestand herstellen,zonder dat hij de fabriek in moet.In de modernste bedrijven is zelfs dàt niet meer nodig,omdat de apparatuur zelf voor het bijregelen zorgt.

Heeft de bedieningsvakman dan helemaal niets meer te doen??
Geen apparatuur is onfeilbaar.Er kunnen altijd storingen of haperingen optreden,waarin niet automatisch kan worden ingegrepen.
Dan moet de man achter de knoppen op zijn post zijn,weten wat hij te doen heeft en dan verwijld en foutloos zijn taak uitvoeren.....
De wijzers,schrijvers,lichten en knoppen zijn ondergebracht in een zogenaamd "kontrolepaneel".



OPSLAG

Als laatste een paar korte opmerkingen over de opslagtanks.

In de opslagtanks worden eindprodukten is afwachting van hun verkoop en de ruwe olie tot de verwerking opgeslagen.In verouderde raffinaderijen werden ook tussenprodukten tot hun verdere verwerking opgeslagen.In de moderne raffinaderijen is dat niet meer nodig omdat de tussenprodukten meteen van de ene installatie naar de andere gaan.

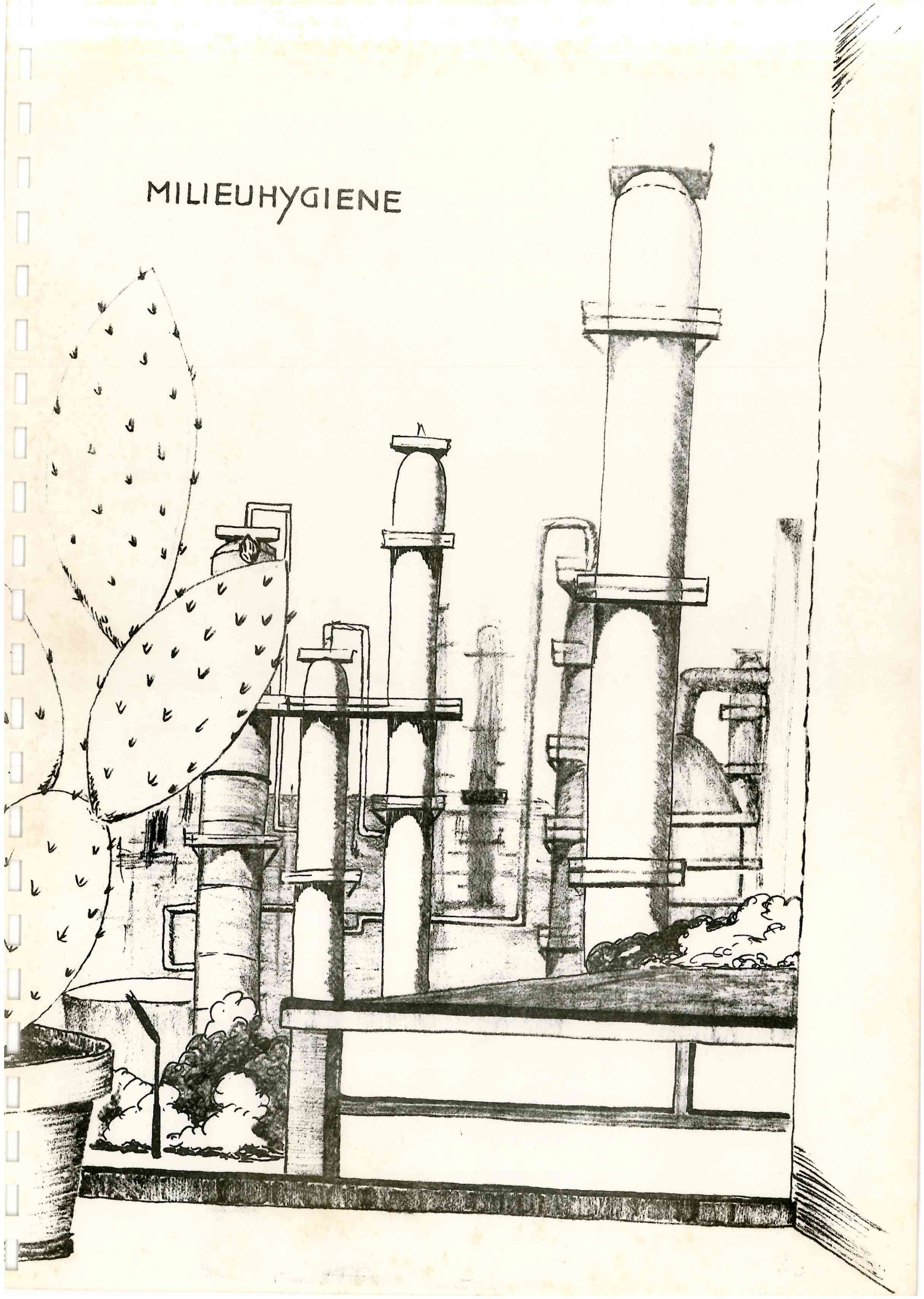
Produkten,zoals kerosine,smeer en stookolie worden opgeslagen in tanks met "vaste daken".Het dak rust dan op een stalen frame en blijft onveranderd op zijn plaats,ongeacht het vloeistofniveau in de tank.Wanneer het vloeistofniveau daalt,wordt de ruimte,die er boven de vloeistof ontstaat,verzadigd met dampen uit de vloeistof. Hoe vluchtiger de vloeistof is hoe meer dampen er ontstaan,voordat de ruimte verzadigd is.Als de tank dan weer met vloeistof wordt gevuld en het vloeistofniveau in de tank dus weer stijgt,moeten de dampen in de tank "het veld ruimen".Zij ontsnappen en komen dus in de atmosfeer terecht.

Ruwe olie en benzine worden opgeslagen in tanks met zg "drijvende daken".Dit zijn taks,waarin het dak op de vloeistof drijft en dus met het vloeistofniveau in de tank mee daalt of stijgt.In zo'n tank is er dus geen ruimte,waarin dampen kunnen ontstaan.Bij het vullen komen er dus ook geen dampen in de atmosfeer terecht.Men heeft het dak verder goed sluitend gemaakt,door de rand van het dak te voorzien van een rubber "kraag",die tegen de tankwand aansluit.

De gassen propaan en butaan en ook het pentaan worden in vloeibare vorm opgeslagen in bolvormige opslagtanks.De bolvorm kan namelijk het best de konstante hoge druk,die hierbij nodig is,weerstaan.

De opslagtanks staan in groepen verdeeld in zg "tankputten".
De dijken van deze putten moeten voldoende vloeistofdicht zijn en sterk genoeg zijn om weerstand te bieden aan de vloeistofdruk.die,bij het plotseling leeglopen van een tank,kan ontstaan.
De omvang van de putten moet zodanig zijn,dat zij de inhoud van de tanks kunnen opvangen.

MILIEUHYGIENE



In dit hoofdstuk gaan we eens na wat een raffinaderij allemaal loost.

Hoevéél er geloosd wordt,kunnen we echter niet zonder meer opgeven.Dit komt ondermeer omdat een grote raffinaderij,bijvoorbeeld, meer loost dan een kleine.

Toch willen we graag een beeld krijgen van de hoeveelheden verontreinigingen,die een raffinaderij loost.
Daarom worden deze cijfers per ton geraffineerde olie opgegeven.
Uit deze gegevens kan dan gemakkelijk worden berekend (door vermenigvuldiging) hoe groot de verontreiniging is bij de verwerking van elke andere hoeveelheid ruwe olie.

ATTENTIE ATTENTIE ATTENTIE ATTENTIE ATTENTIE ATTENTIE

BIJ HET VERDER LEZEN VAN DIT HOOFDSTUK MOET U GOED IN DE GATEN BLIJVEN HOUDEN,DAT DEZE CIJFERS,DIE HIER OPGEGEVEN WORDEN, G E M I D D E L D E N ZIJN.

DE SITUATIE BIJ EEN AFZONDERLIJKE RAFFINADERIJ KAN IN MEERDERE OF MINDERE MATE,TEN GOEDE OF TEN KWADE,VAN DIT GEMIDDELDE AFWIJKEN !!!!

Naast de grootte van de verontreiniging bekijken we een aantal belangrijke maatregelen,welke men op een raffinaderij treft,ten behoeve van de milieuhygiëne.

L U C H T V E R O N T R E I N I G I N G

De meest bekende luchtverontreiniger is het zwaveldioxyde of SO_2.
De belangrijkste zwaveldioxydebronnen op een raffinaderij zijn de stookinstallaties en de fakkel.

De stookinstallaties lozen zwaveldioxyde omdat de brandstof,die men gebruikt,zwavel bevat.Deze brandstof wordt geheel in de raffinaderij zelf geproduceerd.Zij kan uit alle oliefrakties en mengsels daarvan bestaan.
Het zwavelgehalte van de "raffinaderij-brandstof" bedraagt tegenwoordig gemiddeld 1,66 "gewichtsprocent" zwavel.Dit wil zeggen,dat elke kilo brandstof 16,6 gram zwavel bevat.Wanneer de weersomstandigheden zodanig zijn,dat er gevaar dreigt voor smogvorming,gebruikt men brandstof met een zwavelgehalte van 0,5 - 1 gewichtsprocent zwavel.

Hoeveel zwaveldioxyde wordt er nu door een raffinaderij geloosd?
Voordat we met de berekening hiervan kunnen beginnen,moeten we eerst weten of we met een enkelvoudige,een standaard of een komplexe raffinaderij te doen hebben.
Verder hebben we de grafieken op de volgende drie pagina's nodig. (Hoe we aan deze grafieken komen,staat,voor de liefhebbers,beschreven in Aanhangsel I).
Elk type raffinaderij heeft zijn eigen grafiek,waarin weergegeven is hoe de hoeveelheid zwaveldioxyde,die er bij het raffineren van één ton ruwe olie geloosd wordt,afhangt van het zwavelgehalte van de brandstof.
Hoe de berekening moet worden uitgevoerd zullen we behandelen voor het meest voorkomende type :de standaard raffinaderij.
Het zwavelgehalte van de gebruikte brandstof,bedraagt tegenwoordig gemiddeld 1,66 gewichtsprocent zwavel.We zoeken nu op de horizontale lijn het punt op,dat bij de waarde 1,66 hoort.Dan gaan we vanuit dat punt recht omhoog,tot we bij de schuin oplopende lijn komen. Als we daar zijn aangekomen,gaan we recht naar de vertikale lijn links. Het punt,waar we dan aankomen,geeft aan hoeveel zwaveldioxyde er

FIG 12:

HET VERBAND TUSSEN DE SO_2-EMISSIE BIJ DE RAFFINAGE VAN EÉN TON RUWE OLIE IN EEN **ENKELVOUDIGE**-RAFFINADERIJ EN HET ZWAVELGEHALTE VAN DE RAFFINADERIJ-BRANDSTOF.

(HET INTERN BRANDSTOF-VERBRUIK BEDRAAGT 30 KILO BRANDSTOF PER TON TE RAFFINEREN OLIE)

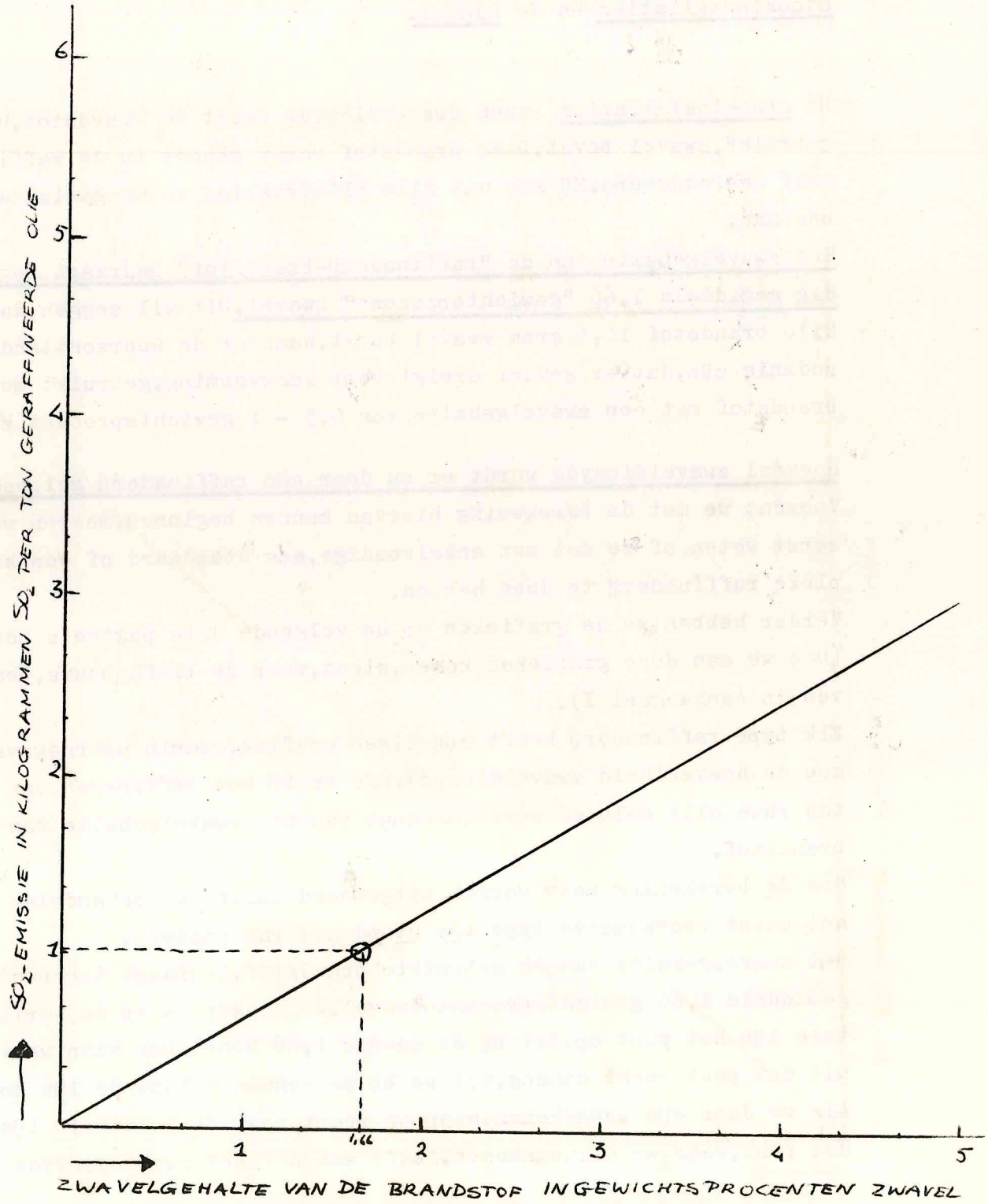


FIG 13:

HET VERBAND TUSSEN DE SO_2-EMISSIE BIJ DE RAFFINAGE VAN ÉÉN TON RUWE OLIE IN EEN **STANDAARD**-RAFFINADERIJ EN HET ZWAVELGEHALTE VAN DE RAFFINADERIJ BRANDSTOF

(HET INTERN BRANDSTOF-VERBRUIK BEDRAAGT 45 KILO BRANDSTOF PER TON TE RAFFINEREN OLIE)

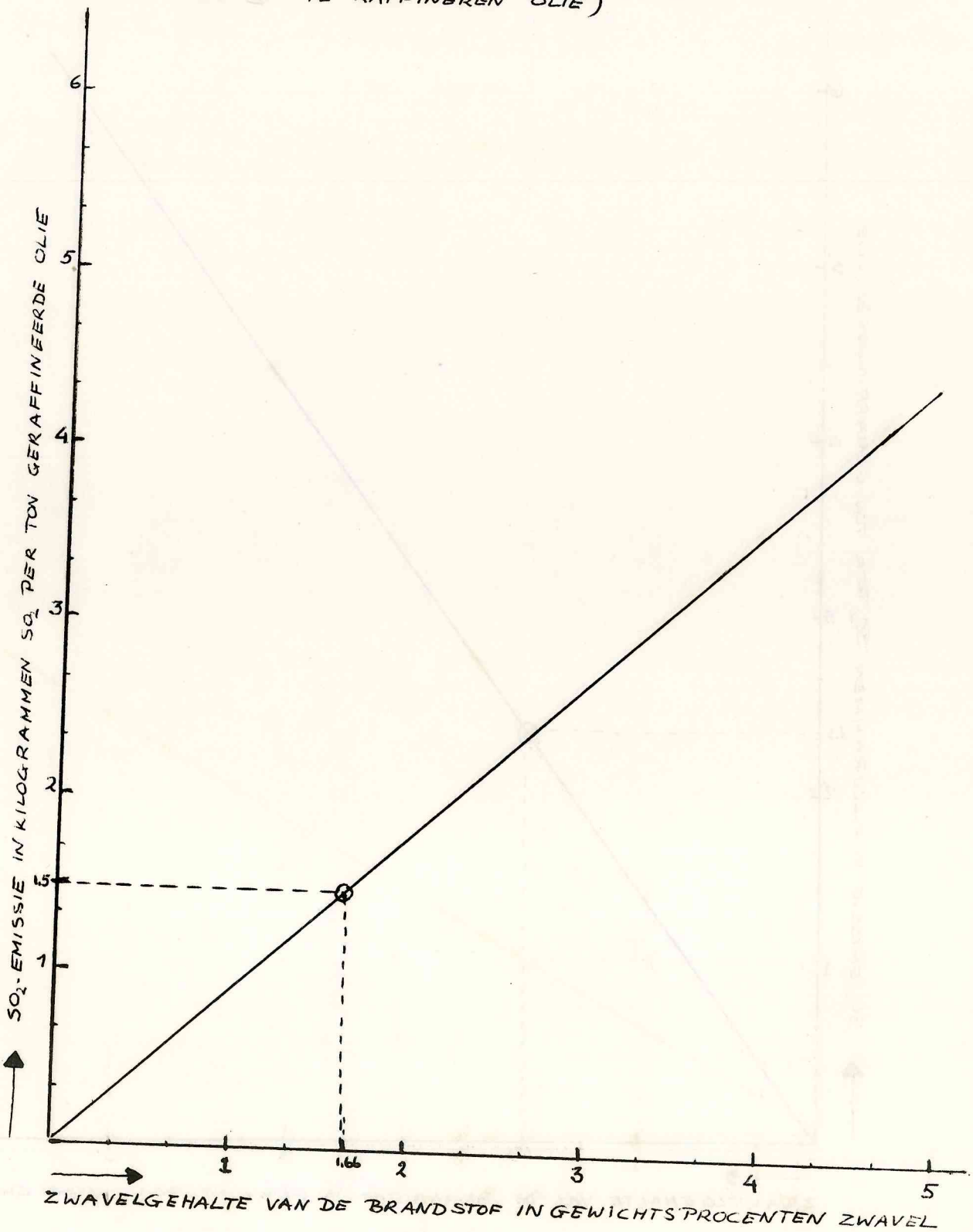
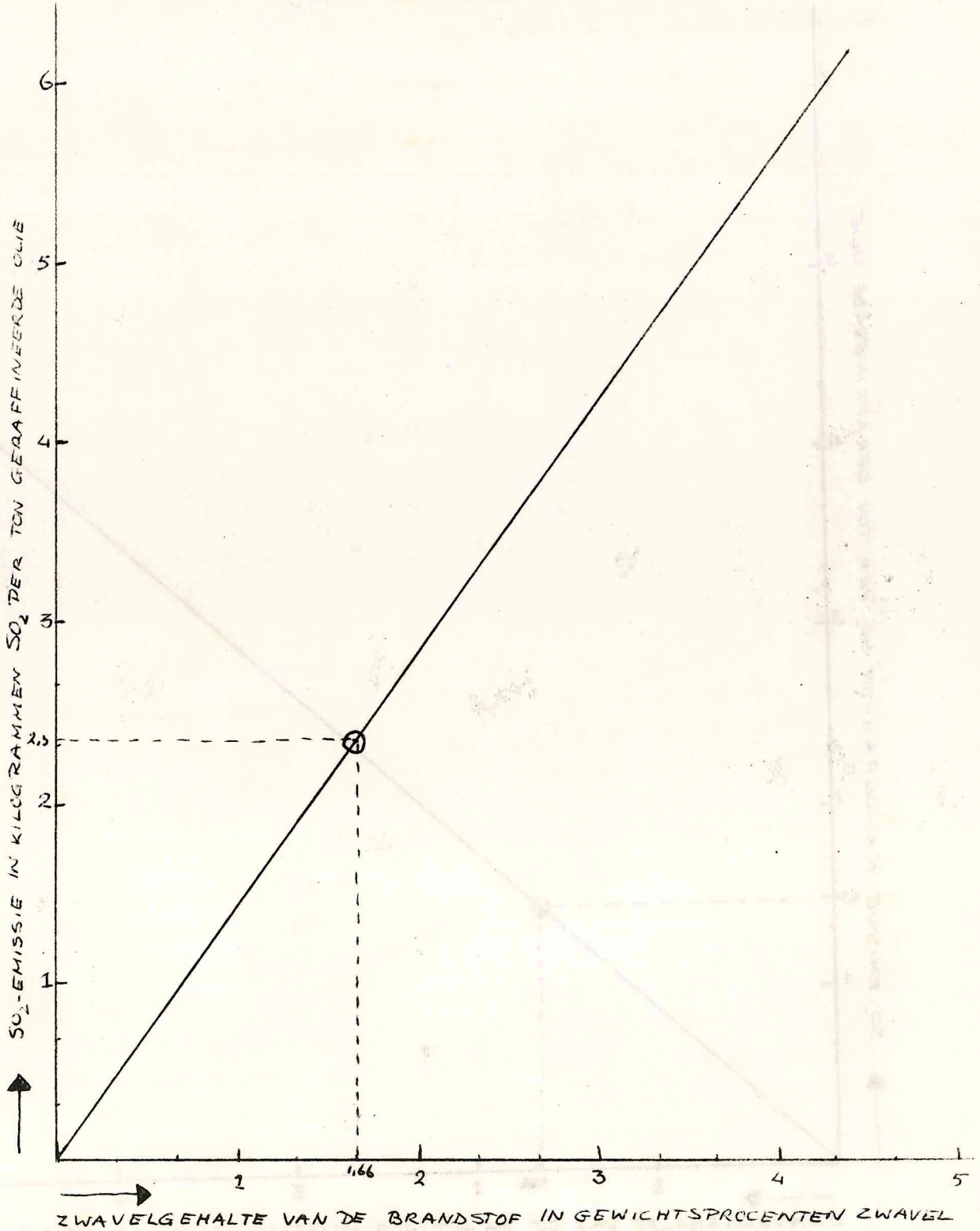


FIG 14

HET VERBAND TUSSEN DE SO_2-EMISSIE BIJ DE RAFFINAGE VAN ÉÉN TON RUWE OLIE IN EEN **KOMPLEXE**-RAFFINADERIJ EN HET ZWAVELGEHALTE VAN DE RAFFINADERIJ-BRANDSTOF

(HET INTERN BRANDSTOF-VERBRUIK BEDRAAGT 70 KILO BRANDSTOF PER TON TE RAFFINEREN OLIE)



bij het raffineren van één ton ruwe olie door de stookinstallaties geloosd wordt.

We zien nu,dat de stookinstallaties van een moderne standaard raffinaderij tegenwoordig bij het raffineren van één ton ruwe olie,gemiddeld 1,5 kilo zwaveldioxyde lozen!

Op dezelfde mannier kunnen we berekenen,dat tegenwoordig een enkelvoudige en een komplexe raffinaderij gemiddeld respektievelijk 1,0 en 2,3 kilo zwaveldioxyde lozen.

Deze zwaveldioxyde wordt,door de raffinaderijen in ons land,geloosd via schoorstenen,die 125 of 150 meter hoog zijn.Bij één raffinaderij zijn zij zelfs 213 meter hoog!

Veel schadelijker is het zwaveltrioxyde.Met water reageert dat tot zwavelzuur.De zwaveltrioxyde-emissie bedraagt ca 3% van de zwaveldioxyde-emissie.(Emissie is de hoeveelheid luchtverontreinigende stof,die er ontsnapt of geloosd wordt).

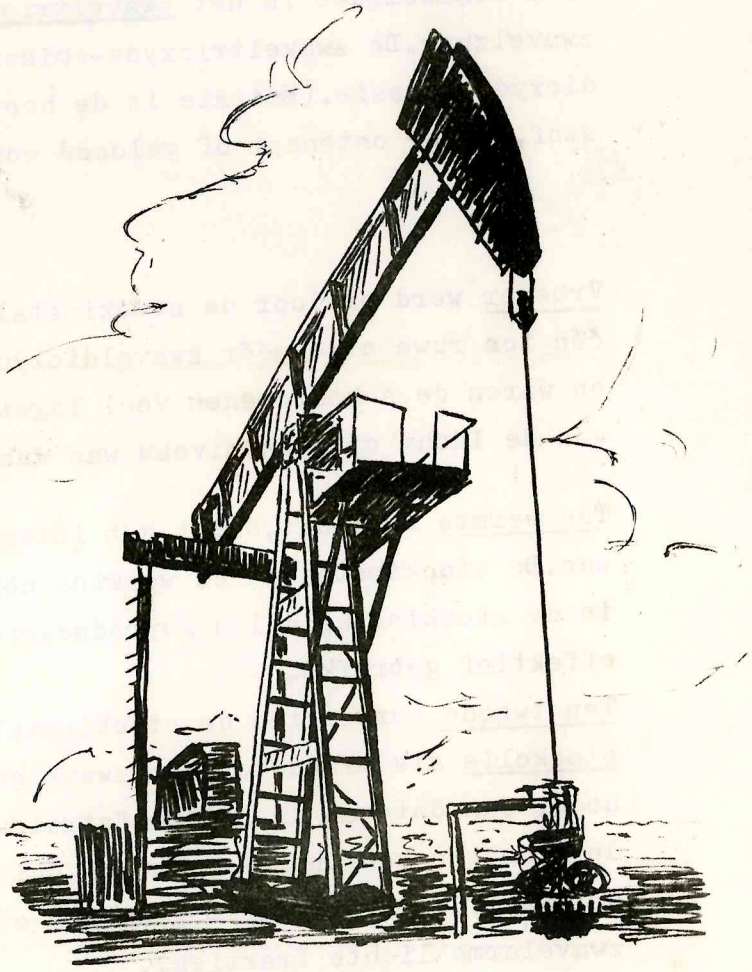
Vroeger werd er door de stookinstallaties,bij het raffineren van één ton ruwe olie méér zwaveldioxyde (en dus ook trioxyde) geloosd en waren de schoorstenen veel lager.De zwaveldioxyde concentratie van de lucht op grondniveau was dus óók belangrijk hoger.

Ten eerste kwam dit,omdat het intern brandstofverbruik veel hoger was.De stookinstallaties werkten nog niet zo effektief en de eenmaal in de stookinstallaties geproduceerde warmte werd niet overal zo effektief gebruikt.
Ten tweede verwerkten de stookinstallaties toen alleen maar zware stookolie als brandstof.Het zwavelgehalte van de zware stookolie is hoger dan dat van de andere "straight-run" frakties.Bovendien zijn de lichtere komponeneten van de huidige raffinaderijbrandstof geheel ontzwaveld.(Bij smogalarm gaat men over op het stoken van alleen zwavelarme lichte frakties).
Het is nog niet eens zó lang geleden,dat een standaard raffinaderij bij het raffineren van één ton ruwe olie,gemiddeld nog zo'n drie tot

vier kilo zwaveldioxyde loosde! Het intern brandstofverbruik bedroeg toen nog ca 55 kilo brandstof / ton te raffineren olie en de brandstof bevatte 3 tot 3,5 gewichtsprocent zwavel!

Men zou tegenwoordig in principe ook het geheel zwavelvrije aardgas kunnen stoken. Dit is voor de raffinaderijen echter geen haalbare kaart. Het raffinageproces levert namelijk zelf veel goed bruikbare brandstof voor de raffinaderij. Het zou zeer onrendabel zijn, als hier geen gebruik van werd gemaakt. In ons land wordt in een enkele raffinaderij wèl aardgas náást de "gewone" raffinaderijbrandstof gestookt. Toch is het voor een deel aan de aardgas vondst te danken, dat het zwavelgehalte van de raffinaderijbrandstof gedaald is. Voordat we aardgas hadden moesten de raffinaderijen hun zogenaamde "Raffinaderijgassen" aan het gemeentelijk gasbedrijf leveren voor huishoudelijk gebruik. Nù stookt men deze gassen zèlf, op een klein gedeelte na, dat als LPG wordt verkocht.

Verder is het zwavelgehalte van de brandstof sterk afhankelijk van de ruwe olie, die men verwerkt. Ruwe olie uit de Sahara (libië) is is zwavel arm, maar de olie uit de Arabische landen bevat veel zwavel.



In de aardolie industrie worden momenteel nieuwe maatregelen en verbeteringen ontwikkeld, om de zwaveldioxyde uitworp nog verder te verminderen.

HET ZWAVELGEHALTE IS STERK AFHANKELYK VAN DE PLAATS, WAAR DE RUWE OLIE IS GEWONNEN.

We laten nu enkele van deze maatregelen de revue passeren.

--- Beperking van het intern brandstofverbruik.

--- Ontzwaveling van de stookoliefrakties van de brandstof.
(De overige frakties zijn reeds ontzwaveld of zijn zwavelarm).
Het ontzwavelen kan zowel "indirekt" als "direkt" gebeuren.
Wanneer de stookolie "indirekt" ontzwaveld wordt,wordt zij eerst gesplitst in een residu en een zwaar destillaat.Het destillaat wordt, onder invloed van een katalysator,met waterstof behandeld.De zwavelwaterstof,die hierbij ontstaat,wordt evenals bij de ontzwaveling van het topdestillaat,in de zwavelfabriek omgezet in zwavel.Het ontzwavelde destillaat wordt daarna weer met het residu gemengd,waarbij men dus een stookolie verkrijgt met een ca 40% lager zwavelgehalte.
Bij het "direkt" ontzwavelen wordt de stookolie in z'n geheel behandeld.Ook dit gebeurt met behulp van waterstof onder invloed van een katalysator.Bij dit proces wordt een groter deel van de zwavel uit de stookolie verwijderd dan bij het indirekte proces.Maar bij het direkte proces doet zich echter het probleem voor,dat de katalysator haar werking vrij snel verliest.Dit komt omdat de "residu-molekulen" zich op de katalysator vasthechten en haar daardoor vergiftigen".
Met het direkte proces kan men het zwavelgehalte van stookolie met ca. 80% verminderen.

--- Het ontzwavelen van de verbrandingsgassen.
Bij deze ontzwaveling worden "droge" en "natte" methoden gevolgd.
Bij het "natte" proces worden de verbrandingsgassen "gewassen" met een waterige oplossing,die zwaveldioxyde opneemt.Een nadeel van het natte proces is,dat hierbij ten eerste de luchtverontreiniging vervangen wordt door waterverontreiniging en ten tweede dat de verbrandingsgassen voor deze behandeling eerst afgekoeld moeten worden.Na het wassen moeten de gassen weer verhit worden om een goede "trek" in de schoorsteen te houden,hetgeen weer een extra brandstofverbruik eist.
Bij het "droge" proces treedt geen lucht- of waterverontreiniging op en hoeven de verbrandingsgassen niet afgekoeld te worden.Zij gaan rechtsstreeks door een reaktor,waarin de zwaveldioxyde voor ca 90% wordt opgenomen door een acceptor.Deze acceptor bestaat uit een vast

dragermateriaal,waarop een stof is aangebracht,die de zwaveldioxyde bindt.Als de acceptor verzadigd is,wordt zij geregenereerd.De hierbij vrijkomende zwaveldioxyde wordt omgezet in zwavelwaterstof,dat dan ook weer naar de zwavelfabriek gaat.

Deze maatregelen zijn momenteel technisch wel uitvoerbaar maar zij kunnen toch niet worden toegepast,omdat de kosten hiervan nog onevenredig hoog zijn.

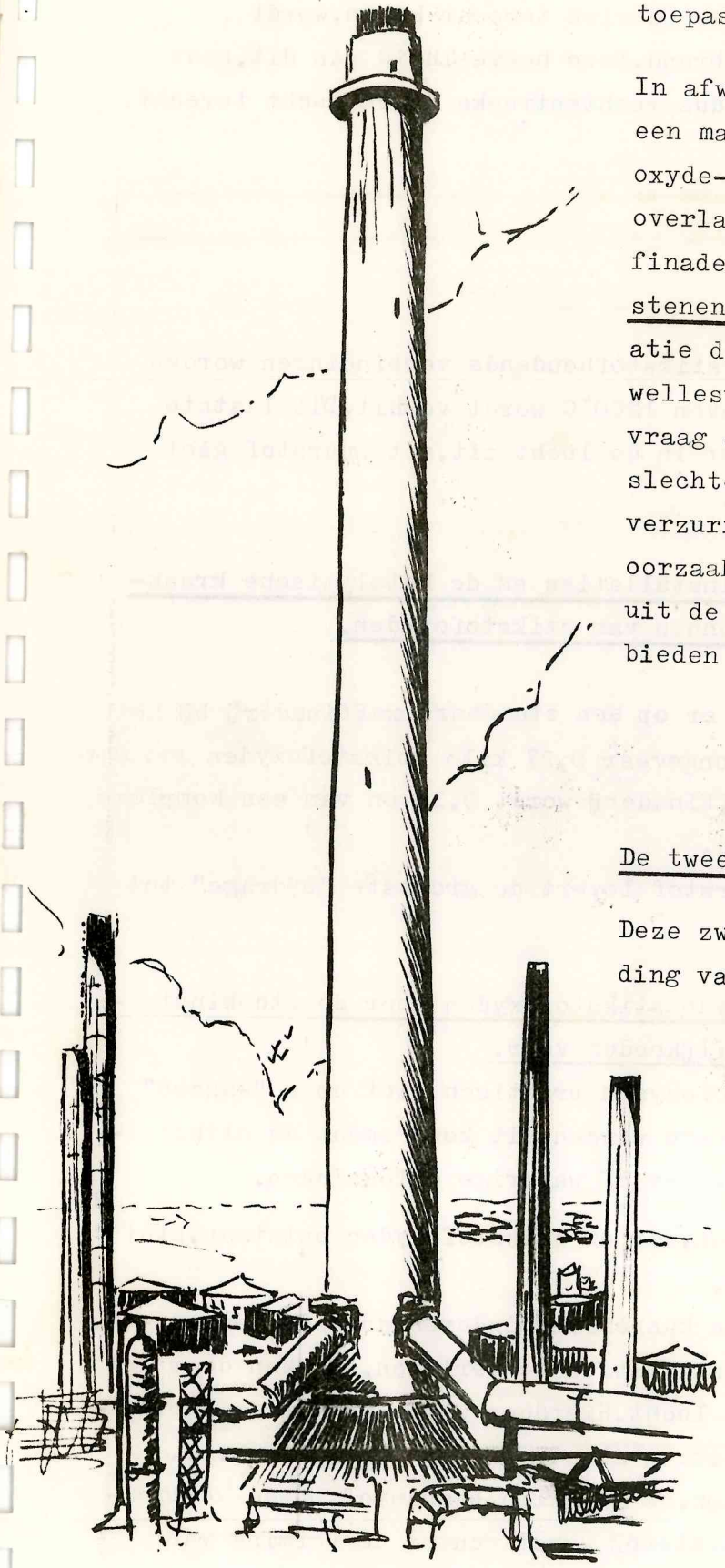
De kosten van de ontzwaveling tot een zwavelgehalte van 1% lagen in 1972 in de orde van grootte van 49 - 88 gulden/jaar ton kapaciteit voor wat betreft de investeringen.De produktiekosten bedroegen toen 21 - 32 gulden per ton residu.In deze cijfers zit een grote spreiding. Dit komt,omdat de kosten (per ton residu) sterk afhankelijk zijn van een groot aantal faktoren.De aard van het residu,het zwavelgehalte ervan,het percentage tot hoever ontzwaveld moet worden en de grootte van de installatie,zijn de belangrijkste faktoren.

Het residu van de olie uit Koeweit bevat 4% zwavel en het residu van Perzische olie ca 2,5%.Wanneer we het zwavelgehalte willen terugbrengen tot 0,5% zwavel,dan zijn de kosten hiervan voor het "koeweit-residu" ca 15% hoger dan voor het Perzische.

Het reduceren van het zwavelgehalte van Koeweit-residu tot 0,5 % zwavel is ca 20% duurder dan het ontzwavelen van hetzelfde residu tot een zwavelgehalte van 1%!

Het direkt ontzwavelen van primair residu is niet alleen duur,maar vergt daarnaast grote hoeveelheden energie.Om één ton residu te ontzwavelen heeft men 60 tot 80 kilo ! brandstof nodig.

Wanneer 25% van alle in West Europa geproduceerde stookolie ontzwaveld zou moeten worden,zou hiervoor in 1972 een hoeveelheid brandstof nodig zijn van 4 miljoen! ton per jaar.....
De volledige produktie van een hele raffinaderij.....



Het onderzoek om deze maatregelen wèl toepasbaar te maken,is in volle gang.

In afwachting van deze ontwikkelingen kan men een maatregel toepassen,die de zwaveldioxyde-emissie niet vermindert,maar wèl de overlast hiervan in de omgeving van de raffinaderij,nl. het gebruiken van hoge schoorstenen.Vlak bij de raffinaderij wordt de situatie door dit gebruik van hoge schoorstenen welleswaar verbeterd,maar het is echter de vraag of hierdoor het milieu elders niet slechter wordt.Men vreest bijvoorbeeld,dat de verzuring van het regenwater in Zweden veroorzaakt wordt door de zwaveldioxyden,die uit de hoge schoorstenen van de industriegebieden in Midden Europa komt .....

De tweede zwaveldioxydebron is de fakkel.

Deze zwaveldioxyde ontstaat bij de verbranding van de restgassen van de zwavelfabriek. Als gevolg hiervan wordt er door de fakkel per ton geraffineerde olie 0,12 kilo zwaveldioxyde geloosd.

1,4 Kilo zwaveldioxyde wordt er door de katalytische kraakinstallatie geloosd per ton te kraken vakuumdestillaat.

213 METER HOOG . . .

Van de zwavelwaterstof ,H_2S,die er bij de verwerking van één ton ruwe olie in de restgassen van de zwavelfabriek terecht komen,wordt 0,044 kilo niet in de fakkel verbrand.Deze hoeveelheid van dit,naar rotte eieren stinkende gas,komt dus rechtsstreeks in de lucht terecht.

Stikstof oxyden.

Stikstofoxyden ontstaan,wanneer stikstofhoudende verbindingen worden verbrand of wanneer lucht tot boven 1200°C wordt verhit.Dit laatste komt omdat dan de stikstof,die er in de lucht zit,met zuurstof gaat reageren.

Op een raffinaderij zijn de stookinstallaties en de katalytische kraakinstallaties de belangrijkste bronnen van stikstofoxyden.

Door de stookinstallaties wordt er op een standaard raffinaderij bij het raffineren van 1 ton ruwe olie ongeveer 0,27 kilo stikstofoxyden gevormd door die van de enkelvoudige raffinaderij wordt 0,18 en van een komplexe 0,41 kilo stikstofoxyden geloosd.
De reaktie van stikstof met zuurstof levert de grootste "bijdrage" tot de emissie van stikstofoxyden.

Bij het beperken van de emissie van stikstofoxyden door de stookinstallaties doen zich een aantal moeilijkheden voor.

-- Om te beginnen kunnen de stikstofoxyden praktisch niet door "wassen" uit de verbrandingsgassen verwijderd worden.Dit komt omdat de stikstofoxyden slecht oplosbaar zijn in water of waterige oplossingen.

Wanneer men probeert te voorkomen,dat er stikstofoxyden ontstaan,stuit men weer op andere moeilijkheden.

-- Men zou bijvoorbeeld deze emissie kunnen verminderen door de temperatuur van de vuren in de stookinstallaties te verlagen.Dit kan door het inleiden van stoom of van koude lucht.Hierdoor wordt echter de hoeveelheid nuttige energie,die de stookinstallatie levert,verkleind.....

-- Een tweede methode zou kunnen zijn,om per kilo brandstof,bij de verbranding minder lucht toe te voeren.Hierbij wordt echter de vorming van

stikstofoxyden minder verminderd dan er theoretisch verwacht mag worden. Bovendien leidt deze methode ertoe, dat de brandstof niet volledig wordt verbrand, zodat er ten eerste meer brandstof wordt verbruikt (waardoor er bv. meer zwaveldioxyde wordt geloosd) en er ten tweede meer koolmonoxyde en koolwaterstoffen worden geëmitteerd.

Vorming van stikstofoxyden bij het regenereren van katalysatoren.

Zoals we hebben gezien, zijn er bij vele raffinageprocessen katalysatoren nodig. Deze katalysatoren moeten van tijd tot tijd geregenereerd worden. Bij de katalytische kraakinstallatie gebeurde dat kontinu maar voor de andere processen hoeven de katalysatoren slechts zo nu en dan "een beurt te hebben". Voor enkele gevoelige katalysatoren is dat één keer per week maar voor andere, bijvoorbeeld die voor de ontzwaveling van de raffinaderijgassen, maar één keer per jaar !
Het regenereren gebeurt, net als voor de kraakkatalysator, door "afbranden". Om te voorkomen, dat hierbij de katalysatordeeltjes vervormen, doet men dit bij een zo laag mogelijke temperatuur. Bij de gebruikelijke temperatuur worden er geen stikstofoxyden gevormd door direkte verbranding van de stikstof uit de lucht. (Stikstof begint pas bij 1200° C met zuurstof te reageren en de katalysatoren worden bij 620° C geregenereerd).
Wèl kunnen er stikstofoxyden ontstaan doordat de eventueel aanwezige stikstofverbindingen geoxideerd worden.

Door de katalytische kraakinstallatie wordt hierdoor per ton te kraken vakuumdestillaat 0,20 kilo stikstofoxyden geloosd.

De hoeveelheden stikstofoxyden, die bij het regenereren van de andere katalysatoren kunnen ontstaan, zijn te verwaarlozen ten opzichte van de "produktie" door de stookinstallaties.

De bijdrage, die de fakkel levert tot de emissie van stikstofoxyden is verwaarloosbaar klein (kleiner dan 1 gram per ton geraffineerde olie).

Koolwaterstoffen

De grootste vervuiler met koolwaterstoffen vinden we niet in de procesinstallaties zelf, maar verreweg de grootste hoeveelheid koolwaterstoffen ontsnappen uit de opslagtanks en bij het laden en lossen van tankers, tankauto's enz.
Gemiddeld komt hierdoor per ton olie (vanaf het moment, dat de ruwe olie in de opslagtanks wordt gepompt tot en met het moment, waarop de produkten de poort van het bedrijf verlaten) 0,73 kilo koolwaterstoffen vrij.
Vroeger, toen men nog geen tanks met drijvende daken had, was deze hoeveelheid ca. vijf! keer zo groot.

De tweede belangrijke bron van vervuiling wordt gevormd door lekkage uit pompen, afsluiters en kompressoren.
Per ton verwerkte ruwe olie komt er, via deze bron 0,17 kilo koolwaterstoffen in de lucht terecht.
Om de luchtverontreiniging, die deze bron veroorzaakt, te beperken, gaat men er steeds meer toe over (duurdere) afsluiters, pompen en kompressoren te gebruiken, die veel minder lekken. In de bestaande raffinaderijen worden, om dezelfde reden, óók steeds meer afsluiters, pompen en kompressoren vervangen door deze nieuwere typen.
Behalve dat er kompressoren vervangen worden, worden zij ook ingebouwd in een soort kasten. In de "kast" zorgt men ervoor, dat er een "overdruk" van een onbrandbaar gas (bv. stikstof) heerst. De koolwaterstoffen kunnen hierdoor niet meer uit de kompressor ontsnappen.

De emissie van koolwaterstoffen door de fakkel is te wijten aan het feit, dat de af te fakkelen gassen niet volledig worden verbrand.
Als gevolg hiervan wordt er door de fakkel, bij de verwerking van één ton ruwe olie ca 14 gram koolwaterstoffen geloosd.

Ook de verbrandingsgassen van de stookinstallaties bevatten koolwaterstoffen. Dit komt omdat de brandstof, ondangs de hoge effektiviteit van de installaties, toch niet helemaal volledig verbrand wordt.

De stookinstallaties emitteren ongeveer 23 gram koolwaterstoffen bij de raffinage van een ton ruwe olie.

Ongeveer 30 gram koolwaterstoffen ontsnappen er bij de verwerking van een ton ruwe olie uit andere bronnen.

Verspreiding van koolwaterstoffen door de waterzuiverings-installaties wordt tegenwoordig beperkt door de bassins van de olie-water-separator af te dekken met hard-hout of kunststof.Wanneer de bassins niet zouden zijn afgedekt,kwam er per ton afvalwater 0,6 kilo koolwaterstoffen in de lucht terecht.Nù verdampen er uit het afvalwater 0,023 kilo kilo koolwaterstoffen.
Een moderne raffinaderij aan de kust loost per ton geraffineerde olie ongeveer 2,7 m^3 afvalwater.Hieruit komt er door verdamping dus 0,062 kilo koolwaterstoffen in de lucht terecht.
Voor een raffinaderij in het binnenland bedraagt deze hoeveelheid 0,0035 kilo koolwaterstoffen per ton geraffineerde olie.

Koolwaterstoffen,die vrij komen bij bedrijfsstoringen,schoonmaakwerkzaamheden en bij het zogenaamde "opstarten",komen ook niet meer in de atmosfeer terecht (tenzij er natuurlijk een leiding scheurt of er brand uitbreekt).Uit veiligheids- en milieuhygiënisch oogpunt leidt men deze gassen direkt via een pijpleiding vanuit de installatie naar de fakkel.

In een met water gekoelde raffinaderij is verder nog de hoeveelheid koolwaterstoffen van belang,die er uit de koeltorens vrij komen.
Een lekkage in een koeler is,bij een met water gekoelde raffinaderij, moeilijk op te sporen en te repareren.Het gevolg is,dat er vrij veel koolwaterstoffen in het koelwater terecht kunnen komen.Via de koeltorens komt een groot deel van deze koolwaterstoffen in de atmosfeer terecht.
Omdat de meeste raffinaderijen tegenwoordig met lucht gekoeld worden, wordt de koolwaterstofemissie door koeltorens niet verder beschouwd.

In een luchtgekoelde raffinaderij is een lekkage in een koeler veel gemakkelijker te signaleren en veel sneller te verhelpen.De hoeveelheid koolwaterstoffen,die via de koelers verdwijnen,is te verwaarlozen.

Ook de hoeveelheid koolwaterstoffen,die door de moderne vakuumtoestellen wordt geëmitteerd zijn tegenwoordig verwaarloosbaar klein.

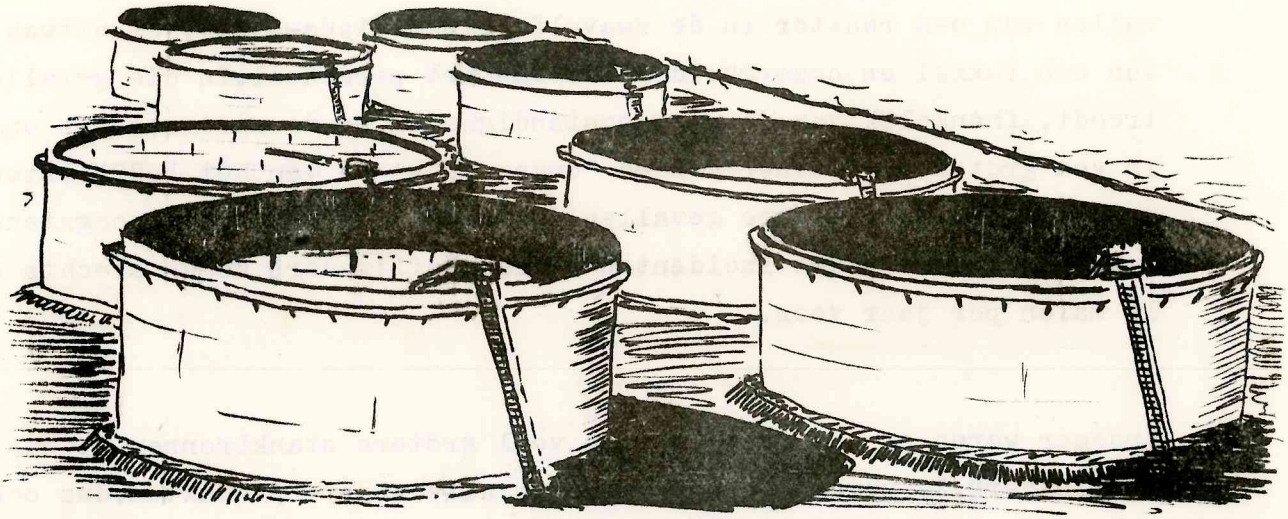
De katalytische kraakinstallatie emitteert 0,630 kilo koolwaterstoffen per ton te kraken vakuumdestillaat.

Stank

De stank,die een raffinaderij om zich heen kan verspreiden,wordt veroorzaakt door verdamping van vluchtige komponen ten,die elk hun eigen specifieke geur hebben.Deze is bij de gezuiverde eindprodukten over het algemeen draaglijk,maar wordt door velen toch als hinderlijk ondervonden. De meest gevoelige mensen krijgen bij langdurige blootstelling aan lage koncentraties van deze stoffen hoofdpijn.
Ruwe olie en halffabrikaten bevatten echter veel kwalijk riekende bestanddelen,zoals zwavelwaterstof en mercaptanen.

Op een groot aantal plaatsen in een raffinaderij kunnen stankstoffen vrij komen door lekkages,door knoeipartijtjes enz.
Op zichzelf zijn deze lekjes volkomen onbelangrijk,maar door hun grote aantal kunnen zij samen wèl overlast in de omgeving veroorzaken!

De hoeveelheid verspreidde stank,wordt geheel bepaald door de degelijkheid van de installaties en door de zorgvuldigheid van het personeel bij de bediening en het onderhoud van de installaties.
Zo is het in het Rijnmondgebied voorgekomen dat een woongebied in de buurt van een raffinaderij ongeveer één uur in de stank heeft gezeten omdat men,na het nemen van een monster,vergeten had het peilkokerdeksel dicht te doen .....



De ruwe olie en de (eind)produkten,die vluchtiger zijn dan kerosine worden opgeslagen in tanks met drijvende daken.In deze tanks is immers geen ruimte voor verdamping van opgeslagen produkt,zodat er bij het vullen van de tanks geen (onwelriekende) dampen in de atmosfeer terecht kunnen komen.Hierbij is het echter wel noodzakelijk,dat de "kraag" van het dak in een goede staat wordt gehouden,waarbij hij goed tegen de wand van de tank blijft aansluiten.Gebeurt dit namelijk niet,dan sluit het dak niet meer en treedt er dus tòch verdamping op.....

We hebben bij de koolwaterstoffen al gezien,dat er tegenwoordig steeds meer afsluiters etc. gebruikt worden,die veel minder lekken, zodat óók de stankverspreiding hiervan,een stuk minder is geworden. Om te voorkomen dat ze toch meer gaan lekken is echter óók weer een goed onderhoud en een zorgvuldige bediening een eerste vereiste.

De stankverspreiding en ook de koolwaterstoffenemissie is verder nog verminderd door het gebruik van moderne apparatuur voor het handhaven van het vakuum in de vakuum destillatie inrichting.

De kans op een grote stankverspreiding door een moderne raffinaderij

schuilt in het optreden van een storing in de bedrijfsvoering,zoals een breuk in een leiding,het scheef zakken van een drijvend dak,het uitvallen van een reaktor in de zwavelfabriek (Claus-oven),het uitwaaien van een fakkel en onzorgvuldigheid van het personeel.In die gevallen treedt,afhankelijk van de weersomstandigheden en de aard van het ongeluk, in een groter of kleiner gebied "onder de wind" van het bedrijf,stankoverlast op.In de meeste gevallen duurt deze overlast dan hoogstens enkele uren.Dit soort incidenten op een raffinaderij komen slechts enkele malen per jaar voor.

Vroeger waren er nog veel meer en veel grotere stankbronnen op een raffinaderij.Zo werden de ruwe olie en alle andere produkten,dus ook de vluchtige,opgeslagen in tanks met vaste daken.Evenals de koolwaterstoffen emissie was toen ook de stankhevigheid wel vijf keer zo groot!

Rook en roet

Roet komt er uit de schoorstenen van de stookinstallaties en uit de fakkels.
"Vliegas" komt er alleen uit de schoorstenen van de stookinstallaties

De schoorstenen van een raffinaderij lozen 0,10 kilo roet plus vlieg-as per ton geraffineerde olie.

Om te waken tegen te grote roet en rooklozingen door de schoorstenen, heeft men op een raffinaderij in het Rijnmondgebied een rookwachter aangesteld.Dit is iemand,die vanaf een hoog punt (bv. het dak van een kantoor) de rook van de schoorstenen in de gaten houdt.Wanneer de rook uit één van de schoorstenen te donker is,waarschuwt hij de mensen op de betrokken installatie.De praktijk heeft uitgewezen,dat deze visuele alarmering een goede greep is.Gemiddeld twee keer per dag moet de rookwachter een chef van een installatie bellen dat het mis is .....
Het nadeel van dit,voor ons land unieke systeem van rookwachten is,dat

dat het alleen maar overdag werkt.In het donker is deze manier van werken onmogelijk.Apparatuur om dat te kunnen doen is er op dit ogenblik niet.Waarschijnlijk zou dat nu nog te kostbaar zijn.
Niettemin werkt deze kontrole van bovenaf psychologisch goed op de mensen beneden,die verantwoordelijk zijn voor wat de schoorstenen de lucht insturen.
Het werk van de rookwachter is dus vooral kontrolerend.In de goede zin van het woord.Want,hoewel men op een raffinaderij strenge instrukties heeft om schoon te werken,kunnen er zich altijd situaties voordoen,waarbij de een of andere schoorsteen gaat roken zonder dat het personeel er erg in heeft.....

Roet uit fakkels.

In ruim 90% ! van ALLE gevallen,dat er gas afgefakkeld moet worden, kan de verbranding hiervan in de eeuwige vlam geheel zonder roet ontwikkeling gebeuren.
Dit heeft men ondermeer kunnen bereiken door stoom in de vlam te blazen.Het roeten wordt dan verminderd,doordat de gassen dan beter verbranden.Een nadeel van het inleiden van stoom is,dat de vlam nog feller wordt en dat hij in de onmiddelijke omgeving van de raffinaderij meer lawaaioverlast bezorgt.
In de overgebleven 10% van de gevallen is de hoeveelheid af te fakkelen gas te groot om roetloos verbrand te kunnen worden.Behalve dat de vlam dan gaat roeten,wordt hij ook groter,waardoor hij dus meer licht gaat geven.Dergelijke grote hoeveelheden gassen ontstaan voornamelijk bij bedrijfsstoringen,bij schoonmaakwerkzaamheden en bij het "opstarten".Bij bedrijfsstoringen kan het gebeuren,dat in een installatie bv. de druk te hoog oploopt.Men gaat dan hiervan de oorzaak opsporen en proberen de druk weer bij te regelen.Soms lukt dat echter niet meteen. Inmiddels kan de druk dan wel zò hoog zijn opgelopen,dat voor de veiligheid een deel van het gas uit de betrokken installatie afgevoerd moet worden.Uit veiligheids- en milieuhygiënisch oogpunt doet men dit,door de gassen direkt via een pijpleiding vanuit de installatie naar de fakkeltoren te leiden.
Voor schoonmaak- en onderhoudswerken moet een installatie beslist gasvrij zijn.Dit wil zeggen;er mogen beslist geen brandbare en/of gif-

tige gassen meer in de installatie aanwezig zijn. Wanneer het technisch mogelijk is, wordt de installatie gasvrij gemaakt door de gassen hieruit evenaens naar de fakkeltoren te leiden. In de andere gevallen "spoelt" men de brandbare gassen bv. met stikstof uit de installatie. (Stikstof is het belangrijkste bestanddeel van lucht en is onbrandbaar).

Stof wordt er verder nog geloosd door de katalytische kraakinstallatie Als deze is uitgerust met extra stofvangers (naast de "cyclonen") wordt er per ton te kraken vakuumdestillaat 0,13 kilo stof geloosd. Zonder extra stofvangers loost de kraker 0,69 kilo stof.

Koolmonoxyde

Tengevolge van de verbranding van brandstof in de stookinstallaties worden er per ton geraffineerde olie verder nog 0,0015 kilo koolmonoxyde en 0,0026 kilo aldehyden + ketonen + zuren geloosd.

Een katalytische kraakinstallatie zonder CO-boiler loost 39,2 kilo koolmonoxyde per ton te kraken vakuumdestillaat.
Mèt een CO-boiler is deze hoeveelheid geloosde koolmonoxyde te verwaarlozen.
Bij het kraken van één ton vakuumdestillaat wordt verder nog 0,045 kilo aldehyden en 0,15 kilo ammoniak geloosd.

W A T E R V E R O N T R E I N I G I N G

Op een raffinaderij kennen we verschillende soorten afvalwater.

De eerste soort is het koelwater. Hiermee zijn de warme eindprodukten afgekoeld, voorzover deze hun warmte niet reeds hebben afgestaan aan koude grondstoffen. Dit verder afkoelen met koelwater gebeurt in een warmtewisselaar. Net als bij het overdragen van warmte van de warme eindprodukten naar de koude grondstoffen. De eindprodukten koelen af maar het koelwater wordt opgewarmd. De hoeveelheid van dit opgewarmde koelwater, die men bij het raffineren van één ton ruwe olie loost, wordt bepaald door het antwoord op verschillende vragen:

--- Wordt het verder afkoelen van de eindprodukten alleen met water gedaan, waarbij het koelwater slechts één keer gebruikt wordt?
In dat geval loost een standaardraffinaderij bij het verwerken van één ton ruwe olie ongeveer 20 m^2 koelwater! Deze werkwijze wordt echter alleen in ouderwetse, aan zee liggende raffinaderijen gevolgd.

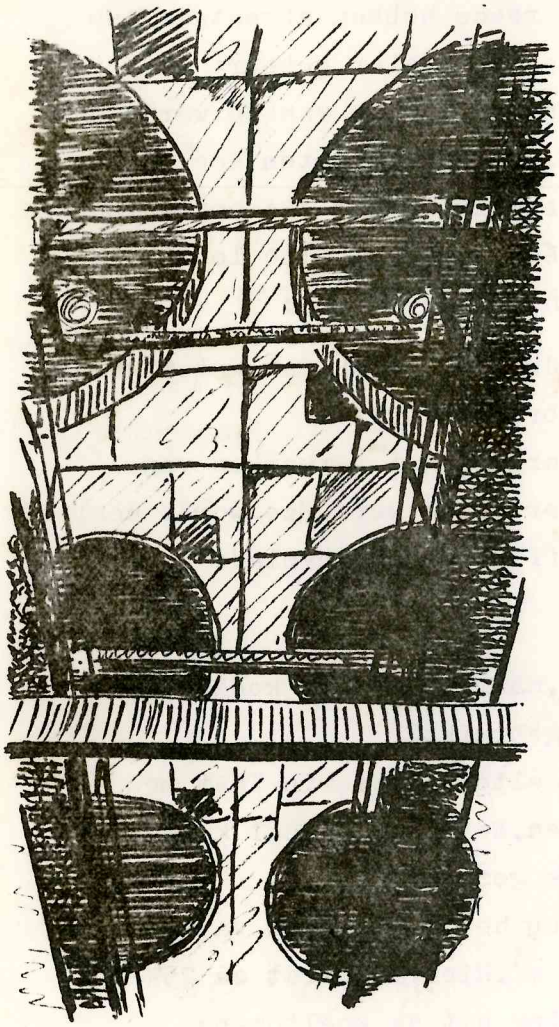
of .....

--- Vindt de koeling alleen met water plaats, maar wordt het koelwater na gebruik zèlf weer gekoeld en opnieuw gebruikt?
Het koelen van koelwater gebeurt in zg koeltorens. Hierin laat men een deel van het warme koelwater verdampen. De rest van het koelwater koelt hierdoor af en is weer voor gebruik gereed.
De totale hoeveelheid koelwater, die men bij het raffineren van één ton ruwe olie verbruikt is dan 0,3 - 0,8 m^3. Hiervan wordt ca 25% geloosd en de rest verdwijnt door verdamping uit de koeltorens.

of .....

--- Worden de eindprodukten voor een groot deel met lucht gekoeld en slechts voor een klein deel met water?
Bij het koelen van de eindprodukten met lucht wordt er in de warmtewisselaars met behulp van sterke ventilatoren, koude lucht om de pijpen met warm eindprodukt gejaagd.
Door deze werkwijze, die tegenwoordig in verreweg de meeste moderne raffinaderijen wordt gevolgd, is de hoeveelheid koelwater dat geloosd moet worden, sterk verminderd. Een standdaard raffinaderij loost nu geen 20 m^3 koelwater maar 0,1 - 0,2 m^3 per ton verwerkte olie.

Om corrosie (roesten) van de leidingen in de warmtewisselaars te voorkomen,voegt men aan het koelwater zink of chromaat toe.
Om het water te ontharden,zodat er geen ketelsteen in de koelers ontstaat voegt men fosfaat toe.Bovendien worden er algenwerende middelen aan het koelwater toegevoegd.



Het koelwater komt normaliter niet in direkt kontakt met olie of olieprodukten.Het is dan ook niet met olie verontreinigd.Er is echter wèl altijd een kans op een lekkage in een van de koelers,waardoor het koelwater wel met olie kan worden verontreinigd.Bovendien is zo'n lek moeilijk op te sporen en te repareren.
We zien hierbij ook meteen het voordeel,dat de luchtkoeling heeft.
De plaats van een lekkage is hierbij veel gemakkelijker te ontdekken en het euvel is veel gemakkelijker te verhelpen.
De omvang van de verontreiniging is dus ook veel kleiner.

Om milieuverontreiniging ten gevolge van bijvoorbeeld deze lekkages te voorkomen,wordt het deel van het koelwater,dat geloosd moet worden,altijd eerst naar de waterzuiveringsinstallatie geleid.

VENTILATOREN LUCHTKOELERS

De tweede soort,het proces-afvalwater,komt van de verschillende raffinageprocessen.
Er ontstaat bijvoorbeeld kondenswater in de ontzwavelings- en de oktaanverbeterings installaties ....
Doordat men bij de primaire en bij de vakuumdestillatie stoom heeft gebruikt,ontstaat er ook in de destilleerinstallaties kondenswater.....
Veel afvalwater komt er ook uit de ontzoutingsinstallatie,waarin met behulp van water de zouten uit de te verwerken ruwe olie werden gehaald...

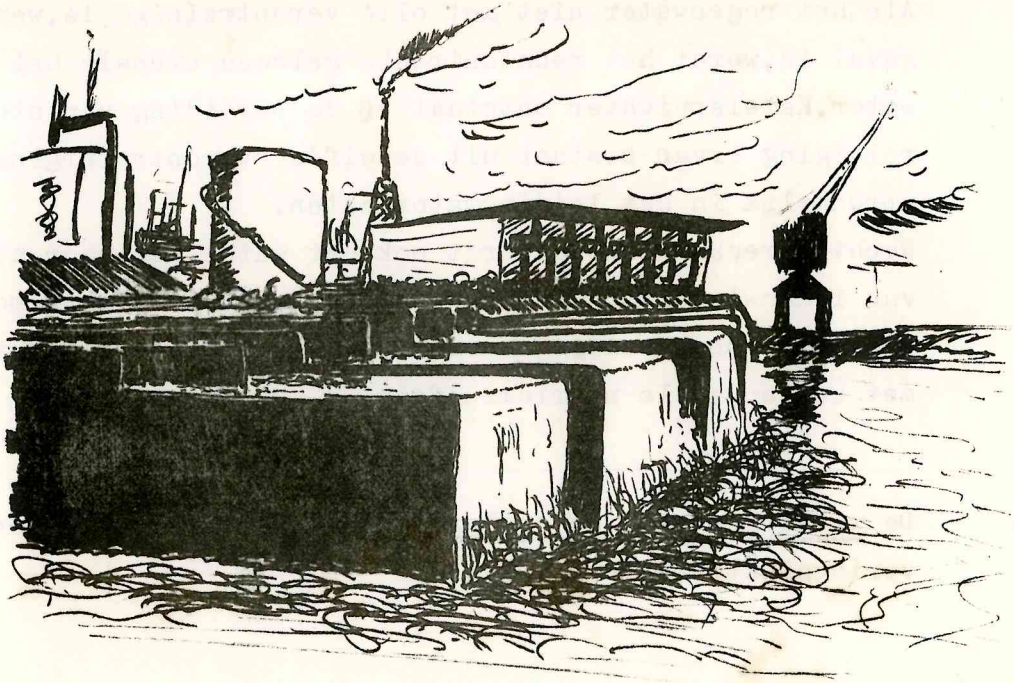
In tegenstelling tot het koelwater is het proceswater wèl in direkt kontakt geweest met olie of olieprodukten. Wanneer dit water de betrokken installaties heeft verlaten, is het dan ook verontreinigd met olie en bevat het ook vluchtige, stinkende en vaak giftige of brandbare bestanddelen, zoals zwavelwaterstof, ammoniak en mercaptanen. Deze laatste stoffen worden het eerst voor het grootste deel uit het procesafvalwater verwijderd. Hiervoor wordt eerst de "zuurgraad" van het water op het juiste peil gebracht, waarna het water naar de zg. "zuur-water-stripper-installatie" wordt geleid. Deze installatie bestaat uit een kolom, waarin bovenin het te strippen water binnen komt. Onderin de kolom wordt stoom of rookgas ingeleid. Tijdens zijn tocht naar boven sleurt de stoom (of het rookgas) de te verwijderen bestanddelen uit het water mee.
Het resultaat van deze behandeling is, dat de zwavelwaterstof voor ca 99% en de ammoniak en mercaptanen elk voor ca 80% uit het afvalwater worden verwijderd.
De schadelijke verbindingen worden verbrand of, in vele gevallen wanneer het zwavelwaterstof/mercaptaan gehalte hoog is, naar de zwavelfabriek geleid.
Het in de stripper gereinigde afvalwater gaat naar de zuiveringsinstallatie om het verder van olie te ontdoen.

Ook al het regenwater van het gehele raffinaderijterrein wordt, als het met olie verontreinigd is, naar de waterzuiveringsinstallatie geleid, evenals het eventuele bluswater.
Als het regenwater niet met olie verontreinigd is, wat gewoonlijk het geval is, wordt het rechtsstreeks geloosd evenals het zg. ketelspuiwater. Ketelspuiwater ontstaat bij de bereiding van stoom. De verontreiniging ervan bestaat uit dezelfde "verontreinigingen", die oorspronkelijk in het leidingwater zaten.
Rechtsstreeks geloosd wordt ook het water, dat voor het regenereren van ionenwisselaars is gebruikt. De ionenwisselaars moeten het water voor de stoombereiding ontharden. Het geloosde water is verontreinigd met zouten, zoals natriumsulfaat.

De waterlagen uit de opslagtanks worden weer wèl naar de waterzuiveringsinstallatie geleid.

Een apart probleem vormen de verontreinigingen door loodverbindingen. Om de klopvastheid van benzine te verhogen,voegt men hieraan Tetra-Ethyl-Lood of Tetra-Methyl-Lood toe.In water hydrolyseren deze stoffen waarbij de vaste stof loodoxyde ontstaat.Het loodoxyde laat men uit het regenwater,dat uit de benzine-menginstallatie is opgevangen,en uit de waterlagen van de van de benzineopslagtanks,in een speciale bezinkput bezinken.

In de waterzuiveringsinstallatie wordt al het afvalwater zoveel mogelijk ontdaan van olie.
Men maakt hierbij gebruik van het feit,dat olie lichter is dan water en dus altijd de neiging heeft om boven te komen drijven.
De waterzuiveringsinstallatie,die we "olie-water-separator" noemen, bestaat uit een groot bassin.Dit bassin noemen we een olie-afscheidingsvijver.Het water stroomt hier met een zodanige snelheid doorheen,dat de olie de kans krijgt om zich van het water af te scheiden.Bij dit afscheiden doet zich echter het probleem voor,dat de olie zich in een zeer fijn verdeelde toestand in het water bevindt.Zo fijn zelfs,dat het afscheiden niet in voldoende mate zou lukken als we niet "een handje zouden helpen".Men doet dit bijvoorbeeld door het aanbrengen van een aantal evenwijdige platen in het bassin.
Wanneer het water aan de andere kant het bassin weer uitstroomt,wordt de op het wa ter drijvende olielaag "afgeroomd".
Deze procedure kan zich eventueel herhalen in andere bassins.
Tenslotte stroomt het water in "openbaar water",zoals de rivier of de haven....



De afgeroomde olie gaat weer terug naar de raffinaderij,waar het met de ruwe olie het gehele raffinageproces weer van voren af aan ondergaat.

In de onderstaande tabel staat,wat er in het totaal per ton verwerkte ruwe olie uiteindelijk aan belangrijkste vervuilingen in openbaar water terecht komt.
Omdat er tussen de vervuiling door binnenlandse raffinaderijen en raffinaderijen aan de kust,grote verschillen zijn,zijn zij apart opgegeven.

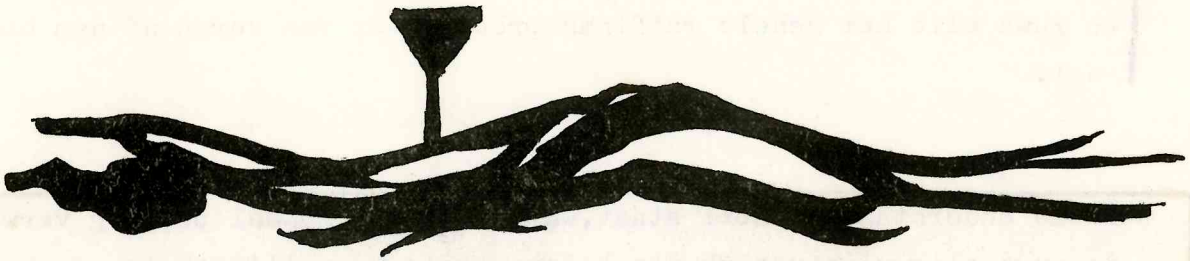
stof:	kust:	binnenland:
afvalwater	2,6 m^3	0,15 m^3
olie	13 gram	11 gram
fenol	1,3 gram	0,17 gram
BZV *)	41 gram	51 gram
sulfiden	0,26 gram	
pH **)	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
zink	2,28 gram	
chromaat	0,79 gram	

*) Het biologisch zuurstofverbruik BZV of,in het Engels BOD,is de hoeveelheid zuurstof,die gebruikt wordt bij de afbraak van de verontreinigingen in het afvalwater door bakteriën.

**) de pH van zuiver water bedraagt 7,0.

de temperatuur van het afvalwater bedraagt ongeveer 15°C.

Overigens kunnen in deze cijfers grote spreidingen optreden.Dit komt ondermeer door het verschil in de eisen,die er gesteld worden met betrekking tot de waterverontreinigingen.Zo zijn de eisen voor een raffinaderij aan de kust in een gebied met bijvoorbeeld een mosselenkultuur veel stringenter dan de eisen in een gebied,waar het water alleen voor de scheepvaart wordt gebruikt.



Als het afvalwater naar de zuiveringsinstallatie gaat bevat het ook vaste bestanddelen,zoals straatvuil,dat is meegenomen door het regenwater;deeltjes afkomstig uit de verschillende procesinstallaties en die met het proceswater zijn meegenomen.Deze vaste bestanddelen bezinken in de olie-water-separator en moeten hieruit verwijderd worden.Het bezinksel wordt in een speciale oven,de zg "incinerator" verbrand;de overblijvende as wordt in zee gedumpt.

Tenslotte is er nog het huishoudelijk afvalwater.Dit is afkomstig van de kantoren,kantines en andere personeelsverblijven.Dit water is gewoon rioolwater en wordt op het gemeentelijk rioleringssysteem geloosd.

De verontreiniging van het water kan nog verder worden teruggeschroefd. Dit gebeurt door het water,na de behandeling in de olie-water-separator fysisch-chemisch en daarna biologisch te behandelen.

Voor de chemische zuivering voegt men ijzersulfaat aan het water toe. Het ijzersulfaat reageert met water,waarbij vlokken ijzerhydroxyde ontstaan.De in het water aanwezige olie hecht zich op deze vlokken vast.De vlokken mèt de verontreinigingen,worden afgefiltreerd.
Bij een andere methode kan men ervoor zorgen,dat er in het bassin uiterst kleine luchtbelletjes ontstaan.Tijdens het opstijgen van deze belletjes sleuren ze de oliedeeltjes naar de oppervlakte .....

In vergelijking met het oliegehalte van het water,dat uit de olie-water-separator komt,is het oliegehalte nà de chemische behandeling met 80% gedaald.
Het BZV is dan met 40% gedaald en het sulfidegehalte met 50%.

De gehalten van de overige verontreinigingen blijven echter ongewijzigd.

Door het water vervolgens een biologische zuivering te laten ondergaan kan men bereiken,dat het afvalwater in het geheel geen sulfiden meer bevat en dat het fenolgehalte met ca 65% wordt teruggebracht. Het oliegehalte is dan slechts 2,9 % van het oliegehalte van het dat uit de olie-water-separaor komt.
Het BZV is dan ca. 20% van het BZV na de olie-water-separator.

Bij de biologische zuivering worden de verontreinigingen door een bepaald soort bakterien afgebroken.

Onbehandeld afvalwater uit de katalytische kraakinstallatie bevat relatief grote hoeveelheden verontreinigingen,zoals fenolen. Tòch hoeft dit niet te betekenen,dat een raffinaderij met een katalytische kraakinstallatie dùs ook meer waterverontreiniging veroorzaakt! Dit komt,omdat men juist op komplexe raffinaderijen er vaak toe overgaat om het water ook fysisch-chemisch en biologisch te reinigen.
Met het hierboven genoemde resultaat .....

B O D E M V E R O N T R E I N I G I N G

De hoeveelheden verontreinigingen,die er in de grond terecht komen tengevolge van raffinageaktiviteiten is praktisch nihil.

Dit komt doordat:

- De "vloeren" onder de installaties en die van de tankputten alsmede hun omwallingen,olie- en waterdicht zijn.Eventueel gelekte olie en ook het regenwater worden opgevangen en naar de waterzuiveringsinstallatie geleid.
- Men tegenwoordig de leidingen voor olieprodukten,met uitzondering van de aanvoerleiding voor ruwe olie,zoveelmogelijk boven de grond aanlegt. Lekkages zijn dus direkt te konstateren en snel te verhelpen.De gelekte olie wordt opgevangen in een "leidingensleuf" en gaat eveneens naar de zuiveringsinstallatie.
  Voor zover de leidingen onder de grond liggen,moeten ze door een vloeistofdichte omhulling lopen.
- Men het begraven van afval uiteraard verboden heeft.

G E L U I D S H I N D E R (L A W A A I H I N D E R)

Onder lawaai verstaan we alle vormen van geluid,die als hinderlijk worden ervaren.
Lawaaibestrijding is het tegengaan van geluidshinder.

Wat is nu eigenlijk geluid?
Algemeen verstaan we onder geluid het geheel van trillingen,die met het gezonde gehoororgaan kunnen worden waargenomen.
Natuurkundig is geluid een mechanische trilling.Zij wordt gekarakteriseerd door haar "frequentie" en haar "sterkte".
Geluid bestaat,zoals we allemaal weten,uit een samenstelling van hoge en lage tonen.Hoge tonen worden er bijvoorbeeld gegeven door een viool en lage door een bas.Een maat voor de hoogte van de toon is de frequentie.Zij wordt opgegeven in het aantal Herz of afgekort Hz.
Bij een hoge toon hoort een hoge frequentie en bij een lage toon een lage frequentie.
Het menselijk oor hoort alleen die frequenties,die tussen de 25 en 18 000 Hz in liggen.
De sterkte van het geluid is hoe-hard-het-geluid-is.Bij het meten hiervan,om meer van de geluidshinder te weten te komen,doen zich een aantal moeilijkheden voor.Ten eerste hoeven alle frequenties in een bepaald geluid niet allemaal even sterk vertegenwoordigd te zijn.
In een concert bijvoorbeeld overheersen vaak de frequenties van de klanken van de violen in sterkte over de (lage) tonen van de bassen.
Ten tweede is het menselijk oor voor lagere frequenties minder gevoelig dan voor de hoge met dezelfde sterkte.

Om de sterkte van een geluid te meten,zoals de mens het geluid waarneemt,heeft men meetapparatuur ontwikkeld,met dezelfde gevoeligheid (gehoorkarakteristiek) als het (gemiddelde) menselijk oor.
Het apparaat "hoort" dus hetzelfde als wij en geeft dan van het waargenomen geluid aan hoe sterk het is.De zo gemeten geluidssterkte wordt uitgedrukt in "decibel-A" of,afgekort dB-A
Een geluid met een sterkte van 10 dB(A) is net hoorbaar en bij een geluidssterkte van 120 dB(A) of meer veroorzaakt het geluid pijn in de oren en/of in het oor,ongeacht of de frequentie nu laag of

hoog is.

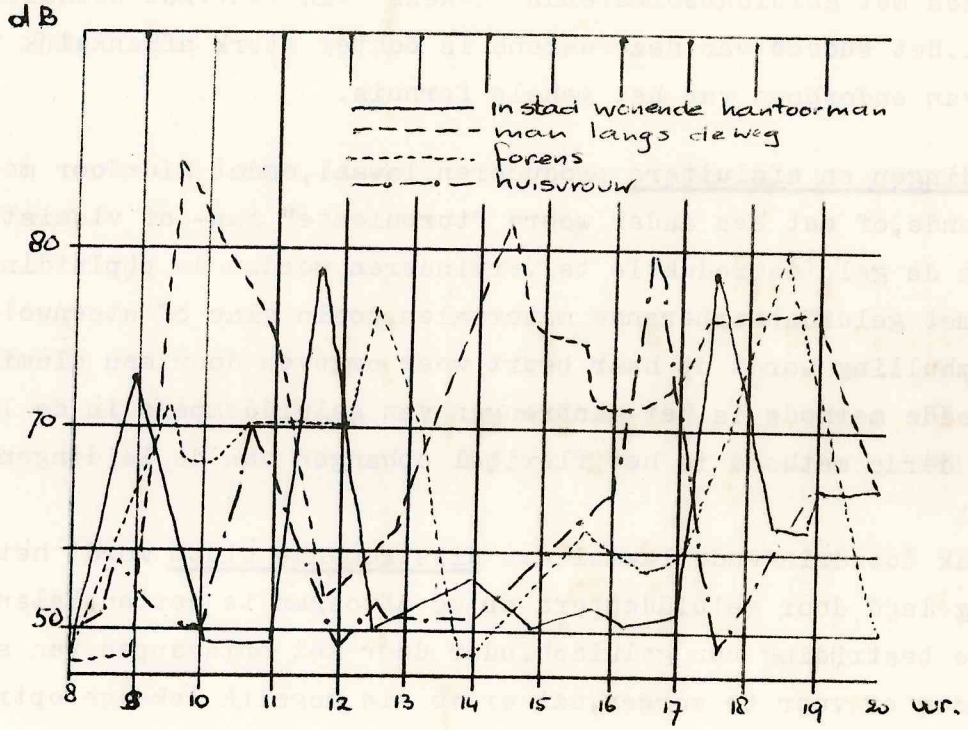
In de volgende tabel staat hoe hard de geluiden zijn,die we in het dagelijks leven horen.Alle waarden zijn gemiddelden.Er kan een afwijking optreden van 7dB(A) meer of 7 dB(A) minder.

bron	dB(A)	effekt op de mens
startende DC-8 op 50 m afstand	120	pijngrens
gemiddelde beatband,drilboor	110	
wettelijk toegestaan maximaal geluid van een brommer op 50 cm afstand,schreeuw	100	
drukkerij,zware vrachtwagen	90	
kalverstraat op zaterdagmiddag harde radio,kompressor	80	schadelijk voor het gehoor bij langdurige blootstelling
vrachttrein,normaal verkeer in de stad,gemiddelde fabriek	70	
RAFFINADERIJ BIJ HET HEK VAN HET BEDRIJF OVERDAG	65	
normaal gesprek,airconditioning	60	
RAFFINADERIJ BIJ HET HEK 'S NACHTS EN OP ZON- EN FEESTDAGEN	55	
normaal kantoor,rustig autoverkeer	50	
BIJDRAGE VAN ALLE INDUSTRIEN AAN HET LAWAAI IN EEN WOONWIJK OP 1 à 2 KM AFSTAND	45	
rustig kantoor,waargenomen geluiden in een normale slaapkamer,ritselen van bladeren in loofbos,		
BIJDRAGE VAN ELKE AFZONDERLIJKE INDUSTRIE (RAFFINADERIJ) AAN HET LAWAAI IN EEN WOONWIJK OP 1 à 2 KM AFSTAND	40	
fluisteren	30	
geluidsstudio	20	
	10	net hoorbaar
	0	

We zien in de tabel,dat aan het hek van de raffinaderij het lawaai van dit bedrijf gewoonlijk minder hard is dan het gewone verkeerslawaai in de stad.

In een woonwijk,die op een afstand van 1 à 1,5 km van de raffinaderij is gelegen,gaat het "raffinaderij-lawaai" geheel onder in de geluiden, die we normaal óók in ..... de slaapkamer zouden horen.
(Ook al staat het huis helemaal niet in de buurt van raffinaderijen of andere industriën)!

In de onderstaande grafiek staan de sterkten van de geluiden,waaraan vier representatieve bevolkingsgroepen tussen 8 uur 's morgens en 8 uur 's avonds bloot staan.



De "raffinaderij-geluiden" ontstaan op verschillende plaatsen in het bedrijf.

De grote ventilatoren van de luchtkoelers zijn de belangrijkste geluidsbronnen van elke luchtgekoelde raffinaderij.Het lawaai hiervan kan sterk worden verminderd door de ronddraaiende bladen van de ventilatoren een andere vorm te geven.Een tweede manier is,om in plaats van een kleiner aantal grote ventilatoren een groter aantal kleinere ventilatoren te gebruiken.Ook het toepassen van koelers, die een iets grotere kapaciteit hebben,dan strikt nodig is,geeft een belangrijke lawaaivermindering van wel 6 dB(A).

Andere belangrijke lawaaimakers zijn de kompressoren en motoren. Zij zijn voor de omgeving veel minder lawaaiig door er bijvoorbeeld een soort kast omheen te bouwen,die het geluid absorbeert.

De fornuizen

Het loeien van de vuren in de fornuizen wordt beperkt door nieuwere typen branders te gebruiken,die minder lawaai produceren.Het lawaai, dat ontstaat wanneer de verbrandingsgassen het fornuis verlaten, wordt verminderd door geluiddempers in de afvoerkanalen en de luchttoevoeren.Ook zijn er proeven gedaan met een inwendige bekleding van de fornuizen met geluidabsorberende "dekens" van vuurvast keramisch materiaal.Het succes van deze dekens is echter sterk afhankelijk van de staat van onderhoud van het gehele fornuis.

Pijpleidingen en afsluiters produceren lawaai,omdat hierdoor meestal wervelende,of met een ander woord "turbulente" gas- of vloeistofstromen gaan.Om de geluidsproduktie te verminderen worden de pijpleidingen omgeven met geluidabsorberende materialen,zoals glas of steenwol. Deze omhulling wordt op haar beurt weer omgeven door een aluminium pijp. Een tweede methode is het aanbrengen van geluiddempers in de leidingen en een derde methode is het flexibel ophangen van de leidingen.

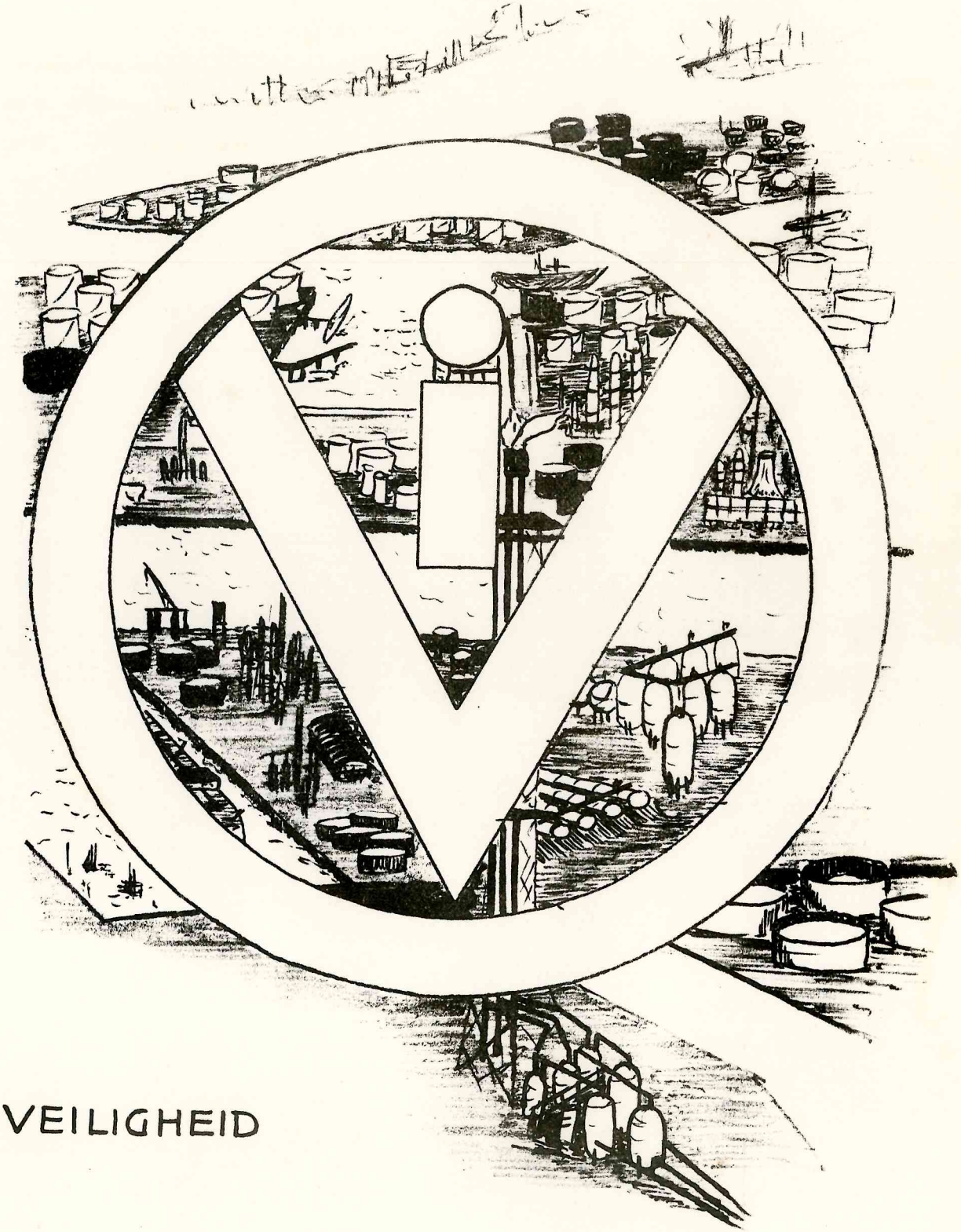
Het vaak doordringende lawaai van uitstromende stoom wordt het zwijgen opgelegd door geluiddempers op de afvoeren te zetten.Belangrijk voor de bestrijding van geluidshinder door het ontsnappen van stoom is verder er voor te zorgen,dat er zo min mogelijk lekkage optreedt.

Het lawaai van de fakkel wordt veroorzaakt door de verbranding (het loeien van de vlam) en,voor een niet onbelangrijk deel,door het inleiden van stoom in de vlam voor een betere verbranding.Door de vorm van de brander te veranderen wordt zowel de lawaaiproduktie door de verbranding als door het inleiden van de stoom sterk verminderd.
De geluidproduktie door de fakkel kan met 15 dB(A) worden verminderd door gebruik te maken van een zg."grondfakkel".Een grondfakkel is een ommuurde fakkel,die op de grond staat.Hij bestaat niet,zoals de hoge fakkel,uit één grote brander,maar uit een groot aantal kleinere afzonderlijke branders.

In de gehele raffinaderij,inklusief het fakkelsysteem,treden door allerlei oorzaken,trillingen op.Alleen konstruktie wijzigingen kunnen het lawaai verminderen.

Wanneer voor onderhoudswerkzaamheden de hele raffinaderij of gedeelten daarvan stil worden gelegd,tijdens de onderhoudswerkzaamheden zelf en tijdens de start-up is de lawaaiproduktie meestal veel hoger en is het bedrijf in de omliggende woonwijken vaak wèl duidelijk hoorbaar.Dit komt bijvoorbeeld omdat de motoren en kompressoren "in" moeten lopen,de gas- en vloeistofstromen in de leidingen turbulenter zijn,de vuren in de fornuizen minder regelmatig branden en er vaak meer stoom afgelaten moet worden .....
Bij de luchtvervuiling hebben we gezien,dat er in deze situaties soms ook veel grote hoeveelheden gassen afgefakkeld moeten worden Deze hoeveelheden zijn dan vaak zo groot,dat de verbranding in de fakkel met een grote bulderende vlam gepaard gaat,die tot ver in de omgeving te horen is.
Berucht bij de schoonmaakwerkzaamheden is ook het "doorblazen" van de leidingen,dat vaak met harde knallen gepaard gaat.Dit doorblazen moet gebeuren om de losse roest uit de leidingen te verwijderen.
De hinder van het doorblazen wordt weggenomen door knaldempers op de einden van de leidingen te plaatsen,vóórdat men met het doorblazen begint.

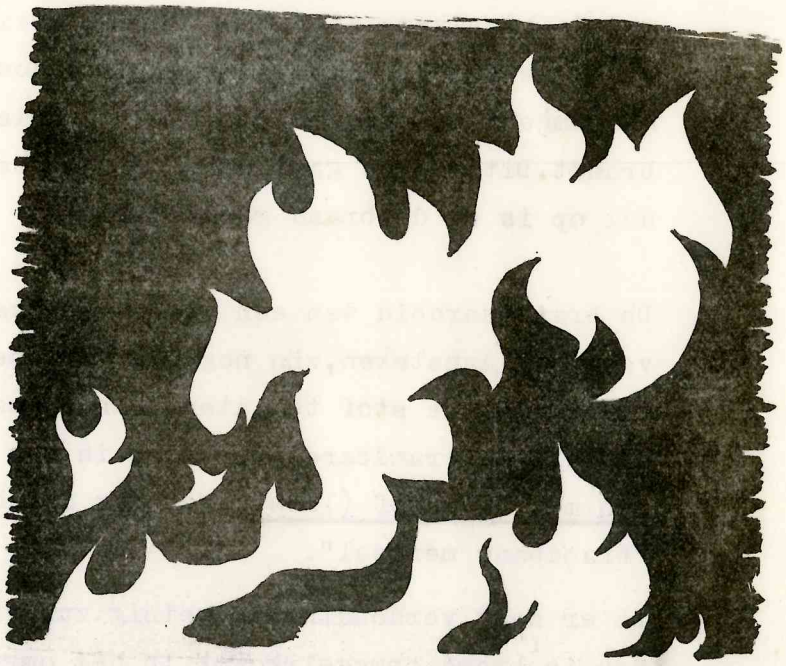
Een apart probleem bij een start up vormen de zware trillingen in de raffinaderij,die in sommige gevallen er de oorzaak van kan zijn, dat de huizen in de omgeving gaan "dreunen".Buiten hoor je dan meestal niets bizonders ..... De o orzaak van het dreunen is,dat de trillingen zich vanaf de raffinaderij door de grond voortplanten en overgedragen worden aan de funderingen en de muren van de huizen.
Het dreunen van de huizen wordt voorkoe men door de fundering, waar de raffinaderijinstallaties op staan,voldoende dik te maken.
(Het spreekt natuurlijk vanzelf,dat de berekening van de vereiste dikte gedaan moet worden vòòrdat de raffinaderij gebouwd wordt.
Als de raffinaderij er eenmaal staat is er,aan de dikte van de fundering niets meer te doen.)



VEILIGHEID

V E I L I G H E I D

Voordat we met dit hoofdstuk beginnen,zullen we eerst alles bespreken,wat met branden,vuur en explosies te maken heeft.



Branden is het door een stof zó heftig reageren met zuurstof,dat hierbij licht en warmte ontstaan.

Het licht en de warmte noemen we "vuur".

HET LICHT EN DE WARMTE NOEMEN WE "VUUR".....

Alleen de zogenaamde "brandbare stoffen" kunnen zo heftig met zuurstof reageren.
Een andere groep stoffen kan wel met zuurstof reageren,maar dan doen ze dat zó langzaam,dat daarbij geen vuurverschijnselen optreden. Een voorbeeld van zo'n stof is het ijzer.
Een derde groep reageert helemaal niet met zuurstof.Deze stoffen kunnen dus zeker niet branden.Water is zo'n "onbrandbare stof".

Ondangs het feit,dat vele stoffen brandbaar zijn,kunnen zij meestal toch niet zomaar beginnen te branden.Dit komt,omdat de meeste stoffen pas bij een hogere temperatuur zo heftig met zuurstof kunnen reageren,dat dit met vuur gepaard gaat.Om deze reden moet een brand eerst worden aangestoken.Hierbij wordt het brandbare materiaal plaatselijk zover verhit,dat het kan beginnen te branden.De temperatuur,

waarbij dit ontbranden gebeurt,heet de ontbrandingstemperatuur.
Het aansteken is dus eigenlijk niets anders dan het brandbare materiaal plaatselijk zover opwarmen,dat de ontbrandingstemperatuur wordt bereikt.
Het aansteken hoeft niet per sé met een vlam te gebeuren,maar kan door elke andere warmtebron gebeuren,mits de ontbrandingstemperatuur van de brandbare stof maar wordt bereikt.Wanneer het brandbare materiaal eenmaal is aangestoken,wordt door het ontstane vuur vervolgens het omgevende nieuwe brandbare materiaal verwarmt,totdat dit ook ontbrandt.Dit proces gaat net zo lang door,totdat het brandbare materiaal op is of de brand geblust is.

De brandbaarheid van een stof en de aanwezigheid van een warmtebron voor het aansteken,zijn nog niet voldoende om de stof te laten (ont)-branden.Om de stof te laten branden moet er nog voldaan zijn aan nòg een eis:De brandbare stof moet in een gunstige verhouding gemengd zijn met zuurstof (lucht).Wanneer dit het geval is,spreken we van een "brandbaar mengsel".

Is er naar verhouding te weinig zuurstof en teveel brandbaar materiaal dan is brand onmogelijk.Ook in het omgekeerde geval,wanneer er dus teveel zuurstof is en te weinig brandbaar materiaal,is brand onmogelijk. In het laatste geval zeggen we,dat de concentratie brandbaar materiaal te laag is om brand te kunnen krijgen.

Een explosie is een situatie,waarbij een stof onder invloed van warmte, vuur,wrijving,slag of stoot, een plotselinge chemische reaktie geeft waarbij binnen zeer korte tijd,grote hoeveelheden gas en warmte vrij komen.Deze gassen,met een hoge temperatuur,geven in de meestal beperkte ruimte,waarin de reaktie plaats vindt,aanleiding tot een hoge druk,die de insluitende wanden (van bv. een installatie) verbrijzelt.Dit alles gaat meestal gepaard met een harde knal,die tot ver in de omtrek te horen is.Bij een hevige explosie wordt door de plotselinge drukverhoging niet alleen de installatie vernietigd,maar gaan daarna ook nog alle ruiten in de omgeving aan diggelen.....

Voorkomen is beter dan genezen .....

Dit geldt zeker op een raffinaderij,waar men dan ook uitgebreide maatregelen heeft,om brand en explosie te voorkomen.

Brandbare mengsel ontstaan door lekkages.Dit wil niet meteen zeggen dat elke lekkage dùs ook een brandbaar mengsel oplevert.Integendeel: in de meeste gevallen zullen er geen brandbare of explosieve mengsels ontstaan.Dit komt omdat de raffinaderij installaties in de open lucht staan opgesteld.Verreweg de meeste lekkages zijn zó klein,dat er altijd,ook bij zg. "windstil" weer,genoeg wind is,waarbij de ontsnappende dampen direkt met zoveel lucht worde n verdund,dat zij niet meer kunnen branden (maar misschien wel te ruiken zijn).
Een grote lekkage kan echter wèl gevaar opleveren.De wind kan dan de ontsnapte hoeveelheid damp niet meteen ver genoeg verdunnen, waardoor een kleinere of grotere wolk brandbaar mengsel ontstaat.....
Op een wat ingesloten plaats kan ook een kleine lekkage een gevarenbron zijn.Op zo'n plek is de ventilatie veel minder goed,waardoor rond het lek wel een brandbaar mengsel zich kan ophopen.

De maatregelen,die moeten voorkomen,dat er brandbare mengsels ontstaan,bestaan uit het bestrijden van lekkages.

Ten eerste:De afsluiters,pompen en kompressoren,welke men gebruikt lekken zo weinig,dat hierdoor ook op de meest ongunstige plaatsen geen brandbare mengsels ontstaan.De nieuwere afsluiters etc,welke we al bij de bestrijding van de koolwaterstoffen- en stankemissies hebben gezien,lekken nog minder.

Ten tweede:In het verleden werden de diverse onderdelen van een raffinaderij,zoals pijpleidingen en delen daarvan,met elkaar verbonden door zg "flensverbindingen".Deze verbindingen werden verkregen door het uiteinde van de ene pijp als het ware tegen het uiteinde van een andere buis aan te klemmen.Hiervoor hebben beide pijpleidingen aan hun uiteinden een naar buiten stekende rand,voorzien van gaten;de zg. "flens".Tussen deze randen werd een ring gedaan van een buigzaam mater iaal.Door de gaten van de flenzen deed men

schroeven,die vervolgens werden voorzien van moeren.De schroeven en moeren werden dan zo vast aangedraaid,dat de ring ingedrukt werd. Door zijn buigzaamheid zorgde de ring ervoor,dat het inwendige van de beide pijpleidingen,ondangs de verbinding,hermetisch van de buitenwereld was afgesloten.Het materiaal,waaruit de ring of "pakking" werd gemaakt,moest natuurlijk wel bestand zijn tegen de vloeistof/gas,die er door de pijpleiding werd gevoerd.Op denduur vergingen deze pakkingen echter,waardoor er toch lekkages optraden met alle risiko's vandien. Alleen een regelmatig en goed onderhoud van de flensverbindingen en een tijdige vervanging van oude pakkingen door nieuwe konden voorkomen dat de flensverbindingen gingen lekken.

Tegenwoordig worden alle onderdelen van een raffinaderij zoveel mogelijk aan elkaar gelast.Zo'n lasverbinding kan absoluut niet gaan lekken en behoeft,mits hij natuurlijk goed gelast is,nauwelijks of geen onderhoud.In bepaalde gevallen,bv.wanneer een pijpleiding in een kolom uitmondt,zal men in het algemeen toch gebruik moeten blijven maken van flensverbindingen.

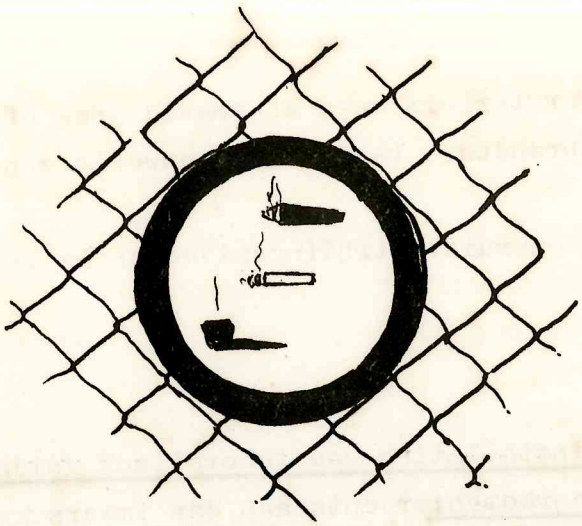
Ten derde is de zorgvuldigheid,waarmee het personeel werkt van het allerhoogste belang.We hebben al bij de koolwaterstoffen-emissie gezien,dat pompen afsluiters enz,bij slecht onderhoud meer gaan lekken, pakkingen moeten regelmatig worden nagelopen.

Niet alleen bij het onderhoud maar ook bij andere werkzaamheden,moet de nodige zorgvuldigheid betracht worden,zoals bij het nemen van monsters.Het is bijvoorbeeld in een nafta-verwerkend bedrijf gebeurd,dat er brand was uitgebroken,omdat een operator,na het aftappen van wat nafta,vergeten had de kraan weer goed dicht te doen.Het brandbare goedje uit de kraan kwam op een hete leiding terecht.....

ZORGVULDIGHEID VAN HET PERSONEEL IS VAN HET ALLERHOOGSTE BELANG!

Verder mag er op het raffinaderijterrein geen afgemaaid gras of onkruid liggen.Ook mag er geen brandbare begroeiing aanwezig zijn zoals naaldbomen.
Ook het gebruik van brandbare onkruidbestrijdingsmiddelen is verboden.

Het goed dicht houden van de installaties zou theoretisch voldoende moeten zijn om branden te voorkomen;er ontstaan dan immers geen brandbare mengsels?
Toch kan het altijd wel ergens gaan lekken en daarom bestrijdt men ook het tweede ingrediënt voor brand en explosie:de ontstekingsbron.
Omdat een brandende sigaret een fatale ontstekingsbron kan zijn,is, om te beginnen,roken en ander open vuur uit den boze en daarom ten strengste verboden.
Wanneer er voor laswerkzaamheden en dergelijke het gebruik van open vuur noodzakelijk is,moeten de nodige maatregelen genomen zijn om brand en explosie te vermijden.De verantwoordelijke bedrijfsleiding moet een schriftelijke goedkeuring voor deze werkzaamheden geven, die te alle tijde aan bevoegde overheidspersonen overlegd moet kunnen worden.Daarnaast moet er gedurende deze werkzaamheden een brandwacht aanwezig zijn,die met uitsluiting van elke andere taak,toezicht moet houden op de naleving van de veiligheidsvoorschriften en in geval van nood meteen moet kunnen optreden.....
Dat de eeuwige vlam geen gevaarlijke ontstekingsbron is,komt door de hoogte en de afstand tot de installaties van de fakkeltoren, waarop de eeuwige vlam brandt.Hierdoor is het onmogelijk,dat een brandbaar mengsel,dat zich ergens in de buitenlucht op het raffinaderij terrein heeft gevormd,de eeuwige vlam kan bereiken.Op zijn weg naar de vlam wordt het brandbare mengsel namelijk steeds verder met lucht verdund.Ver voordat het brandbare mengsel bij de "eeuwige vlam" zou zijn,is, door verdunning,de concentratie brandbaar materiaal in de lucht veel te laag om brand te kunnen krijgen.
Op de plaats,waar de eeuwige vlam zelf brandt,is het mengsel natuurlijk nog verder verdund.De concentratie brandbaar materiaal is dan nog lager.Brand is dus totaal uitgesloten.



Dat een brandende sigaret wèl fatale gevolgen kan hebben,komt omdat door lekkages bijvoorbeeld op de grond of vlak bij de installaties wèl brandbare mengsels kunnen ontstaan.Hier zijn de mengsels nog niet ver genoeg verdund!

ROKEN EN OPEN VUUR VERBODEN!

Ook het gevaar,dat de warmte van de vlam een installatie plaatselijk zodanig verwarmd,dat er in het betrokken deel van de installatie een gevaarlijke situatie ontstaat,heeft men uitgesloten.Men stelt namelijk de installaties zodanig op,dat ook het dichtst bij de vlam zijnde deel van de installatie onder geen enkele omstandigheid tot een zo'n gevaarlijke temperatuur opgewarmd kan worden.Dus ook niet als er gedurende een langere tijd veel gas afgefakkeld moet worden en als de (harde) wind regelrecht van de vlam naar de installatie waait.

Een andere gevaarlijke ontstekingsbron kan worden gevormd door vonkvorming in de elektrische apparatuur.
Om dit gevaar te bezweren,gebruikt men uitsluitend elektrische apparatuur,zoals lampen en motoren,die brand- en explosieveilig zijn.

Een apart gevaar wordt gevormd door de "statische elektriciteit".

In bijna alle vloeistoffen komen zg "ionen" voor.Dit zijn molekulen, die een elektrische lading dragen.Er zijn twee soorten elektrische lading:een positieve (+) en een negatieve (-).De ionen,die òf allemaal positief òf allemaal negatief zijn geladen,hebben een afkeer van elkaar en stoten elkaar dus af.Daarentegen zoeken de positieve en de negatieve ionen elkaar juist op.....
Normaal zijn er in een vloeistof evenveel negatieve als positieve ionen.Wanneer de vloeistof in kontakt wordt gebracht met bijvoorbeeld metaal,verandert de situatie.Het metaal neemt dan òf een deel van de negatieve òf een deel van de positieve lading over van de ionen uit de vloeistof.In de vloeistof ontstaat hierdoor een gebrek aan de

soort lading,bv. de positieve,die door de wand is opgenomen,en een overmaat aan de tegengestelde lading.De vloeistof wordt in dit geval dus negatief geladen.Deze negatieve lading hoopt zich in de direkte omgeving van het metaal op.Wanneer het metaal nu de wand van een pijpleiding is,en als de vloeistof in beweging wordt gebracht, zal de vloeistof de overmaat aan negatieve lading met zich meevoeren.Tijdens het transport zal de wand steeds meer positieve lading van de vloeistof overnemen.De vloeistof wordt hierdoor steeds negatiever geladen.Wanneer er geen maatregelen worden getroffen,kan hierdoor een zo'n groot verschil in lading optreden,dat er vonken gaan ontstaan tussen de wand en de vloeistof;de elektrostatische ontlading.Is hierbij een brandbaar en/of explosief mengsel aanwezig dan ontstaat door zo'n ontlading brand respektivelijk explosie.

De twee belangrijkste maatregelen,die men tegen het ontstaan van deze ontladingen neemt,zijn aarding van de installaties en het opvoeren van de "geleidbaarheid" van de vloeistof.

Aarden wil niets anders zeggen,dan dat men ervoor zorgt dat de lading,die door de installaties wordt opgenomen,direkt naar de aarde wordt afgevoerd.In ons voorbeeld wordt hierdoor het ladingsverschil tussen de pijpleiding en de vloeistof te klein voor vonkvorming.

Opvoering van de geleidbaarheid van de vloeistof belet het opeenhopen van lading in de vloeistof in de direkte omgeving van de wand. De geleidbaarheid van de vloeistof wordt verhoogd door toevoeging van bepaalde additieven.Deze additieven werken zò effektief,dat heel kleine concentraties,bijvoorbeeld zestiende tot twee delen additief per miljoen delen vloeistof reeds voldoende zijn om voor de veiligheid dezelfde resultaten te geven als het aarden van de installatie.

Absolute veiligheid,dit is de garantie dat er nooit of te nimmer iets kan gebeuren,is in heel het leven nergens te bereiken.
Er is altijd kans op een ramp (brand bijvoorbeeld).Ook thuis, in een warenhuis enz .....

Ondangs alle veiligheidsmaatregelen,die we net gezien hebben,geldt dit ook voor een raffinaderij
Er bestaat altijd een kans (hoe klein die ook is) dat er een explosie plaats vindt of dat er brand uitbreekt .....
Om deze reden kent men op een raffinaderij naast de maatregelen ter voorkòming van deze rampen óók uitgebreide voorzieningen voor de bestrijding van brand en explosie.

Als eerste noemen we de bedrijfsbrandweer.

Op elke raffinaderij wordt er in ploegendienst gewerkt.Dit wil zeggen dat het bedrijf dag en nacht bemand is.
Behalve dat elke ploeg intensief getraind is in het voorkomen en bestrijden van rampen,vormt een deel van het personeel een brandweerploeg. Een brandweer dus,die geheel bestaat uit mensen,die het bedrijf door-en-door kennen.Door de vele oefeningen in nagebootste noodsituaties, weten deze brandweerlieden precies hoe zij een raffinaderijbrand aan moeten pakken.....

De bedrijfsbrandweer beschikt over brandweerwagens,die speciaal zijn ingericht voor de bestrijding van oliebranden.Het standaardtype brandweerauto is voorzien van een tank voor schuimvormend middel. Vier zogenaamde "schuimstraalpijpen" zorgen ervoor,dat er bij het blussen per minuut 15 000 liter schuim op de brandhaard gespoten kan worden.Een speciale aansluiting op de tank maakt het mogelijk de tank tijdens het blussen weer bij te vullen zonder dat de bluswerkzaamheden onderbroken hoeven te worden

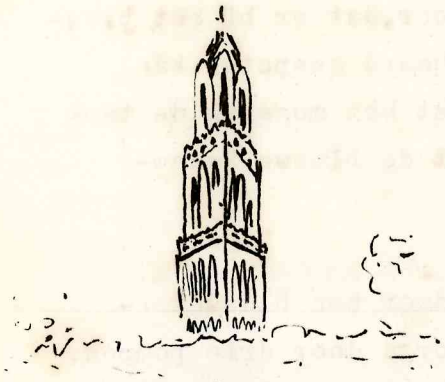
Het gehele raffinaderijterrein wordt bestreken door een bluswaterleidingnet.De aanvoer van bluswater wordt verzorgd door drie pompen, die het water uit de haven pompen.Zij kunnen elk per minuut 6000 liter water leveren onder een druk van 8 tot 9 atmosfeer!
Om het risiko,dat de pompen uitvallen,te vermijden wordt één pomp aangedreven door elektriciteit,één door stoom en één door een dieselmotor.Verder is de mogelijkheid geschapen,dat blusboten af kunnen meren en de taak van de pompen over kunnen nemen.
Omdat een bovengronds bluswaterleidingnet gemakkelijk bij een explosie vernield kan worden,heeft men de leidingen onder de grond gelegd.Alleen de aansluitingen voor de brandslangen steken boven de grond uit.Uiteraard heeft men de leidingen,waarvan de diameters overigens variëren tussen de 20 en 35 cm,op een zodanige diepte gelegd,dat ze 's winters niet kunnen bevriezen.

Op strategische punten van het raffinaderijterrein zijn waterkanonnen geplaatst. Zij kunnen zowel met de hand als op afstand,vanuit de kontrolekamer bediend worden.

Verder zijn er vanzelfsprekend,in en om de installatie's legio draagbare blustoestellen geplaatst.Hiermee kunnen beginnende brandjes direkt in de kiem gesmoord worden.

Persluchttoestellen moeten adembescherming bieden in het geval er bij brand verstikkende rook of giftige gassen vrij komen.Deze persluchtmaskers zijn behalve in de brandweerauto's ook overal in speciale kastjes op het terrein aangebracht.
De plaats van al deze toestellen is duidelijk aangegeven en het gehele raffinaderijpersoneel is goed getraind in het gebruik ervan.

In het Rijnmondgebied hebben de raffinaderijen,petrochemische en chemische industriën onder andere voor wat de brand- en rampenbestrijding betreft,de koppen bij elkaar gestoken in de "Stichting Europoort-Botlek-Belangen" (EBB).In het kader van deze stichting stellen de bedrijven in geval van nood,hun materieel en manschappen aan elkaar ter beschikking.Hierbij zorgt men er natuurlijk wel voor,dat er voldoende materieel en manschappen op het eigen terrein aanwezig blijft.



Deze stichting beschikt zo over evenveel brandweermaterieel als de gemeenten Rotterdam,Schiedam en Vlaardingen samen.

20CM SCHUIM.

De beschikbare hoeveelheid blusschuim is voldoende om een stad als Utrecht met een 20 cm dikke laag schuim te bedekken!

De onderlinge alarmering geschiedt via een mobilofoonnet,waarop alle bedrijven zijn aangesloten.Ook alle brandweerauto's zijn van mobilofoonapparatuur voorzien.De brandweerlieden zelf hebben portofoons, waarmee ze met elkaar en met de kommandant in verbinding staan. Hiermee wordt voorkomen,dat er brandweerlieden afgesneden worden van de anderen.

De <u>melding van een brand</u> op een raffinaderij kan geschieden via één van de vele telefoontoestellen,die alom op het terrein aanwezig zijn. Na het draaien van een speciaal alarmnummer heeft men verbinding met de kontrolekamer,vanwaar uit het personeel d.m.v.sirenes gealarmeerd wordt.Tevens worden dan de waterkannonnen vanuit de kontrolekamer ingezet.

Tegenwoordig experimenteert men ook met ap paratuur voor automatische brandmelding.Deze apparatuur bestaat uit meetinstrumenten,die over de gehele raffinaderij verspreid zijn en die gevoelig zijn voor warmte. Wanneer het in de buurt van zo'n instrument te warm wordt,wordt er een signaal aan de centrale kontrolekamer doorgegeven,waar een alarm overgaat,dat tevens de plaats des onheils aangeeft.

Ongeveer twee minuten na een brandalarm is een brandweerploeg zover dat men,gekleed in speciale bescherming kleding en gezeten in een brandweerauto,klaar is om naar de plaats van de brand te gaan. Ongeveer vier minuten na het alarm is men op de plaats van de brand en kan met het blussen worden begonnen.
Naast het blussen is het van belang,dat de toevoer van brandbaar materiaal naar de vuurhaard afgesneden wordt.Omdat de brandweerlieden het bedrijf kennen,kunnen zij direkt de afsluiters,die voor die aanvoer verantwoordelijk zijn ,onderscheiden.Voorzover deze afsluiters niet door de brand onbereikbaar zijn geworden,kunnen ze dan worden dichtgedraaid.Met het dichtdraaien van deze afsluiters en andere in verbindingsleidingen van de brandende installatie naar andere installaties,is tevens het gevaar bezworen van het ,via de leidingen,overslaan van de brand.
Overslaan van de brand wordt tevens bestreden door rond gevaar lopende installaties in de buurt van de brand,een zogenaamd "watergordijn" te leggen.Zo heeft men bij een raffinaderij in de Rijnmond kunnen voorkomen,dat een gevaar lopende 30 meter hoge destilleerkolom,die gevuld was met een grote hoeveelheid benzine,vlam vatte.

Bij het eerste alarm worden automatisch ook de gemeentelijke brandweercorpsen en die van eventueel omliggende bedrijven gewaarschuwd. Hierdoor worden zij ook meteen gemobiliseerd en kunnen op weg gaan naar de brand.In de meeste gevallen kan de bedrijfsbrandweer de brand zèlf aan.In sommige gevallen echter is de brand van een zodanige omvang,dat de andere bedrijfsbrandweren en de gemeentelijke brandweer assistentie moeten verlenen en een deel van de bluswerkzaamheden over nemen en uitbreiden.Hierdoor krijgt de bedrijfsbrandweer de "handen vrij" om,waak onder dekking van de waterstralen, bijvoorbeeld vitale afsluiters dicht te draaien.

Doordat de gemeentebrandweer automatisch bij het eerste alarm wordt gewaarschuwd,rukt zij ook wel uit zònder dat het nodig is,of zelfs, als er helemaal geen brand is.De brandweer heeft al een paar keer moeten uitrukken,omdat iemand de brandkraan had opengedraaid om..... zijn laarzen af te spuiten .....

Dat er,om fatale ongelukken te voorkomen,bij de bluswerkzaamheden een goede koördinatie tussen de verschillende brandweren noodzakelijk is,is natuurlijk logisch.Dit geldt in versterkte mate,wanneer de gemeentelijke brandweer er bij betrokken is.De gemeentelijke brandweer lieden zijn namelijk in het algemeen niet zo goed thuis in raffinaderijen dan hun kollegas van de bedrijfsbrandweren

G E V O L G E N V A N B R A N D E N E X P L O S I E

In het algemeen kan een explosie in een raffinaderij alleen voor degenen,die zich op het tijdstip van de explosie in de onmiddelijke nabijheid van de ramp bevinden,resulteren in de dood of in ernstig letsel.

De verwondingen van de bewoners in de omgeving van de raffinaderij tengevolge van rondvliegend glas en dergelijke,zijn over het algemeen niet ernstig.
De explosie kan echter wèl gedurende kortere of langere tijd angst veroorzaken.

De materiele schade in de woonwijken kan tot op een afstand van 3,5 km aanzienlijk zijn.De meest voorkomende schade wordt gevormd door beschadiging aan gordijnen,meubilair en apparatuur,zoals TV's.

Giftige gassen en dampen in een gevaarlijke concentratie kunnen alleen ontsnappen uit de zwavelwaterstof verwerkende installaties, zoals de zwavelfabriek en de hydrotreaters.
In de tegenwoordige raffinaderijen heeft men echter zodanige maatregelen getroffen,dat zo'n gasontsnapping slechts van korte duur kan zijn.De ontsnapte hoeveelheid gas is dan ook zo klein,dat de "wolk", voordat zij de woonwijken heeft bereikt,zover verdund is,dat zij geen gevaar meer kan opleveren.
Wèl kan het dan vreselijk stinken en kunnen er mensen bijvoorbeeld hoofdpijn van krijgen.

De concentratie van olie en bijvoorbeeld benzinedampen zijn in geval van een kalamiteit in de woonwijken vaak wel zeer hinderlijk,maar ze zijn ongevaarlijk.

De concentratie verbrandingsprodukten,die er bij een brand vaak in grote hoeveelheden in de lucht terecht komen,leveren in de woonwijken al evenmin een gevaar op.Zij bestaan uit dezelfde produkten als de afgassen van bijvoorbeeld ..... een petroleumkachel. Hinderlijk kunnen ze wel zijn.Denk maar eens aan de gevolgen voor de schone witte was buiten.....

Met het verstrijken van de jaren,doet men steeds meer ervaring op met al deze veiligheidsmaatregelen,zodat zij steeds meer verfijnd worden.De kans op een ramp in een raffinaderij wordt hierdoor ook steeds verder verkleind.

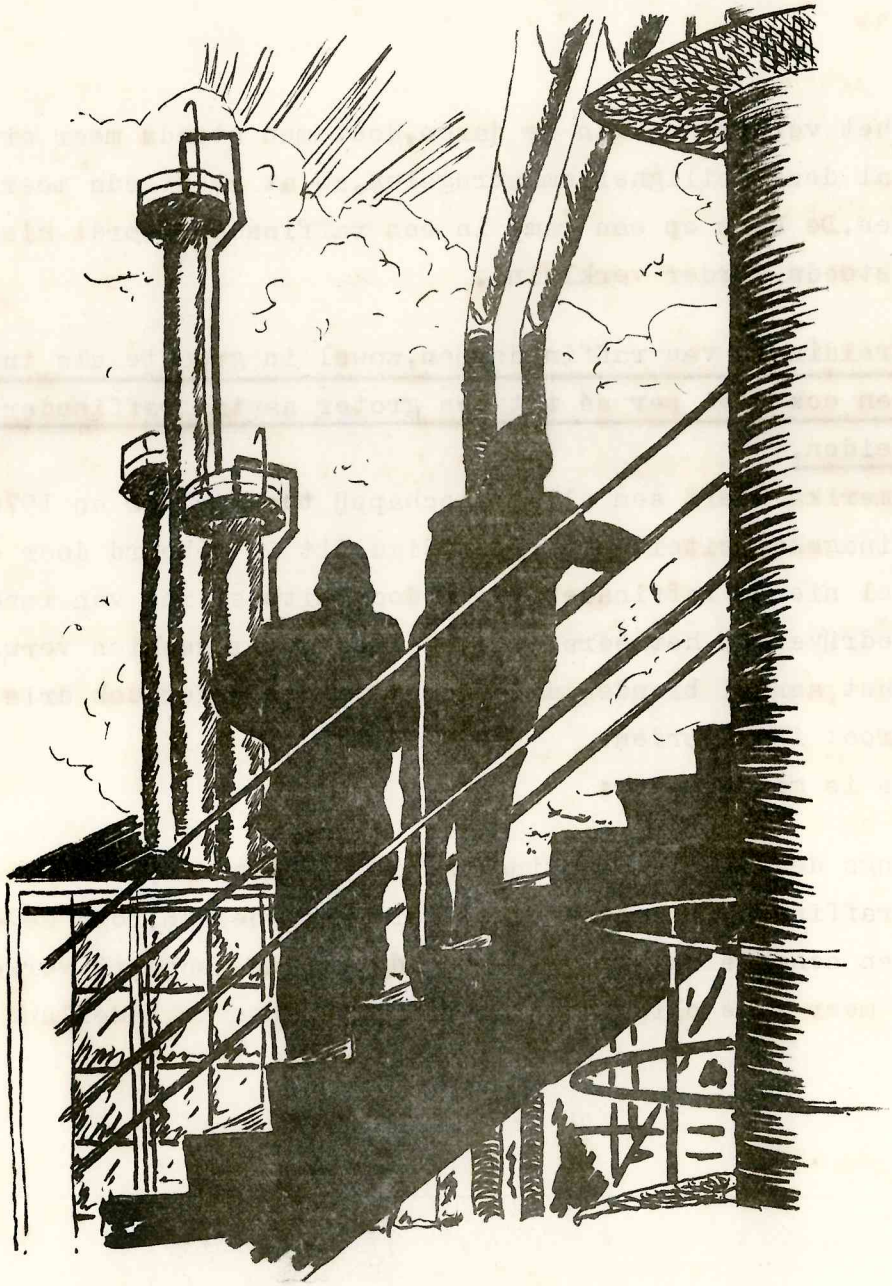
Uitbreidingen van raffinaderijen,zowel in grootte als in aantal hoeven ook niet per sé tot een groter aantal raffinaderijbranden te leiden.

In Amerika heeft een oliemaatschappij tussen 1960 en 1970 haar raffinagekapaciteit verdrievoudigd.Dit is gebeurd door de bouw van geheel nieuwe raffinaderijen en door uitbreiding van reeds bestaande bedrijven.Op het eerste gevoel zou men misschien verwachten, dat het aantal branden,die er per jaar woedden,ook drie maal zo groot is geworden.
Niets is minder waar:

Ondangs de verdrievoudiging van de raffinagecapaciteit is het aantal raffinaderijbranden,die er per jaar woedden,rond dezelfde waarde blijven schommelen!(NB. De genoemde oliemaatschappij verwerkte in 1970 meer ruwe olie dan alle raffinaderijen in Nederland samen).

Uit ongevallenstatistieken van het CBS en van het Veiligheidsinstituut is gebleken,dat de werknemers in de chemische industrie(waarbij de raffinaderijen zijn ondergebracht) in hun werk minder risico lopen op een ongeval of een dodelijk ongeval dan bouwvakkers of beroepsschauffeurs.

In Amerika is aangetoond,dat de gemiddelde raffinaderijwerknemer op de raffinaderij twee keer ! zo veilig is als buiten het bedrijf.....



AANHANGSEL

We doen de berekening voor de standaardraffinaderij.

Het intern brandstofverbruik bedraagt 45 kilo brandstof per ton te raffineren olie.

Stel het zwavelgehalte van de brandstof is y gewichtsprocent.

x% zwavel komt overeen met $\frac{y}{100}$ kilo zwavel per kilo brandstof.

Bij verbranding van 1 kilo brandstof komt er $\frac{y}{100}$ maal het molekuulgewicht van zwaveldioxyde gedeeld door het atoomgewicht van zwavel;

dus er komt $\frac{y}{100} \times \frac{64}{32} = 2 \times \frac{y}{100}$ kilo zwaveldioxyde vrij.

Bij het raffineren van één ton ruwe olie is er 45 kilo brandstof nodig.

Stel de zwaveldioxyde emissie/ton te raffineren olie is p kilo

$$p = 2 \times \frac{y}{100} \times 45 = 0{,}9 \times y$$

Hieruit volgt,dat de relatie tussen het zwavelgehalte van de brandstof in gewichtsprocent en de zwaveldioxyde-emissie per ton te raffineren olie weergegeven wordt door een rechte lijn met een "helling" van $\frac{9}{10}$.

LITERATUURLIJST

- Allen:"Valves can be quiet";Int. Hydroc. Proc. okt 1972
- Barkman,intervieuw met - ;Gooi en Eeemlander 16 - 5 - 1970
- Bedrijfsdokumentaire nr 3 1971 pag 57
- "Bestrijding van verontreiniging door olie" Essobron maart 1972
- "De beveiliging van installaties en de opslagtanks van de BP raffinaderij Nederland N.V. in het Europoortgebied" Brand maart 1970
- Beychok "Waste water treatment" Int. Hydroc. Proc. dec 1971
- Beychok "Aqueous wastes from petroleum and petrochemical plants" pag 177 John Wiley ans Sons 1969
- Biersteker "Verontreinigde Lucht" van Gorcum 1966
- Blokker "Control of Atmospheric pollution in the Petroleum industry Concawe 1969
- Blokker "Prevention of waterpollution from refineries" Concawe 1970
- Blokker,Kruyer pers. meded.
- Blokker, Marcinowsky "Survey on quality of refinery effluents in Western Europe" Concawe 1970
- "De Brandweer" Extra editie naar aanleiding van de brand in de Shell-raffinaderij febr. 1968
- Calvin Giddings "Chemistry man and environmental change" pag 248 Canfield Press 1973
- Chemische Courant 3-9-1971
- Chemisch Weekblad 25-2-1972 pag 7
- Chemisch Weekblad 9-3-1973 pag B-7
- Clarenburg "Milieubelasting in de Westelijke Mijnstreek"
- Clarenburg "Vervolgstudie van het zwaveldioxyde niveau in Vlaardingen gedurende de winter 1970-1971 en de zomer van 1971
- Commissie Bodem Water Lucht jaarverslagen '68, '69, '70, '71/'72
- CConcept gevarenzone indeling met betrekking tot elektrische installaties
- Dai Dong "Een TOTALe analyse van een olieraffinaderij
- van Ebbenhorst Tengbergen :pers. meded.
- Eilers :pers. meded.
- "Energie,Voorlichtingsblad van Uw energiebedrijf" voorjaar 1973
- "Essobron 1970" speciale milieueditie
- "Esso raffinaderij Rotterdam" Esso uitgave
- "Europoort BP raffinaderij/refinery" BP-uitgave
- F.D.O. "Aspekten van lawaaibestrijding"
- F.D.O. Technische Adviseurs BV: pers. meded.
- Financieel Dagblad 25-8-1971
- Gazzi,Pasero "Selektion" Int. Hydroc. Proc. okt 1970
- GG en GD Amsterdam "Rapport over de invloed op het SO_2-grondniveau door Mobil Oil Amsterdam;periode 1967-1970"
- van Ginneken Olie juni 1972 pag 195
- Gmelin "Handbuch der Anorganischen Chemie" 8 auflage deel "Stickstoff" pag 630
- Golden "Ways to reduce plant noises" Int. Hydroc. Proc. dec 1968
- De Gooi- en Eemlander 11-11-1969
- De Gooi- en Eemlander "Rookwachter tegen luchtverontreiniging"
- Halvers Olie juni 1972 pag 208
- Heitner "How to estimate plant noises" Int. Hydroc. Proc. dec 1968
- Afschriften diverse hinderwet vergunningen
- Hubbard,Rayzacher "Environmental problems coöperation between government and industry" Concawe 1971

- International Hydrocarbon Processing november 1972 pag 163
- "Lago a partner in progress of Aruba" Esso-uitgave
- "Lawaai;de gemeenste vervuiler" Elseviers Magazine 15-5-1971
- Leeah "The changing face of hydrocarbons processing industries" Int. Hydroc. Proc. okt 1968
- Leeah "Pour plant design courts disaster" Int hydroc. Proc. nov'68
- Mobil Oil Brief aan W. Pruysen-Kingma
- Mens en Milieu,prioriteiten en keuze" Stichting Toekomstbeeld der Techniek 1971
- "Milieuverontreiniging;wat is er tegen te doen en wat kost het" Olie aug 1971
- Openbaar Lichaam Rijnmond "Kwartaalverslagen van de Centrale Meld- en Regelkamer"
- Openbaar Lichaam Rijnmond: "Rapport inzake de luchtverontreinigings-episode van 16-24 sept 1971:Voorlopige rapportering"
- Ohm: pers. meded.
- Olie dec. 1971 pag 371
- "The Petroleum Handbook" Shell-uitgave 1966
- Pieters "Gevaarlijke stoffen" van Gorcum 1964
- Pruysen -Kingma Klachtenlijst over Mobil
- Provinciale Zeeuwse Courant 20-7-1972 19-5-1972
- Pucill,Mortimer "Fire detection in oilrefineries" Fire International okt 1969
- Reine Lucht maart 1973 pag 4
- Robey "Apathy can be dangerous" Int. Hydroc. Proc. juli 1971
- Scheers "Veiligheidssystemen en luchtverontreiniging" deel 1 t/m 10 Procestechniek jaargang 1973
- Seebold "Control Flare system steam noise" Int. Hydoc. Proc. febr. 1971
- Seebold "Flare noise ,causes and cures" Int. Hydroc. Proc. okt '72
- "Shell en het leefmilieu,het leefmilieu en Shell" Shell-uitgave
- "Shell industriechemicaliengids 1969" Shell-uitgave
- Stern "Air pollution" deel III Petroleum refinery emissions Academic press 1968
- "De Stichting Europoort-Botlekbelangen" Essobron sept 1971
- Sutton Chemisch Weekblad 1971 nr 15 pag 15
- Taylor "How noisy is a refinery" Int Hydoc. Proc. juli 1969
- Technische Commissie "Urgentieprogramma Sanering Rijnmondgebied een eerste rapportering" jan 1973
- Thomas,James,Sparks "Some plant noise problems and solutions" Int. Hydoc. Proc. okt 1972
- "Total" Provinciale Zeeuwse Courant 20-7-1972
- de Tijd 20-8-71
- Ullmans Encyclopädie der Tecnischen Chemie band 6 pag 647
- US Department for Health and Education "Atmospheric emissions from fuel oil combustion
- US Environmental Protection Agency "Compilation of Air Pollutant Emission factors" april 1973
- Utrechts Nieusblad 7-4-1973
- "Veiligheid voor alles" Essobron maart 1972
- Vereniging tegen milieubederf in en om het Nieuwe Waterweggebied pers. meded. H. Boerma
- van der Vlies "Het effekt van de centrale schoorsteen van SNR Pernis op de luchtverontreiniging" De ingenieur 13-11-70
- Vossenaar "Brand bij Chevron veroorzaakt ongeveer een miljoen schade" De Brandweer sept. 1967
- Werkgroep Milieuhygiëne Amsterdam" "Euromin olieraffinaderij te Amsterdam"

- Werkgoep Statische elektriciteit PIVEPRO "Concept gevaren van statische elektriciteit in de procesindustrie"
- Zeedijk Chemisch weekblad 9-4 -1971
- Zeedijk Chemisch weekblad nr 15 1971