

Szénhidrogénipari technológia

Bevezetés

Holló András, Krár Márton
MOL Finomítói Termékfejlesztés

A dokumentum nem sokszorosítható semmilyen formában az előadó írásos engedélye nélkül!



BME
2014 II. félév (Ősz)

► MOL GROUP

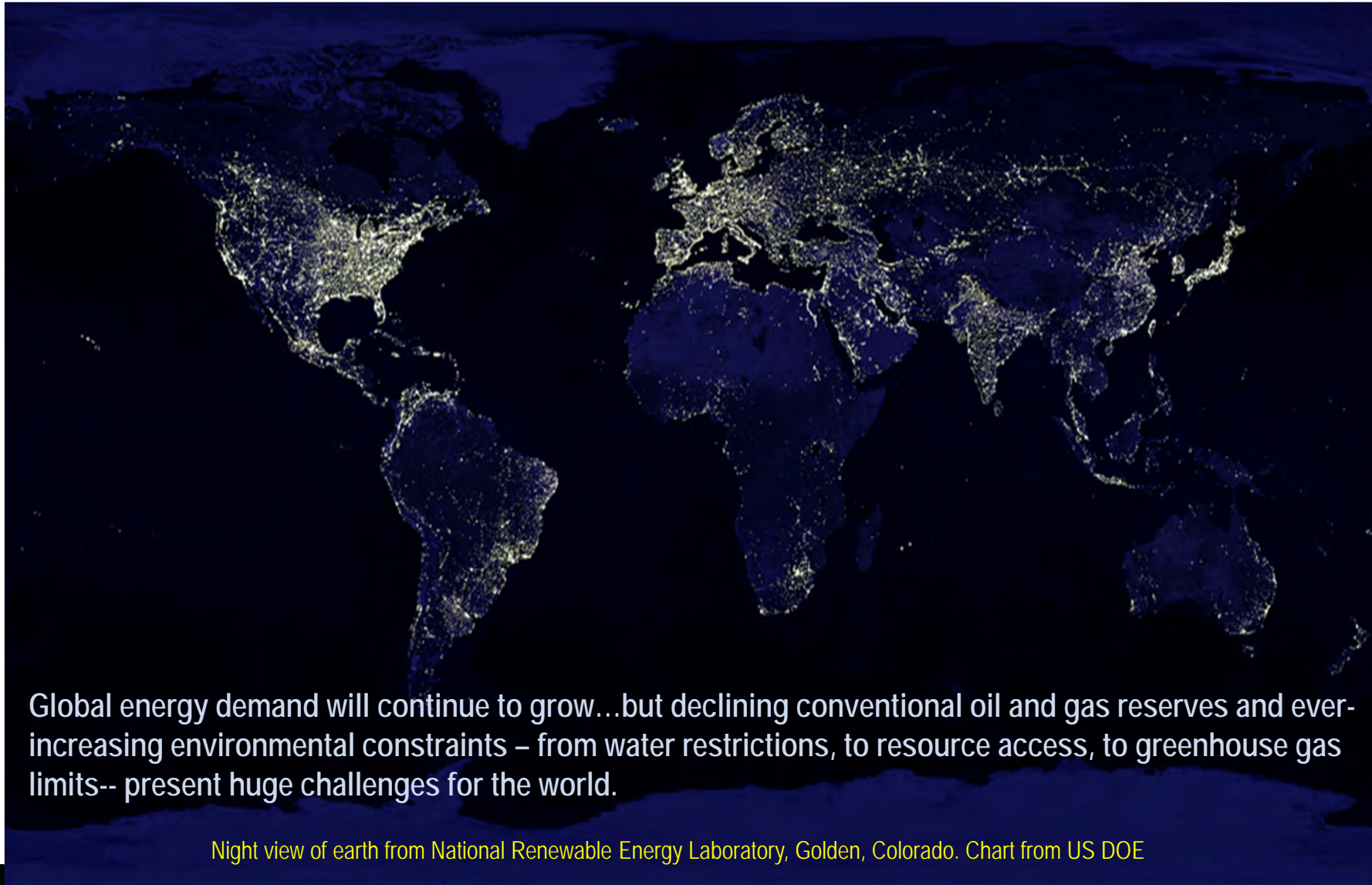


Tartalom

- Bevezetés
- Szénhidrogének
keletkezése, bányászata
- Kőolaj és földgáz
tulajdonságai, szállítása
- Kőolajipar rövid története



A világ energiaigénye

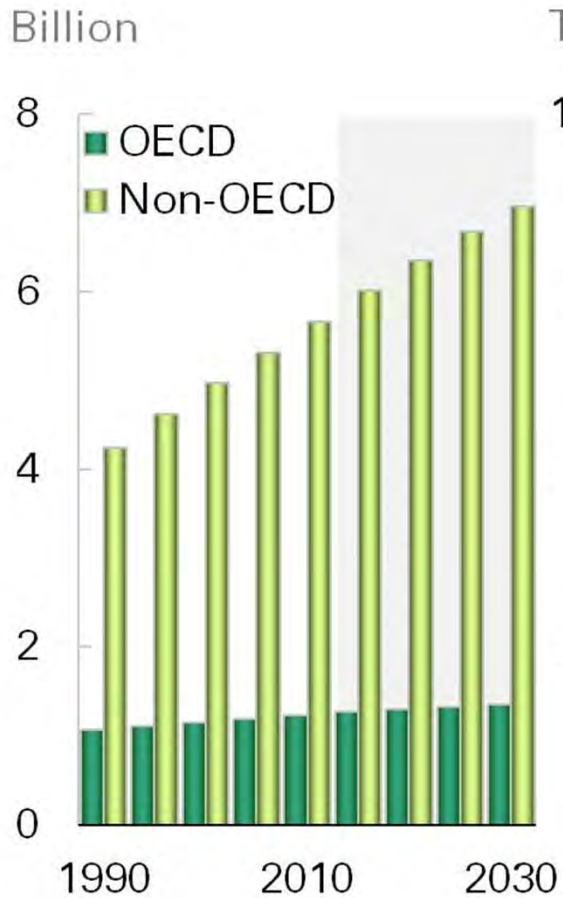


Global energy demand will continue to grow...but declining conventional oil and gas reserves and ever-increasing environmental constraints – from water restrictions, to resource access, to greenhouse gas limits-- present huge challenges for the world.

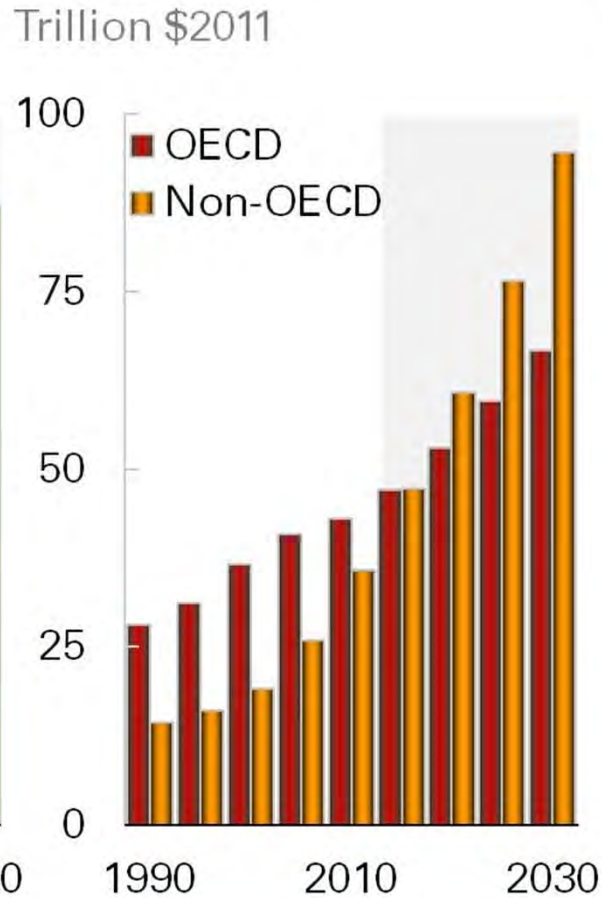
Night view of earth from National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado. Chart from US DOE

Népesség, GDP, energiaigény

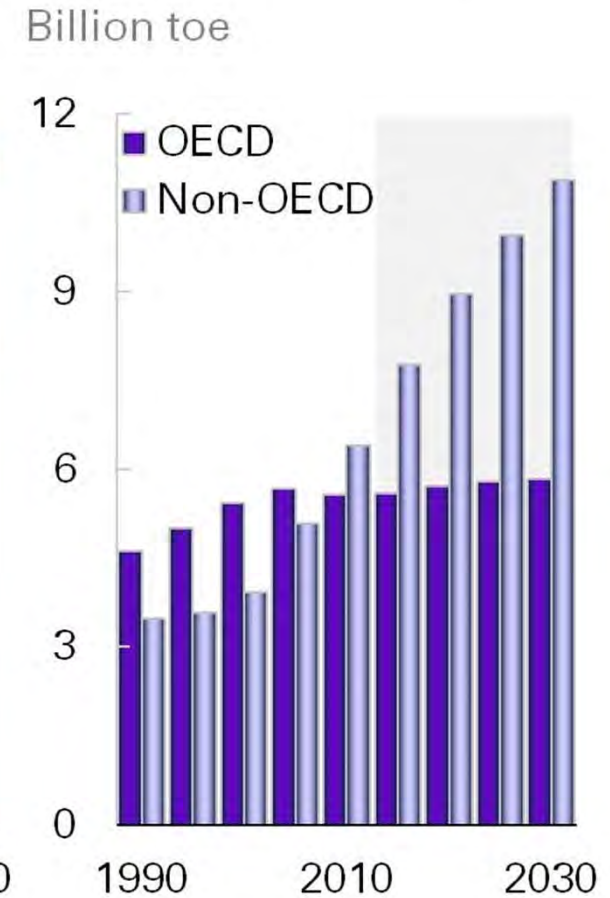
Population



GDP

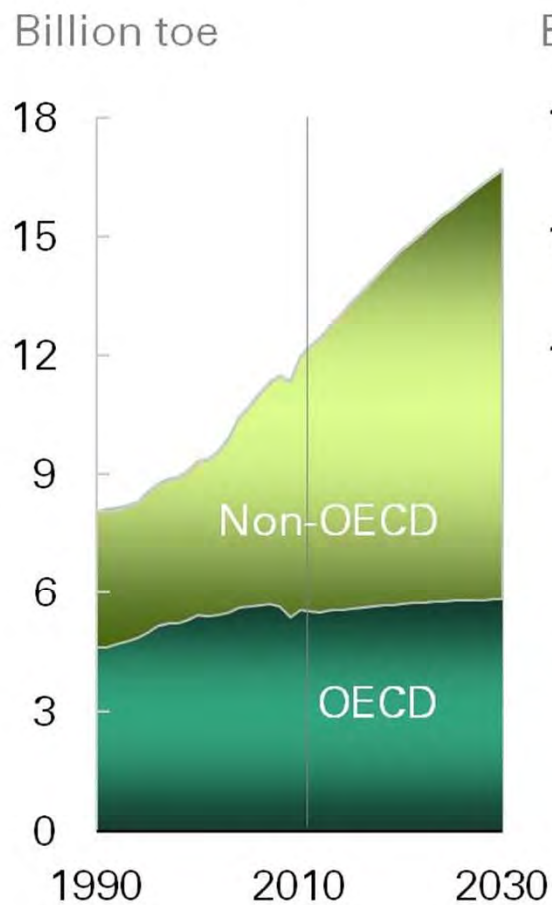


Primary energy

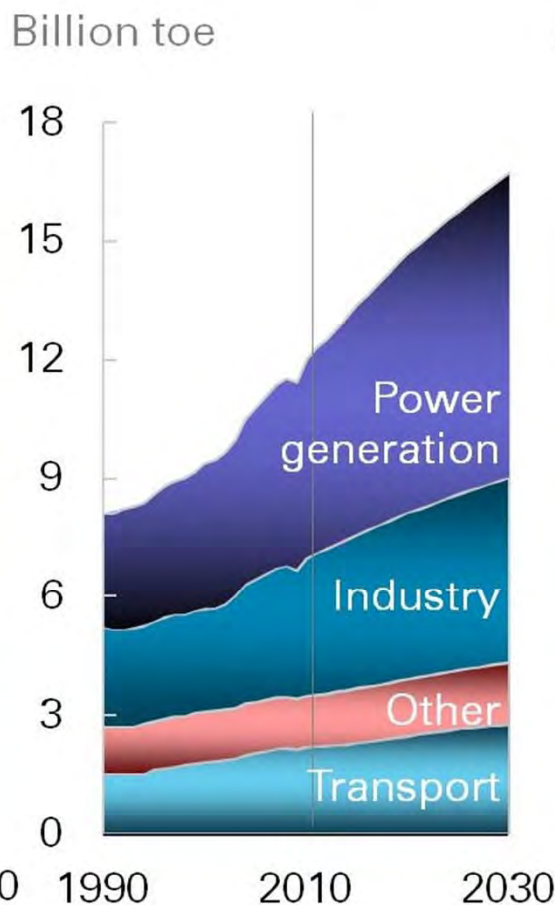


Energiafelhasználás megoszlása

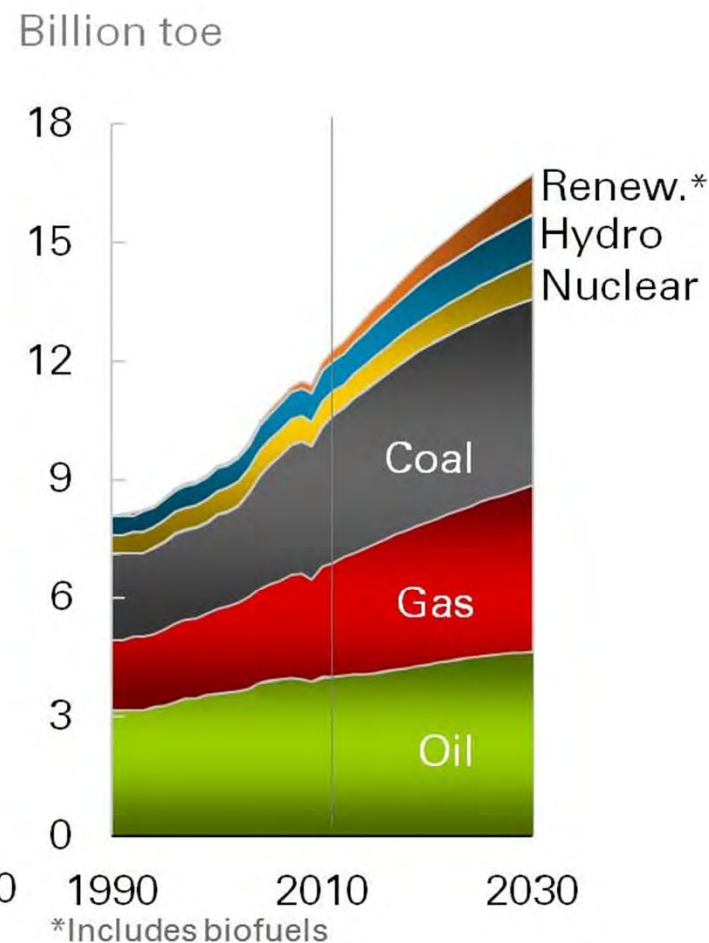
By region



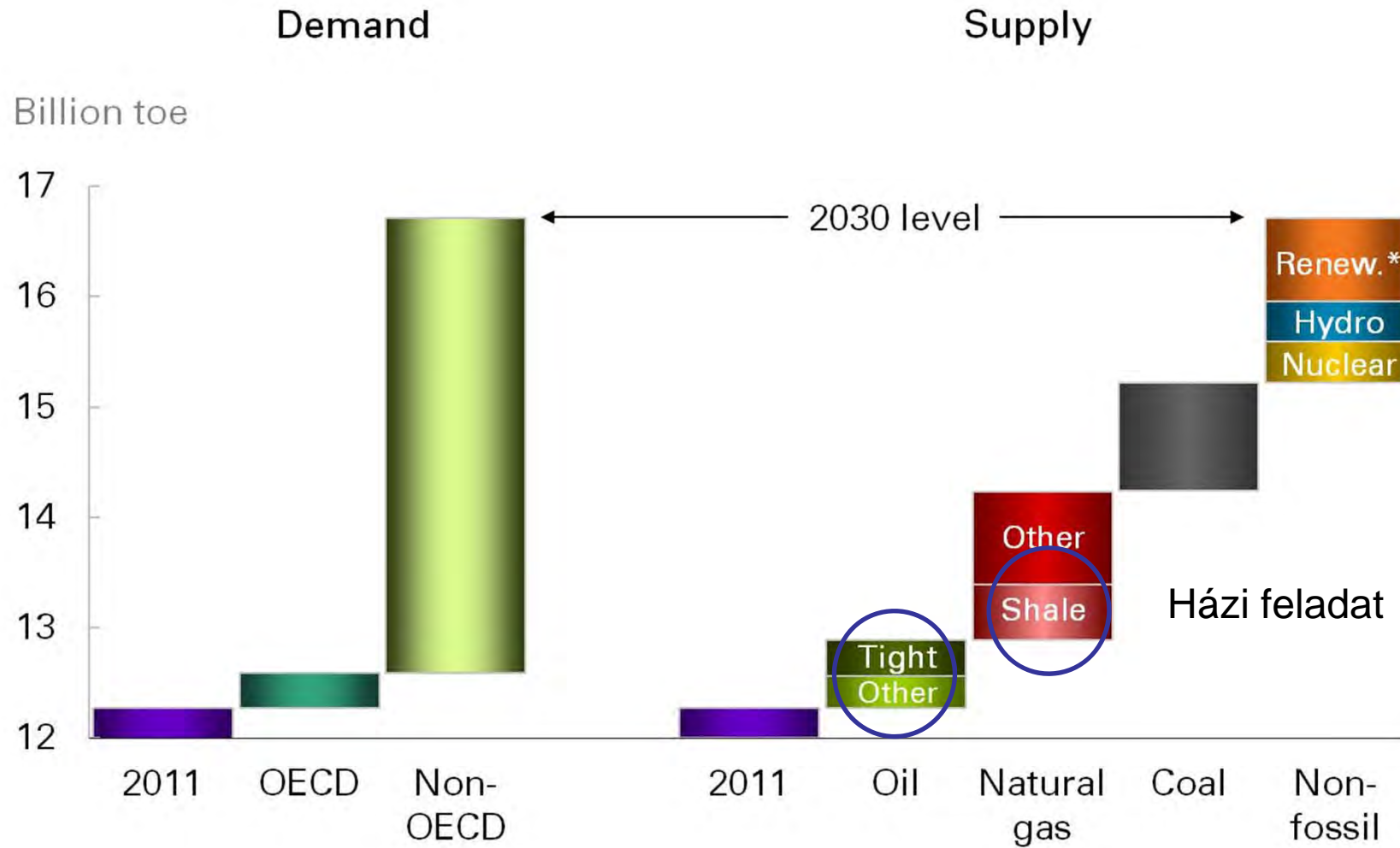
By primary use



By fuel

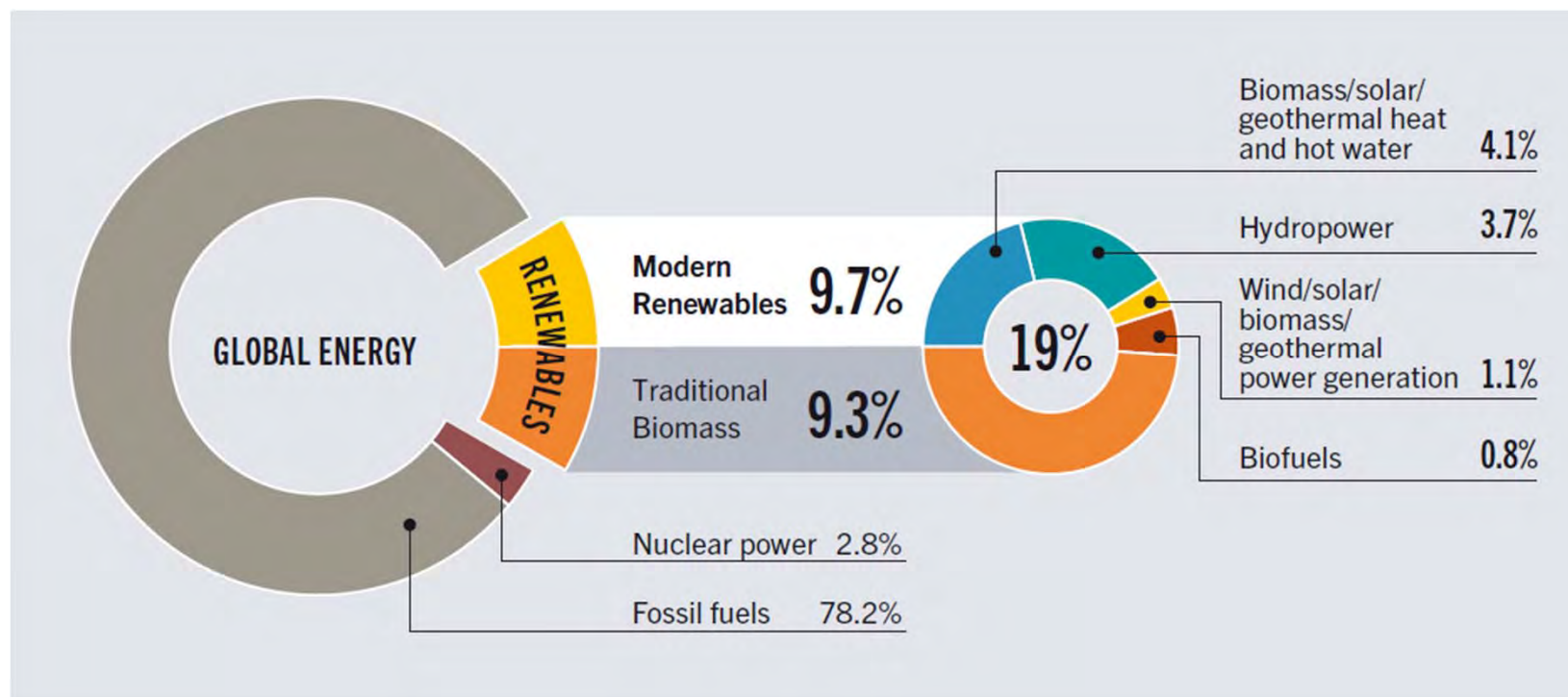


Energiagény növekedésének lehetséges kielégítése

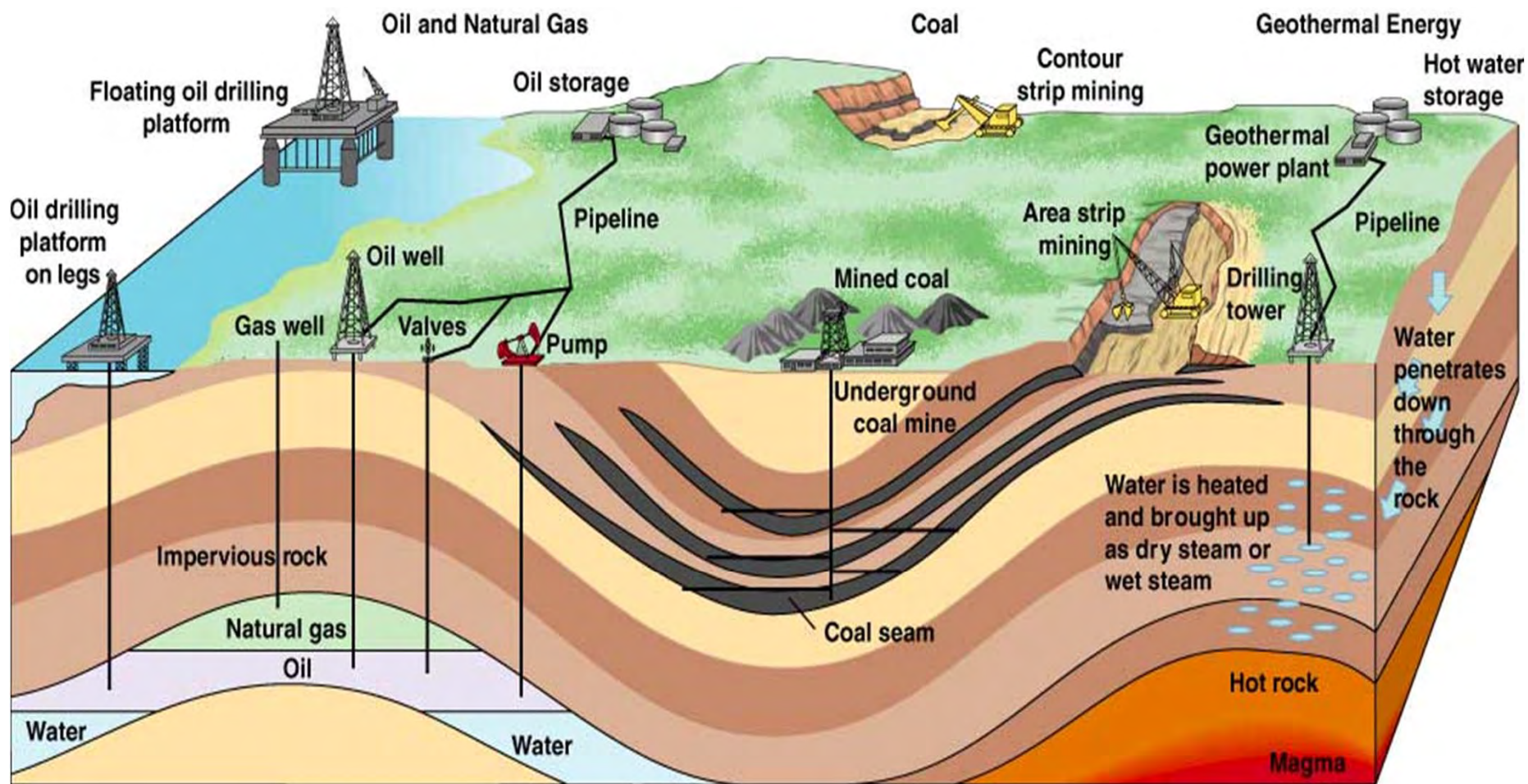


Forrás: BP Energy Outlook 2030

Megújuló energiaforrások felhasználásának aránya (2011)



A földfelszín alól nyerhető energiahordozók



© 2001 Brooks/Cole Publishing/ITP

A kőolaj



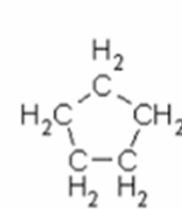
Kőolaj definíció

- A **kőolaj** (más néven ásványolaj) szerves eredetű ásvány: **elhalt tengeri egysejtű élőlények** (növények és állatok) és **planktonok anaerob** (levegőtől elzárt) **bomlásterméke**.
- Fő összetevői folyékony halmazállapotú szénhidrogének, de lelőhelyén, annak földrajzi helyzetétől függően oldatban, nyomás alatt gáznemű, valamint szilárd halmazállapotú szénhidrogéneket is tartalmazhat kisebb-nagyobb mennyiségben.
- Mivel a kőolaj ezeknek a vegyületeknek a komplex elegye, alkotórészei közé kell sorolnunk a szénhidrogéneknek (a kőolajban kisebb mennyiségben található) számos kénnel, nitrogénnel, oxigénnel (és egyéb kémiai elemekkel) képzett vegyületeit is. Ezeken kívül vizet és szilárd ásványi szennyezőanyagokat is tartalmaz.
- A kőolaj viszonylag magas fajlagos energiatartalma, könnyű kitermelése, szállítása, tárolása és alkalmazhatósága miatt az egyik legfontosabb, legszélesebb körben alkalmazott ásványi erőforrásunkká vált.

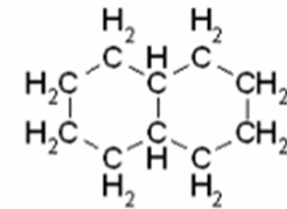
Kőolaj összetétele II.

Telített ciklikus szénhidrogének (cikloparaffinok, cikloalkánok):

- eggyűrűsök; általános képletük: C_nH_{2n} : (pl. ciklopentán)
 - ezek a gyűrűk főleg 3-6 szénatomszámúak
 - oldallánc(ka)t is tartalmazhatnak
- többgyűrűsök: (pl. dekalin)



ciklopentán

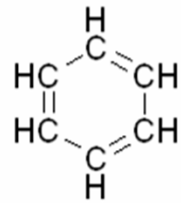


dekalin

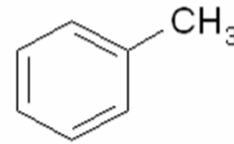
Kőolaj összetétele III.

Aromás szénhidrogének (ciklikus, többszörösen telítetlen szénhidrogének):

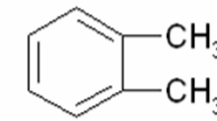
Eggyűrűs aromások:



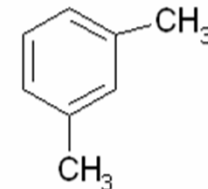
benzol



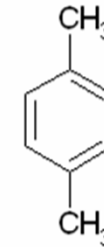
toluol



orto-xilol

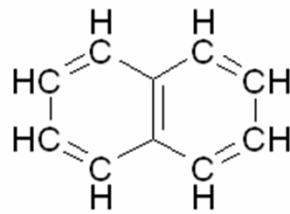


meta-xilol

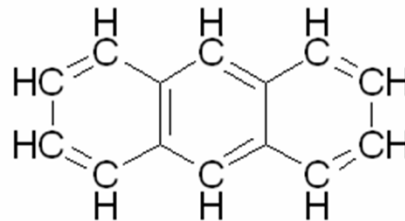


para-xilol

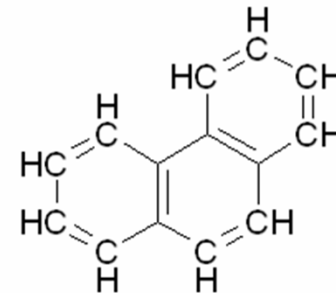
Két- vagy többgyűrűsök:



Naftalin

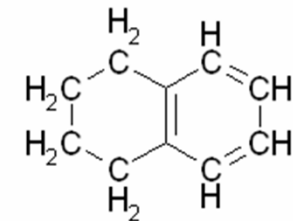


Antracén



Fenantrén

Nafténaromások:



Tetrahidronaftalin

Az előzőekben bemutatott aromás szénhidrogének egy vagy több, különböző szénatomszámú, elágazású és eltérő telítettségi fokú alkiláncot is tartalmazhatnak.

Kőolaj összetétele IV.

A kőolaj heteroatom- (kén-, nitrogén-, oxigén-) és fémtartalmú vegyületeket is tartalmaz

➤ Kéntartalmú vegyületek

– Szervetlen vegyületek

- Elemi kén
- Hidrogén-szulfid
- Karbonil-szulfid

– Szerves vegyületek:

- Merkaptánok
- Szulfidok
- Diszulfidok
- Tiofének és származékaik

➤ Nitrogéntartalmú vegyületek:

- Aminok
- Telített vagy aromás amidok
- Nitrilek
- Pirrolok

➤ Oxigéntartalmú vegyületek

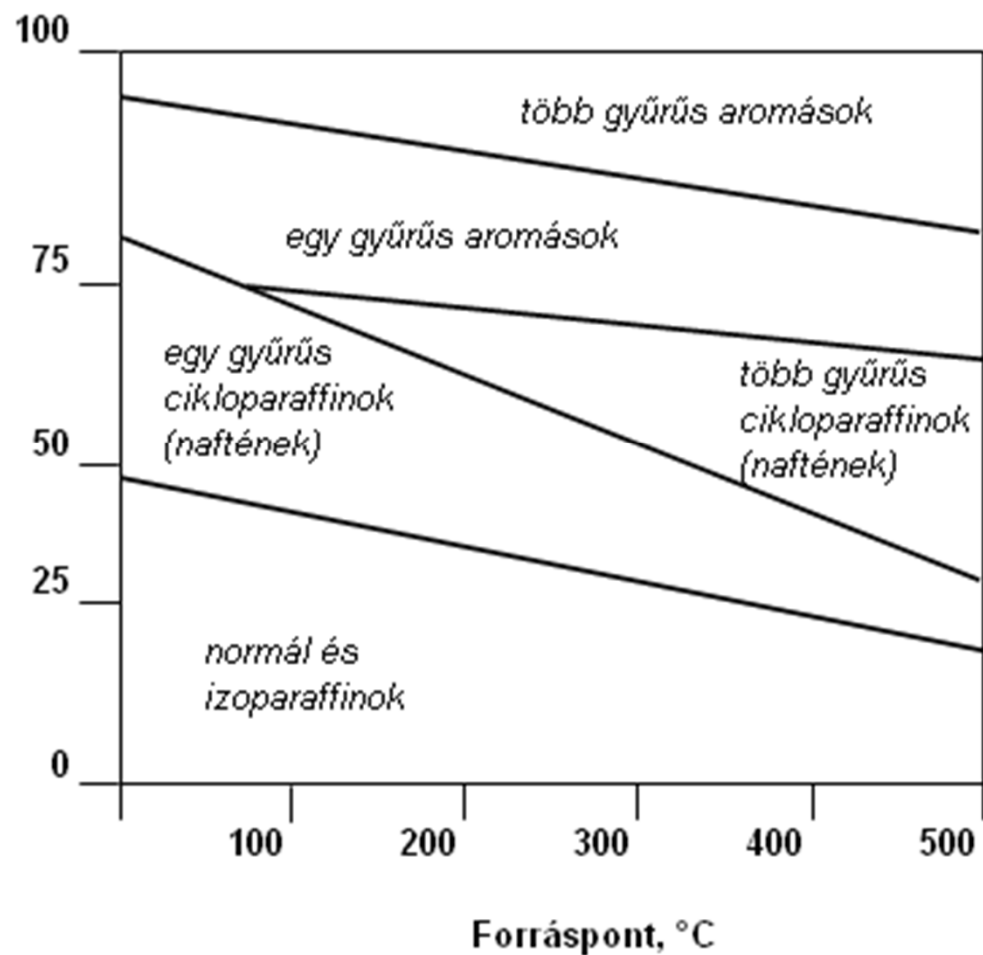
- Szerves savak
- Fenol
- Furánok és benzofuránok

➤ Szerves fémvegyületek

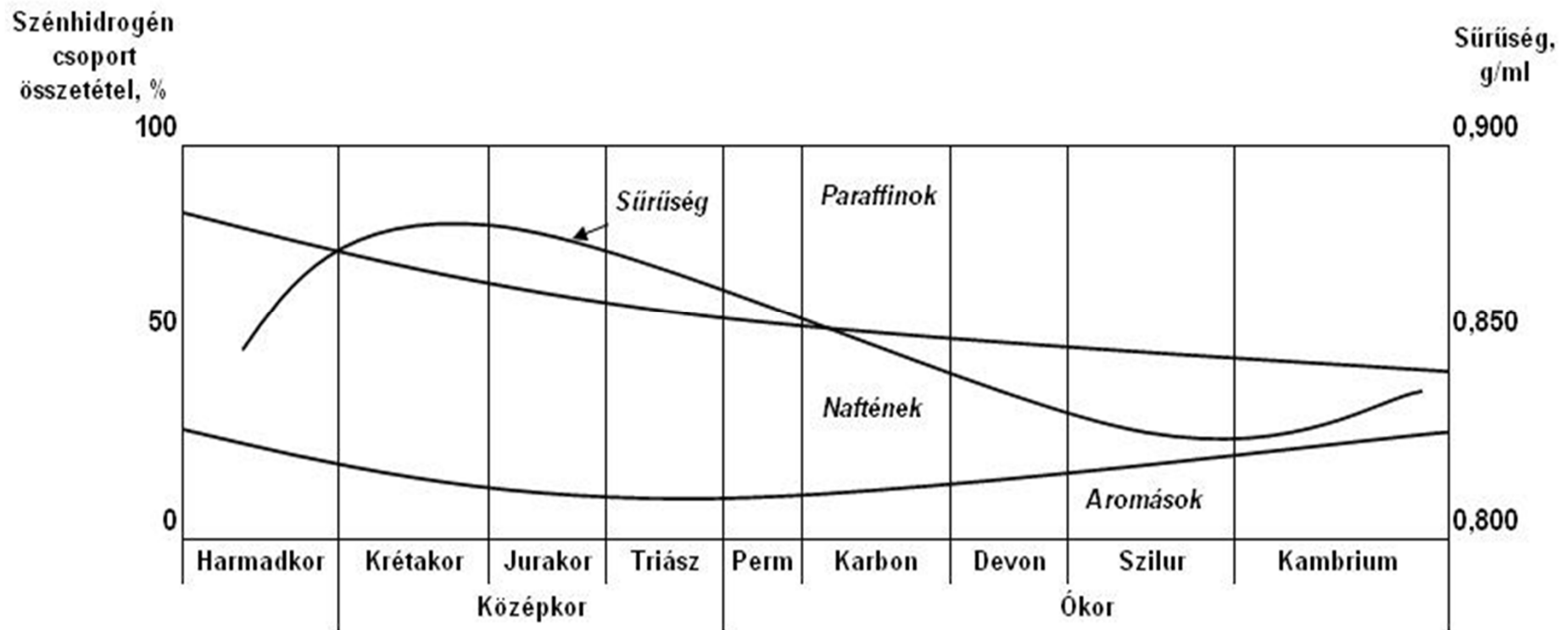
- Fém komplexek (pl. porfirinek: a komplex közepén helyezkedik el az M: nikkel vagy vanádium Ni⁺⁺ vagy V⁵⁺ formájában)

Szénhidrogén csoportok eloszlása a kőolaj frakciókban

Összetétel, %



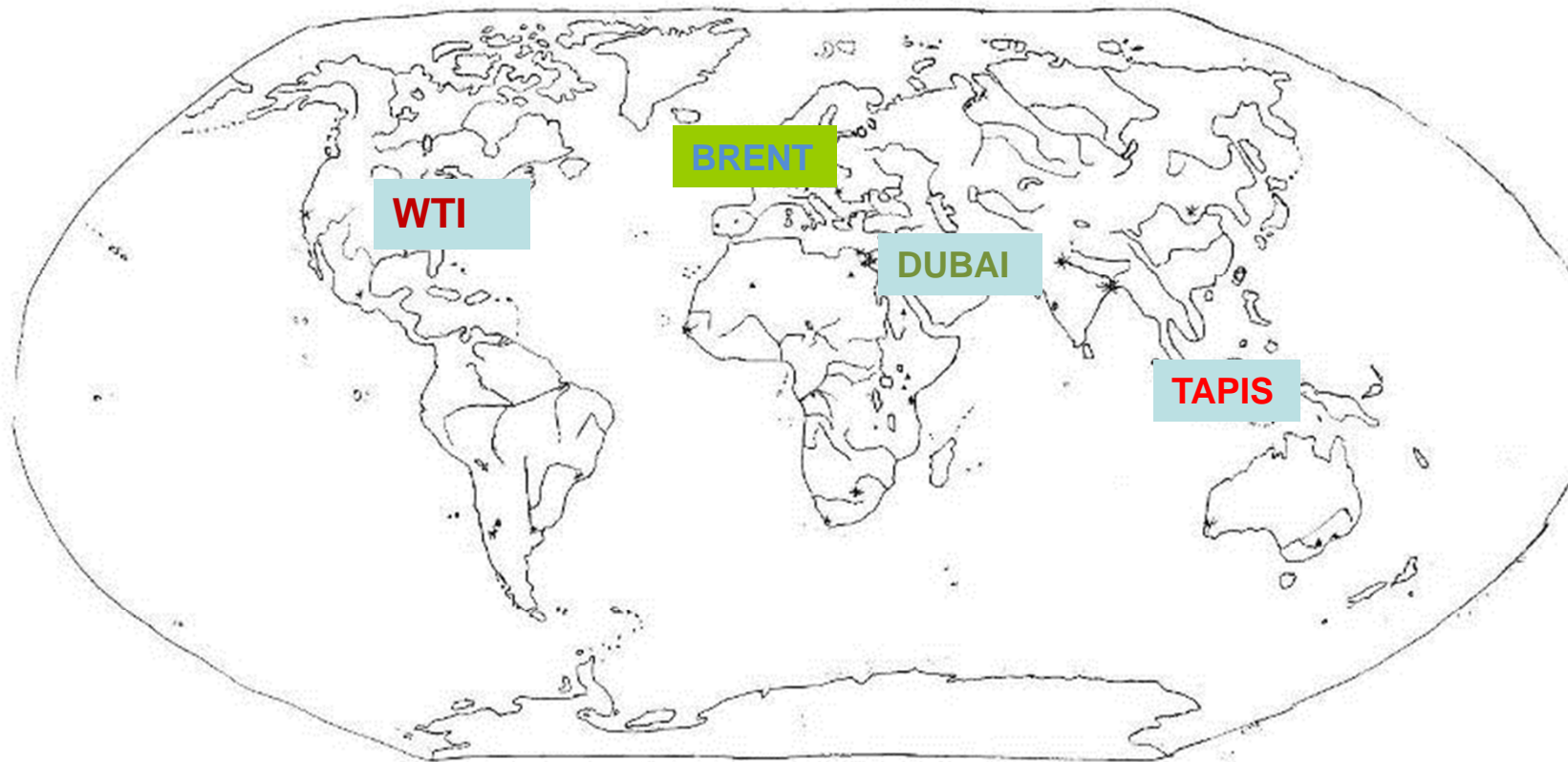
Kőolaj lelőhely geológiai kora



Crude are generally classified according to:

Location of origin	e.g. Brent
Density	Light, Intermediate, Heavy
Sulphur content	Sweet vs. Sour

Világon kialakult 4 „benchmark” kőolaj



Kulcskomponens típusa alapján

Az **1.) könnyű kulcsfrakció** (P: atmoszférikus, T: 250-275°C)

- paraffinos, ha a sűrűség $< 0,825$
- nafténes, ha a sűrűség $> 0,8602$

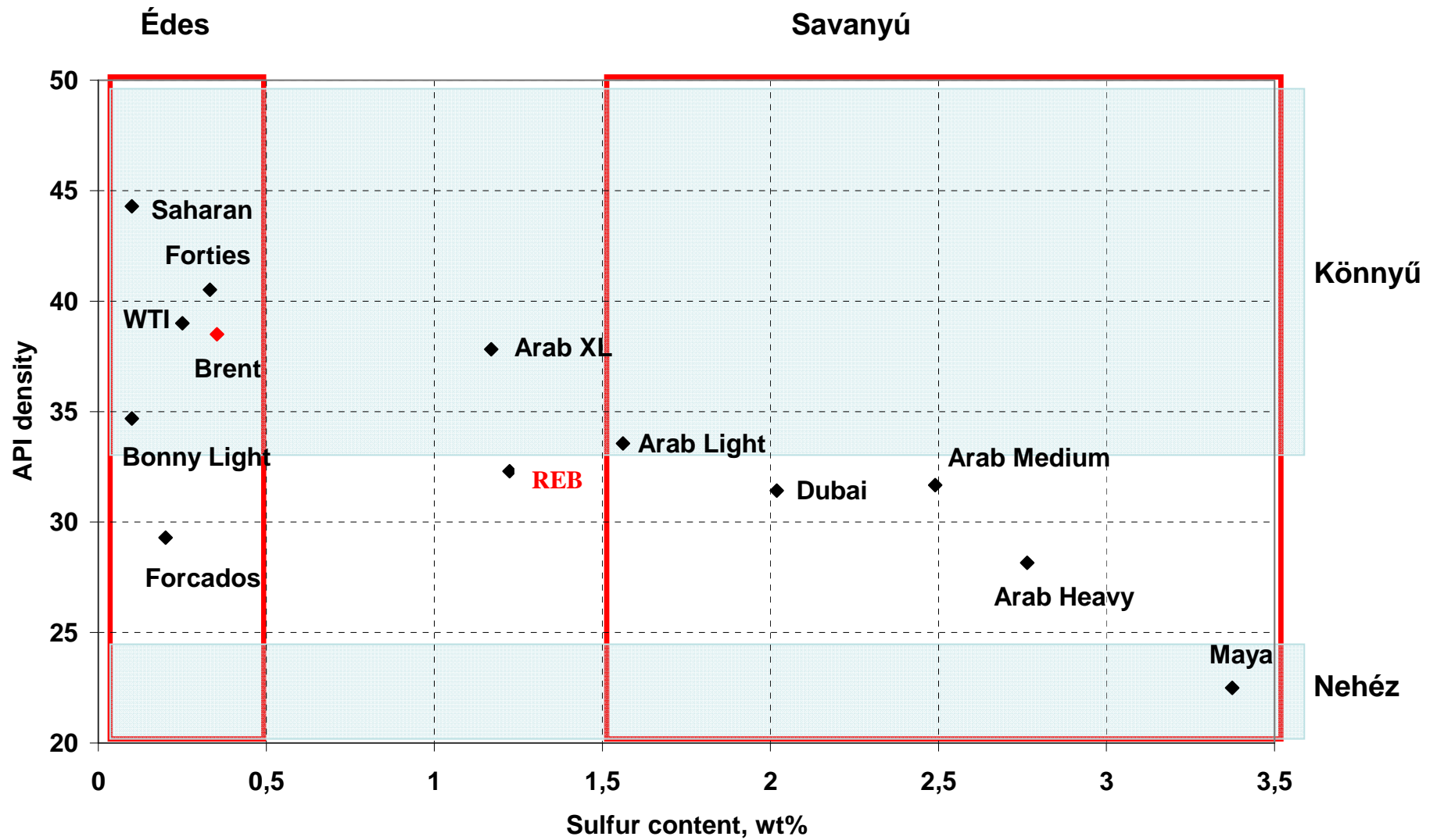
A **2.) nehéz kulcsfrakció** (P: 40 Hgmm; T: 275-300°C)

- paraffinos, ha a sűrűség $< 0,8762$
- nafténes, ha a sűrűség $> 0,934$

Ily módon a kőolajat az alábbi csoportokba sorolják:

- **Paraffinos**, minden frakció paraffinos.
- Paraffinos-vegyes, a könnyű frakció paraffinos, a nehéz frakció vegyes.
- Vegyes-paraffinos, a könnyű frakció vegyes, a nehéz frakció paraffinos.
- **Vegyes**, minden frakció vegyes.
- Vegyes-nafténes, a könnyű frakció vegyes, a nehéz frakció nafténes.
- Nafténes-vegyes, a könnyű frakció nafténes, a nehéz frakció vegyes.
- **Nafténes**, minden frakció nafténes.

Mit értünk könnyű és édes alatt?



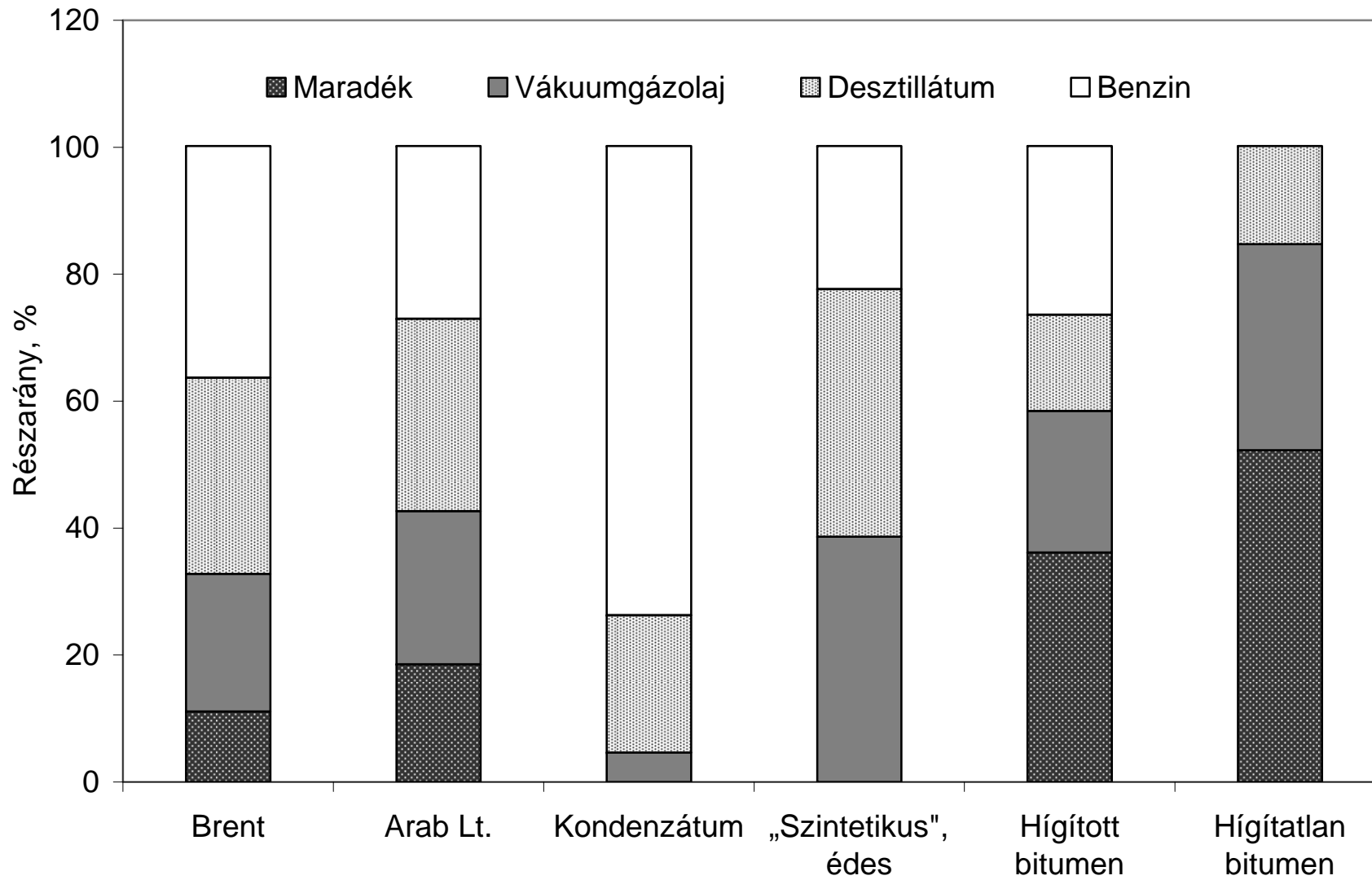
Egyéb kőolaj jellemzők: API sűrűség

- The American Petroleum Institute gravity, or API gravity, is a measure of how heavy or light a petroleum liquid is compared to water. If its API gravity is greater than 10, it is lighter and floats on water; if less than 10, it is heavier and sinks.
- $\text{API gravity} = 141.5/\text{SG} - 131.5$ where $\text{SG} = \rho_{\text{oil}}/\rho_{\text{water}}$
- Crude oil is classified as light, medium or heavy, according to its measured API gravity:
 - Light crude oil is defined as having an API gravity higher than 31.1 °API
 - Medium oil is defined as having an API gravity between 22.3 °API and 31.1 °API
 - Heavy oil is defined as having an API gravity below 22.3 °API.


Egyéb kőolaj jellemzők: Karakterizáló tényező (K_{UOP} , K_W)

- The characterization factor was introduced by UOP. Is based on the observation that the specific gravity of the hydrocarbons are related to their H/C ratios and their boiling points are linked to the number of carbon atoms in their molecules.
- $K_{UOP} = (1.8T)^{1/3} / SG$
 - where $SG = \rho_{oil} / \rho_{water}$, $T = (T_{20} + T_{50} + T_{80}) / 3$ from the TBP distillation
 - TBP:
 - **Specifications for ASTM D2892 Packed Columns (True Boiling Point)**
Distillation Column Efficiency: 15 Theoretical Plates
Vacuum Range: 100 to 2 mmHg
Packing Types: Propak, Helipak, Structured Packing
- K_{UOP} / K_W :
 - n-paraffins > i-paraffins > olefins > naphthens > aromatic hydrocarbons
 - Average K_W of crude oils: 10-13

Kőolajok jellemző párlat összetétele



Crude Oil Assay

		<u>Crude</u>	BRENT		<u>API</u>	38,8										
		<u>Location</u>	SCOTLAND		<u>Sulphur</u>	0,34										
CRUDE OIL		YIELDS AND CHARACTERISTICS OF PRODUCTS														
		GAS	NAPHTHAS			KEROSENES		GASOILS		V.DIST.	RESIDUES					
TBP Range :		<i>C1-C4</i>	<i>C5-80 [c]</i>	<i>80-160</i>	<i>80-180</i>	<i>160-230</i>	<i>180-230</i>	<i>230-370</i>	<i>370-400</i>	<i>370-530</i>	<i>370+</i>	<i>400+</i>	<i>530+</i>			
TBP Yield %m/m		2,50	6,67	16,32	20,13	12,88	9,07	26,25	4,76	20,88	35,41	30,64	14,53	TBP Distillation		
TBP Yield %v/v		3,68	8,19	17,85	21,89	13,36	9,33	25,64	4,49	19,20	31,37	26,88	12,18	<i>Cut Point</i>	<i>%m/m Cum</i>	
Density @ 15°C	Kg/l	0,8306	0,5632	0,6759	0,7594	0,7641	0,8007	0,8076	0,8505	0,8803	0,9034	0,9374	0,9469	0,9909	<i>C1</i>	0,00
API Gravity @ 60°F		38,8													<i>C2</i>	0,00
Viscosity @ 20°C	mm ² /s	5,00													<i>C3</i>	0,50
Viscosity @ 50°C	VBN						3,82	5,08	16,01	24,61	29,59	35,05	36,67	42,90	<i>IC4</i>	0,88
Sulphur	%m/m	0,34		0,0013	0,0009	0,0018	0,0155	0,0178	0,21	0,42	0,56	0,78	0,84	1,11	<i>NC4</i>	2,50
Mercaptan Sulphur	ppm	3		0				0			6,175773337			<i>IC5</i>	3,42	
Hydrogen Sulphide	%m/m														<i>NC5</i>	4,95
Acidity	mgKOH/g	0,07		0,03			0,04	0,01	0,05	0,06	0,07	0,06701	0,062	0,066	<i>80</i>	9,16
Paraffins	%v/v			79,0	48,0	47,8									<i>100</i>	13,57
Naphthenes	%v/v			16,0	37,8	37,3									<i>120</i>	17,39
Aromatics	%v/v			4,1	14,2	14,9	18,3	18,4							<i>140</i>	21,60
N+2A				25,1	66,2	67,1									<i>160</i>	25,48
Smoke Pt.	mm						0	0							<i>180</i>	29,30
Freezing Pt.	°C						-55	-50							<i>210</i>	34,55
Cloud Pt.	°C														<i>230</i>	38,36
Pour Pt.	°C	+0							-3	+24					<i>250</i>	42,20
Cetane Index									-6	+27		+36	+39	+54	<i>270</i>	46,23
Total Nitrogen	%m/m								57,2	70,4					<i>290</i>	49,78
Basic Nitrogen	ppm									0,052	0,10	0,20	0,22	0,33	<i>320</i>	56,48
Nickel	ppm	1								197	348	765	853	1365	<i>350</i>	61,30
Vanadium	ppm	6,1									< 1 [c]	3	4	8	<i>370</i>	64,61
P.Value											< 2 [c]	17	20	42	<i>400</i>	69,37
Asphaltenes in NC7	%m/m	0,4										3,3			<i>530</i>	85,49
R.C.C.	%m/m	2,0									0,2	5,6	6,4	13,3	<i>550</i>	87,21
Penetration @ 25°C	dmm															
UOP K Factor		11,9									12,0	11,8	11,8			

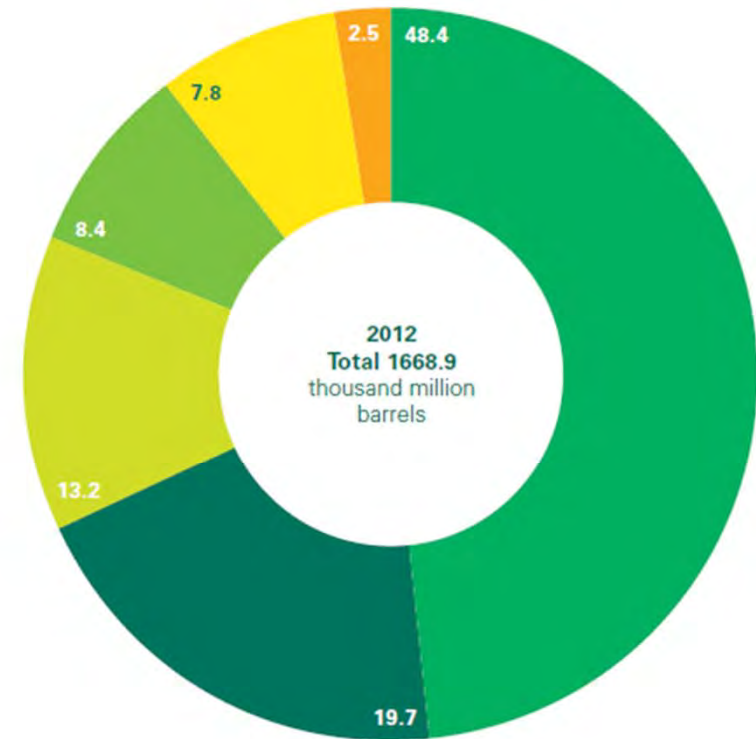
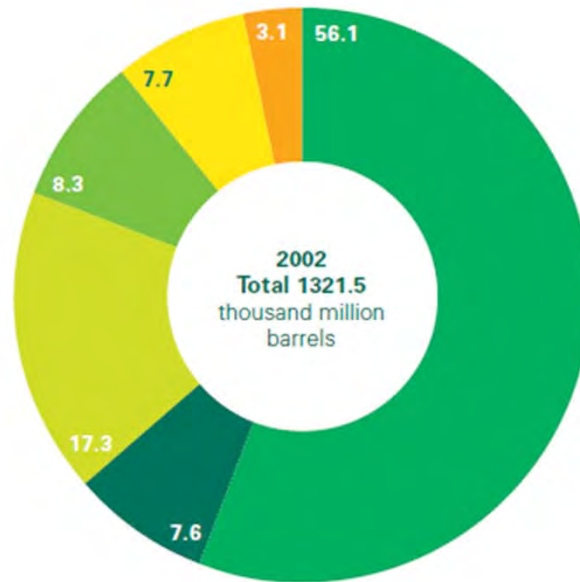
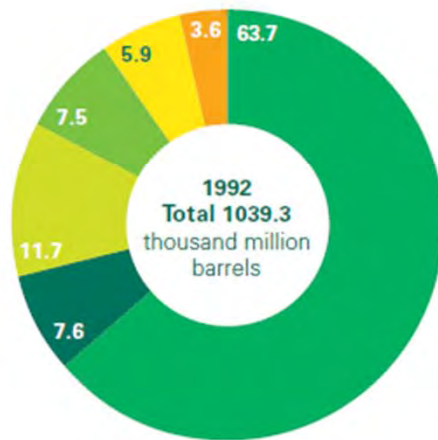
[c] calculated value

Updated 2011

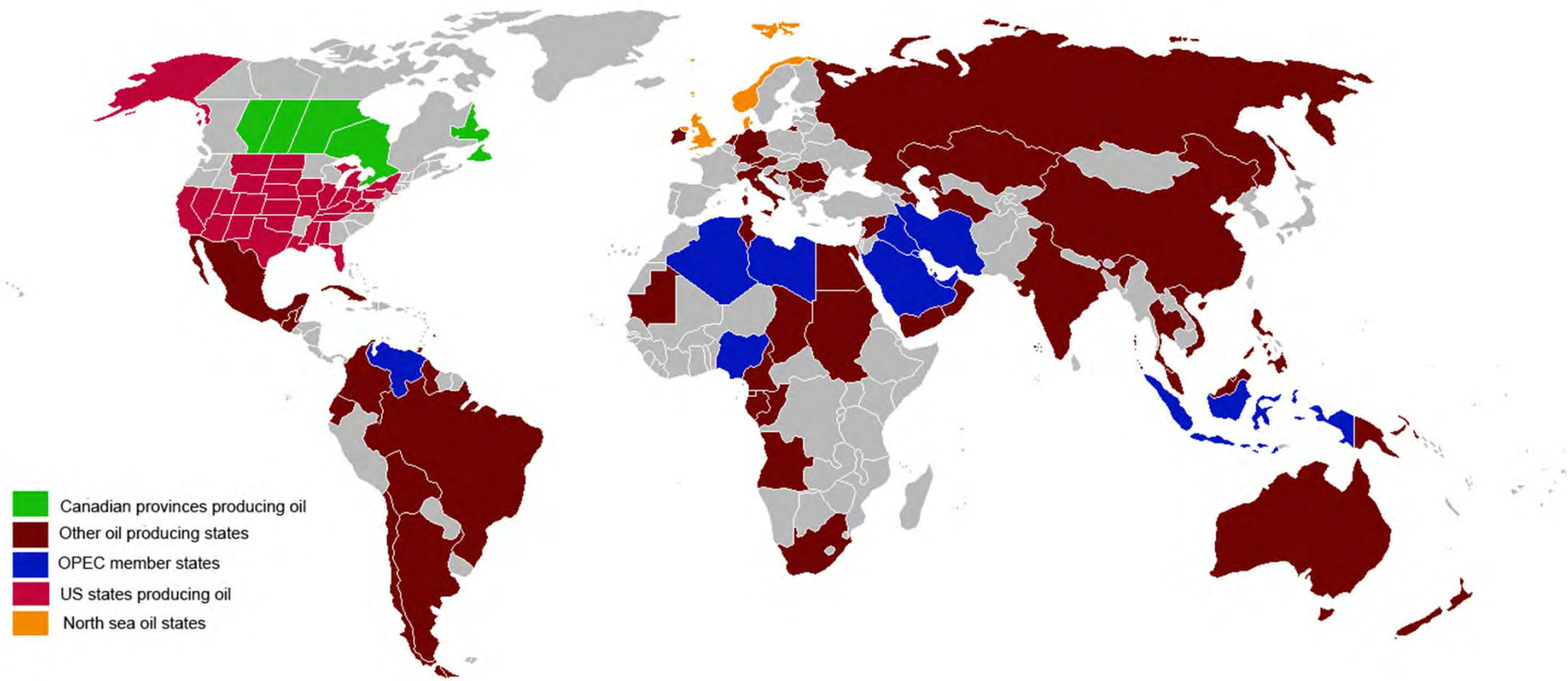
Source: ENI

Bizonyított kőolajkészletek

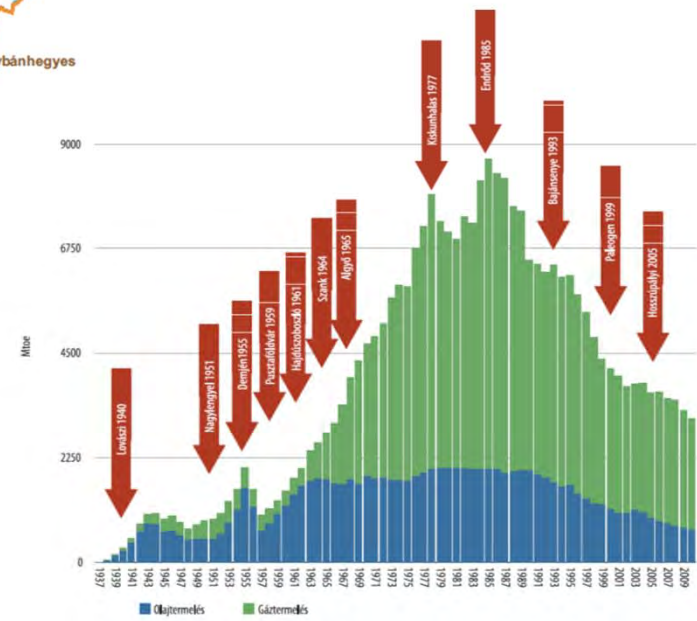
- Middle East
- S. & Cent. America
- North America
- Europe & Eurasia
- Africa
- Asia Pacific



Kőolajtermelő országok

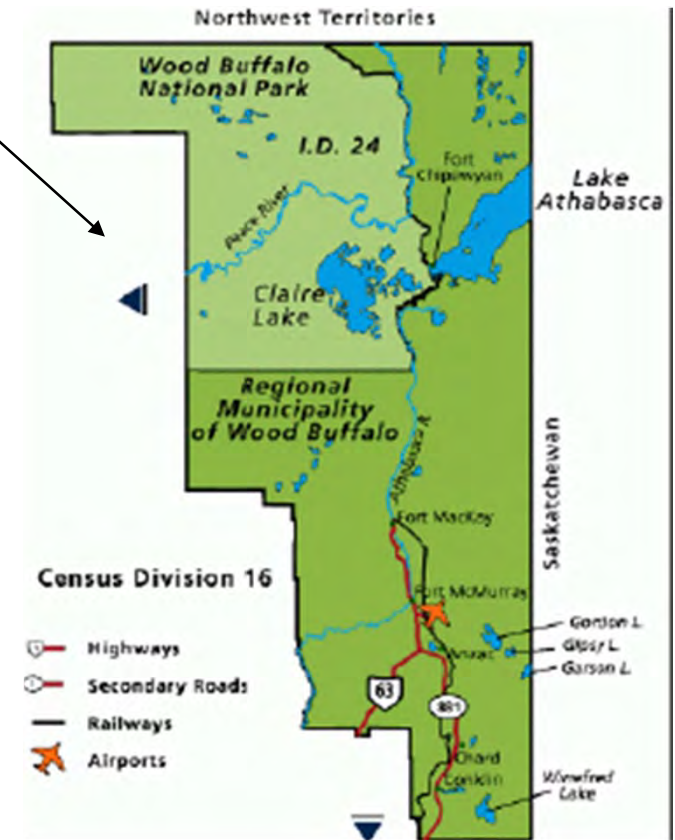


Kőolaj és földgáz kitermelés Magyarországon



Canadian oil sands: 1.7 trillion barrels

Venezuelan heavy crudes:
1.9 trillion barrels



- Kutatás: geológiai, fúrás
- Feltárás: fúrás
- Termelés:
 - elsődleges (saját nyomás hozza felszínre)
 - másodlagos (visszasajtott gáz vagy víz hozza fel)
- Előkészítés: víz és gáz elválasztás
- Tárolás:
 - fix fedelű tartályokban
 - úszó fedelű tartályokban
- Szállítás: csővezetéken, tartályhajókon, vasúti tartálykocsikban, tankautókon

Kőolajok kitermelése



Kőolaj szállítása

- Tengeri szállítás tankerekkel,
- Távvezetékes szállítás,
- Vasúti szállítás tartálykocsikkal,
- Közúti szállítás tartálykocsikkal,
- Uszályos szállítás.

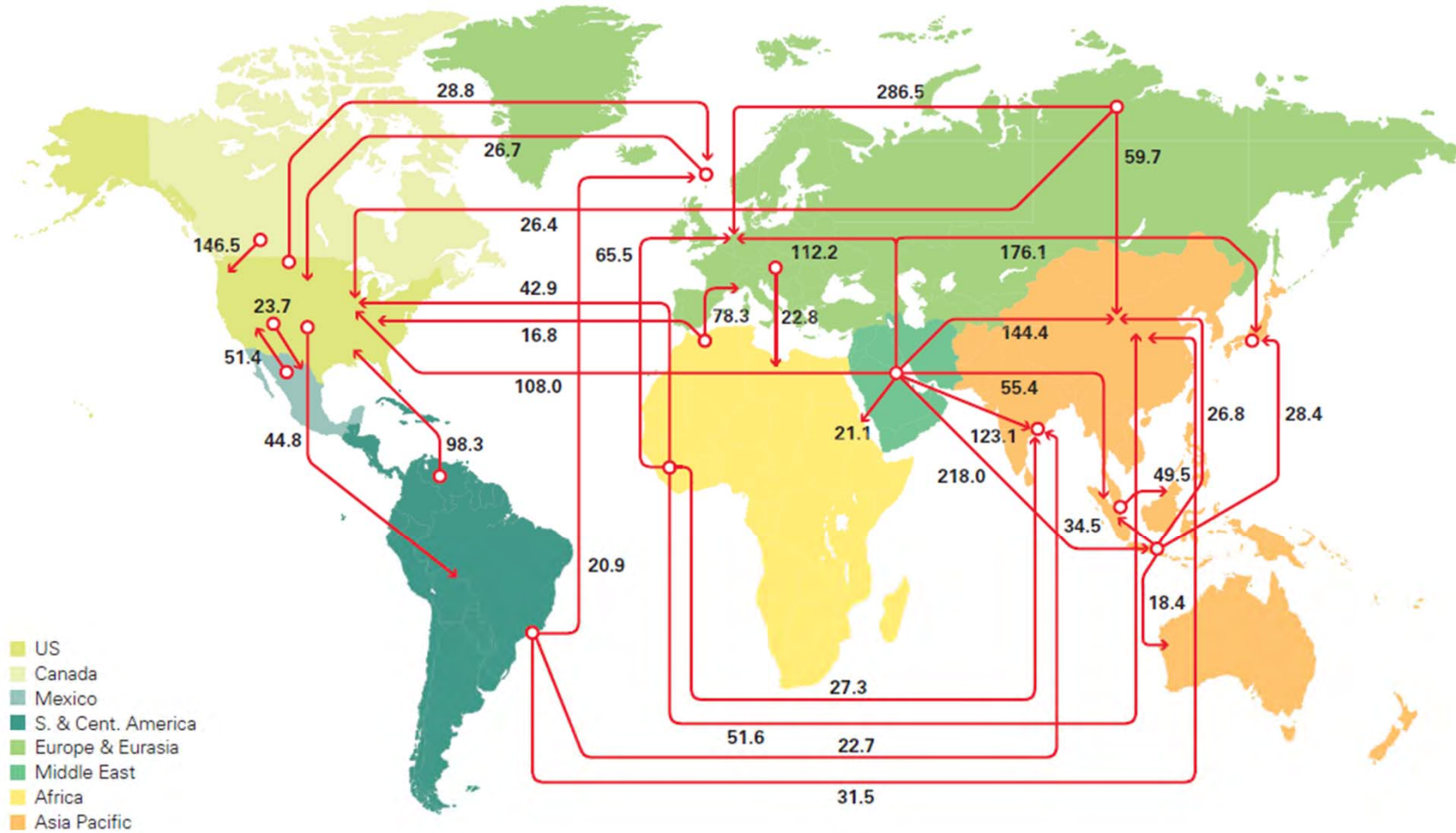


- A főgyűjtőkben az összegyűjtött kőolaj fogadása az oldott gázok leválasztása, víztelenítése és stabilizálása folyik
- Víztelenítéskor a vizet és a kőolajat választják szét (30-60°C) többnyire vegyszer hozzáadásával. A kőolaj stabilizálása a könnyű illékony komponensek leválasztását jelenti. Ezáltal a kőolaj szállíthatóvá válik és egyben alapanyagot nyerünk a gázfeldolgozóhoz.

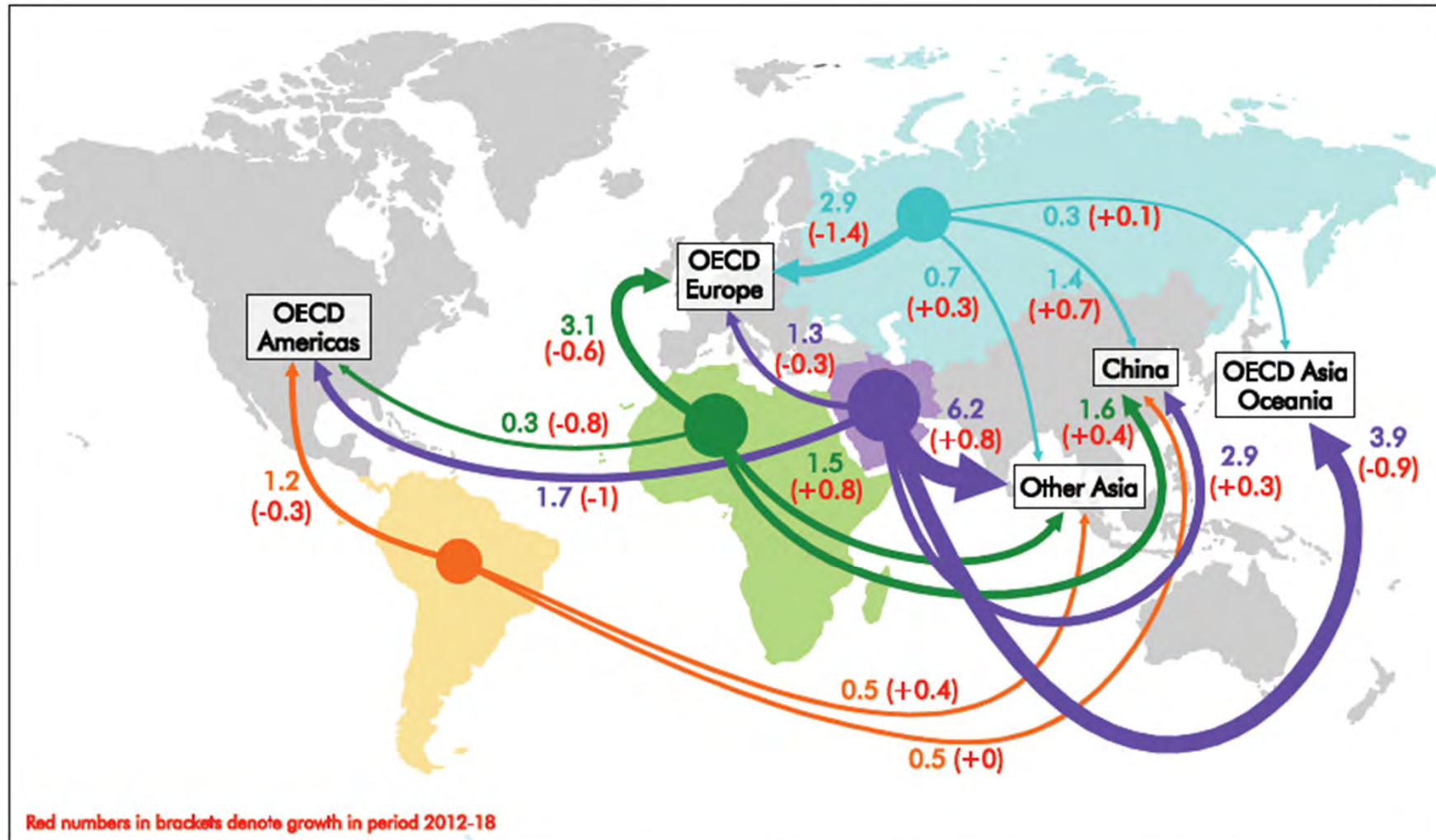


Kőolaj szállítási útvonalai

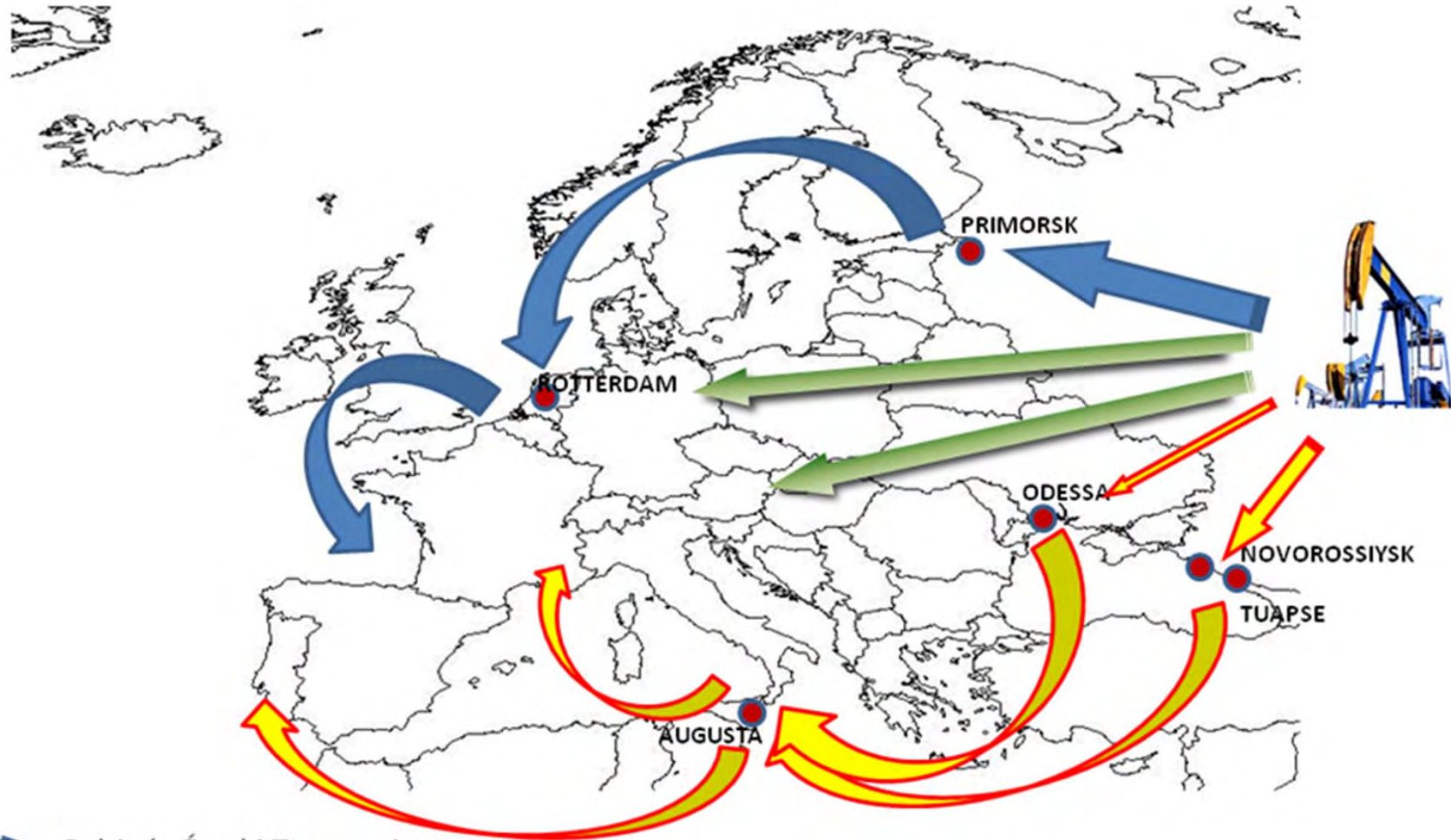
Major trade movements 2012
Trade flows worldwide (million tonnes)






Kőolaj szállítás 2012 vs. 2018.

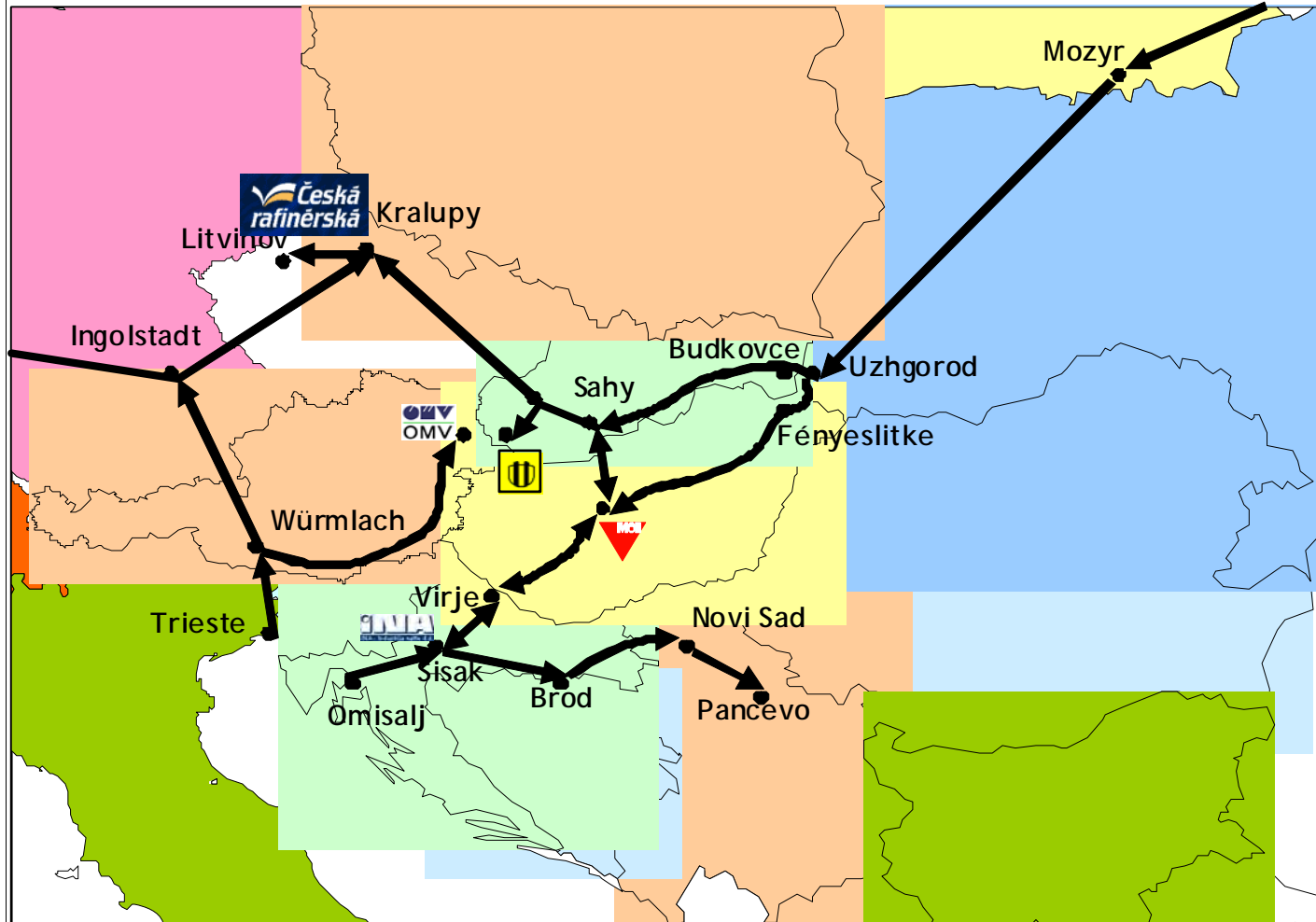


Az orosz kőolaj export 3 iránya Európában



-  Balti- és Északi Tenger piaca
-  Barátság kőolajvezeték északi és déli ága
-  Mediterrán piac

Térségünk kőolajjellátása



Mozyr – Uzhgorod
693 km 28 Mt/év

Uzhgorod - Sahy
316 km 22 Mt/év

Sahy – Bucany - Bratislava
159 km 10,4 Mt/év

Sahy – Bucany - Litvinov
529 km 9 Mt/év

Uzhgorod - Százhalombatta
312 km 7,9 Mt/év

Sahy – Százhalombatta
129 km 3,5 Mt/év

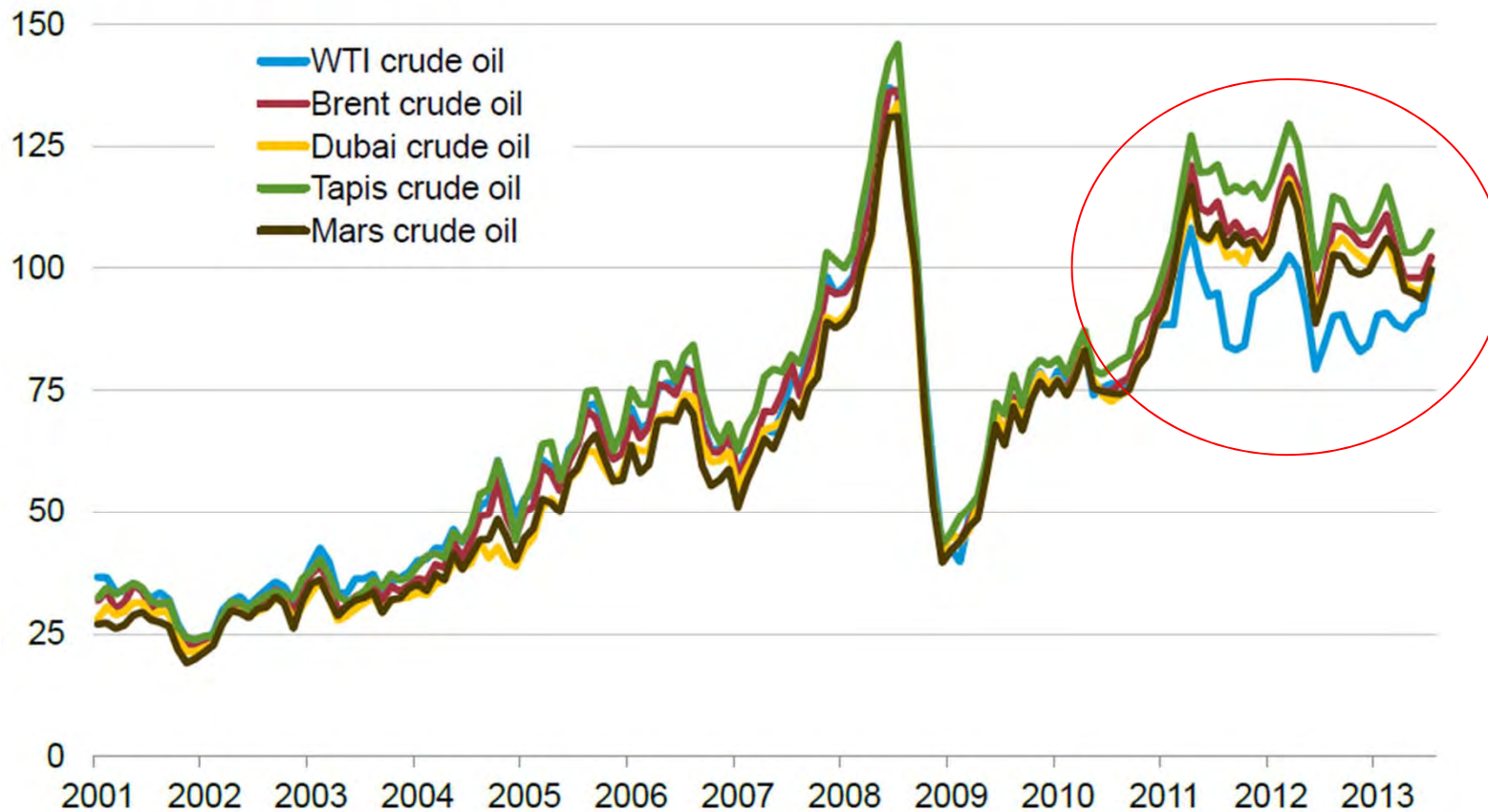
Százhalombatta - Sisak
215 km 6,9 Mt/év

Omisalj - Sisak
178 km 34 Mt/év

Sisak - Százhalombatta
323 km 10,0 Mt/év

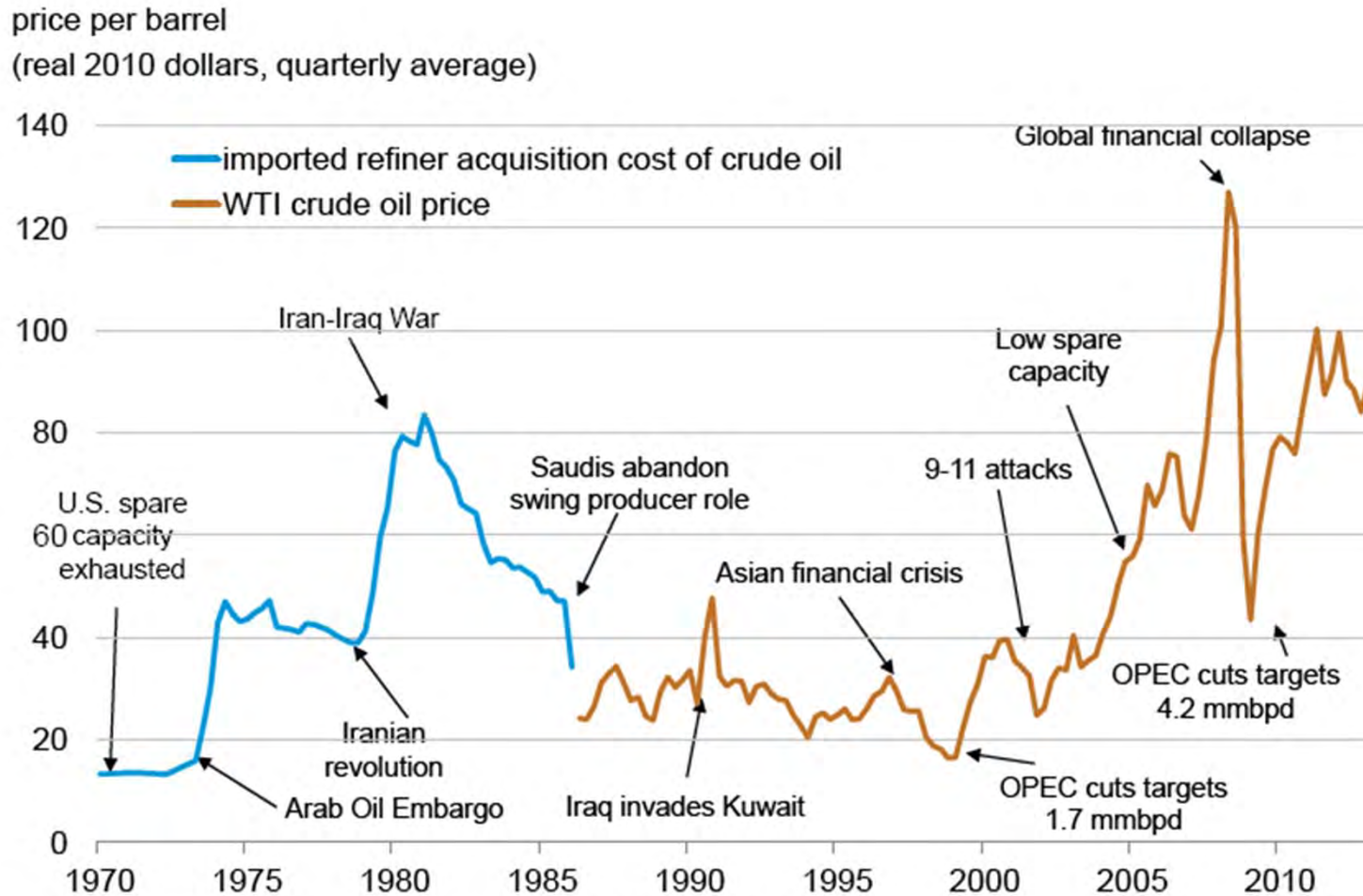
World oil prices move together due to arbitrage

dollars per barrel
real 2010 dollars, monthly average



Sources: Bloomberg, Thomson Reuters

IEA: „What drives crude oil prices?“,
US, Washington, August 6, 2013



Sources: U.S. Energy Information Administration, Thomson Reuters

A földgáz

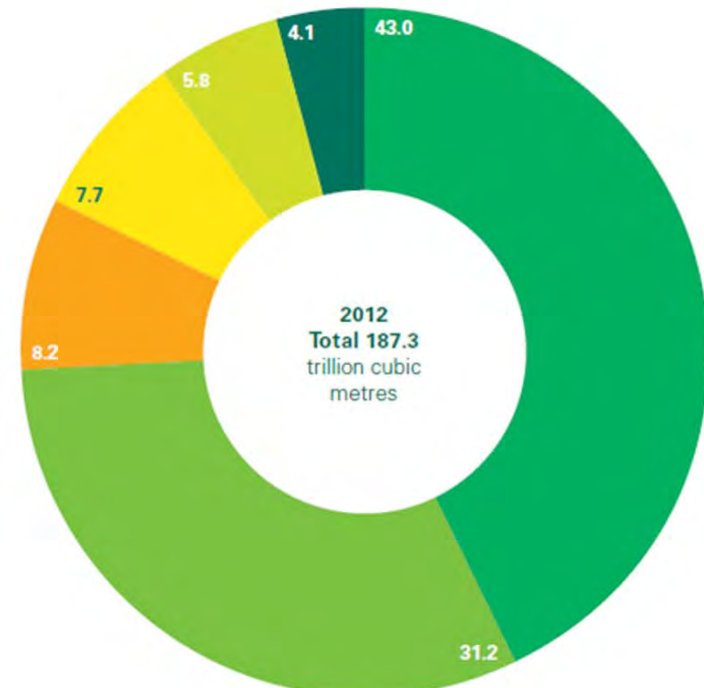
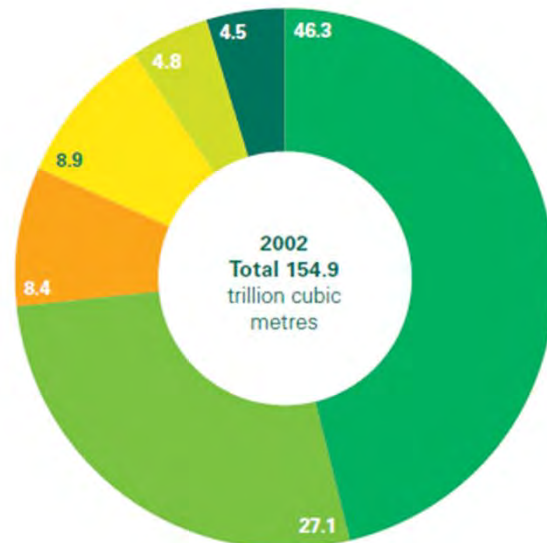
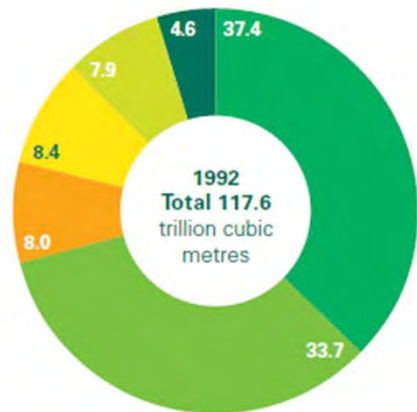


- Száraz és nedves földgáz
- Összetevők: metán, nehezebb szénhidrogének, nitrogén, széndioxid, hidrogén szulfid, hélium
- Kísérő gáz - kőolajhoz kötődik
- Földgáz - önálló lelőhelyen

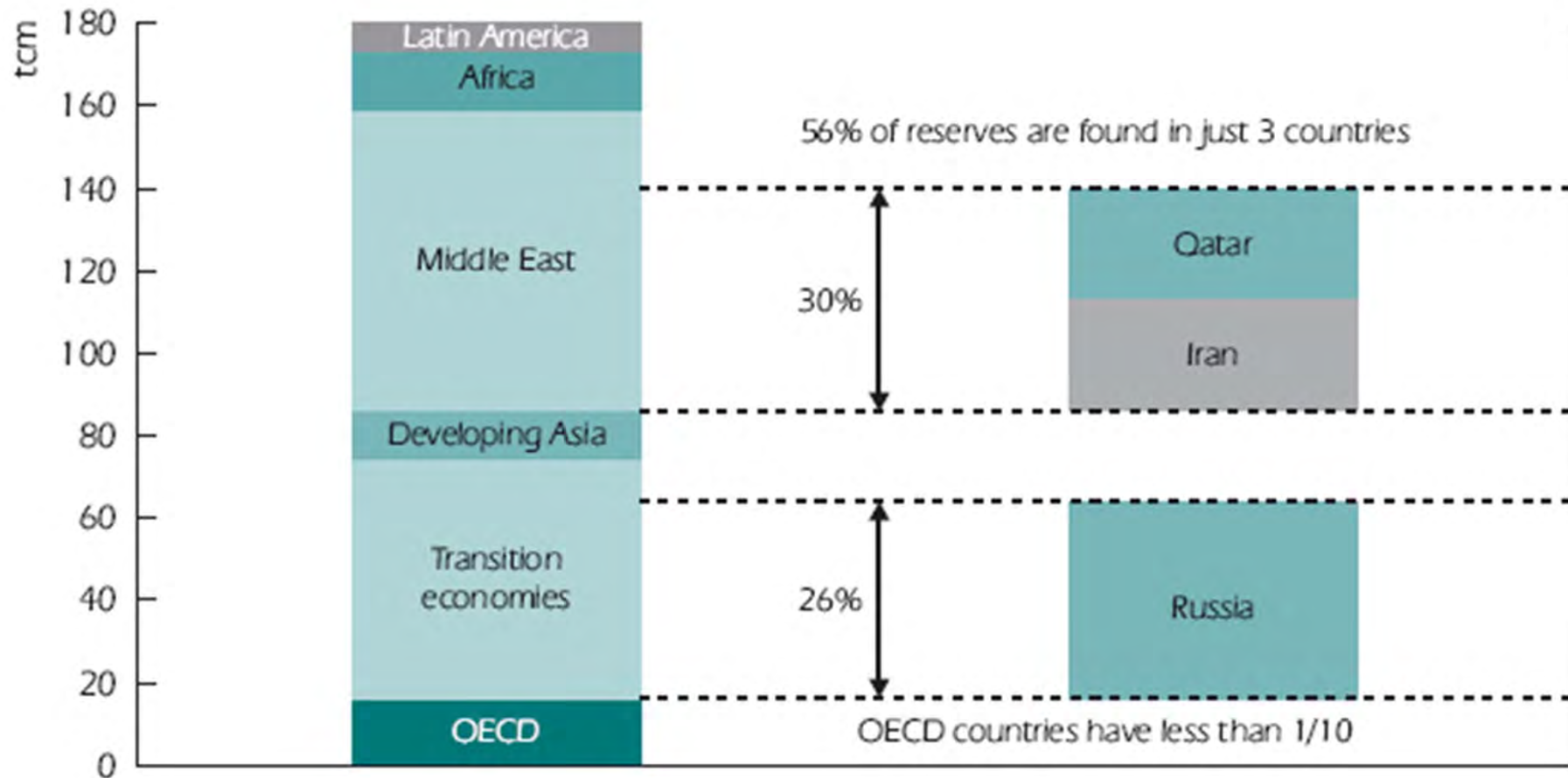
Metán	CH ₄	70-90%
Etán	C ₂ H ₆	0-20%
Propán	C ₃ H ₈	
Bután	C ₄ H ₁₀	
CO ₂	CO ₂	0-8%
Oxigén	O ₂	0-0.2%
Nitrogén	N ₂	0-5%
Hidrogén-szulfid	H ₂ S	0-5%
Nemesgázok	A, He, Ne, Xe	trace

Bizonyított földgázkészletek I.

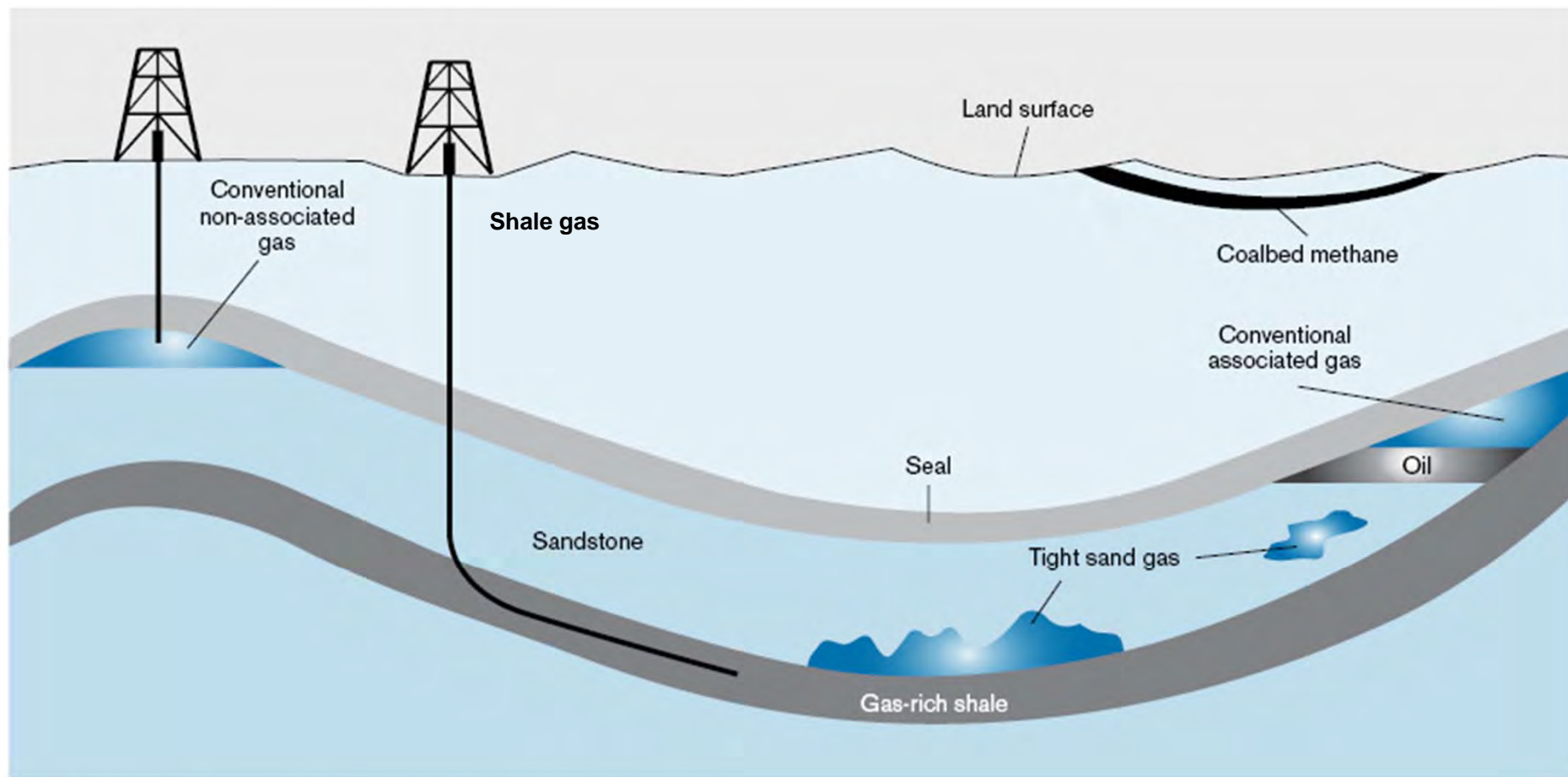
- Middle East
- Europe & Eurasia
- Asia Pacific
- Africa
- North America
- S. & Cent. America



Bizonyított földgázkészletek II.



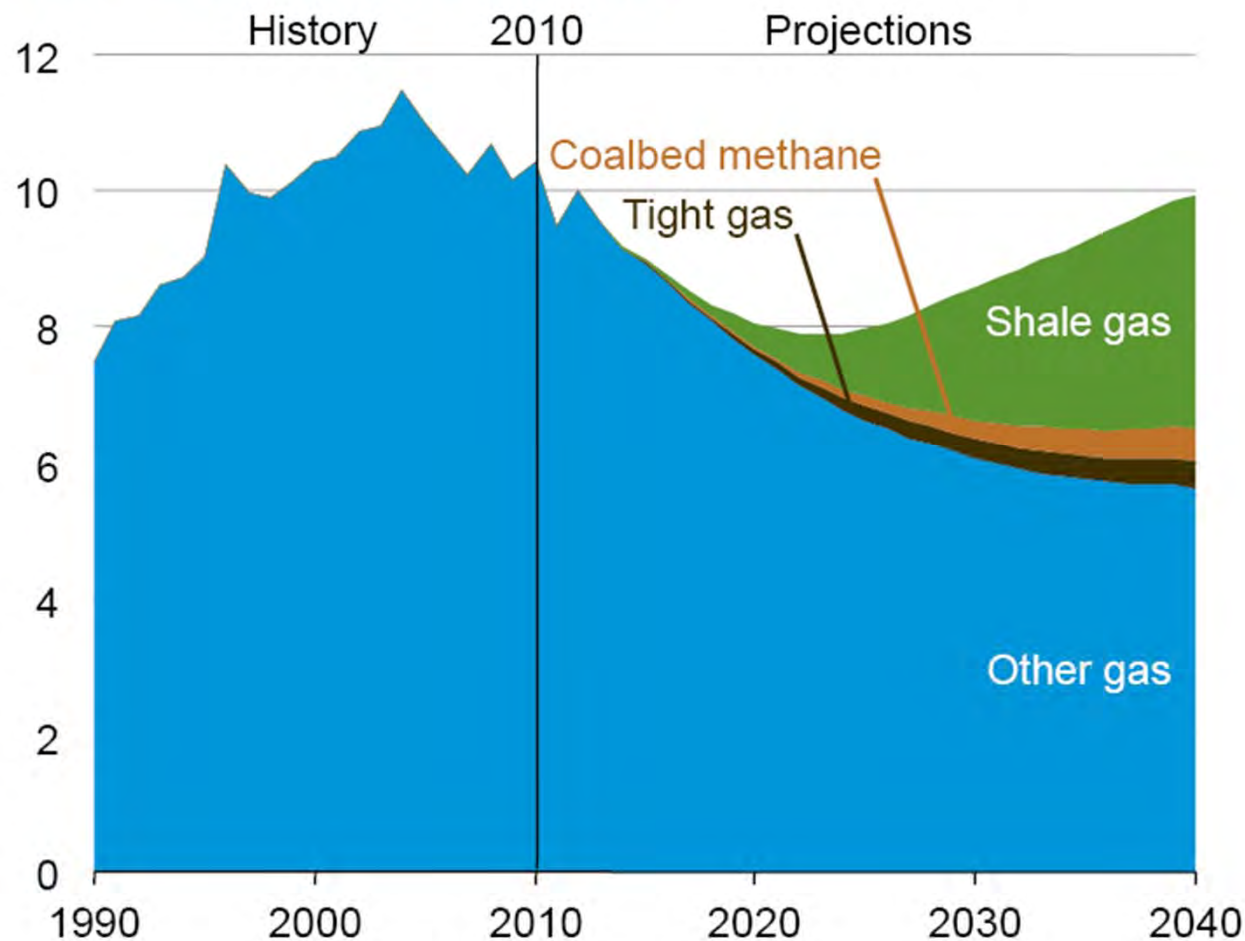
Földgáz előfordulási helyei



Source: US Energy Information Administration and US Geological Survey.

Földgáz termelés az OECD Európa tagállamaiban

1990-2040 (trillion cubic feet)



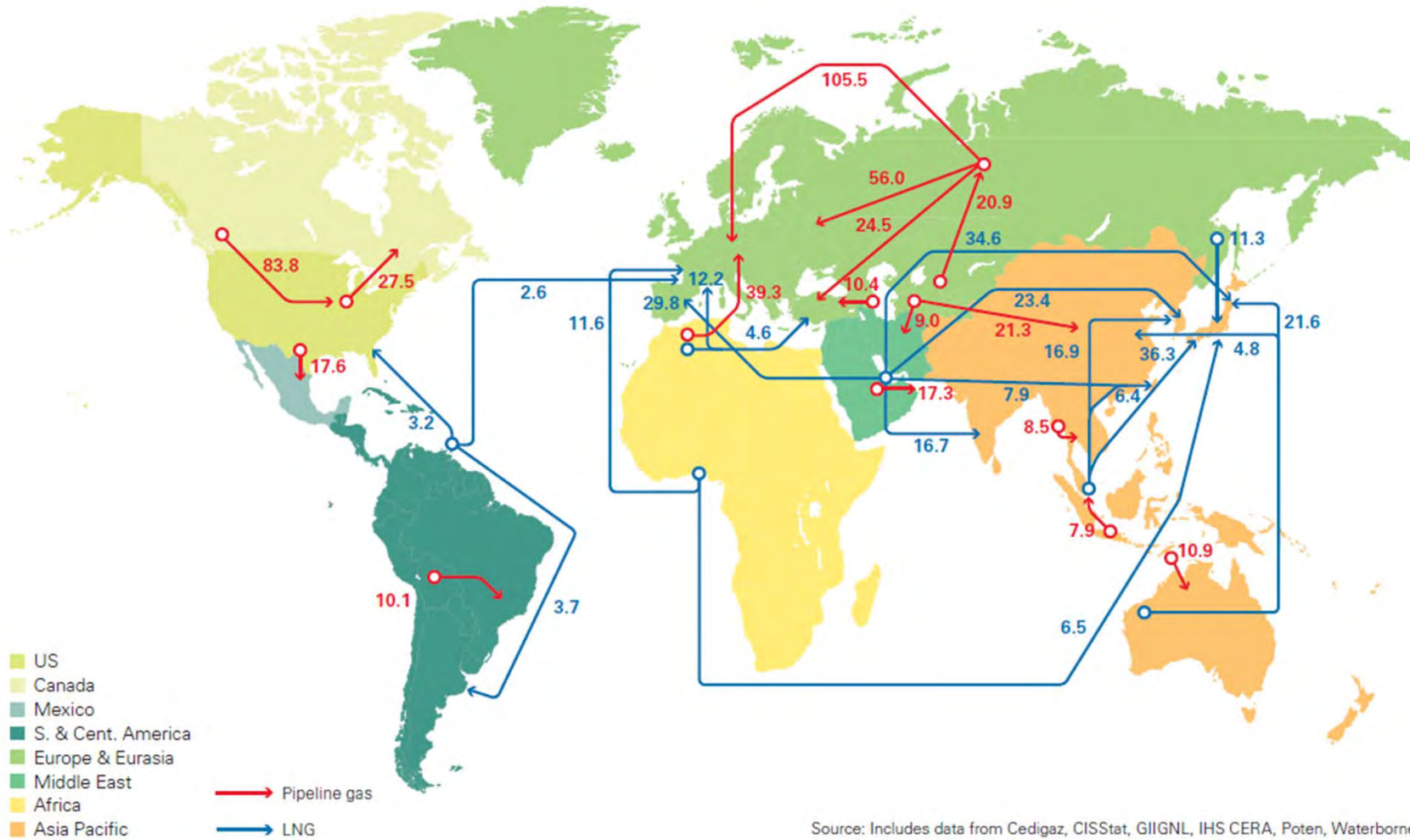
- Kutatás: geológiai, fúrás
- Feltárás: fúrás
- Termelés: elsődleges (saját nyomás hozza felszínre)
- Előkészítés: víz és magasabb forrpontú komponensek elválasztása
- Tárolás: föld alatti, kimerült gázmezőkbe visszajuttatva
- Szállítás: csővezetéken, tartályhajókon mélyhűtéssel



Földgáz szállítási útvonalai

Major trade movements 2012

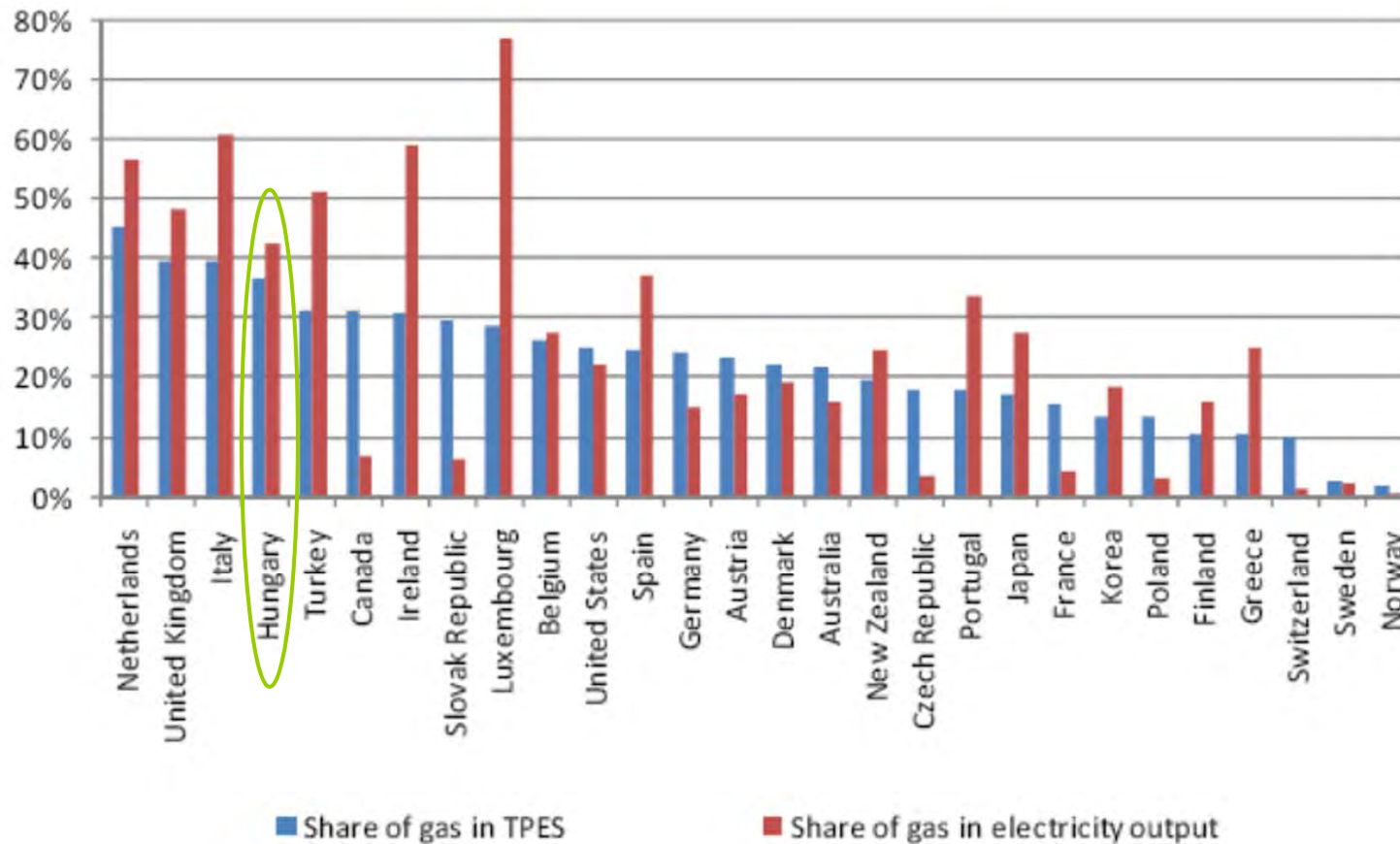
Trade flows worldwide (billion cubic metres)



Source: Includes data from Cedigaz, CISStat, GIIGNL, IHS CERA, Poten, Waterborne.

Földgáz felhasználás részaránya

Figure 2. Importance of natural gas in the energy mix of IEA member countries

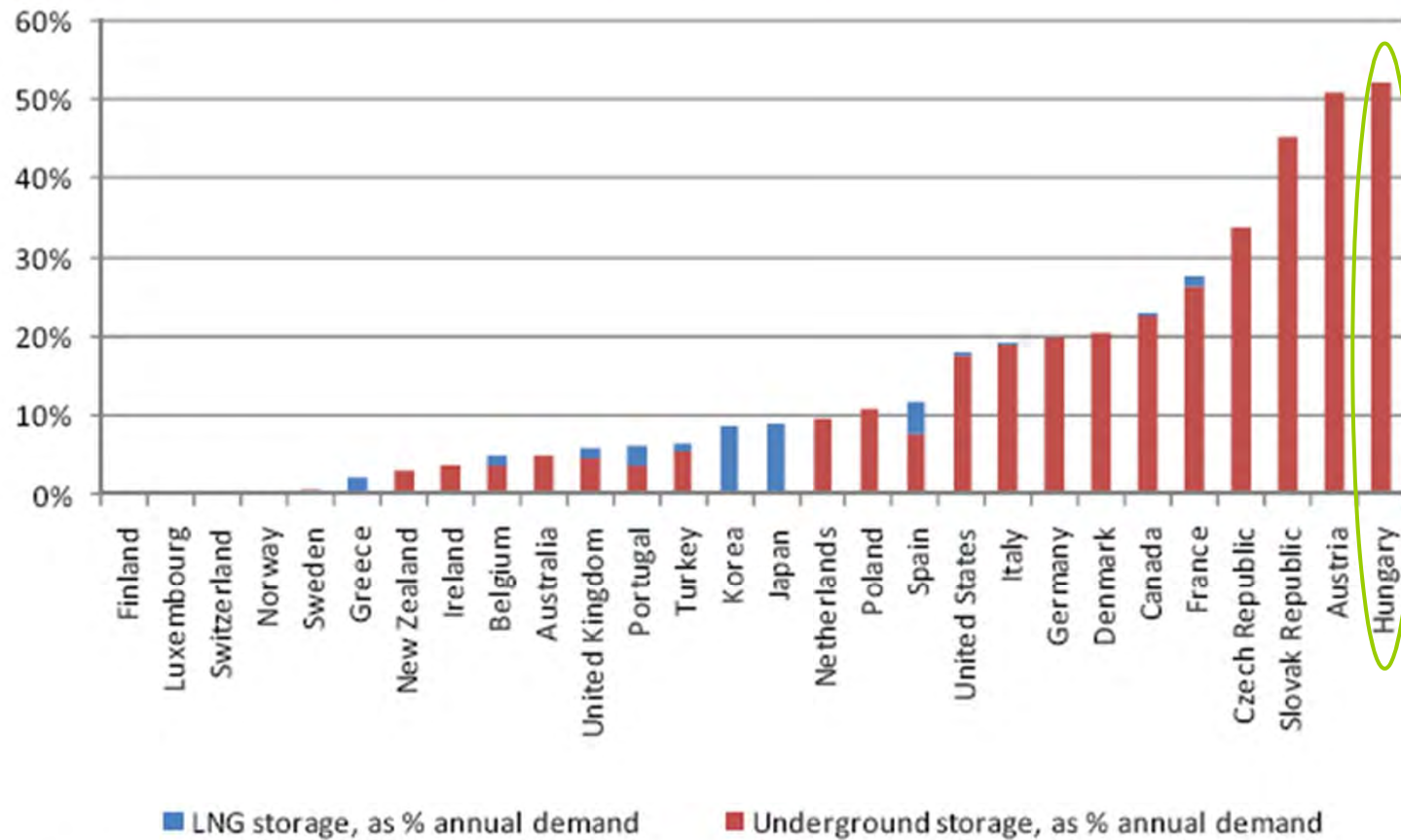


Source: IEA Monthly Gas Statistics.

TPES: total primer energy supply

Földgáz tárolási kapacitások

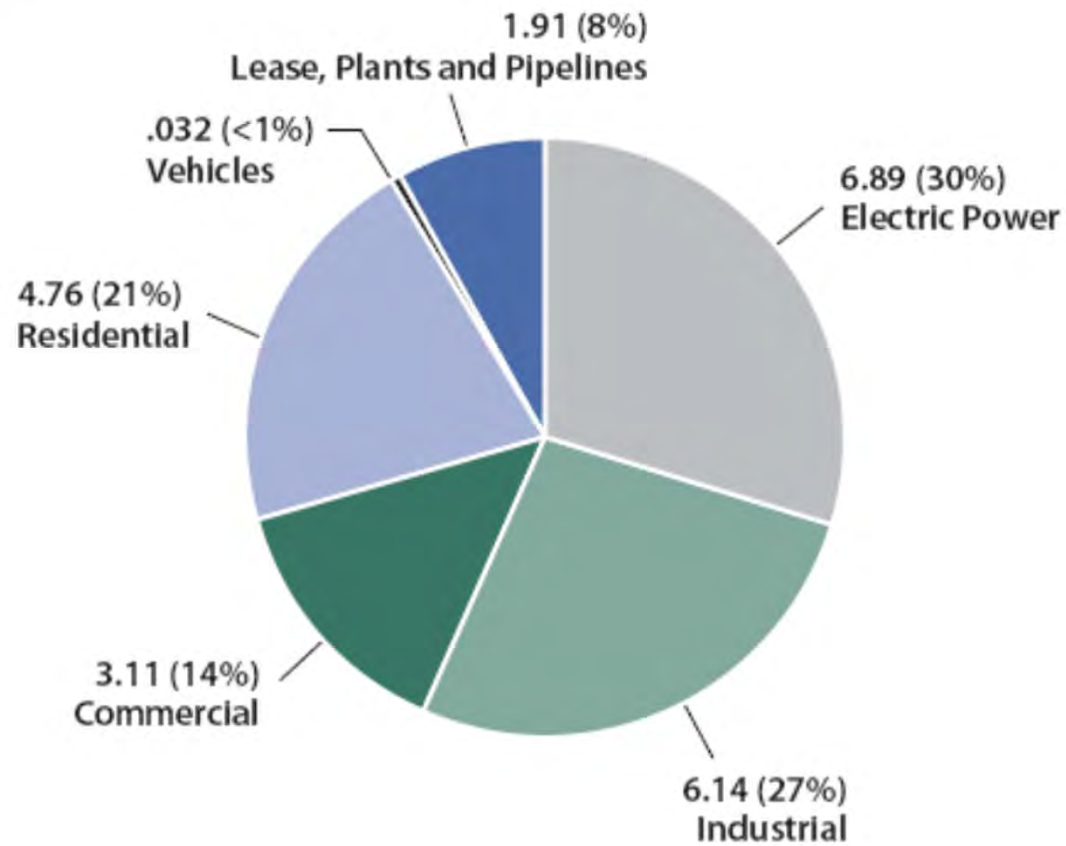
Figure 3. Storage capacities, as percentage of annual demand



Source: IEA Monthly Gas Statistics.

Földgáz felhasználása, trillion cubic feet

Net Total: 22.8

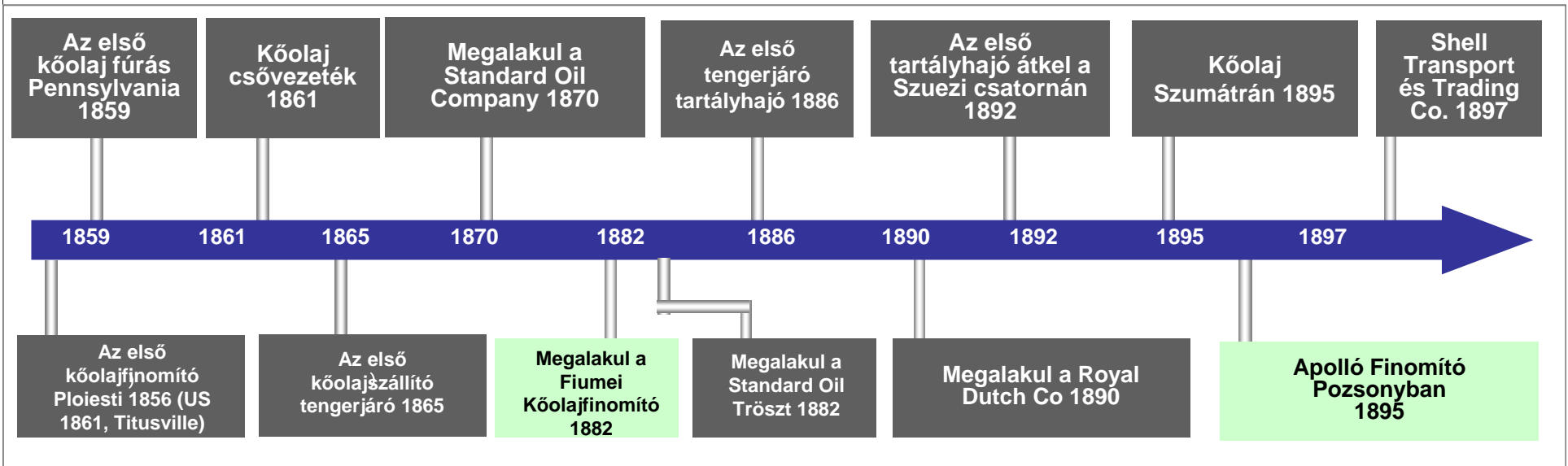


Source: EIA/Monthly Energy Review, March 2010

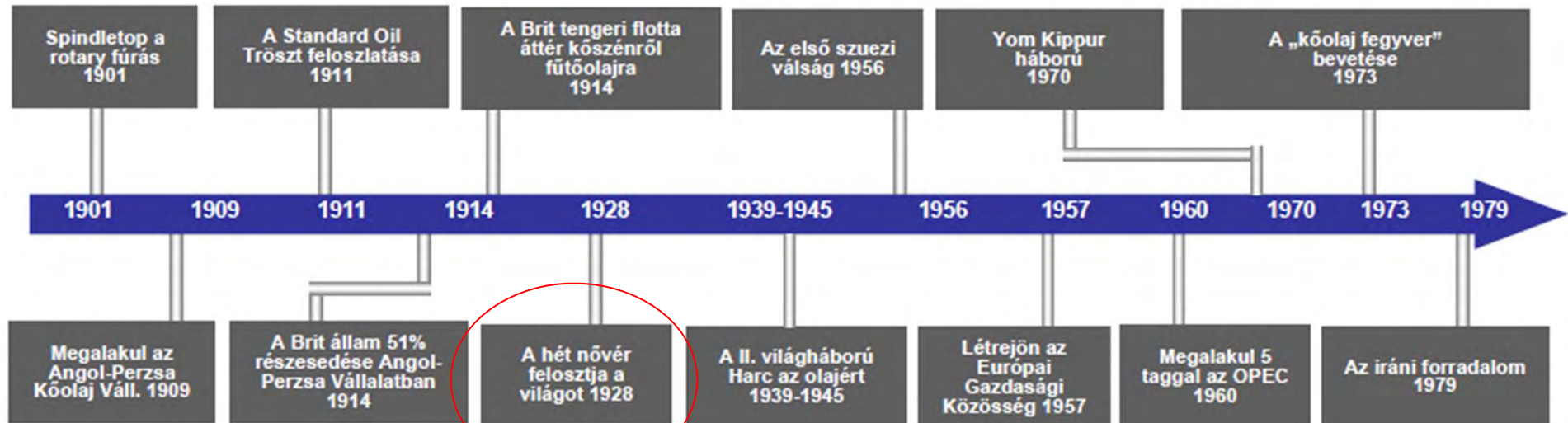
Kőolajipar rövid története



A kőolajipar rövid története I.



A kőolajipar rövid története II.



A kőolajipar rövid története Magyarországon

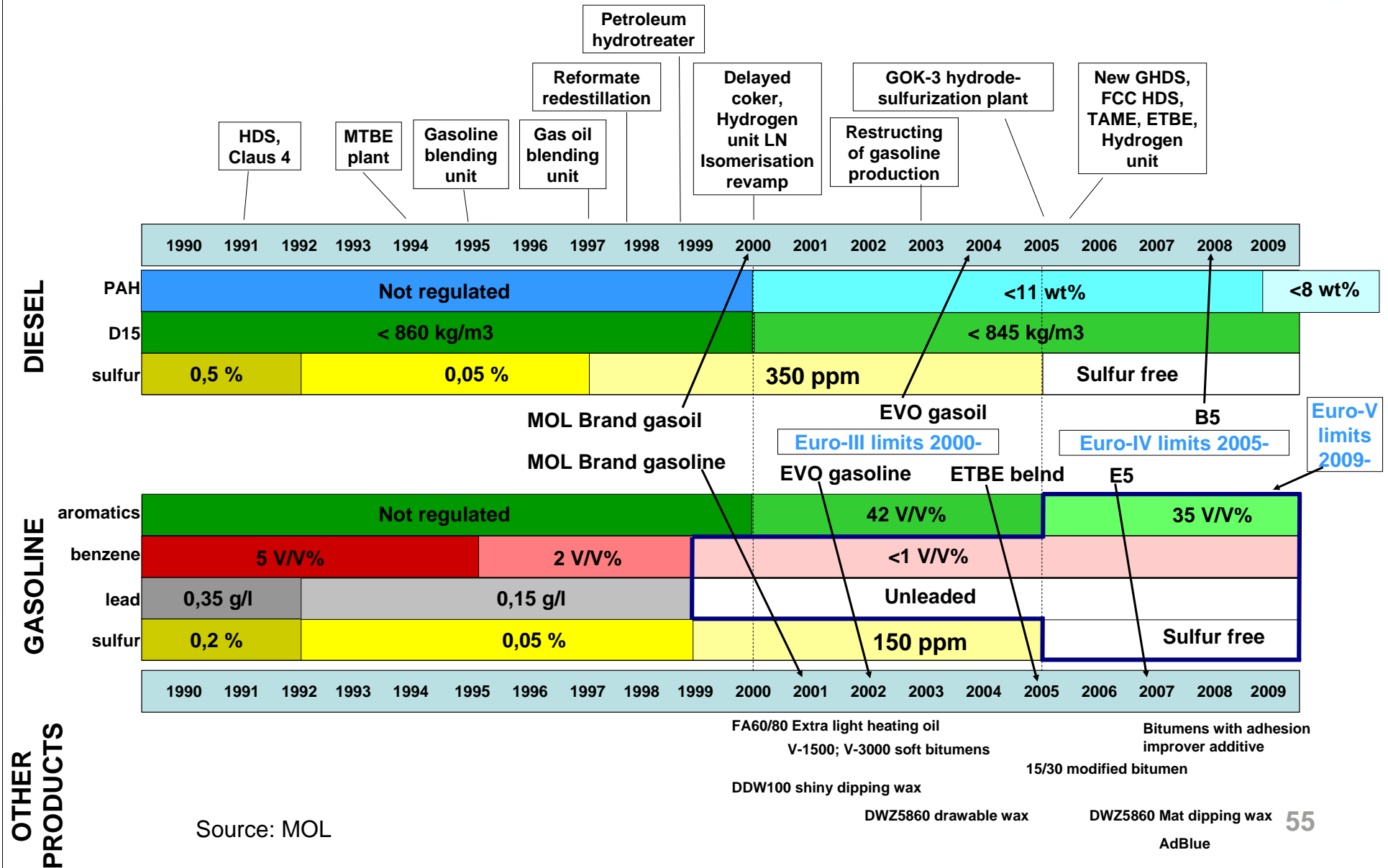
- 1860-as évek: megkezdődött a szénhidrogén bányászat (Erdély, Muraköz)
- 1882: Fiumei Kőolajfinomító megépítése
- 1914: 28 gyártelepen dogoztak fel kőolajat az országban
- 1918: 6 kőolajfinomító maradt a csonka ország területén
 - Zalaegerszeg, Nyírbogdány, Pét, Almásfüzitő, Csepel, Szőny
- 1930-as évek: hazai kőolajkitermelés megindulása
- 1948-49: kőolajipar államosítása
- 1950-60-as évek kapacitásnövelés a finomítóknban

Dunai Finomító

- 1961: földmunkák megkezdése
- 1965: AV1 üzem üzembe állása
- 1984: FCC üzem üzembe állása
- 2001: késleltetett kokszoló üzembe állása
- EU 2005 projekt



Új üzemek és felújítások a Dunai Finomítóban



Szénhidrogénipari technológiák megjelenése

	Technológia	Cél
1856	Atmoszférikus desztilláció	Petróleum (lámpaolaj) céltermék gyártás
1870	Vákuumdesztilláció	Kenőanyag, 1930-tól krakk alapanyag
1913	Termikus krakkolás	Motorbenzin hozam növelése
1930	Termikus reformálás	Motorbenzin, oktánszám növelése
1932	Hidrogénezés	Kéneltávolítás különböző termékekből
1932	Kokszolás	Benzingyártás
1933	Oldószeres finomítás	Kenőolaj viszkozitásának növelése
1935	Oldószeres paraffinmentesítés	Kenőolaj folyáspont javítása
1935	Katalitikus polimerizálás	Motorbenzin hozam növelése
1937	Katalitikus krakkolás	Benzinek oktánszám növelése
1939	Viszkozitástörés	Fűtőolajok viszkozitás-csökkentése
1940	Alkilezés	Benzin-hozam és oktánszám növelése
1940	Izomerizálás	Alkilező alapanyag előállítása, i-C4
1942	Fluid katalitikus krakkolás	Benzin oktánszám növelése
1950	Aszfalténmentesítés	Krakk alapanyag előállítása
1952	Katalitikus reformálás	Benzin oktánszám növelés, aromásgyártás
1954	Hidrogénező kéneltávolítás	Kéneltávolítás párlatokból
1957	Katalitikus izomerizálás	i-C5, benzin oktánszám növelés
1960	Hidrokrakkolás	Minőségjavítás, fehéráru gyártás,
1974	Katalitikus paraffinmentesítés	Dízel zavarosodási pont javítása
1975	Maradék hidrokrakkolás	Desztillátum/fehéráru hozam növelése

- Lámpaolaj igények
- Villamosság elterjedése
- Motorizáció kezdetei
- 1914 – a Brit tengeri flotta áttér a kőszénről a fűtőolaj tüzelésre
- I. világháború
- Motorizáció elterjedése
- Kőolaj kutatási módszerek fejlődése
- II. világháború
- Gazdasági fejlődés, jólét növekedése, növekvő energia igény
- Autóipar fejlődése
- Alapanyag források kimerülése ?

Köszönjük a figyelmet!

ahollo@mol.hu

mkrar@mol.hu

OECD tagállamok

OECD: Organisation for Economic Co-operation and Development
(Gazdasági Együttműködési és Fejlesztési Szervezet)



Sötétkép színnel jelöltek: alapító országok