

Szénhidrogénipari technológia

Földgáz – Hidrogéngyártás





1.

Biztonságos földgáz ellátás az IEA államaiban

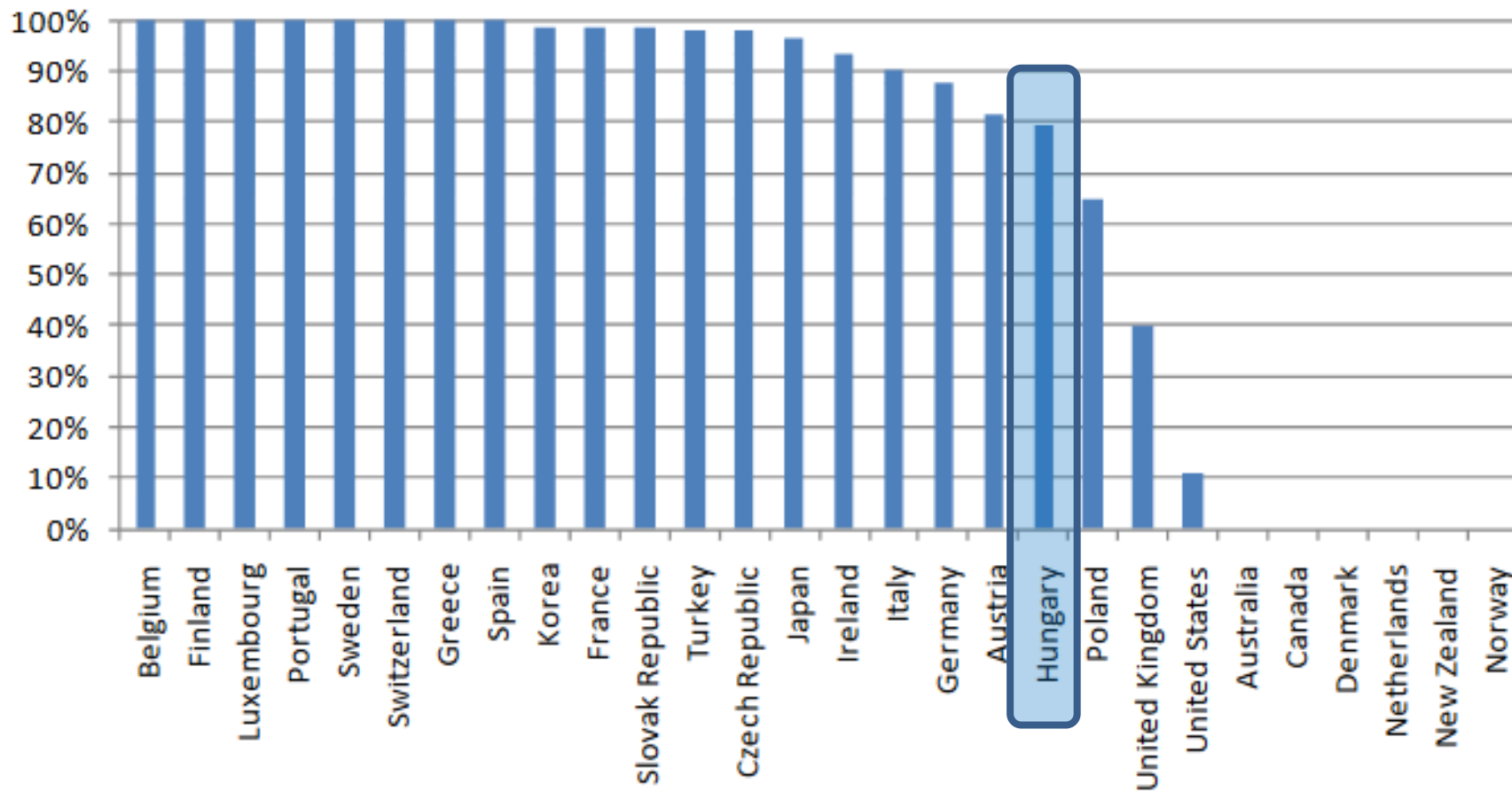
International Energy Agency



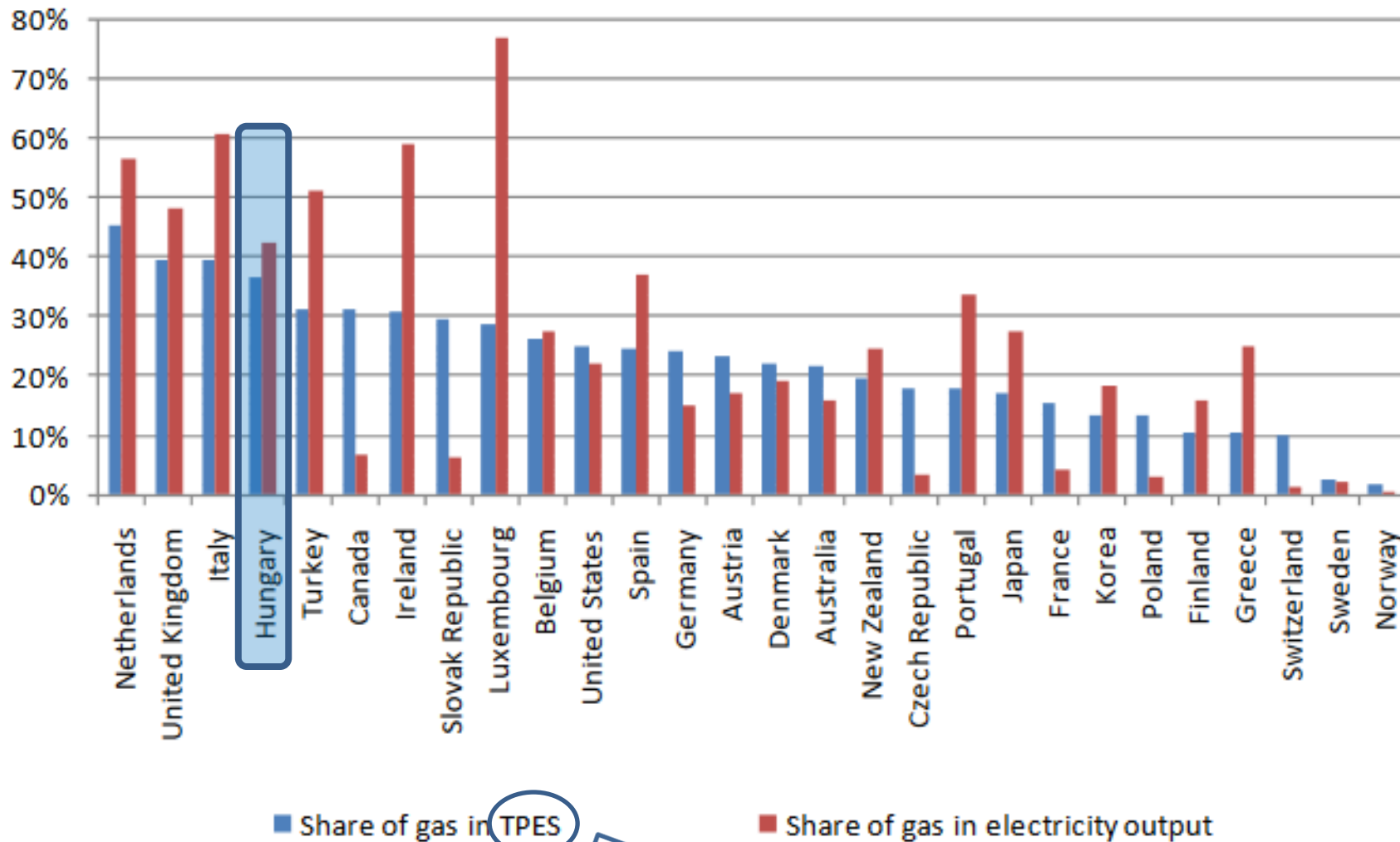
- IEA: International Energy Agency¹
- **Független szervezet**, alapították 1974-ben
- A tagság feltételei:
 - az adott országnak **nettó kőolaj importőrnek** kell lennie
 - **90 napnyi tartalékkal** kell rendelkezni kőolaj, ill. termék ekvivalens alapon (az előző évi kőolaj importra vetítve)
 - a kormánynak **azonnali hozzáféréssel** kell rendelkeznie a stratégiai készletekhez (még ha nem is állami tulajdon a készlet)
 - olyan törvényi és jogszabályi környezetnek kell lennie, ami garantálja a területen működő olajvállalatok részéről az előírt **tartalmi és formátumú jelentési kötelezettség** teljesítését
- 29 tagállam alkotja (ld. később)
- **Működési fókusz területek:**
 - Energiabiztonság: a diverzitás, hatékonyság, flexibilitás és a megbízhatóság elősegítése
 - Gazdasági fejlődés: a szabad piac támogatása
 - Környezeti tudatosság: az energiatermelés és -felhasználás környezeti hatásainak elemzése és az ezt csökkentő stratégiák alkalmazása
 - Világ szintű elkötelezettség: szoros együttműködés a partner országokkal



Földgáz import függőség



A földgáz **jelentősége** az energia mixben

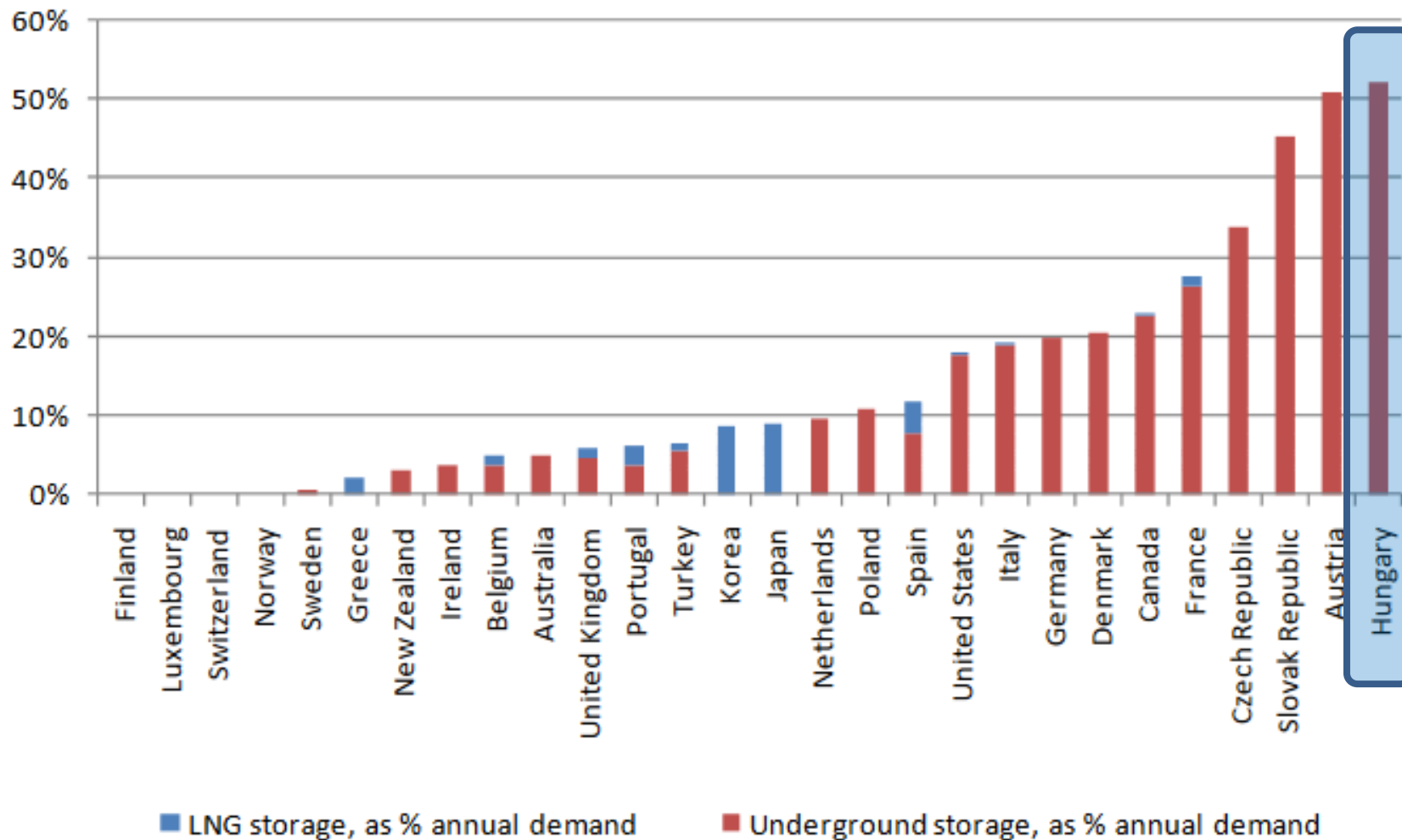


■ Share of gas in TPES

■ Share of gas in electricity output

TPES = Total primary energy supply

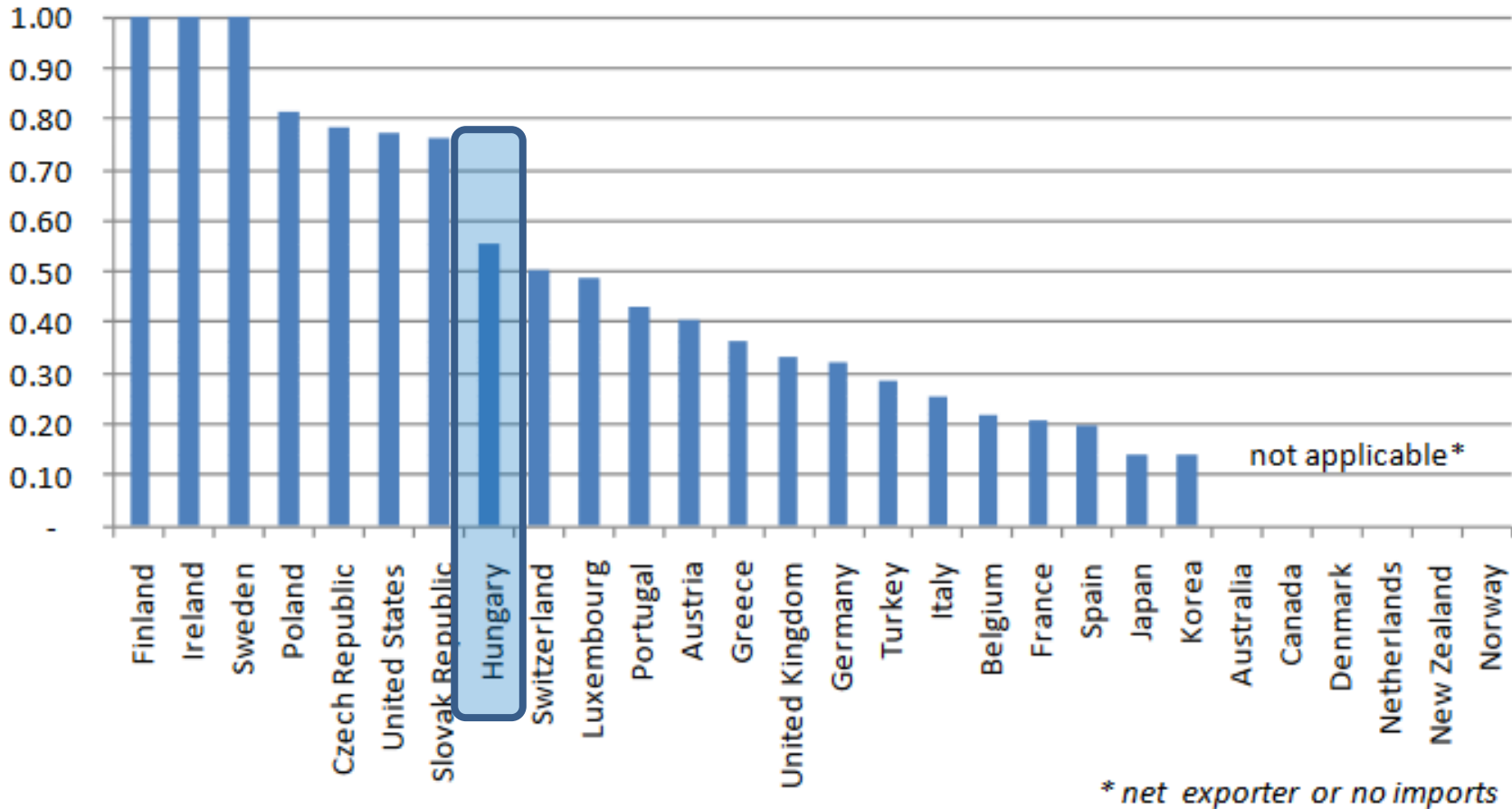
Földgáz tárolási kapacitások





Az import földgáz ellátás **diverzitás**

Herfindahl-Hirschman index



Note: The Herfindahl-Hirschman Index, an economic concept widely applied in anti-trust and competition law, is defined in this context as the sum of the squares of the market shares of the countries of imports for any given country. The index ranges from 0 (high diversified supplies) to 1.0 (one monopolistic supplier).



IEA. License: CC BY 4.0

According to pipeline diameter

- | | | |
|------------------------------|--|----------------------------|
| — 1 000 ≤ D gas pipeline | ↓ Domestic production inlet point | ↕ Cross border entry point |
| — 600 ≤ D ≤ 800 gas pipeline | ↕ Underground storage entry/exit point | ↑ Cross border exit point |
| — 300 ≤ D ≤ 500 gas pipeline | ↕ Virtual reverse flow | ● Cross border point |
| — D ≤ 300 gas pipeline | | ● Compression station |



Southern Gas Corridor: három vezeték kombinációja

- South Caucasus Pipeline (SCP): Azerbajdzsán és Grúzia,
- Trans Anatolian Pipeline (TANAP): Törökország
- Trans Adriatic Pipeline (TAP): Görögország, Albania, Olaszország

Épül a Southern Gas Corridor Törökországban



- A vezeték vélhetően csökkenti az EU függőségét az orosz földgáztól
- Azerbajdzsánból szállítja a gázt Törökországon keresztül az EU-ba (3500 km)
- A projekt teljes becsült költsége **45 mrd\$** (referenciaképpen: a törökországi 10 mt/év kapacitású STAR finomító projekt⁴ becsült költsége **6,3-8,6 mrd\$**)



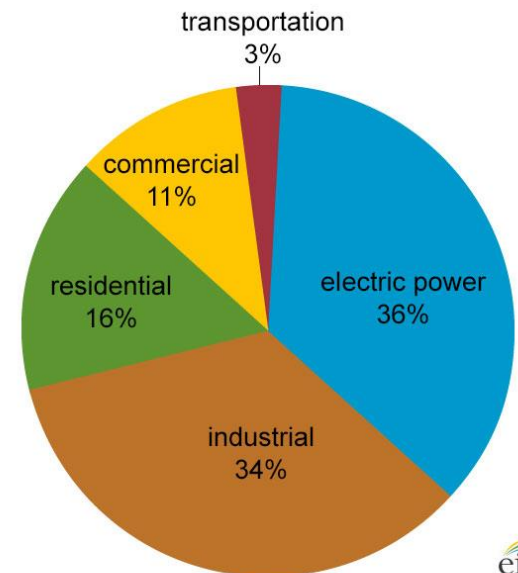
2. Földgáz

A földgáz jellemzői^{5,6}

- Tiszta formában: színtelen, szagtalan
- A „legtisztább” fosszilis tüzelőanyag – legalacsonyabb fajlagos CO₂ emisszió (a kőszén emissziójának fele)
- Folyadék halmazállapotban térfogata 1/600-a a gáz halmazállapotnak
- **LNG** = Liquefied Natural Gas
- **Felhasználás:**
 - Energia termelés (hő/elektromos áram)
 - **Hidrogényártási alapanyag** (pl. kőolajfinomítás)
 - **Petrolkémiai alapanyag** (szintézisgázon keresztül)
 - **Műtrágya alapanyag** (ammónia szintézisen keresztül)

U.S. natural gas consumption by sector, 2016

Total = 27.5 trillion cubic feet



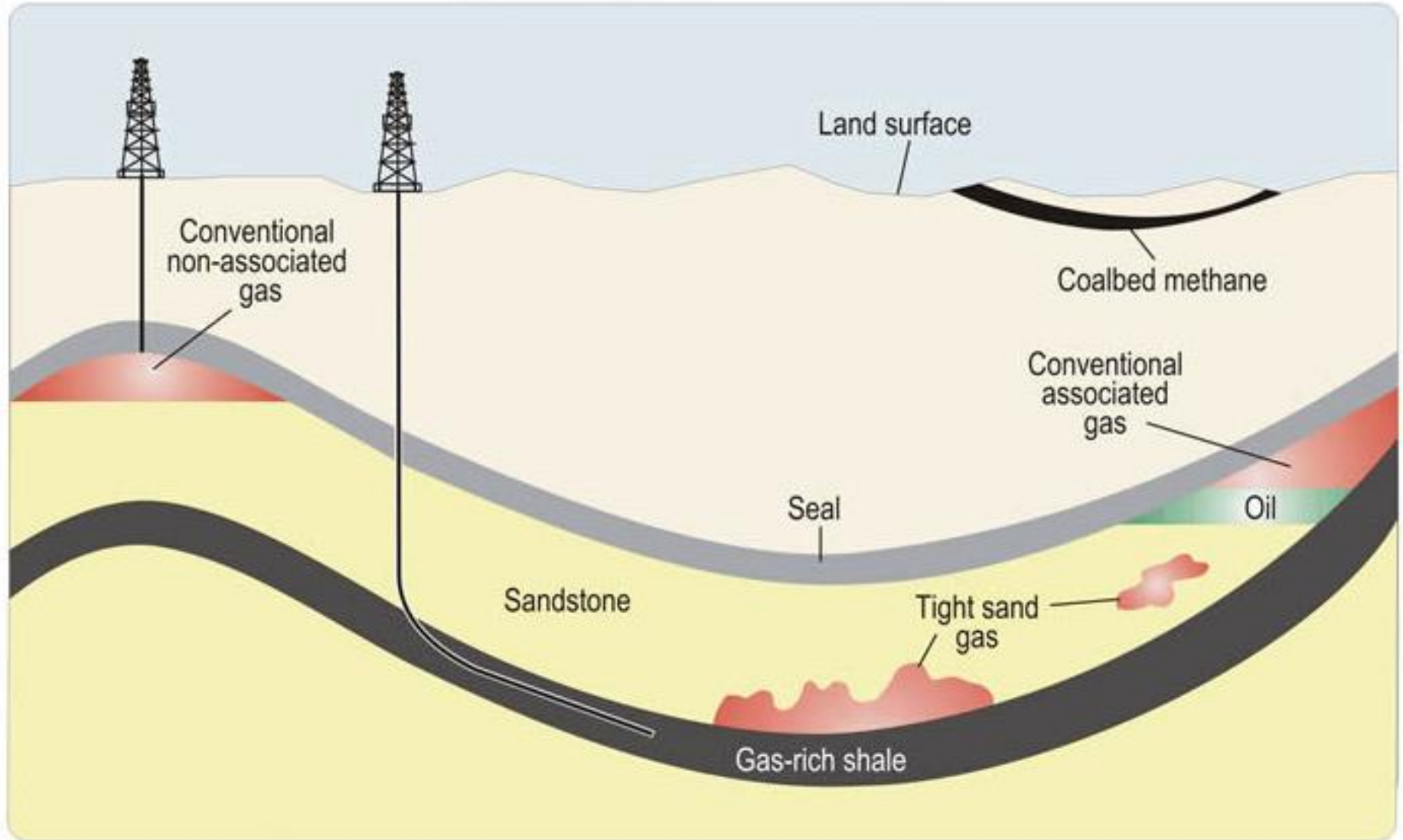
Note: Transportation includes pipeline and distribution use and vehicle fuel.

Source: U.S. Energy Information Administration, *Monthly Energy Review*, September 2017

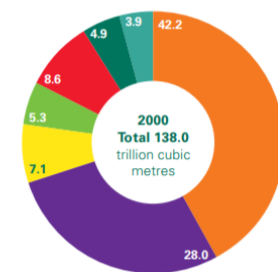
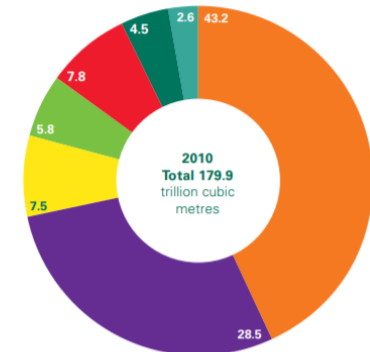
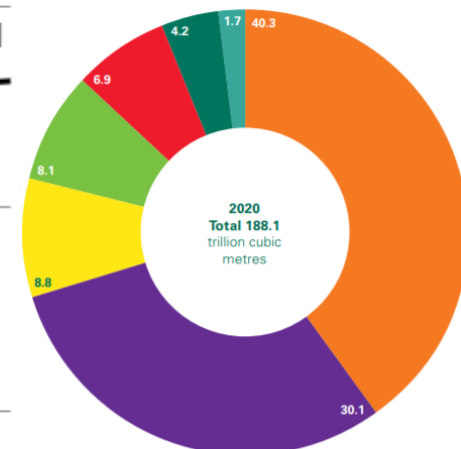
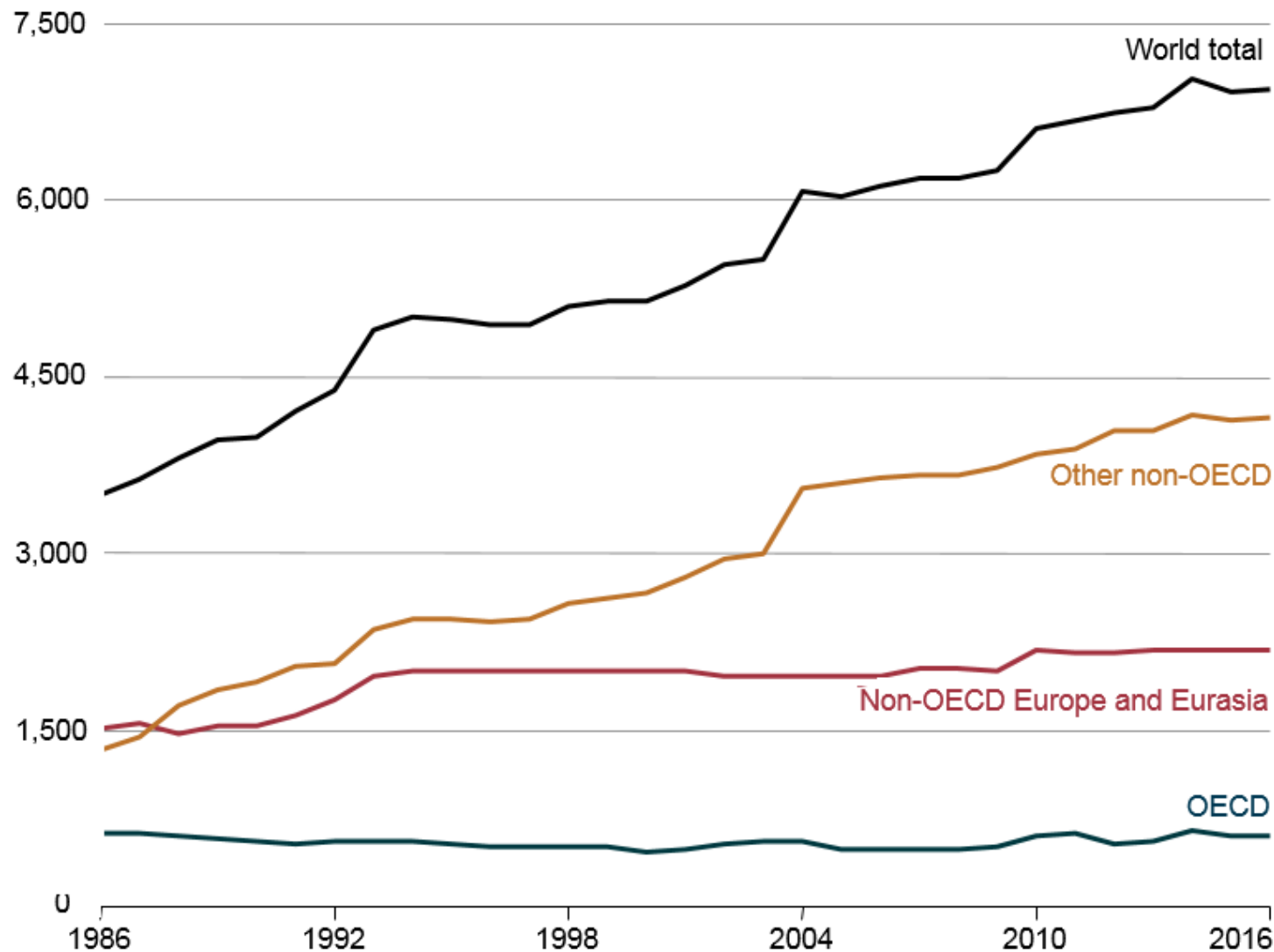
Képződés és felhalmozódás

- A földgáz évmilliókkal ezelőtt élt növények, állatok, mikroorganizmusok **bomlástermékei**
 - **Termogén folyamat:** a föld mélyében a nagy nyomás és hőmérséklet hatására a szerves anyag átalakult
 - Az évezredek során szervesetlen üledék fedte be a szerves réteget, így az egyre mélyebbre került (nagyobb nyomás és hőmérséklet), ami „összezúzta” az anyag eredeti kémiai szerkezetét
 - Sekélyebb területen több olaj képződött (nagyobb molekulák)
 - Mélyebb területen több gáz (szigorúbb körülmények)
 - Következésképpen, a kőolaj jellemzően gázzal együtt fordul elő
 - **Biogén folyamat:** metán-termelő mikroorganizmusok „dolgozták fel” a szerves anyagot (felszín közeli képződés)
- A képződött gáz (olaj) a felszín felé mozog (**migráció**), amíg egy tömör geológiai formáció útját nem állja (**csapdázódás**); az összegyűlt anyag **rezervoárt** alkot

Szénhidrogén előfordulások típusai



Bizonyított földgáz készletek



- Middle East
- CIS
- Asia Pacific
- North America
- Africa
- S. & Cent. America
- Europe

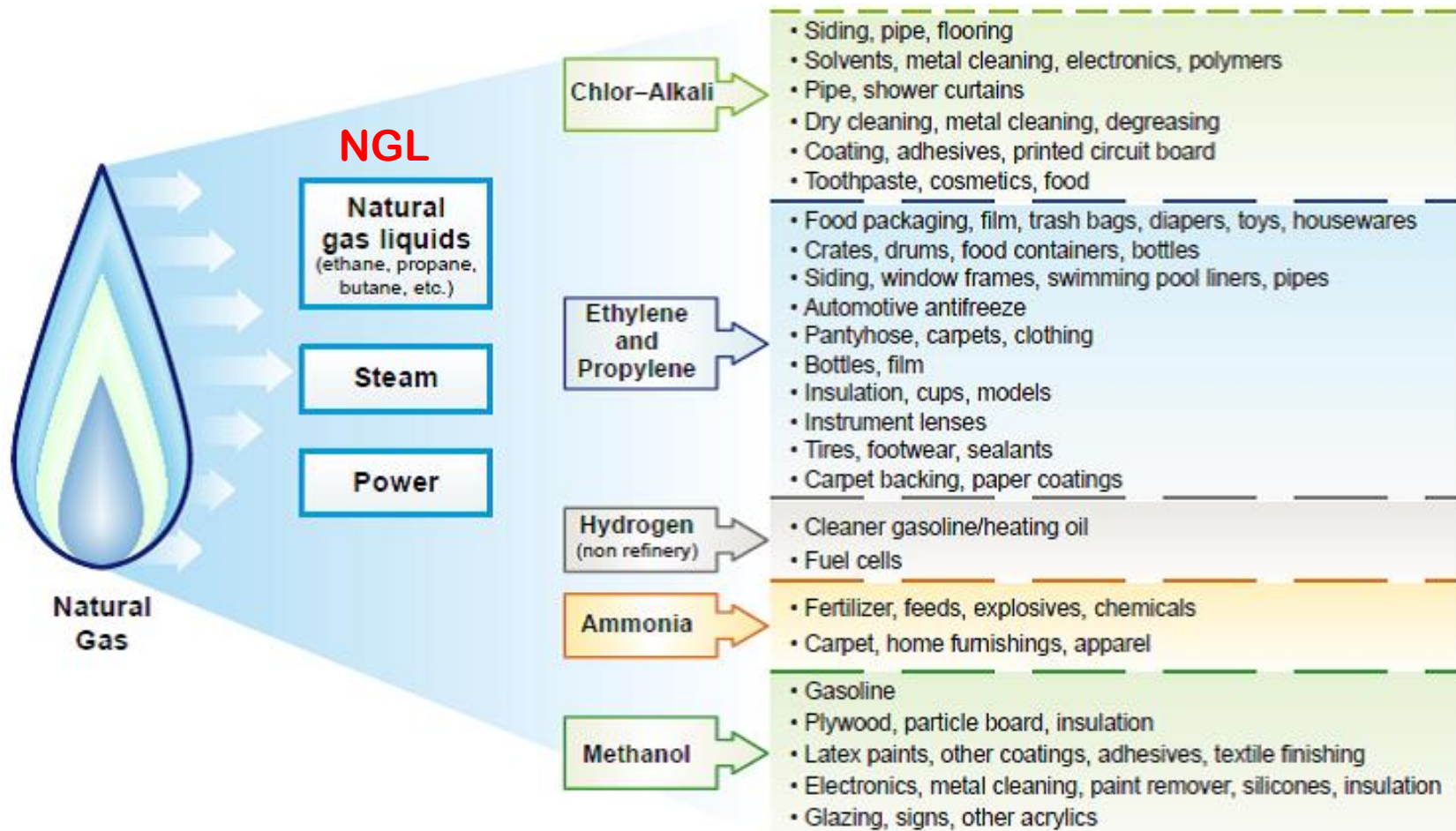
Forrás: EIA International Energy Outlook 2016⁷ and BP Statistical Review of World Energy 2021¹⁰

Az **értéklánc** elemei

- Kutatás – termelés
- **Feldolgozás – elválasztás**
- Logisztika
 - Csővezetéki szállítás
 - LNG transzport
- Tárolási lehetőségek
 - Földalatti
 - LNG tartályok
- Trading
 - LNG visszagázosítás
- Lokális elosztói hálózatok
- Felhasználás
 - lakossági
 - ipari

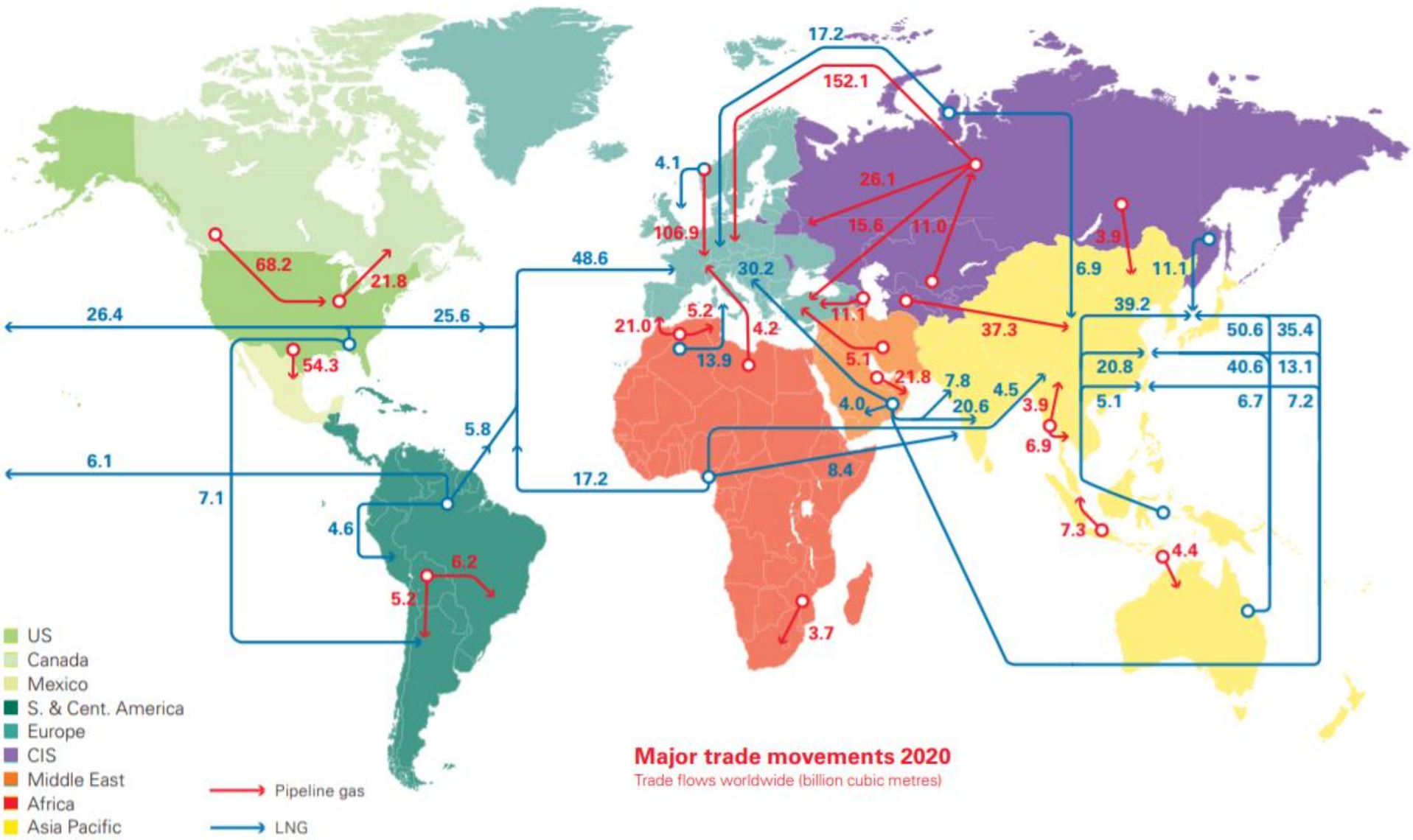


A földgáz ipari felhasználása





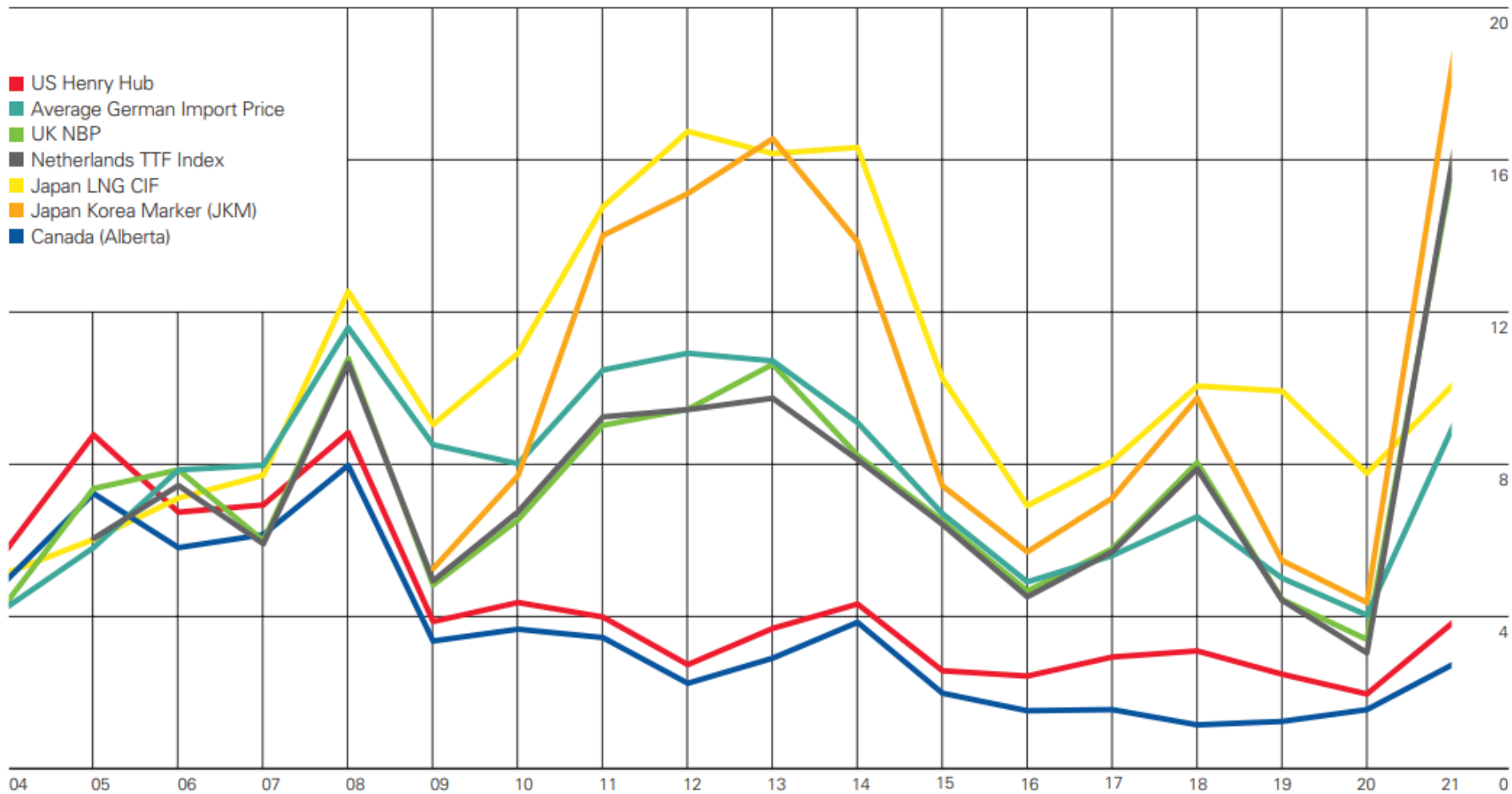
Fő kereskedelmi mozgások 2020



Földgáz árak

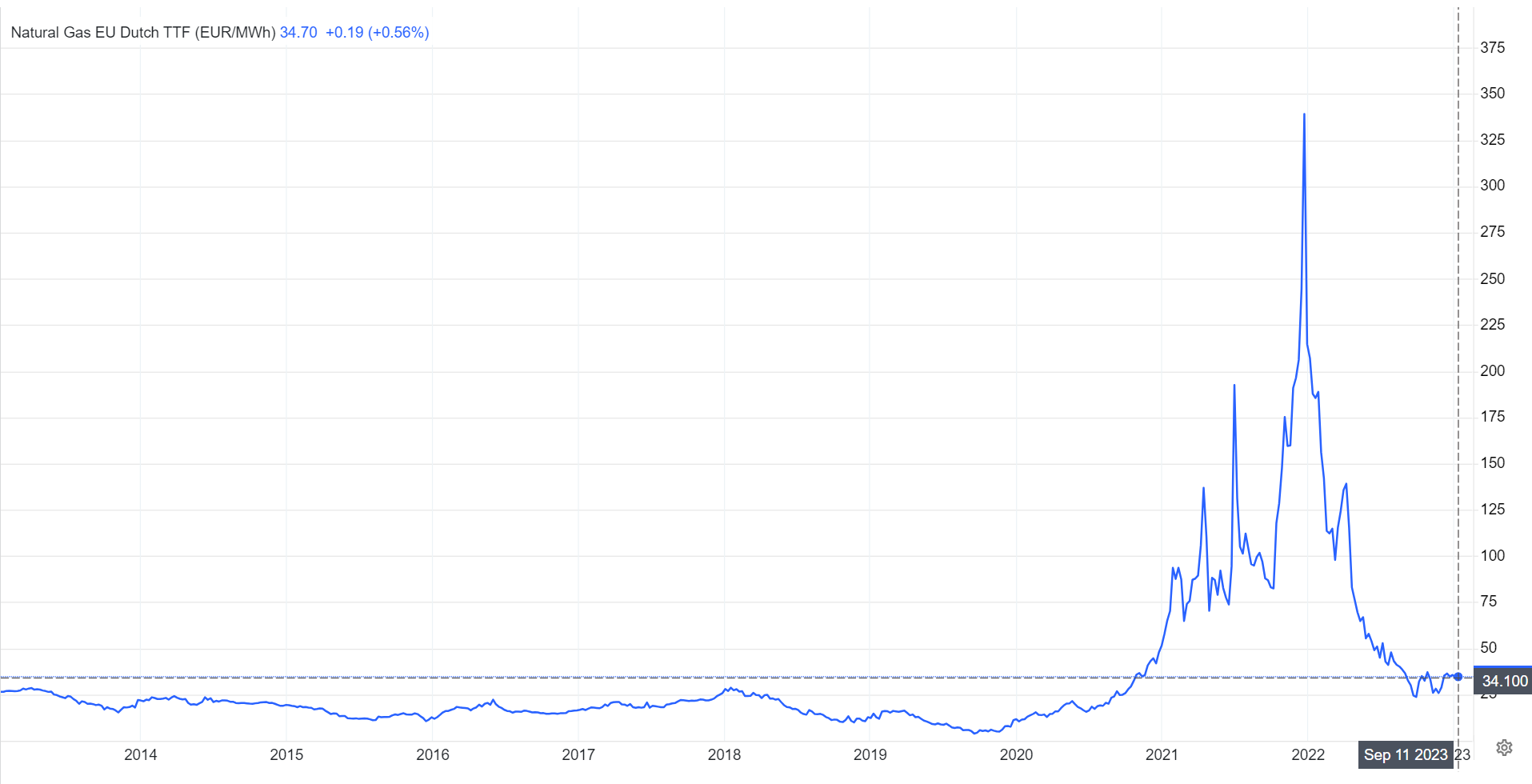
Prices

\$/mmBtu



EUR/MWh, Holland TTF

1 év (2022.09.06.)



A földgáz összetétele

- **Szénhidrogének** (tipikusan a fő komponens)

- **Metán** (op: $-182,5^{\circ}\text{C}$, fp: $-161,5^{\circ}\text{C}$)

- Etán (op: $-182,8^{\circ}\text{C}$, fp: -89°C)

- Propán (op: $-187,6^{\circ}\text{C}$, fp: -42°C)

- i/n-Bután (op: $-160/-138^{\circ}\text{C}$, fp: $-12/0^{\circ}\text{C}$)

- Nehezebb szénhidrogének

- Nem kondenzálódó gázok:

- He (fp: -269°C)

- N_2 (fp: -196°C)

- Vízgőz (**op: 0°C** , fp: 100°C)

- **CO_2** (szublimációs pont: **$-78,5^{\circ}\text{C}$** , 1 bar) – akár fő komponens is lehet, ld. Répcelak

- Kéntartalmú vegyületek

- **H_2S** (**op: -82°C** , fp: -60°C)

- COS (op: -139°C , fp: -50°C)

- **CH_3SH** (op: -123°C , fp: 6°C)

- Higany vegyületek

NGL

A nyers földgáz **feldolgozása**

- Fő előkezelési lépések:
 - Higany eltávolítás (tipikusan a kénmentesítő egységben – önálló adszorberben vagy a reaktor felső katalizátorágyaként)
 - Kénmentesítés
 - Szén-dioxid eltávolítás (50 ppm alá kell csökkenteni a szárazjég képződés megelőzése érdekében)
 - Szárítás

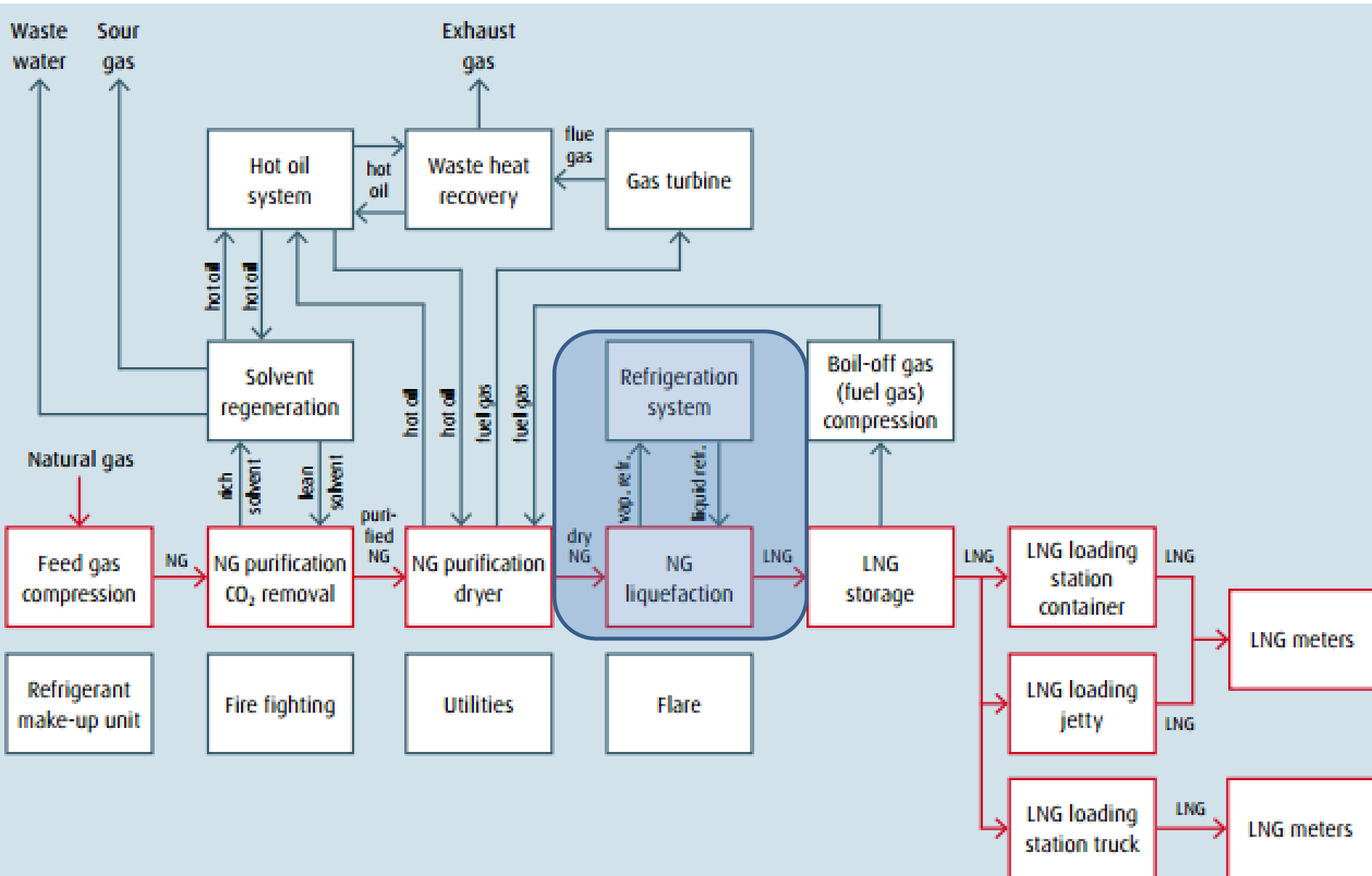
Higany eltávolítás

- A legtöbb esetben nagyon alacsony koncentrációban van jelen a földgázban ($0-120 \mu\text{g Hg}/\text{Nm}^3$)
- **Probléma:** a higany korrodálja az alumínium hőcserélőket (amelyeket a tipikusan a cseppfolyósítás során használnak)
- Adsorbens: speciális aktív szén, kénnel impregnálva
- A kezelt gáz jellemző specifikációja: $10 \text{ ng}/\text{Nm}^3$
- Városi levegő: $\sim 7 \text{ ng}/\text{Nm}^3$ (kimutatási határ: $2 \text{ ng}/\text{Nm}^3$)
- Adszorber működési körülményei:
 - hőmérséklet: 30°C ,
 - tartózkodási idő: $\sim 10-20 \text{ s}$
 - fázis: gáz fázis

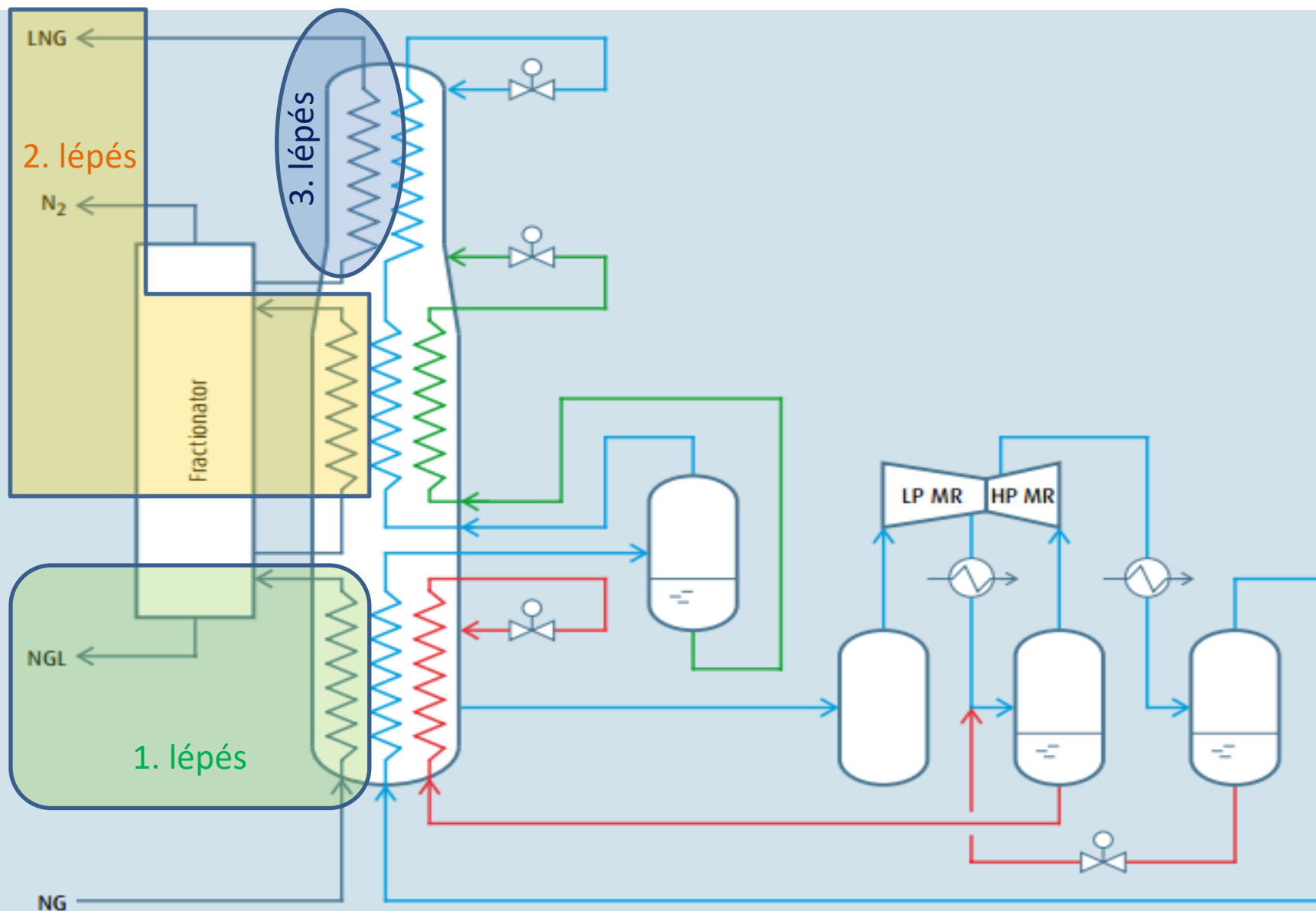
A földgáz **szétválasztása**

- Célja:
 - **Értékes nehezebb komponensek** elválasztása/kinyerése
 - A földgáz minőségi specifikációjának biztosítása
- **Mélyhűtéses/kriogén** eljárás
 - Leggazdaságosabb, többkomponensű hűtőközeggel működik
 - Kapacitás és kivitel függvényében a **fajlagos energia felhasználása** <250 kWh/t
- Fő elválasztott „termékek”
 - „tiszta földgáz” (nagy tisztaságú metán)
 - kondenzátum (NGL – Natural Gas Liquids)
 - CO₂
 - He

LNG üzem folyamatábrája



LNG üzem hőcserélő rendszer



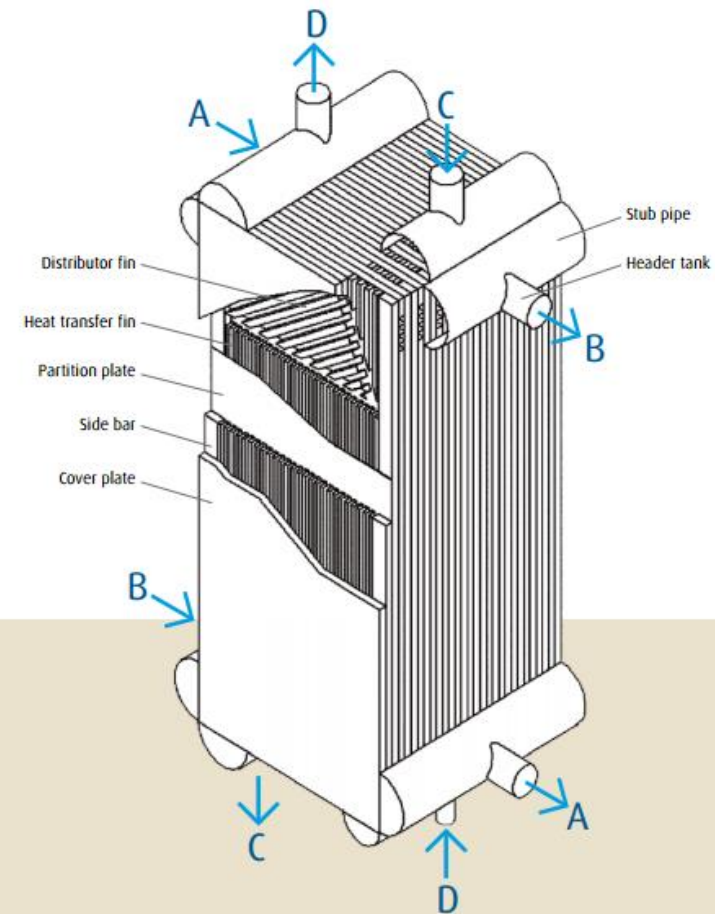
A mélyhűtés lépései



- 1. lépés: előhűtés
 - A nehezebb komponensek kondenzálódnak (NGL)
 - A frakcionálóban elválasztjuk a folyadékot a gázoktól
- 2. lépés: metán cseppfolyósítás
 - A metán kondenzálódik
 - Elválasztás a nem-kondenzálódó gázoktól (N_2 , He)
- 3. lépés: az LNG túlhűtése
 - További hűtéssel beállítják a végső tárolási, szállítási hőmérsékletet

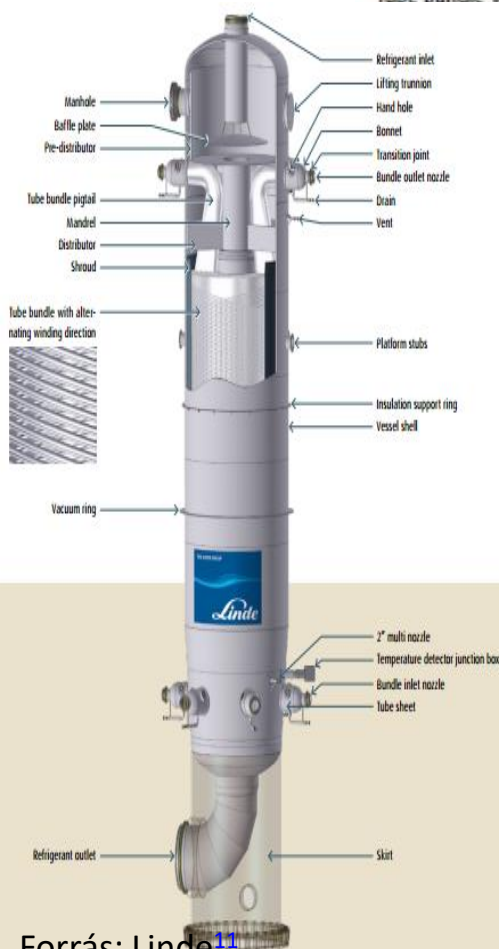
Hőcserélő megoldások

- Plate-fin hőcserélő (<0,5 mtpa)



Hőcserélő megoldások

- Coil-wound hőcserélő (0,2-1,0 mtpa)





A világ első úszó LNG üzeme



Mérete: 365x60 m

Kapacitás: 1,2 mtpa LNG

Tulajdonos: Petronas

Tervező: Technip

Kivitelező: DSME (Daewoo)

Termelés kezdete: 2016 Q4

Az LNG ára

Megrendelés: 2012 (LNG ár: ~15 \$/MMBtu)

Aktuális LNG ár: ~6 \$/MMBtu (2021/09)

Sok hasznoló projektet leállítottak

Historic Rally

Asian LNG spot price jumps to highest on record amid winter supply crunch



Source: S&P Global Platts

A világ legnagyobb úszó LNG üzeme



Shell's Prelude

Mérete: 488x74 m

Kapacitása: 3,6 mtpa LNG

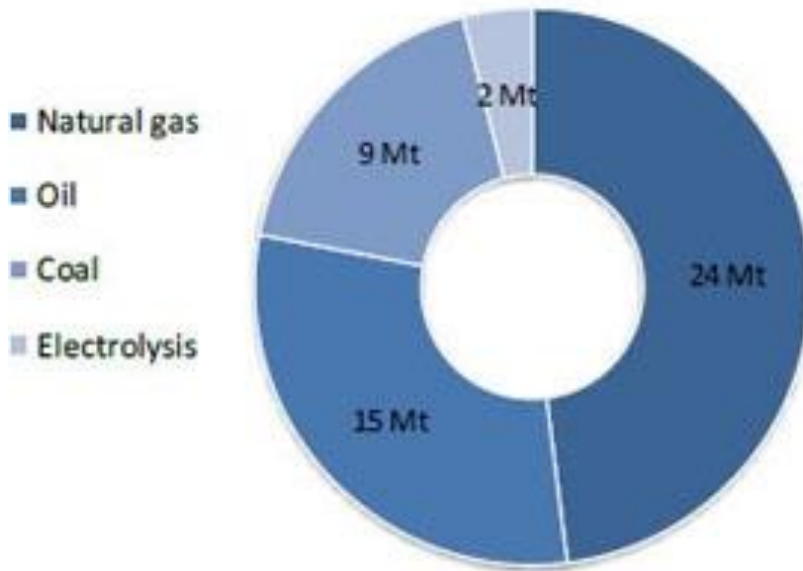
Termelés kezdete: 2019 Q2

<https://www.shell.com/about-us/major-projects/prelude-flng/prelude-flng-video-gallery.html>

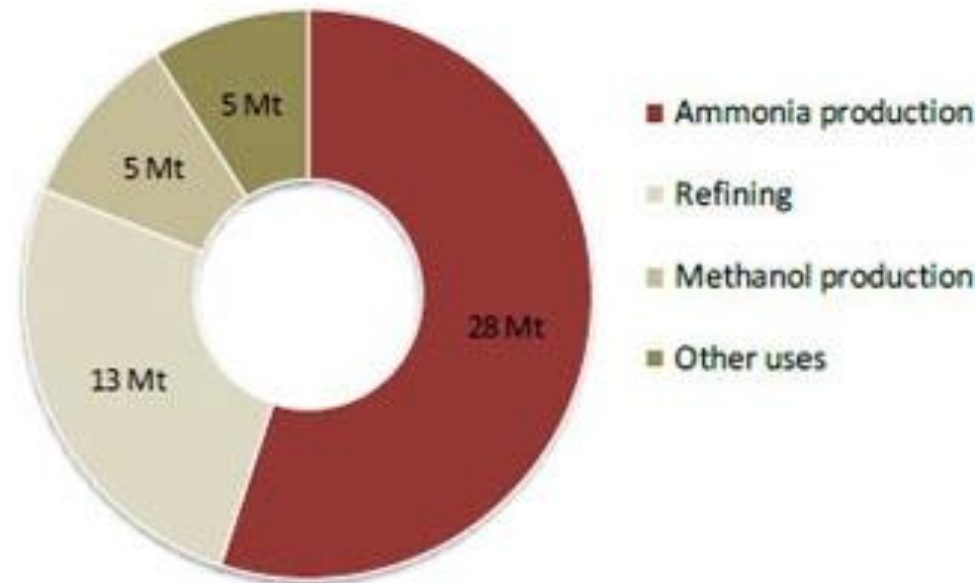
3. Hidrogényártás

World H₂ production approx. 50 Mt/yr

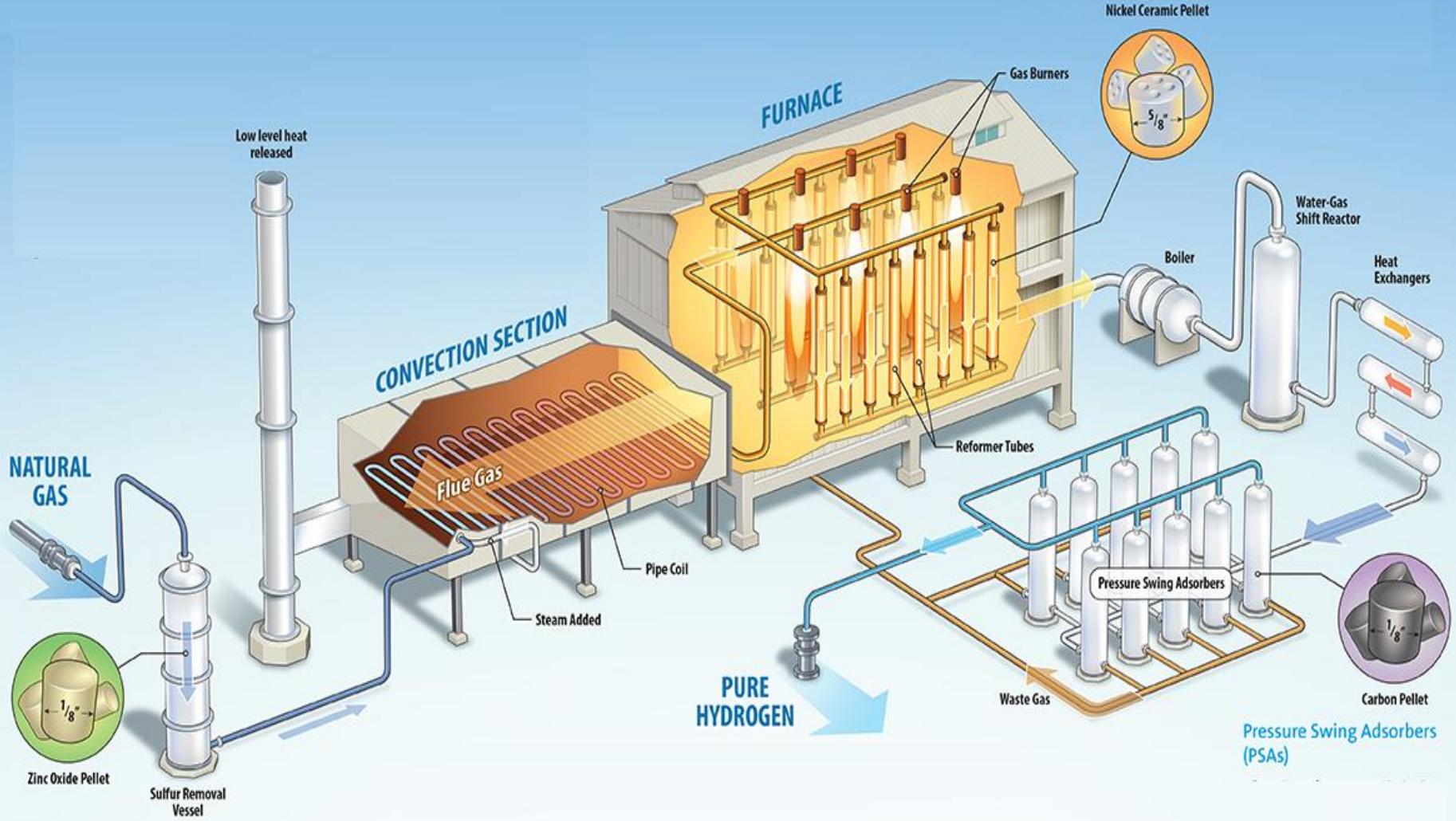
World H₂ production



World H₂ use



Hidrogéngyár átnézete (SMR)



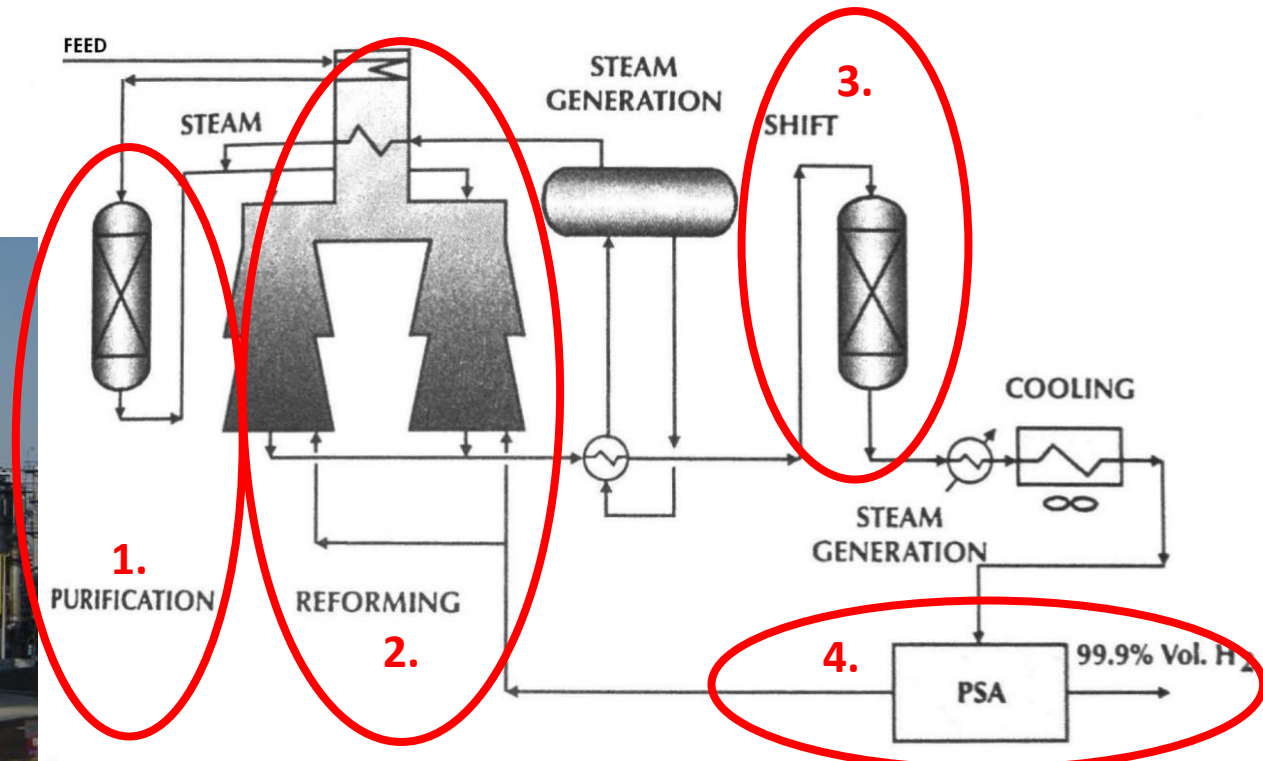
Steam Methane Reforming (SMR)

Cél: Hidrogén előállítása a kénmentesítők számára

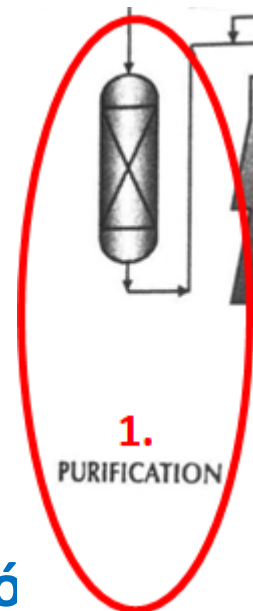
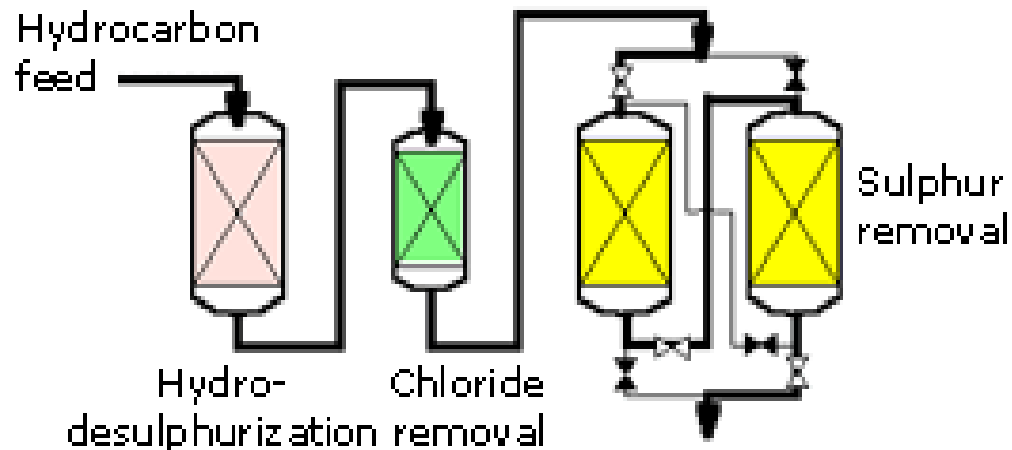
Alapanyag: víz + **földgáz** (vagy egyéb szénhidrogén frakció)

Termék: hidrogén (**99,9%-os tisztaságú** a PSA után)

Kihívások: kis gőz/szén arány mellett kokszolódás; magas hőmérséklet a nagy konverzió érdekében



1. lépés: az alapanyag **tisztítása**



Cél: az aag kén és klór tartalának eltávolítása, **a reformáló katalizátor mérgeződésének és deaktiválódásának elkerülése érdekében**

Megoldás: Az összes kén tartalmú vegyület átalakítása kénhidrogénné (H_2S), a klór megkötése

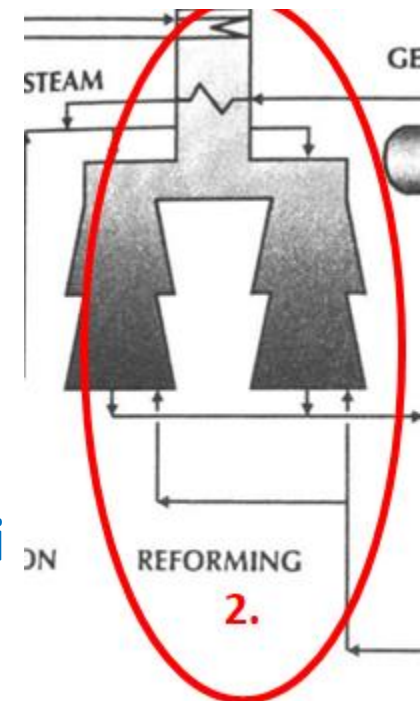
Katalizátor: hidrogénező - Co/Mo

Adsorbens: **ZnO**/CaO

2. lépés: **gőzreformálás**

A. **Előreformálás**

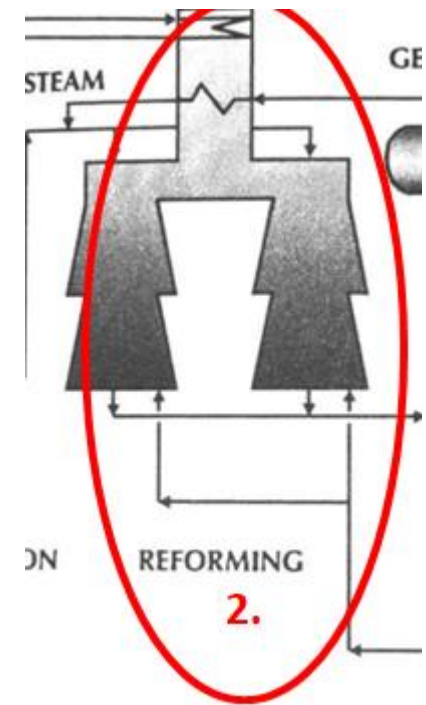
- Az előreformálás célja a **magasabb szénatomszámú szénhidrogének átalakítása** metánná, **ezáltal védeni** a reformáló katalizátort
- Előnye:
 - szelektív a magasabb szénatomszámú szénhidrogénekre
 - növeli a fő reformáló katalizátor élettartamát
 - alacsonyabb gőz/szénhidrogén arány elégséges a fő reformálóban
- Jellemző működési hőmérséklet: 400-520°C
- A tisztított földgázt nagy nyomású gőzzel keverik az előreformáló előtt (45 barg, 450 °C).



2. lépés: **gőzreformálás**

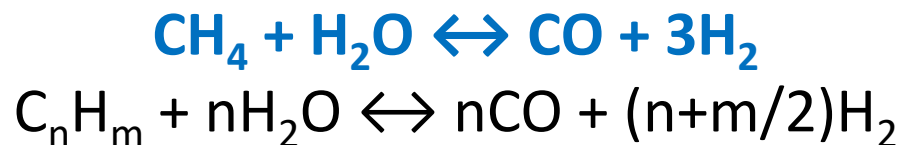
B. Reformálás

- A reformálóban a metán a **szintézisgázzá alakul**, ami főleg hidrogénből és szén-monoxidból áll
- További gáz komponensek a reaktorból kilépő gázelegyben: szén-dioxid, reagálatlan metán, vízgőz
- Reakció körülmények:
 - hőmérséklet: 800 – 890 °C
 - nyomás: 25 - 30 barg
 - gőz/szénhidrogén arány: 2 – 4,5
- **A reformáló reakciók mindig endotermek**



A reformálás **kémiája és katalizátora**

- A metán reformálás (gőz reformálás) erősen endoterm reakció



- Ipari katalizátor: hordozós NiO

Aktív fém: Ni – robosztus, nagy aktivitású, kevésbé érzékeny a potenciális katalizátormérgekre, leggyakrabban használt



Katalizátor hordozó elvárások:

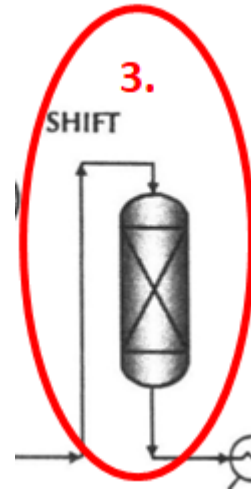
- jó hő- és nyomásállóság,
- **savas centrumok nem lehetnek** (krakkolódás veszélye)
- pl.: magnézium-alumínium-oxid, α -alumínium-oxid, kalcium- alumínium-oxid

3. lépés: **vízgáz (shift) reakció**

- A shift reaktorban a szén-monoxidot átalakítjuk szén-dioxiddá, ezáltal **maximalizáljuk a hidrogén hozamot** (vízgáz shift reakció)

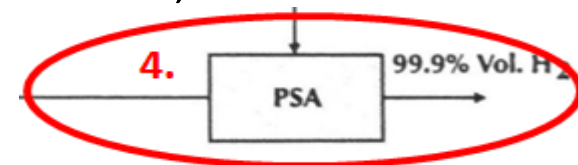


- Működési hőmérséklet:
 - LTS: 200-240 °C (kishőmérsékletű shift)
 - HTS: 310-450 °C (nagyhőmérsékletű shift)
- **A shift katalizátorok** általában oxidok:
 - Kishőmérsékletű katalizátor: **Cu/Zn**, ahol a Cu az aktív komponens, a Zn gátolja a szintereződést
 - Nagyhőmérsékletű katalizátor: **Fe/Cr**, ahol a Fe az aktív komponens, a Cr pedig a szerkezeti stabilitásért felel
- **Hulladék hő visszanyerés**. A reformáló kemence radiációs zónájának füstgáza jelentős mennyiségű hőt visz magával. A hő nagyrésze a reformáló kemence konvekciós zónájában visszanyerhető (előmelegítés). Ezzel a kialakítással a fűtőgáz fűtőértékének mintegy **90%-a hasznosítható**.



4. lépés: a hidrogén tisztítása

- **A hidrogéнен kívül**, a shift reaktor kilépője főleg szén-dioxidot, ill. kevés szén-monoxidot és minimális metánt tartalmaz.
- A hidrogén tisztítására **három eljárás terjedt el**:

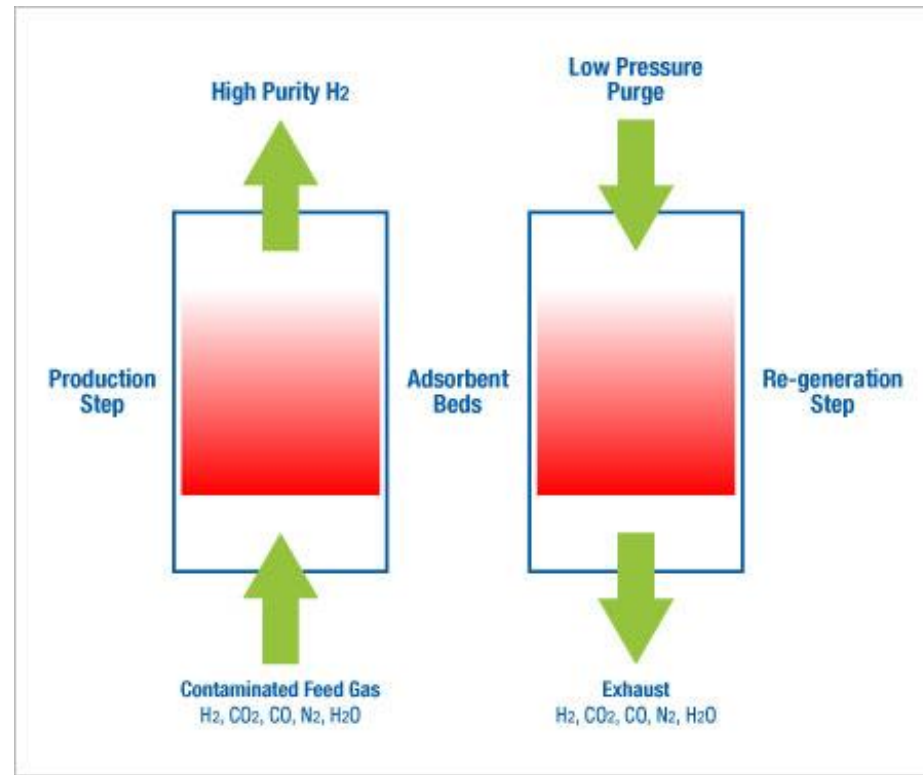


PSA	Kriogén	Membrán
Nagy alapterület	Kicsi alapterület	Kicsi alapterület
Közepes CAPEX	Nagy CAPEX	Kicsi CAPEX
Nagyon kicsi OPEX	Nagy OPEX	Kicsi OPEX
H₂ >99 mol %	H₂ ~ 93 mol %	H₂ ~ 98 mol %
Nagy H₂ veszteség	Kicsi H₂ veszteség	Közepes H ₂ veszteség
Nincs nyomás-veszteség	Kicsi nyomás-veszteség	Nagy nyomás-veszteség



Pressure Swing Adsorption (PSA)

- A leggyakrabban alkalmazott eljárás nagytisztaságú hidrogén előállítására
- Tisztaság: 99.9% vol.%
- Több adszorber párost alkalmaznak (8-10-12 stb.)
- Rövid ciklusidő: ~1 min
- Az adszorber ciklusok késleltetettek egymáshoz képest, így kvázi folytonos a kilépő oldalon a gázok elvezetése
- A szennyezők a nyomásmentesítés során deszorbeálódnak a töltetről
- H₂ visszanyerési hatások: 70-80%



A vibrant, multi-colored nebula with a dense star cluster in the center, set against a dark background of stars. The nebula features a mix of blue, purple, orange, and red hues, with a bright, dense core of stars in the upper right. The text "The End" is overlaid in the top right corner.

The End

Suggested literature

- 1 IEA webpage: <http://www.iea.org>
- 2 IEA Gas Emergency Policy:
https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/gas_emergency_policy.pdf
- 3 Climate Home News: <http://www.climatechangenews.com/2017/03/10/watchdog-suspends-azerbaijan-eu-gas-pipeline-loans-threatened/>
- 4 STAR Refinery project: <https://www.nsenergybusiness.com/projects/star-aegean-refinery/>
<https://www.enerdata.net/publications/daily-energy-news/rosneft-will-supply-1-mt-year-oil-star-refinery-project-turkey.html>
- 5 Everything about natural gas: <http://naturalgas.org/>
- 6 Energy consumption at home: <http://www.foldgaz.hu/Oktatas.aspx>
- 7 EIA International Energy Outlook 2016: http://www.eia.gov/forecasts/ieo/nat_gas.cfm
- 8 Caucasus Business Week: <http://cbw.ge/world/southern-gas-corridor-to-contribute-to-stability-of-energy-supply-in-europe/>
- 9 <http://www.airproducts.com/Microsites/h2-services-business.aspx>
- 10 BP Statistical Review of World Energy 2017:
<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>
- 11 Linde webpage: http://www.linde-engineering.com/en/process_plants/index.html
- 12 Mercury removal: <http://nucon-int.com/images/docs/adsorbents/carbon-mercury-removal/mersorb-mercury-adsorbents-bulletin-11b28.pdf>
- 13 Johnson Matthey: <http://www.jmprotech.com/images-uploaded/files/JM%20Hydrogen%20Brochure.pdf>
- 14 Global CCS Institute: <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/ccs-roadmap-industry-high-purity-co2-sources-sectoral-assessment-%E2%80%93-final-draft-report-1>
- 15 Xebec Inc: <https://www.xebecinc.com/technology-what-is-psa.php>