

Földgázipari káros emisszió mérésére, optimalizálására alkalmas műszerek fejlesztése

PhD értekezés tézisei

HANYECZ VERONIKA

témavezető:

DR. MOHÁCSI ÁRPÁD, tudományos főmunkatárs
MTA-SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoport



**Környezettudományi Doktori Iskola
Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem**

**2013
Szeged**

Bevezetés

Az ipari folyamatok környezetvédelmi célú optimalizálása az integrált környezetpolitika részeként egyre inkább előtérbe kerül. Míg régebben az optimalizálásnál az elsődleges szempont a gazdaságosság volt, addig napjainkban a környezetvédelem is számottevő súllyal bír.

A Szegedi Tudományegyetem Fotoakusztikus Kutatócsoportja már évek óta sikeres együttműködést folytat a MOL Nyrt.-vel. A dolgozatomban bemutatott két műszert is felkérésükre fejlesztettük. A két műszer két teljesen különböző alkalmazásra készült, azonban mindkét esetben a cél egy adott folyamat optimalizálása volt, elsősorban környezetvédelmi szempontból.

Az egyik esetben egy hidrogénezési kísérlet végtermékének analízisére alkalmas műszer fejlesztése volt a feladat. A hidrogénezés célja, hogy hulladék szénhidrogéneket hasznosíthatóvá alakítsanak, vagyis nagy szénatomszámú molekulák létrehozása; melléktermékként azonban kis molekulák (szén-dioxid, szén-monoxid, metán és vízgőz) is keletkeznek. Ezek előállítását nem kívánatos, mivel legtöbbjük nem hasznosítható, emellett egy részük üvegházgáz. A metán éghető, azonban keletkezése nagyon hidrogénfogyasztó folyamat, ami nem gazdaságos. A hidrogénezés paraméterei (nyomás, hőmérséklet, stb.) változtathatók, és a végtermék analízisével optimalizálhatóvá válik a folyamat. A cél érdekében elegendő a melléktermékként keletkező anyagok koncentrációjának folyamatos nyomon követése.

A másik esetben olyan műszer fejlesztése volt a feladat, melynek segítségével a földgáz-előkészítési folyamatokban használt glikolregenerálók benzol- és toluolemissziója meghatározható. A kitermelt földgáz $\mu\text{g/l}$ - mg/l nagyságrendben tartalmaz BTEX-et (benzol, toluol, etil-benzol, xilol; melyek közül a benzol és a toluol mennyisége többszöröse a másik kettőének). A földgáz-előkészítés részeként a MOL telephelyein alkalmazott egyik technológiai folyamatban a nyers gázt monoetilén-glikollal érintkeztetik, ami a -5°C -ra lehűtött gázban hidrátosodás gátlóként funkcionál. A folyamat végén szárított gáz távozik. A beporlasztott tömény glikol híg (vizes) glikolként távozik, majd a glikolregenerálóba kerül, ahol felmelegítik $\sim 110^\circ\text{C}$ -ra, és így a víz egy részét kiforralják belőle. A gőz egy része kicsapódva hulladékgyűjtőbe kerül, a maradék a légkörbe távozik. A glikolban jól oldódnak az aromás vegyületek, azonban forraláskor nagy részük gőzfázisba jut, és mivel illékonyak, ezért döntő hányaduk a légkörbe kerül.

Ennek az emisszióknak a mérése a cél. Erre standard eljárás nincs, egyik lehetséges megoldás az ARL („atmospheric rich/lean glycol”) módszer alkalmazása, vagyis amikor a híg és tömény glikol tömegáramát és benzol/toluol tartalmát mérjük, és ebből számoljuk az emissziót. Amennyiben nemcsak a glikolok, hanem a gázok benzol- és toluolkoncentrációját is meghatározzuk, úgy az egész földgáz-előkészítési folyamat hatékonyságáról kaphatunk információkat.

Célkitűzés

Célul tűztem ki egy olyan műszer kifejlesztését, amely képes hidrogén vivőgázban 0,05 V/V% kimutatási határral metán-, szénmonoxid-, és széndioxid-, valamint 0,01 V/V% kimutatási határral vízgőz-koncentrációt meghatározni folyamatos üzemmódban.

Továbbá célul tűztem ki egy olyan műszer kifejlesztését, amely képes folyadék- és gázmintákban benzol- és toluolkoncentrációt kvázi folyamatosan meghatározni robbanásveszélyes környezetben.

Részcélok:

- a szelektív mérési elv kiválasztása, kipróbálása, a mérés paramétereinek optimalizálása;
- a prototípus elkészítése, kalibrációja és terepi alkalmazhatóságának bizonyítása;
- a prototípus felmerülő problémáinak megoldása;
- emisszió számolása a műszer által szolgáltatott adatok alapján.

Alkalmazott módszerek

1. Fotoakusztikus spektroszkópia

A fotoakusztikus spektroszkópia alapjelensége a következő: ha egy mintát megfelelő frekvencián modulált fényel megvilágítunk, és a minta a fény egy részét elnyeli, akkor a minta a fény („foto”) modulációs frekvenciájának megfelelő frekvenciájú hangot („akusztik”) bocsát ki. A jelenség magyarázata a következő: a minta az adott hullámhosszú fényt elnyeli, majd a fény megszűnése után a többletenergiát hő formájában leadja. A környezetbe leadott hő tágulást, nyomásnövekedést okoz. Mivel a gerjesztés periodikus, ezért az energialeadás és így a nyomásváltozás is periodikus, vagyis hang keletkezik.

Egy gázokban történő mérésre alkalmas fotoakusztikus mérőberendezés általában tartalmaz egy fotoakusztikus kamrát, ahol maga a jelenség lejátszódik. Ezen kívül szükséges egy lehetőleg keskeny sáv szélességű, stabil fényteljesítményű, modulálható fényforrás. A hangot mikrofonnal detektáljuk. A mérőrendszerek szerves része az elektronikai egység is, mely a lézert vezérli, valamint a keletkező jelet feldolgozza, lock-in technika segítségével.

2. Gázkromatográfia

A gázkromatográfia egy elválasztási módszer, amely a komponensek két, egy álló és egy mozgó fázis (vivőgáz) közötti dinamikus megoszlásán alapul. Azok a komponensek, melyek jobban kötődnek az állófázishoz, hosszabb idő alatt jutnak át a rendszeren, mint amelyek kevésbé; így az állófázist tartalmazó oszlop végére a komponensek időben szétválnak. Ha az oszlop végére egy detektort helyezünk, és a detektor jelét időben ábrázoljuk, akkor a szétválasztott komponenseket reprezentáló csúcissorozatot kapunk, melyet kromatogramnak nevezünk. A csúcs (görbe) alatti terület arányos a komponens koncentrációjával.

Új tudományos eredmények

I. Nagy koncentrációban hidrogént tartalmazó gázban metán, vízgőz, szén-dioxid és szén-monoxid koncentrációjának meghatározására alkalmas fotoakusztikus műszer fejlesztése

A Fotoakusztikus Kutatócsoport által általánosan használt fotoakusztikus kamrák helyett új kamrát kellett tervezni, mivel a nagy hidrogéntartalom miatt a hang terjedési sebessége megnőtt a levegőben/nitrogénben/földgázban mérthez képest. A multikomponens analízist két diódalézer alkalmazásával oldottam meg.

Ugyancsak a nagy hidrogéntartalom miatt már kis mértékű gázösszetétel-változás is nagy mértékben megváltoztatja a hang terjedési sebességét, ami a műszer válaszjelére, valamint a diódalézer működésére is hatással van.

1. Nagy koncentrációban (>80%) hidrogént tartalmazó, széles tartományban változó összetételű gázban multikomponens analízisre alkalmas fotoakusztikus mérőműszert fejlesztettem. Kidolgoztam egy módszert, mellyel az olyan mérések is kiértékelhetők, ahol a gázösszetétel-változás miatt nagy mértékben változik a mérési frekvencia is. Az általam javasolt eljárás alapja az, hogy az egyes rezonátorokban mért jeleket az adott rezonátor átviteli függvényével normáljuk [1].

Az egyik diódalézer hangolási tartományán a metánnak, a vízgőznek valamint a nagyobb szénatomszámú szénhidrogéneknek van elnyelése, míg a másikon a szén-monoxidnak és a szén-dioxidnak. Az összes mérendő komponenshez kiválasztottam a mérési hullámhosszakot.

A rendszer kalibrációjához különböző összetételű gázkeverékeket állítottam elő, melyek 0-5 V/V% metánt, szén-monoxidot, szén-dioxidot és etánt/propánt tartalmaztak hidrogén vivőgázban. A vízgőztartalmat a hidrogén harmatpontjának pontos beállításával szabályoztam.

A rendszert kalibráltam úgy, hogy a mikrofon közvetlenül érintkezett a mérendő gázkeverékkel, illetve úgy is, hogy egy rozsdamentes acélmembránnal választottam el. A hosszú távú stabilitás szempontjából a membrános elrendezés bizonyult megfelelőnek.

2. A multikomponens analízisre alkalmas fotoakusztikus műszert minden mérendő komponensre kalibráltam. A metán, a vízgőz és a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének esetében spektrális keresztérzékenységet tapasztaltam, amit három

hullámhosszon történő méréssel küszöböltem ki. A legkisebb kimutatható koncentráció szén-monoxidra 0,13 V/V%, szén-dioxidra 0,16 V/V%, metánra 0,06 V/V%, vízgőzre $3 \cdot 10^{-3}$ V/V%, a nagyobb szénatomszámú szénhidrogének frakciójára 0,09 V/V% volt. A műszer ipari körülmények közötti alkalmazhatóságát gázkromatográffal végzett párhuzamos méréssel igazoltam [1].

II. A földgázszerű technológiában használt glikolregenerálók benzol- és toluolemissziójának meghatározása

A kutatócsoport korábbi munkái, valamint az előzetes mérési eredményeim mutatták, hogy pusztán spektroszkópiai úton a benzol, a toluol és az egyéb földgázalkotók nem különböztethetők meg a közeli infravörös tartományban elérhető diódalézerek hangolási tartományán (2-3 nm), ezért az elválasztást kromatográfiásan végeztem. A kutatócsoport által használt fotoakusztikus rendszerek gázanalízisre alkalmasak, ezért a glikolminták mérésénél a mérendő komponenseket gázfázisba juttattam. A minta pillanatszerű kolonnára adagolása adszorbens használatával történt.

A mérés paramétereit (adszorber termodeszorpciós hőmérséklete, kolonna hőmérséklete, vivőgáz térfogatárama) optimalizáltam. Az emisszió meghatározásához szükséges mérési pontossággal rendelkező kísérleti elrendezést terveztem.

3. Kifejlesztettem egy mérési eljárást, mellyel szelektíven mérhető földgáz- és monoetilén-glikol-minták benzol- és toluoltartalma 5-1000 µg/l, illetve 5-500 mg/l koncentráció-tartományban. Az elrendezés lényegében egy kétfázisú gázkromatográf, melyben vivőgázként nitrogént, mintavételhez Carbotrap adszorbenst, megosztófázisként Chromosorb hordozóra felvitt bis-metoxi-etil-adipátot alkalmaztam. A detektálás fotoakusztikus spektroszkópiával történt. Glikolminták esetén a mérendő komponenseket gázfázisba vittem ismert térfogatú folyadékmintán inert gáz átbuborékolatásával [2].

A mérési eljárás alapján megépített prototípust kalibráltam mind gázban, mind glikolban benzolra és toluolra. Gáz esetén a földgáz- vagy nitrogénminta térfogata 1 l volt, mellyel adott mennyiségű benzolt/toluolt mostam az adszorberre. Glikol esetében a mintatérfogat 1,5 ml, melyet kb. 0,5 l, lépésről lépésre növekvő benzol/toluol tartalmú törzsoldatból mintavételezett a rendszer.

4. A 3. tézispontban bemutatott mérési eljárás alapján megépített, teljesen automatikus működésű prototípust kalibráltam mind földgázban, mind monoetilén-glikolban benzolra és toluolra. Megállapítottam, hogy az érzékenység független attól, hogy nitrogén, levegő, vagy földgáz juttatja az adszorberre a mérendő komponenseket. Legkisebb kimutatható koncentrációnak gáz esetében benzolra 2,5 µg/l, toluolra 4 µg/l adódott; míg glikolban 1,5 mg/l, illetve 3 mg/l. A műszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát a MOL Nyrt. telephelyén történt méréssel bizonyítottam [2].

A gázmintavétel a prototípusnál tömegáramlás-szabályozóval történt, melynek működése azonban gázösszetétel-függő. Mivel a vizsgált földgáz összetétele változhat, ezért a gázminta térfogata nem volt állandó, ami szükséges feltétele a pontos mérésnek. Egy dugattyús mintavevő pumpa használatával a gázminta térfogata állandóvá tehető, amennyiben a nyomást állandó értéken (atmoszférikus) tartjuk. Emellett, amennyiben működtetése és vezérlése is pneumatikus, akkor robbanásveszélyes környezetben is alkalmazható.

A terepi mérések alkalmával kiderült, hogy az alkalmazott adszorber megkötőképessége (különösen benzolra) hőmérsékletfüggő, ezért szükségessé vált, hogy alkalmasabbra cseréljem. Laboratóriumi mérések során arra is fény derült, hogy a glikolmintából történő kihajtás is hőmérsékletfüggő.

5. A 4. tézispontban bemutatott mérőműszert továbbfejlesztettem, hogy robbanásveszélyes körülmények között is alkalmazható legyen. Pneumatikus vezérlésű dugattyús pumpát alkalmaztam gáz- valamint glikolmintavételre. Ily módon biztosítottam a gázminta állandó térfogatát, annak összetételétől függetlenül; valamint, hogy a mintavétel robbanásbiztos legyen. A mintavételi eljárás hőmérsékletfüggését minimalizáltam a Carbotrap adszorbens Carbotrap X-re történő cseréjével, valamint a glikol-levegő érintkeztető hőmérséklet-stabilizálásával. A továbbfejlesztett műszer terepi körülmények közötti alkalmazhatóságát a MOL Nyrt. telephelyén történt méréssel bizonyítottam [3, 4].

A műszer robbanásveszélyes körülmények között is alkalmazható változata a Videoton Holding Zrt. munkatársainak segítségével készült el. A műszert kalibráltam a prototípusnál leírtaknak megfelelően; annyi különbséggel, hogy gáz esetén földgázt

valamint környezeti levegőt használtam és a mintatérfogat 0,7 l volt, míg glikol esetén a minta térfogata 2 ml.

A műszer telepítésre került a MOL Nyrt. egyik telephelyén, ahol több hónapig folyamatosan működött. A mérési eredményekből sikerült az emissziót meghatározni.

6. A mérőműszer Ex Megfelelőségi Tanúsítvánnyal rendelkező változatát, mely gáz és folyadékminták benzol- és toluolkoncentrációjának meghatározására alkalmas robbanásveszélyes körülmények között, kalibráltam mind földgázban, mind monoetilén-glikolban mindkét komponensre. Legkisebb kimutatható koncentrációnak gáz esetében benzolra 2 µg/l, toluolra 3 µg/l adódott; míg glikolban 5 mg/l, illetve 6 mg/l. A műszer ipari körülmények közötti alkalmazhatóságát terepi méréssel bizonyítottam a MOL Nyrt. telephelyén [4].

A doktori értekezés alapját képező közlemények

1. V. Hanyecz, Á. Mohácsi, A. Pogány, A. Varga, Z. Bozóki, I. Kovács, G. Szabó; Multi-component photoacoustic gas analyzer for industrial applications; *Vibrational Spectroscopy* 52 (2010) 63-68
IF: 2,083
2. V. Hanyecz, Á. Mohácsi, S. Puskás, Á. Vágó, G. Szabó: Photoacoustic spectroscopy-based detector for measuring benzene and toluene concentration in gas and liquid samples; *Measurement Science and Technology* 22 (2011) 125602
IF: 1,494
3. V. Hanyecz, Á. Mohácsi, S. Puskás, Á. Vágó, G. Szabó: New photoacoustic spectroscopy-based instrument for measuring emissions of glycol regenerators, *MOL Scientific Magazine* 1 (2013) 62-71
IF: -
4. V. Hanyecz, Á. Mohácsi, S. Puskás, Á. Vágó, G. Szabó: Instrument for benzene and toluene emission measurements of glycol regenerators; *Measurement Science and Technology* 24 (2013) 115901 (6pp)
IF: 1,435 (2012)

***A doktori értekezéshez kapcsolódó előadások, poszterek, díjak,
kiállítások***

5. Glikolregenerálók benzol és toluol emissziójának meghatározására alkalmas műszer fejlesztése; Dél-alföldi Innovációs Díj, II. díj (2012)
6. Photoacoustic spectroscopy based instrument for measuring benzene and toluene emission of glycol regenerators; “InnoMatch”- Regional Innovation Fair (Arad, 2013. április 3-4.)
7. V. Hanyecz, Á., Mohácsi, S. Puskás, Á. Vágó, G. Szabó: Field-usable detector for determining benzene and toluene in gas and liquid samples, Első közép- és kelet-európai nemzetközi olaj- és gázipari konferencia (2011)
8. Hanyecz V., Mohácsi Á., Pogány A., Varga A., Bozóki Z., Kovács I., Szabó G.: Fotoakusztikus gázelemző fejlesztése a MOL Nyrt. kísérleti laboratóriumába, Kémiai Előadói Napok (2009)
9. Hanyecz V., Mohácsi Á., Puskás S., Vágó Á., Szabó G.: Fotoakusztikus műszer fejlesztése gázok és folyadékok BTX-tartalmának automatikus meghatározására; Kémiai Előadói Napok (2010)
10. Hanyecz V., Mohácsi Á., Utry N., Puskás S., Vágó Á., Szabó G.: A csapvíztől a glikolig, a környezeti levegőtől a földgázig; benzol és toluol koncentráció meghatározás széles dinamikus tartományban, 17th International Symposium on Analytical and Environmental Problems (2011)
11. Hanyecz V., Mohácsi Á., Puskás S., Vágó Á., Szabó G.: Terepi műszer gázok és folyadékok benzol és toluol tartalmának meghatározására, X. Környezetvédelmi és Analitikai Technológiai Konferencia (2011)