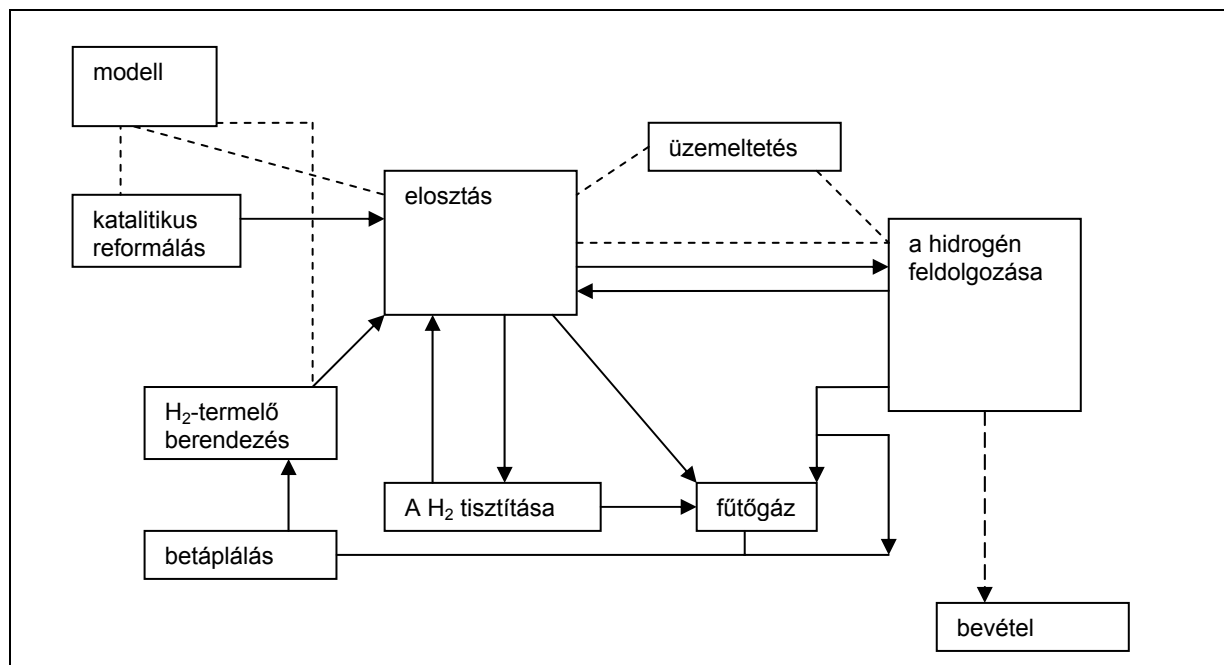


2.2 | Kőolaj-finomítók hidrogénellátó 4.4 | rendszerének vizsgálata

Tárgyszavak: olajfinomító; hidrogén; költség; tisztaság; nyomás; reformálás; visszanyerés; beruházás.

A hidrogén fontos szerepet játszik az olajfinomításban, és manapság kritikus tényezővé vált a tiszta tüzelőanyag előállításánál. A hidrogéngazdálkodás jelentősen befolyásolja az üzemeltetési költségeket, a nyereséget és a CO₂ kibocsátást, ezért a hidrogén hatékonyabb felhasználása növeli a finomító hasznát és ezzel elkerülhető egy új hidrogéntermelő berendezés telepítése.

Egy finomító hidrogénellátó rendszerének felépítését az 1. ábra szemlélteti. Összetevői: a hidrogén előállítása, tisztítása, elosztása és felhasználása. A profitnövelés kulcs lépése a hidrogéntermelő berendezések teljesítményének javítása.



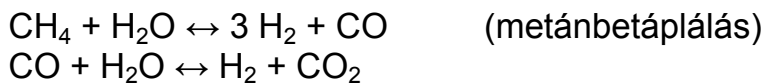
1. ábra Egy hidrogénellátó rendszer felépítése

E cikkben a finomítók hidrogénellátó rendszerének elemei, a rendszer javítását célzó stratégiák, modellek és a hidrogén értékének meghatározása kerül ismertetésre és elemzésre.

A hidrogén előállítása

A hidrogén egy finomítóban az alábbi forrásokból származhat:

- Katalitikus reformálás, amelyben a hidrogén-kitermelés a feldolgozásra kerülő olaj minőségétől, az alkalmazott katalizátortól és az üzemi nyomástól függ. Ha az üzemviteli paraméterek az egész finomító gazdaságossága alapján kerülnek beállításra, kevés lehetőség van az üzemeltetési paraméterek változtatása útján a hidrogéntermelés növelésére.
- Hidrogént termelő berendezések a hidrogént gőz reformálásával és víz-gáz reakcióban állítják elő:



A reformálás endoterm reakció. A kisebb nyomás és a magasabb hőmérséklet növeli a hidrogénné konvertálást. Az üzemi nyomás általában a hidrogén szállítási nyomása. A hőmérsékletet korlátozza a csővezeték élettartama és a kokszosodás. A gőz/szén arány kritikus üzemi változó, amely befolyásolja az átalakulási fokot és a kokszosodást.

Az optimális paraméterek minden hidrogéntermelő berendezés esetében egyediek. A hidrogén egységnyi költségének minimalizálása vagy a termelés maximalizálása más-más optimális hőmérséklet és gőz/szén arány alkalmazását teszi szükségessé. Miután ezen beállítások optimális értékei a sebességek és a betáplálás összetételének függvényében naponta változhatnak, az üzemeltetőnek rendelkeznie kell a reformáló optimalizálását célzó eszközökkel.

A katalitikus reformáló esetében számos eljárás ismert a hidrogéntermelés növelésére (a berendezés átalakítása, más alapanyag alkalmazása, a nyomás csökkentése, a katalizátor cseréje, a rögzített ágyas rendszer helyett folyamatos katalitikus regenerálás alkalmazása).

Egy kis beruházási és üzemeltetési költségű katalizátorregenerálási folyamatot fejlesztettek ki a rögzített ágyas, illetve a kéményes reaktor reformálókhoz, a maximális hidrogén-kitermelés megvalósítása érdekében. Ez a megoldás különösen kedvező, ha alternatívája lehet egy új hidrogéntermelő berendezés telepítésének. A szűk keresztmetszet szerkezeti változtatásokkal és elő- vagy utóreformáló telepítésével szüntethető meg.

Annak eldöntése, hogy a finomítóban előállítsák vagy vásárolják a hidrogént, gazdaságossági számításokon alapul. Figyelembe kell venni a megbízhatóságot, a hosszú távú megállapodásokat, az üzemeltetés koordinálásának szükségét, a kapcsolt energiatermelés lehetőségét és a hidrogénforrás rendelkezésre állását.

A hidrogén tisztítása

Jelenleg a hidrogénezőből távozó gázok vagy a többlet-hidrogénáramok fűtőgázként kerülnek felhasználásra vagy a hidrogéntermelő berendezésbe táplálják be. A hidrogén-visszanyerés költsége 50%-a lehet az előállítás költségének. Míg az előállítás költsége elsősorban az energiaköltségtől függ, a hidrogén-visszanyerés költsége több tényezőtől (a hidrogént tartalmazó gáz nyomása, összetétele) függ. A hidrogén-visszanyerés minden áramnál kedvező költséggel megvalósítható.

Ha a szükséges kiegészítő tisztítás mértéke kisebb, mint a már meglévő hidrogéntisztító rendszer kapacitásának 30%-a, a költségeket tekintve a berendezés átalakítása a legkedvezőbb lehetőség a kapacitás növelésére. Gyakran le kell mondani a hidrogén tisztaságáról vagy a visszanyerésről a kapacitás növelése érdekében. A berendezésben a nyomásesés nagyobb lehet, amit szintén figyelembe kell venni. Az elő- és az utókezelő berendezést is át kell alakítani, és esetenként nagyobb földterületre lehet szükség.

A hidrogén tisztítására leggyakrabban alkalmazott eljárások a nyomás-váltásos adszorpció (PSA), a félig átteresztő membránok és a kriogén elválasztás (hideg boxok).

A hidrogéntisztítási technológia kiválasztásánál figyelembe veendő paraméterek az alábbiak:

- A hidrogén termék minimális tisztasága. A PSA az egyetlen folyamat, amelyben 10 ppmv-nél kevesebb szén-oxidot tartalmazó hidrogén állítható elő. A membránokkal és a kriogén eljárással előállított hidrogén 95%-os tisztaságú.
- A betáplálásra kerülő gáz és a hidrogén közötti nyomásesés. A hatékony membránválasztáshoz szükséges, hogy a betáplált áram nyomása 2-5-ször nagyobb legyen, mint a terméké. Ha ez a nyomásarány nem biztosított, kompresszor alkalmazása szükséges. A PSA és a kriogén eljárás esetén minimális a nyomásvesztés a betáplálás és a termék gáz között.
- A melléktermék visszanyerésének lehetősége. A kriogén eljárás esetén megvalósítható az elkülönített szénhidrogén melléktermék áramok szállítása. A membrántól távozó gáz a betápláláshoz közeli nyomáson, egy áramban tartalmazza a nem hidrogén termékeket, ezért további szétválasztása szükséges. A PSA rendszerből távozó gáz nyomása kicsi, ezért a melléktermék visszanyerése nem gazdaságos.
- A hidrogén termékgáz és a betáplált gáz közötti költségkülönbség. Minél nagyobb a hidrogén és a tüzelőanyag értéke közötti különbség, annál nagyobb mértékű lehet a beruházás a tisztító berendezés telepítéséhez.
- Kapacitás. A membránok a legolcsóbbak a kis termékáramok, ugyanakkor drágák nagyobb termékmennyiség esetén, mert a membránele-

mek száma arányos a hidrogén keletkezésének a sebességével. A PSA és a kriogén elválasztás költsége kis kapacitás esetén nagyobb, mint a membrán elválasztásé, nagyobb lépték esetén viszont gazdaságosabbak.

Ha a technológia a fenti szempontok alapján kiválasztásra került, további vizsgálatok szükségesek. A PSA alkalmazása esetén kérdés, milyen véggáznyomáson fog a PSA üzemelni? A véggáznyomás az a nyomásérték, amelyen az adszorbens regenerálásra kerül. Kisebb véggáznyomás esetén nagyobb a visszanyerés és a kapacitás, de a gáz kompressziója szükséges a kis nyomásokon történő üzemvitelhez. A véggáz általában a finomító fűtőgázgyűjtőjébe kerül, hacsak egy kisnyomású égő nem áll rendelkezésre.

A PSA berendezésben nagy tisztaságú hidrogén keletkezik. A PSA-ban kisebb tisztasági fokú termék előállítása csak minimális mértékben javítja a visszanyerés hatásfokát. Ha a kisebb tisztaságú termék elfogadható, célszerű egy megkerülő csőszakaszt telepíteni a PSA mellé. A betáplált gázt össze lehet keverni a hidrogénnel, ha megengedhetők a betáplálás alkotórészei a hidrogén termékben. Ezáltal a hidrogén-visszanyerés a legkisebb elfogadható tisztaság mellett maximalizálható.

Bár a H_2S nem zavarja a PSA adszorbens működését, ajánlott az eltávolítása, mert a PSA berendezés összegyűjti a teljes H_2S mennyiséget, és az a fűtőgázba kerül. A környezetvédelmi szempontok mellett a biztonságtechnikai és a metallurgiai szempontokat is figyelembe kell venni.

A polimermembrán szálakat veszélyeztetik az aromás kondenzátumok. Az elválasztási folyamatokban a hidrogén a betáplálásra kerülő gázból kerül kivonásra, így a maradék gáz szénhidrogénekben feldúsul. Ha a membránhoz kerülő gázt a harmatpontjánál magasabb hőmérsékletre melegítik, a kondenzáció elkerülhető.

Egy kriogén rendszer fűtőgáz-nyomása meghatározza a termelt hidrogén maximálisan elérhető tisztaságát és a tisztaság/visszanyerés arányt. Kompromisszum szükséges a fűtőgázhoz kerülő véggázáram további kompressziója és a megnövekedett hidrogén-visszanyerés között. A jellemző üzemi nyomáson a véggázáram nyomásának növelése 700 mbar-ral 1%-al csökkenti a visszanyerést. Különböző forráspont-tartományú szénhidrogénáramok választhatók el szeparátorok alkalmazásával. Metánmosó oszlop szükséges, ha alacsony forráspontú komponenseket (CO , N_2) kell eltávolítani. Kompresszor alkalmazása nagyobb rugalmasságot biztosít a tisztított áramok felhasználásában.

A felépítés és az üzembe helyezés után a finomítás célja és a hidrogénmérlegek gyakran változnak. Ha a kapacitásbővítés igénye kisebb, mint a telepített kapacitás 30%-a, a meglévő berendezés módosításával elérhető a kívánt kapacitásnövelés.

1%-os hidrogén-visszanyerés 2%-ra növelése megvalósítható nagyteljesítményű adszorbensek alkalmazásával. Ha a PSA berendezés nagy véggáz-

nyomáson üzemel, a véggáznyomás csökkentésével (pl. a kompresszorhoz történő elvezetés) növelhető a kapacitás és a visszanyerés.

A membránrendszerek kapacitását a membránfelület növelésével lehet bővíteni. A visszanyerés és a terméktisztaság fenntartható, ha a nyomás a membrán környezetében állandó. A túlhevítő kimenő hőmérsékletének növelésével a tisztaság rovására nő a hidrogén visszanyerése. A membrántisztítók bővítése megvalósítható, ha a jövőbeni kapacitás növelés figyelembe vételével elő- és utókezelő berendezést telepítenek.

A kriogén berendezések esetében a kapacitás fűtőgázkompresszor telepítésével növelhető, a hideg bokszt módosítása nélkül.

A hidrogén feldolgozása

A hidrogénezők és a hidokrakkolók számos reakcióban használnak hidrogént, amelyekben a szerves kén- és nitrogénvegyületek hidrogén-szulfidá és ammóniává alakulnak. A hidrogén reagál az olajban levő szénhidrogénekkel, növelve a hidrogén/szén arányt. A hidokrakkolási reakciókban a nehézolajok dízelolajjává és benzin jellegű anyagokká alakulnak, növelve a termék értékét és ezáltal a finomító bruttó nyereségét.

A hidrogén parciális nyomása irányítja ezeket a reakciókat és elnyomja a nem kívánatos kokszképződést. Egy minimális parciális hidrogénnyomás fenntartása szükséges a megfelelő katalizátor-élettartammal és reaktorhőmérsékleten történő üzemvitelhez. Ezen nyomásérték alatt történő üzemvitel csökkenti a katalizátor élettartamát, míg a nyomásérték feletti üzemvitel esetén növelni kell a felhasznált hidrogén mennyiségét.

Adott üzemviteli paraméterek esetén a hidrogén parciális nyomását az utántöltés tisztasága és a tisztítóáram alapján határozzák meg. Be lehet állítani a hidrogén parciális nyomását az utántöltés tisztaságának módosítása nélkül, ugyanakkor használható eltérő tisztítóáram és fenntartható ugyanaz a hidrogén parciális nyomás érték. Üzemeltetési szempontból a hidrogén parciális nyomása beállítható a tisztítóáram vagy az utántöltésként használt áramok módosításával.

A minimális hidrogén parciális nyomás tehát kritikus érték. Az operátoroknak

- rendszeresen ellenőrizniük kell a hidrogén parciális nyomását a hidrogénezőkben és hidokrakkolókban
- olyan hidrogén parciális nyomásértékeket kell beállítani, amelyek megfelelnek az aktuális üzemeltetési feltételeknek és a finomító optimális bruttó nyereségének.

Mindegyik üzemviteli paraméter rendszerhez tartozik egy optimális hidrogén parciális nyomásérték. Miután a hidrogén parciális nyomása vezérli a reakciók végbemenetelét, növelése lehetővé teszi a betáplálás növelését, a termékek tulajdonságainak a javítását és a katalizátor hosszabb élettartamát. Növeli a

hidrokrakkolók kitermelését vagy a konverziót, ezáltal nagyobb lesz a finomító bruttó nyeresége. Folyamatmodelleket kell kidolgozni a berendezések teljesítményének növelésére a hidrogén parciális nyomásának függvényében.

A hidrogén parciális nyomását növelő eljárások a szűk keresztmetszet megszüntetése és H₂S-mosó telepítése a visszavezetett gáz kezelésére.

A hidrogénellátó rendszer javítása

A hidrogénellátó rendszer csomópontokból (termelők és felhasználók) és a köztük levő összeköttetésekből épül fel. A hidrogénkorlát elemzése a hidrogénellátó rendszer vizsgálatára szolgáló matematikai eljárás, amely magában foglalja a felhasználóknál és a termelőknél a hidrogén mennyiségének és tisztaságának jellemzőit és egy kiegyenlítő hidrogéntermelőt, amelynek a termelése a fogyasztók igényei szerint növelhető vagy csökkenthető.

A megközelítés hasonlít az energiakorlát kereséséhez, de a hidrogénellátó rendszer korlátjainak elemzése figyelembe veszi a forrásokat, a nyelőket, és ezekről készít diagramokat. Ezen diagramok elemzése alapján határozható meg a kiegyenlítő termelőtől elvárt minimális elméleti hidrogénmennyiség a rendszer igényeinek fedezésére. Ez azonban csak elméleti érték. A valós hálózatban a minimumérték beállítása szelepek nyitásával és zárásával, vagy többlépcsős kompresszor telepítésével lehetséges, a kis nyomású források és a nagy nyomáson üzemelő fogyasztók összekapcsolása érdekében.

Egy jól működő hidrogénellátó rendszer kialakítása a fentiekben ismertetett kiegyenlítésen túl modellek segítségével lehetséges. A modellnek meg kell jelenítenie a hálózat aktuális összeköttetéseit, a telepített kompresszorokat, a hidrogén-felhasználást és az egyes felhasználóknál jelentkező veszteségeket. Ezáltal vizsgálhatók a hálózat módosításai (pl. téli/nyári üzemvitel, új berendezések telepítése), és új hidrogénmérlegek készíthetők.

A hidrogén tisztításával javítható a tüzelőanyagként felhasználásra kerülő áramok minősége, növelhető a katalitikus reformálóból kilépő hidrogén parciális nyomása, csökkenthető az utánpótlás-áramokat szállító kompresszorok szűk keresztmetszete és/vagy csökkenthető a hidrogént előállító berendezésekből érkező áramok tisztítási igénye.

A tisztítás kiemelt része az optimális tisztítási technológia és az üzemviteli paraméterek meghatározása. A technológia megválasztása során műszaki (üzemi nyomás, membránfelület, membránanyag, teljesítmény, termék tisztaság, hidrogén-visszanyerés, kompressziós igények, rugalmas üzemvitel) és gazdasági (beruházási költség) szempontokat kell figyelembe venni.

A hidrogénellátó rendszer javításának lehetőségei az *1. táblázatban* kerültek összefoglalásra. A vizsgált 25 finomító hidrogénellátó rendszerén a javítást célzó intézkedések hatására egy finomítóban évente 6 M USD megtakarítást értek el, a beruházási költség növelése nélkül.

A hidrogénellátó rendszer javításának lehetőségei

	Döntések a napi üzemvitel során	Intézkedések a javításra
Hidrogént előállító berendezés	gőz/szén arány, hőmérséklet	katalizátor, a szűk keresztmetszetek megszüntetése
Katalitikus reformáló	korlátozások, a betáplált nyersanyag tulajdonságai	katalizátorcsere, a nyomás csökkentése
Elosztóhálózat	a termelés és a felhasználás optimalizálása	új kompresszió, az ellenőrzés hatékonyabbá tétele
H ₂ tisztítása	a betáplálás sebessége, kompromisszum a tisztaság, a visszanyerés és a kapacitás között	a szűk keresztmetszet megszüntetése, a betáplálás összetételének javítása, új tisztító telepítése
Hidrogén feldolgozása	utánpótlás-áram biztosítása, tisztító áram, a H ₂ parciális nyomása	a szűk keresztmetszet megszüntetése, H ₂ S-mosó telepítése

A hidrogénellátó rendszer üzemeltetése a gyakorlatban

A hidrogénellátó rendszereket úgy kell üzemeltetni, hogy

- minimális legyen a fűtőgázként felhasznált hidrogén mennyisége
- maximális legyen minden feldolgozó egység nyeresége
- a katalizátorok működését ne befolyásolja a hidrogén parciális nyomása
- a beállítások kövessék a finomítóban naponta bekövetkező üzemviteli változásokat.

Bár minden hidrogénellátó rendszer más, meg lehet fogalmazni általános, minden finomítóban alkalmazható irányelveket, az alábbiak szerint:

- Ha nem tudjuk, mennyi hidrogén kerül fűtőgázként felhasználásra, nem tudjuk a mennyiségét minimálisra csökkenteni. Ha nem ismerjük a hidrokrakkolóba visszavezetésre kerülő áramok tisztaságát, nem tudjuk optimalizálni. A hidrogénellátó rendszer ellenőrzése érdekében
 - a kiemelt áramoknál megbízható mérőket kell üzemeltetni,
 - ha szükséges, on-line elemzőket kell telepíteni a visszavezetésre kerülő áramokba és a tisztítókhoz
 - a laboratóriumi mintavétel során törekedni kell a hidrogénvesztés minimalizálására.
- Vannak finomítók, ahol nagy tisztaságú hidrogént használnak fűtőgázként, a finomító hidrogénmérlegének fenntartása érdekében. Keres-

sűnk más áramokat erre a célra és további helyeket ellenőrző áramok kialakítására.

- A finomító minden alkalmazottjának dollárokból kell gondolkodnia a hidrogénellátó rendszer üzemviteléről készített napi jelentések elemzése során. A finomító-hidrogén forgalmát, a termelést, az üzemvitelt és a felmerülő problémák megoldását dollár/nap-ban kell mérlegelni.
- A hidrogén túl alacsony parciális nyomása csökkenti a hidrogéntermelő berendezések teljesítményét (és ezzel a nyereségét) és veszélyezteti a katalizátor működését. Az optimálisnál nagyobb parciális nyomás növeli a rendszer költségeit. Ha a hidrogén parciális nyomása fontos, akkor
 - mérni kell
 - manuális vagy automatizált ellenőrző rendszert kell telepíteni az utánpótlás-áramok beállítására
 - szükség esetén a betáplálás tulajdonságainak és sebességének, illetve a termék jellemzőinek megfelelően módosítani kell a visszavezetésre kerülő áramok tisztaságát
 - az operátorokkal ismertetni kell a hidrogén parciális nyomása ellenőrzésének metodikáját.
- A legtöbb finomítóban a hidrogénellátó rendszer csaknem a teljes üzemviteli területet átfogja. Egy elemének megváltoztatása befolyásolja a hidrogén kitermelését vagy a tisztaságát, ezért az üzemviteli változtatásokat a finomító teljes nyereségének figyelembe vételével kell végrehajtani. Az optimális hidrogénfelhasználás nem valósítható meg, ha akár egy berendezés is a rendszertől függetlenül üzemel. Az eszközöknek és a stratégiáknak az egész hálózatot kell optimalizálniuk, nem pedig az egyes berendezéseket.
- Ha a hidrogénellátó rendszert és a folyamatmodelleket on-line adatokkal, a finomító gazdaságosságával és objektív függvényekkel kapcsoljuk össze, egy on-line optimalizáló modellt kapunk, amely eljárásokat ajánl az operátoroknak a katalizátor védelme, a hidrogén hatékony felhasználása és a finomító nyereségének a maximalizálása érdekében.

Mennyit ér a hidrogén?

A hidrogénellátó rendszer kezeléséhez ismerni kell a hidrogén értékét a finomító számára. Ez az érték a rendszer javítását célzó projektek értékelése és a napi döntéshozatal során egyaránt szükséges. A hidrogén értéke a finomító jelenlegi és jövőbeni hidrogénforgalmának a függvénye és besorolható az alábbi kategóriák valamelyikébe:

- a katalitikus reformálókban elegendő hidrogént termelnek a felhasználók számára, nem kell további hidrogént előállító berendezést telepíteni vagy hidrogént vásárolni. Ekkor a hidrogén értéke a tüzelőanyag értékével egyenlő
- a finomító működéséhez hidrogéntermelés és/vagy vásárlás szükséges, a hidrogénmérleg fenntartása érdekében. Ekkor a hidrogén értéke egyenlő a termelés/vásárlás költségével
- a finomító tervezett módosításai szükségessé teszik a jelenleg rendelkezésre álló hidrogénnél több hidrogén biztosítását. Ekkor a hidrogén értéke az előállítás költsége mellett magában foglalja egy új hidrogéntermelő berendezés költségét is. Ebben az esetben célszerű a visszanyerési projektek alkalmazása
- a finomító működését korlátozza a rendelkezésre álló hidrogén mennyisége, ezért esetenként növelni kell a hidrogéntermelő berendezések betáplálásait. Ekkor a hidrogén költségét a termelő berendezések költsége határozza meg, amely sokkal nagyobb, mint a fentiekben ismertetett esetekben.

A rossz döntések lehetősége

Ha a finomítóban kevés a hidrogén, meg kell határozni a nyersanyagok tulajdonságainak és a berendezések üzemi viszonyainak a hidrogén-felhasználásra, az elvezetésekre és a tisztaságra gyakorolt hatását. A hidrogéntermelés, -felhasználás és az elvezetések nem megfelelő modellezése a finomító üzemeltetésének nem megfelelő értékeléséhez vezet. A különböző alapanyagok és metszéspontok befolyásolják például egy dízelalapanyagot felhasználó hidrogénezőben a hidrogén kémiai felhasználását vagy egy katalitikus reformálóban a hidrogéntermelést.

A tisztító áram a hidrogénezőben segít fenntartani a kívánt hidrogén parciális nyomást. A nagyobb tisztasági fok nagyobb utánpótlás-áramot eredményez, ami szintén tükröződik a hidrogénmérlegben. Ha a valós üzemvitel hidrogénkorlátozással kapcsolatos adatai eltérnek a modellezés során kapott értékektől, a termelő berendezések teljesítménye és a termékek minősége szintén eltér a tervezett értékektől.

(Regősné Knoska Judit)

Zagoria, A.; Huycke, R.: Refinery hydrogen management – the big picture. = Hydrocarbon Processing, 82. k. 2. sz. 2003. p. 41–46.

Gosselink, J. W.: Pathways to a more sustainable production of energy: sustainable hydrogen – a research objective for Shell. = International Journal of Hydrogen Energy, 27. k. 11/12. sz. 2002. p. 1125–1129.

Shiyong, L.; Michiaki, H. stb.: Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification. = Fuel, 81. k. 16. sz. 2002. nov. p. 2079–2085.